

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Tobias Glaser  
aus Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Februar 2013



# Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci  
Prof. Dr. Albrecht Winnacker



**Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden** – In dieser Arbeit wurde das p-Dotieren der ambipolaren organischen Halbleiter 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) und N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) mit den Übergangsmetalloxiden MoO<sub>3</sub> sowie WO<sub>3</sub> mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Dotierte Schichten wurden durch Co-Verdampfen im Ultrahochvakuum präpariert und *in-situ* in Transmissionsgeometrie vermessen. In den Schwingungsspektren der dotierten Schichten bestehend aus CBP:MoO<sub>3</sub> entstehen zusätzliche Absorptionsbanden. Durch den Vergleich mit quantenchemisch berechneten Spektren konnten diese den Schwingungsmoden des CBP-Kations, das durch Ladungstransfer von CBP auf MoO<sub>3</sub> entsteht, zugeordnet werden. Das Auftreten einer breiten elektronischen Anregung im nahen Infrarotbereich weist darauf hin, dass die CBP-Kationen überwiegend in Form von gebundenen Ladungstransferkomplexen vorliegen. Über die Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden der neutralen CBP-Moleküle in den Spektren der dotierten Schichten wurde die Anzahl der CBP-Kationen bestimmt. Die Agglomeration von MoO<sub>3</sub> in CBP reduziert die Grenzfläche zwischen den beiden Materialien, und damit auch die Anzahl der CBP-Kationen. Es wurde gezeigt, dass durch Kühlung des Substrats während des Aufdampfprozesses diese Agglomeration verringert und die Anzahl der CBP-Kationen erhöht wird. In den Systemen  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> und CBP:WO<sub>3</sub> konnte ebenfalls die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen nachgewiesen werden.

**Infrared spectroscopic study of p-type doping of organic semiconductors with transition metal oxides** – In this work p-type doping of the ambipolar charge transport materials 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) and N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) with the transition metal oxides MoO<sub>3</sub> as well as WO<sub>3</sub> has been investigated using infrared spectroscopy. Doped layers were prepared by coevaporation under ultrahigh vacuum conditions and measured *in-situ* in transmission geometry. In the vibrational spectra of CBP:MoO<sub>3</sub>, additional absorption bands appear. By comparison to quantum chemical calculations, these additional absorption bands were assigned to vibrational modes of the CBP cation, that results from charge transfer from CBP to MoO<sub>3</sub>. The appearance of a broad electronic excitation in the near infrared range indicates that the CBP cations mainly exist as bound charge transfer complexes. From the intensity decrease of the absorption bands of the neutral CBP molecules, the amount of CBP cations was quantified. The agglomeration of MoO<sub>3</sub> in CBP limits the interface area between the two species and by that also the amount of CBP cations. It was shown, that cooling the substrate prior to film deposition leads to smaller agglomerates and an increased amount of CBP cations. The formation of charge transfer complexes could also be shown in the systems  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> and CBP:WO<sub>3</sub>.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Wechselwirkung von Licht mit Materie . . . . .	5
2.1.1. Dielektrische Funktion . . . . .	5
2.1.2. Lorentzsches Oszillatormodell . . . . .	7
2.1.3. Brendel-Oszillator . . . . .	11
2.1.4. Transmission von Licht in Dünnschichtsystemen . . . . .	12
2.2. Organische Halbleiter . . . . .	15
2.2.1. Konjugierte Doppelbindungen . . . . .	15
2.2.2. Dotieren anorganischer Halbleiter . . . . .	18
2.2.3. Dotieren organischer Halbleiter . . . . .	19
2.2.4. Aktueller Forschungsstand zum p-Dotieren organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden . . . . .	21
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
3.1. Cluster-Tool . . . . .	25
3.2. IR-Aufbau . . . . .	30
3.2.1. Das Spektrometer VERTEX 80V . . . . .	30
3.2.2. Strahlengang des IR-Aufbaus . . . . .	36
3.2.3. UHV-Kammer . . . . .	39
<b>4. Materialien und Methoden</b>	<b>45</b>
4.1. Simulation von Transmissionsspektren in SCOUT . . . . .	45
4.2. Quantenchemische Rechnungen . . . . .	45
4.3. Die Materialien CBP, MoO <sub>3</sub> und WO <sub>3</sub> . . . . .	47
4.4. Probenpräparation und Messung . . . . .	50
<b>5. Experimentelle Resultate und Diskussion</b>	<b>53</b>
5.1. Das IR-Spektrum von CBP . . . . .	53
5.1.1. Das IR-Spektrum von CBP bei einer Probertemperatur von 120 K . . . . .	57

## Inhaltsverzeichnis

5.1.2.	Schichtdickenzunahme während des Aufdampfens von CBP . . . . .	59
5.2.	Das IR-Spektrum von MoO <sub>3</sub> . . . . .	61
5.2.1.	Kristallines MoO <sub>3</sub> . . . . .	61
5.2.2.	Amorphes MoO <sub>3</sub> . . . . .	62
5.2.3.	Das IR-Spektrum von MoO <sub>3</sub> bei einer Probertemperatur von 120 K . . . . .	66
5.3.	Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO <sub>3</sub> . . . . .	67
5.3.1.	Elektronische Anregung in den Spektren von CBP:MoO <sub>3</sub> . . . . .	68
5.3.2.	Spektrale Änderungen im mittleren IR-Bereich . . . . .	76
5.3.3.	Modellierung der dielektrischen Funktion des CBP-Kations . . . . .	78
5.3.4.	Untersuchung der Dotiereffizienz von MoO <sub>3</sub> in CBP . . . . .	87
5.3.5.	Einfluss der Aufdampftrate beim Dotieren von MoO <sub>3</sub> in CBP . . . . .	100
5.4.	Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von MoO <sub>3</sub> in CBP . . . . .	102
5.4.1.	Einfluss der Substrattemperatur bei der Schichtdeposition . . . . .	103
5.4.2.	Einfluss des Aufwärmens kalt-deponierter Schichten . . . . .	108
5.4.3.	Ausheilen der kalt-deponierten Schichten . . . . .	111
5.4.4.	Diskussion der temperaturabhängigen Messungen . . . . .	113
5.5.	Morphologie von MoO <sub>3</sub> in CBP . . . . .	113
5.6.	Dotieren von $\alpha$ -NPD mit MoO <sub>3</sub> . . . . .	116
5.6.1.	Dotierbedingte Änderungen im Schwingungsspektrum von $\alpha$ -NPD:MoO <sub>3</sub> . . . . .	117
5.6.2.	Elektronische Anregung in $\alpha$ -NPD:MoO <sub>3</sub> . . . . .	117
5.6.3.	Vergleich der Dotiereffizienz mit dem System CBP:MoO <sub>3</sub> . . . . .	119
5.7.	Dotieren von CBP mit WO <sub>3</sub> . . . . .	121
5.7.1.	Das IR-Spektrum von WO <sub>3</sub> . . . . .	121
5.7.2.	Dotierbedingte spektrale Änderungen im Spektrum von CBP:WO <sub>3</sub> . . . . .	123
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>133</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>147</b>
A.1.	Flanschbelegungsplan der IR-UHV-Kammer . . . . .	148
A.2.	Berechnung des Einflusses des Kupferrohradapters . . . . .	150

A.3. IR-Spektrum des Siliziumsubstrats . . . . .	151
A.4. Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes von CBP und MoO <sub>3</sub> . . . . .	152
A.5. Absolute Bindungslängen im neutralen CBP-Molekül . . . . .	156
A.6. Molekülstrukturen . . . . .	156
<b>B. Publikationsliste</b>	<b>159</b>



# 1. Einleitung

Zu den wichtigsten technologischen Errungenschaften des 20. Jahrhunderts zählen die Entwicklungen im Bereich der Halbleitertechnik. Ein entscheidender Schritt war dabei die Entwicklung von Produktionsprozessen, die es ab den 1940er Jahren ermöglichten kristalline Halbleiter hoher Reinheit herzustellen [1]. Dadurch wurde das gezielte Einbringen von Störstellen, also das Dotieren von Halbleitern, ermöglicht. Das Dotieren definierter Bereiche der kristallinen Halbleiter wiederum war für die Realisierung elektronischer Bauteile wie Transistoren, Leuchtdioden und Solarzellen von fundamentaler Bedeutung. So konnten bereits in den 1960er Jahren die ersten Transistoren-Computer gebaut werden.

Die Eigenschaften organischer Halbleiter hingegen waren bis vor etwa 30 Jahren vor allem für die Grundlagenforschung, weniger aber für deren direkte Anwendung in Bauteilen interessant. So entdeckte etwa POCHETTINO bereits im Jahre 1906 die photoleitenden Eigenschaften von Anthracen [2] und POPE ET AL. sowie HELFRICH ET AL. in den 1960er Jahren dessen elektrolumineszente Eigenschaften [3, 4]. Aufgrund der hohen Spannungen von über 50 V, die zur Lichterzeugung benötigt wurden, eigneten sich diese Entdeckungen zunächst aber nicht für eine direkte Anwendung. Erst seit den 1980er Jahren wurden amorphe Schichten bestehend aus dotierten organischen Halbleitern als Photorezeptoren in der Xerographie großflächig eingesetzt [5, 6]. Ein weiterer wichtiger Meilenstein in der Entwicklung der organischen Elektronik war die Realisierung einer organischen Leuchtdiode (OLED für engl. *organic light emitting device*) mit einer Betriebsspannung von unter 10 V durch TANG und VAN SLYKE im Jahre 1987 [7]. Aufgrund von Erfolgen wie diesen wurden die Forschungsanstrengungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik in den letzten 25 Jahren stark intensiviert, sodass heutzutage bereits zahlreiche Produkte auf dem Markt sind, deren Funktion auf organischen Halbleitern basiert. Dabei sind insbesondere Displays basierend auf OLEDs aufgrund ihres geringen Stromverbrauchs in mobilen Endgeräten wie Smartphones weit verbreitet. Zudem wurden bereits Prototypen von transparenten und flexiblen Displays vorgestellt, die das enorme Potential der organischen Elektronik aufweisen [8, 9]. Zusätzlich bietet die organische Elektronik prinzipiell die Möglichkeit sehr kostengünstig funktionelle Bauteile wie OLEDs, organische

## 1. Einleitung

Solarzellen oder organische Dünnschichttransistoren etwa über Druckverfahren herzustellen [10].

Zu den größten Hürden einer weitreichenden Kommerzialisierung dieser Bauteile basierend auf organischen Halbleitern gehören die geringe Lebensdauer und die teilweise noch unzureichende Effizienz der Bauteile, vor allem wenn man diese beiden Kennziffern mit denen der anorganischen Bauteile vergleicht. Daher sind noch große Forschungsanstrengungen nötig, um das Potenzial der organischen Halbleiter in entsprechenden Bauteilen auszuschöpfen.

Um die Forschungsaktivitäten zahlreicher Universitäten und Firmen auf dem Gebiet der organischen Elektronik zu bündeln, wurde im Jahre 2008 der Spitzencluster *Forum Organic Electronics* ins Leben gerufen. Dabei handelt es sich um ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördertes Kooperationsnetzwerk, das in gemeinsamen Projekten die gesamte Wertschöpfungskette von der Entwicklung und Synthese neuer Materialien und der Untersuchung ihrer grundlegenden Eigenschaften, über die Entwicklung von Bauteilen und geeigneten Herstellungsprozessen bis hin zur Vermarktung von Produkten und deren Anwendungen abdeckt. Zentraler Baustein des *Forum Organic Electronics* ist die InnovationLab GmbH in Heidelberg. Als Forschungs- und Transferplattform bietet sie derzeit über 100 Mitarbeitern unter anderem die Möglichkeit gemeinsam unter einem Dach zu forschen und neue, innovative Produkte bis zur Marktreife zu entwickeln [11].

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des vom BMBF geförderten MESOMERIE-Projekts,<sup>1</sup> in dem die grundlegenden morphologischen und elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht werden.

Das experimentelle Herzstück des MESOMERIE-Projekts stellt das sogenannte Cluster-Tool dar. Dabei handelt es sich um eine integrierte Ultrahochvakuum-Apparatur, in der sowohl einzelne dünne Schichten organischer Halbleiter als auch komplexe Mehrschichtsysteme bis hin zu funktionsfähigen Bauteilen präpariert, und ohne Unterbrechung des Vakuums mit verschiedenen Analysemethoden untersucht werden können. Das Cluster-Tool wurde während der Entstehung dieser Arbeit von den Projektpartnern der Technischen Universität Braunschweig, der Technischen Universität Darmstadt und der Universität Heidelberg gemeinsam mit den Herstellern der einzelnen Komponenten am Standort der InnovationLab GmbH in einem Reinraum aufgebaut. Ein Infra-rotaufbau zur zerstörungsfreien Untersuchung dünner Schichten organischer

---

<sup>1</sup>Das Akronym MESOMERIE steht für Morphologie und elektronische Struktur von Organik/Organik und Organik/Metalloxid Hybridsystemen.

Halbleiter als eines der drei Analyseaufbauten des Cluster-Tools wurde im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und in Betrieb genommen.

Es wurde bereits in der Literatur gezeigt, dass die Leitfähigkeit organischer Halbleiter durch Dotieren um mehrere Größenordnungen gesteigert werden, und somit die Effizienz von Bauteilen wie OLEDs, erhöht werden kann [1]. So zeigten etwa KRÖGER ET AL., dass die Leitfähigkeit von 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) und N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) durch p-Dotierung mit Übergangsmetalloxiden wie Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) um mehrere Größenordnungen zunimmt [12]. Dennoch wird für das Dotieren mit Übergangsmetalloxiden generell eine niedrige Dotiereffizienz beobachtet, die zu Dotierkonzentrationen von bis zu 50 Mol.% in organischen Bauteilen führt [13, 14]. Diese niedrige Dotiereffizienz ist in Anbetracht der energetischen Niveaus der verwendeten Übergangsmetalloxide überraschend. Um ein grundlegendes Verständnis des p-Dotierens organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden zu erlangen, wurde im Rahmen des MESOMERIE-Projekts das System CBP: $\text{MoO}_3$  mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Photoelektronenspektroskopie und Infrarotspektroskopie untersucht.

Thema dieser Arbeit ist die infrarotspektroskopische Untersuchung der Systeme CBP: $\text{MoO}_3$ ,  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  und CBP: $\text{WO}_3$ . An geeigneter Stelle wird zudem kurz auf Resultate der TEM-Messungen, die von D. DONHAUSER<sup>2</sup> durchgeführt wurden, und der photoelektronenspektroskopischen Messungen, die von M. KÜHN<sup>3</sup> durchgeführt wurden, eingegangen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die Grundlagen zur Wechselwirkung von Licht mit Materie und des p-Dotierens organischer Halbleiter dargestellt. Kapitel 3 stellt das Cluster-Tool und insbesondere den im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Infrarotaufbau dar, bevor in Kapitel 4 die angewandte Methodik und die untersuchten Materialien vorgestellt werden. In Kapitel 5 werden die experimentellen Resultate vorgestellt und diskutiert. Die Arbeit endet mit einer kurzen Zusammenfassung in Kapitel 6.

---

<sup>2</sup>D. Donhauser, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab GmbH, Heidelberg.

<sup>3</sup>M. Kühn, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung und InnovationLab GmbH, Heidelberg.



## 2. Grundlagen

In dieser Arbeit wird das p-Dotieren organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden im Ultrahochvakuum (UHV) mittels optischer Spektroskopie im infraroten (IR) Spektralbereich untersucht. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um dünne Schichten der reinen Materialien, sowie deren Dotierungen, auf einem Siliziumsubstrat.

In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie erläutert. Es wird insbesondere auf das Oszillatormodell und die Transmission von Licht durch ein Dünnschichtsystem genauer eingegangen. Im Anschluss werden die Grundlagen organischer Halbleiter und des Dotierens organischer Halbleiter erläutert. Zudem werden die am häufigsten verwendeten p-Dotanten vorgestellt und ein Überblick zum aktuellen Forschungsstand des p-Dotierens organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden gegeben.

### 2.1. Wechselwirkung von Licht mit Materie

#### 2.1.1. Dielektrische Funktion

Die makroskopischen optischen Eigenschaften von nichtmagnetischen Festkörpern werden vollständig durch deren dielektrische Funktion  $\epsilon$ , welche auch als Permittivität oder Dielektrizitätskonstante bezeichnet wird, bestimmt [15]. Sie ist über den Zusammenhang von elektrischem Feld  $E$  und Polarisation  $P$  im Festkörper definiert:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $D$  die dielektrische Verschiebung und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Bei der dielektrischen Funktion handelt es sich im Allgemeinen um einen Tensor zweiter Stufe. Für elektrisch isotrope Materialien, wie sie beispielsweise im Falle amorpher Festkörper häufig vorliegen, reduziert sie sich auf eine komplexe frequenzabhängige Funktion [16]. Im Folgenden wird ihr Realteil

## 2. Grundlagen

mit  $\text{Re}(\epsilon) = \epsilon'$  und ihr Imaginärteil mit  $\text{Im}(\epsilon) = \epsilon''$  bezeichnet. Sie ist über

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.2)$$

$$= (n + i\kappa)^2 = \hat{n}^2 \quad (2.3)$$

mit dem Brechungsindex  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  des komplexen Brechungsindex  $\hat{n}$  verknüpft. Da die dielektrische Funktion eine Antwortfunktion darstellt, sind  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verbunden [16].

Das elektrische Wechselfeld des Lichts regt in Festkörpern Atome und Elektronen zu Schwingungen an und induziert dadurch elektrische Dipole. Über die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3} \quad (2.4)$$

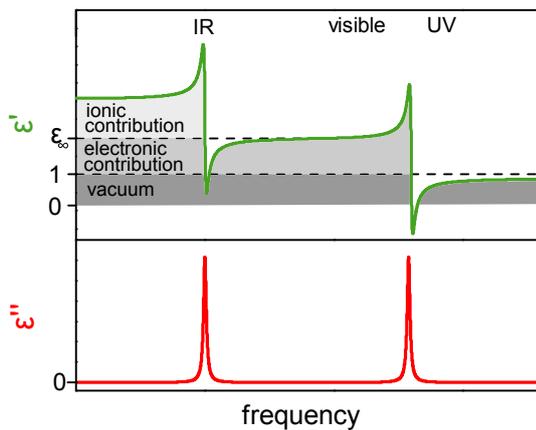
wird der Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion, der Dichte  $\rho$  der induzierten Dipole in einem Festkörper und der atomaren Polarisierbarkeit  $\alpha$  gegeben [16].

Die dielektrische Funktion von polaren Festkörpern setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der dipolaren Polarisation, der ionischen Polarisation und der elektronischen Polarisation. In Metallen und in stark dotierten Halbleitern ist zudem der Beitrag der Polarisation freier Elektronen zu beachten.

Die einzelnen Beiträge zur dielektrischen Funktion summieren sich auf und treten innerhalb eines charakteristischen Frequenzbereichs auf. Bei Frequenzen oberhalb dieses charakteristischen Frequenzbereichs ist die jeweilige Wechselwirkung zu träge, um dem einfallenden elektromagnetischen Wechselfeld zu folgen. So trägt etwa die Orientierungspolarisation, die durch die Umorientierung permanenter Dipolmomente verursacht wird, nur bis hin zum Mikrowellenbereich zur dielektrischen Funktion bei. Im infraroten Spektralbereich liefert die dipolare Polarisation jedoch keinen Beitrag und wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Die ionische Polarisation beschreibt den Beitrag durch die Schwingung der geladenen Ionen in einem Ionenkristall und von Atomen in molekularen Festkörpern. Dabei koppelt die einfallende elektromagnetische Welle an das Dipolmoment, das in dem Festkörper entweder permanent vorhanden ist, oder durch die Auslenkung der Ionen oder Atome aus ihrer Ruhelage erzeugt wird. Die ionische Polarisation führt vor allem zu Anregungen im mittleren Infrarot (MIR).

Die elektronische Polarisation beschreibt die Verschiebung der Ladungs-



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der einzelnen Beiträge zu Realteil (oben) und Imaginärteil (unten) der dielektrischen Funktion eines polaren Festkörpers in verschiedenen Frequenzbereichen. Die Orientierungspolarisation trägt nur bis zum Mikrowellenbereich bei und ist in dieser Darstellung daher nicht berücksichtigt.

schwerpunkte der Elektronenhülle gegenüber den jeweiligen Kernen. Im ultravioletten Spektralbereich treten zudem Anregungen aufgrund von Interbandübergängen auf. Bei höheren Frequenzen verschwindet auch ihr Beitrag und die dielektrische Funktion nähert sich dem Wert im Vakuum  $\epsilon = 1$  an.

In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Beiträge zur dielektrischen Funktion eines polaren Festkörpers für verschiedene Frequenzbereiche schematisch dargestellt. Der IR-Bereich wird von den Anregungen der ionischen Polarisation dominiert. Die Elektronenwolken im Festkörper können in diesem Frequenzbereich dem eingestrahltten elektromagnetischen Feld instantan folgen und induzieren damit Dipole, die das lokale elektrische Feld verstärken. Dieser Beitrag der elektronischen Polarisation verursacht im IR-Bereich einen konstanten Hintergrund  $\epsilon_\infty$ , der auch als dielektrischer Hintergrund bezeichnet wird. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist in den Bereichen, in denen keine Anregungen auftreten, jeweils Null. In der Umgebung der Anregungsfrequenzen nimmt er einen positiven Wert an.

Der Beitrag der ionischen und der elektronischen Polarisation zur dielektrischen Funktion lässt sich im Lorentzschen Oszillatormodell beschreiben, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

### 2.1.2. Lorentzsches Oszillatormodell

Für die Beschreibung des ionischen und des elektronischen Beitrags zur dielektrischen Funktion im Lorentzschen Oszillatormodell wird analog zu [16] vorgegangen. Zunächst werden zwei gegensätzlich geladene Ionen der Ladung  $q$  und  $-q$  in einem Ionenkristall betrachtet, die sich in einem elektrischen

## 2. Grundlagen

Wechselfeld

$$E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

befinden. Dabei bezeichnet  $E_{\text{lok}}^0$  die Amplitude des lokalen elektrischen Feldes  $E_{\text{lok}}(t)$ , dem die Ionen im Festkörper tatsächlich ausgesetzt sind. Aufgrund der Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Atome im Festkörper unterscheidet sich das lokale Feld von dem von außen angelegten elektrischen Feld  $E$ . Über die Lorentz-Beziehung

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad , \quad (2.6)$$

sind lokales und externes elektrisches Feld miteinander verknüpft [16]. Im elektrischen Feld werden die Ionen jeweils aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt und zu einer harmonischen Schwingung angeregt. Der zeitabhängige Abstand  $r(t)$  der beiden Ionen im elektrischen Feld erfüllt dabei die Bewegungsgleichung eines getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillators:

$$\mu \ddot{r}(t) + \mu \gamma \dot{r}(t) + \mu \omega_0^2 r(t) = q E_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t} \quad . \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet  $\mu$  die reduzierte Masse der beiden Ionen,  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz und  $\gamma$  die Dämpfung, wodurch die endliche Lebensdauer der Phononen berücksichtigt wird. Die stationäre Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$r(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \frac{q}{\mu} E_{\text{lok}}(t) \quad . \quad (2.8)$$

Die periodische Schwingung der beiden Ionen gegeneinander führt zu einem mikroskopischen oszillierenden Dipolmoment  $p(t) = qr(t)$ . Dieses oszillierende Dipolmoment ergibt den ionischen Beitrag zur Polarisation

$$P_{\text{ionisch}}(t) = \rho qr(t) \quad , \quad (2.9)$$

wobei  $\rho$  die Dichte der oszillierenden Dipolmomente angibt. Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits diskutiert wurde, setzt sich die Polarisation im Bereich der ionischen Anregung aus dem ionischen Beitrag und dem elektronischen Beitrag zur Polarisation zusammen. Da die ionische Anregung im IR-Bereich stattfindet, können die Elektronen im Festkörper aufgrund ihrer wesentlich kleineren Masse, verglichen mit der Masse der oszillierenden Ionen, in diesem Frequenzbereich dem eingestrahlten elektromagnetischen Feld instantan folgen. Daher kann die elektronische Polarisierbarkeit  $\alpha$  in diesem Frequenzbereich als konstant angenommen werden. Damit ergibt sich der elektronische Beitrag zur Polarisation

## 2.1. Wechselwirkung von Licht mit Materie

zu

$$P_{\text{elektronisch}}(t) = \rho \epsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}(t). \quad (2.10)$$

Für die Gesamtpolarisation im IR-Bereich ergibt sich damit:

$$P(t) = \rho q r(t) + \rho \epsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}(t). \quad (2.11)$$

Mithilfe der Lorentz-Beziehung lässt sich aus 2.11 unter Verwendung von 2.8 die dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}$  im IR-Bereich bestimmen. Es ergibt sich:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.12)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon_\infty$  den Beitrag der elektronischen Polarisation im Frequenzbereich der Ionenresonanzen, also im IR-Bereich.  $\epsilon_{\text{st}}$  wird als statischer Wert der dielektrischen Funktion bezeichnet. Er berücksichtigt den Beitrag der elektronischen und ionischen Polarisation im Frequenzbereich unterhalb der ionischen Anregungen. Die Resonanzfrequenz

$$\omega_t = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\rho q^2}{9\epsilon_0 \mu} (\epsilon_\infty + 2)} \quad (2.13)$$

der ionischen Anregung ist dabei gegenüber der eigentlichen Resonanzfrequenz der Ionen rotverschoben. Diese Verschiebung ist auf die Polarisierung der Umgebung der schwingenden Ionen zurückzuführen.

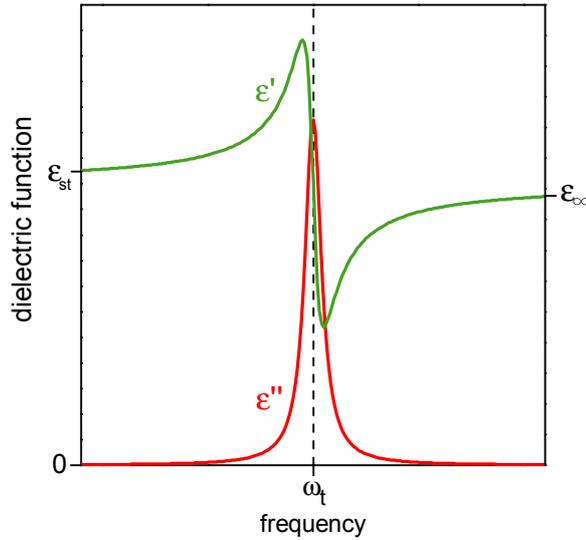
Die Zerlegung von 2.12 in Real- und Imaginärteil ergibt:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty) \omega_t^2 (\omega_t - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.14)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty) \omega_t^2 \gamma \omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.2 ist der Frequenzverlauf von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion im Bereich der Resonanzfrequenz  $\omega_t$  dargestellt. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, dessen spektraler Verlauf eine Lorentz-Kurve beschreibt, ist nur im Frequenzbereich um  $\omega_t$  merklich von Null verschieden. Der Realteil der dielektrischen Funktion kann in der Nähe der Resonanzfrequenz auch negative Werte annehmen. In diesem Fall spricht man auch von einem starken Oszillator. Besitzt der Realteil der dielektrischen

## 2. Grundlagen



**Abbildung 2.2:** Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion im Bereich der Resonanzfrequenz  $\omega_t$  der ionischen Anregung.

Funktion im Bereich der Resonanzfrequenz keinen Nulldurchgang, wie etwa in Abbildung 2.2 dargestellt, dann handelt es sich um einen schwachen Oszillator. Für Frequenzen deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz nähert sich der Realteil der dielektrischen Funktion mit abnehmender Frequenz von oben her dem statischen Wert der dielektrischen Funktion  $\epsilon_{\text{st}}$  an und für Frequenzen deutlich oberhalb der Resonanzfrequenz nähert er sich mit zunehmender Frequenz von unten her dem Wert des dielektrischen Hintergrunds  $\epsilon_{\infty}$  an.

In einem Ionenkristall können in der Regel eine Vielzahl an ionischen Resonanzen auftreten. Dabei summieren sich die Beiträge der einzelnen Anregungen auf, sodass sich die dielektrische Funktion als Summe über alle auftretenden Resonanzen ergibt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_k \frac{\omega_{pk}^2}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega}. \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnen  $\omega_k$  die Resonanzfrequenz und  $\gamma_k$  die Dämpfung der  $k$ -ten Resonanz. Mit  $\omega_{pk}$  ist die Oszillatorstärke der  $k$ -ten Resonanz bezeichnet. Für sie gilt

$$\omega_{pk}^2 = \frac{\rho q^2}{\mu\epsilon_0 (1 - \rho\alpha/3)^2} \quad (2.17)$$

$$= \frac{\rho q^2}{\mu\epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \right)^2, \quad (2.18)$$

## 2.1. Wechselwirkung von Licht mit Materie

wobei die Clausius-Mosotti-Beziehung (2.4) verwendet wurde, um die atomare Polarisierbarkeit durch den dielektrischen Hintergrund  $\epsilon_\infty$  zu ersetzen. Die Oszillatorstärke ist also vom dielektrischen Hintergrund des untersuchten Materials abhängig.

Das hier vorgestellte Oszillatormodell gilt nicht nur für ionische Resonanzen in einem Ionenkristall sondern auch analog für die atomaren Schwingungen in einem molekularen Festkörper, da die aufgestellte Bewegungsgleichung 2.7 für die Relativbewegung der Ionen auch auf die relative Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage übertragbar ist.

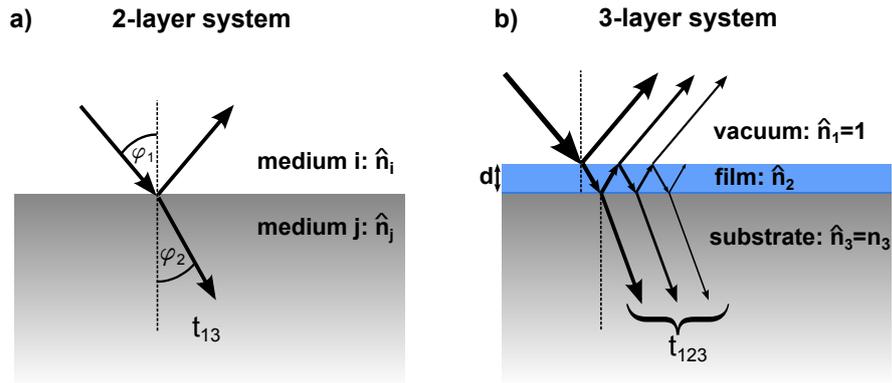
### 2.1.3. Brendel-Oszillator

In dieser Arbeit werden dünne Schichten amorpher Materialien untersucht. Aufgrund der Amorphizität der untersuchten Materialien unterscheiden sich die Bindungsparameter und die Umgebung der einzelnen Moleküle voneinander. Wie an Gleichung 2.13 zu erkennen ist, ändert sich mit der Umgebung auch die Resonanzfrequenz der einzelnen Anregungen. Daher ergibt sich die tatsächliche spektrale Form der Anregung in einem amorphen Festkörper als Superposition einer Verteilung von Lorentz-Oszillatoren, was zu einer inhomogenen Linienverbreiterung der Anregung führt. Ein Brendel-Oszillator berücksichtigt diese inhomogene Linienverbreiterung unter Annahme einer gaußförmigen Verteilung der Resonanzfrequenzen und erfüllt dabei auch die Kramers-Kronig-Relationen [17, 18]. Mathematisch lässt sich die dielektrische Funktion eines Brendel-Oszillators als Faltung einer Gaußkurve mit einem Lorentz-Oszillator beschreiben. Die dielektrische Funktion eines amorphen Festkörpers mit einer Vielzahl an Anregungen lässt sich im IR-Bereich somit als Summe über alle Brendel-Oszillatoren unter Berücksichtigung des dielektrischen Hintergrundes ausdrücken:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\sigma_k} e^{-(\omega_{tk}-x)^2/2\sigma_k^2} \frac{\omega_{pk}^2}{x^2 - \omega^2 + i\gamma_k\omega} dx. \quad (2.19)$$

Verglichen mit einem Lorentz-Oszillator hängt der frequenzabhängige Verlauf eines Brendel-Oszillators zusätzlich von der Gaußverbreiterung  $\sigma$  ab. Ein Brendel-Oszillator wird somit durch insgesamt vier Parameter (Resonanzfrequenz  $\omega_t$ , Oszillatorstärke  $\omega_p$ , Dämpfung  $\gamma$  und Gaußverbreiterung  $\sigma$ ) beschrieben. Durch Variation des Verhältnisses von Gaußverbreiterung und Dämpfung lässt sich der spektrale Verlauf des Imaginärteils des Brendel-Oszillators von einer Lorentzkurve ( $\sigma/\gamma \ll 1$ ) bis hin zu einer Gaußkurve ( $\sigma/\gamma \gg 1$ ) variieren.

## 2. Grundlagen



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Reflexion und Transmission von Licht an der Grenzfläche zweier Medien (a) beziehungsweise an den Grenzflächen dreier Medien (b).

### 2.1.4. Transmission von Licht in Dünnschichtsystemen

In dieser Arbeit werden dünne Schichten auf einem Siliziumsubstrat mittels IR-Spektroskopie untersucht. Alle Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Daher soll in diesem Abschnitt die Transmission eines Dreischichtsystems in der Dünnschichtnäherung hergeleitet werden. Dabei wird ähnlich wie in [15] vorgegangen.

Trifft eine elektromagnetische Welle unter einem Winkel  $\varphi_1$  relativ zur Oberflächennormalen auf die Grenzfläche zweier Medien mit den komplexen Brechungsindizes  $\hat{n}_1 = n_1 + i\kappa_1$  und  $\hat{n}_2 = n_2 + i\kappa_2$ , dann wird ein Teil der einfallenden Strahlung unter dem Winkel  $\varphi_1$  reflektiert, während der andere Anteil unter dem Winkel  $\varphi_2$  in das Medium eindringt, wie in Abbildung 2.3 a) dargestellt ist. Die beiden Winkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sind über das Snelliussche Brechungsgesetz mit den Brechungsindizes der beiden Medien verknüpft:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1}. \quad (2.20)$$

Wird ein dünner Film der Dicke  $d$  auf ein Substrat aufgebracht, entsteht ein Dreischichtsystem mit zwei Grenzflächen. Dabei wird im Folgenden davon ausgegangen, dass es sich um ein nach unten hin unendlich ausgedehntes Substrat handelt. Die einfallende elektromagnetische Strahlung wird sowohl an der Grenzfläche zwischen den Medien 1 und 2, als auch zwischen den Medien 2 und 3 teilweise reflektiert, beziehungsweise transmittiert, wie in Abbildung 2.3 b) dargestellt ist.

## 2.1. Wechselwirkung von Licht mit Materie

Reflexion und Transmission dieses Dreischichtsystems lassen sich mit Hilfe der Fresnelschen Formeln berechnen. Diese geben die Reflexionskoeffizienten  $r_{ij} = \frac{E_r}{E_e}$ , als das Verhältnis von reflektierter zu einfallender elektromagnetischer Strahlung beziehungsweise die Transmissionskoeffizienten  $t_{ij} = \frac{E_t}{E_e}$ , als das Verhältnis von transmittierter zu einfallender elektromagnetischer Strahlung, an der Grenzfläche zweier Medien  $i$  und  $j$  an. Sie lassen sich aus den Maxwell'schen Gleichungen unter Beachtung der Stetigkeit des elektromagnetischen Feldes parallel zur Grenzfläche und des Energiestroms senkrecht zur Grenzfläche herleiten. Dabei werden s- und p-polarisiertes Licht, also Licht das senkrecht beziehungsweise parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, unterschieden. Für Licht, das sich in Medium  $i$  ausbreitet, und auf die Grenzfläche zu Medium  $j$  trifft, lauten die Fresnelschen Formeln [15]:

$$t_p = \frac{2 \hat{n}_i \cos \varphi_i}{\hat{n}_j \cos \varphi_i + \hat{n}_i \cos \varphi_j}, \quad (2.21)$$

$$t_s = \frac{2 \hat{n}_i \cos \varphi_i}{\hat{n}_i \cos \varphi_i + \hat{n}_j \cos \varphi_j}, \quad (2.22)$$

$$r_p = \frac{\hat{n}_j \cos \varphi_i - \hat{n}_i \cos \varphi_j}{\hat{n}_j \cos \varphi_i + \hat{n}_i \cos \varphi_j}, \quad (2.23)$$

$$r_s = \frac{\hat{n}_i \cos \varphi_i - \hat{n}_j \cos \varphi_j}{\hat{n}_i \cos \varphi_i + \hat{n}_j \cos \varphi_j}. \quad (2.24)$$

Unter Berücksichtigung der Mehrfachreflexionen, die das Licht in dem Film erfahren kann, ergibt sich der Transmissionskoeffizient  $t_{123}$  des Dreischichtsystems zu einer geometrischen Reihe:

$$\begin{aligned} t_{123} &= t_{12}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}t_{23} + \dots \\ &= t_{12}t_{23}e^{i\beta} \left[ 1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + (r_{21}r_{23}e^{2i\beta})^2 + \dots \right] \\ &= \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dieser Zusammenhang gilt sowohl für s- als auch für p-polarisiertes Licht, unter Verwendung der Fresnelschen Formel für die jeweilige Polarisation. Durch den Faktor  $e^{i\beta}$  wird der Phasenunterschied berücksichtigt, den das Licht bei einmaligem Durchlaufen der aufgetragenen Schicht erfährt. Aus geometrischen Betrachtungen ergibt sich [15]:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}. \quad (2.26)$$

## 2. Grundlagen

Im Folgenden wird, wie in Abbildung 2.3 b) dargestellt, davon ausgegangen, dass es sich bei Medium 1 um Vakuum ( $\hat{n}_1 = 1$ ) handelt und das Substrat nicht absorbiert, also einen reellen Brechungsindex  $\hat{n}_3 = n_3$  besitzt. Für den Film auf dem Substrat wird ein komplexer Brechungsindex  $\hat{n}_2$  angenommen. Weiterhin wird das Transmissionsvermögen unter senkrechtem Lichteinfall ( $\varphi_1 = 0^\circ$ ) betrachtet. Dadurch entfällt die Unterscheidung zwischen s- und p-polarisiertem Licht und die Fresnelschen Formeln für Lichteinfall an der Grenzfläche zwischen den Medien  $i$  und  $j$  vereinfachen sich zu:

$$t_{ij} = \frac{2\hat{n}_i}{\hat{n}_i + \hat{n}_j}, \quad (2.27)$$

$$r_{ij} = \frac{\hat{n}_j - \hat{n}_i}{\hat{n}_i + \hat{n}_j}. \quad (2.28)$$

Zudem vereinfacht sich Gleichung 2.26 zu:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2. \quad (2.29)$$

Der Transmissionskoeffizient  $t_{123}$  aus Gleichung 2.25 ergibt sich damit zu:

$$t_{123} = \frac{2\hat{n}_2}{(\hat{n}_2 + \hat{n}_2 n_3) \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2\right) - i(\hat{n}_2^2 + n_3) \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2\right)}. \quad (2.30)$$

In dieser Arbeit werden Schichten mit einer Dicke von weniger als 100 nm mit IR-Spektroskopie, also mit Licht dessen Wellenlänge im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegt, untersucht. Daher gilt  $d \ll \lambda$ , womit die Näherungen

$$\cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2\right) \approx 1 \quad \text{und} \quad \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2\right) \approx \frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2$$

zulässig sind. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.30 in der Dünnschichtnäherung zu:

$$t_{123} \approx \frac{2\hat{n}_2}{(\hat{n}_2 + \hat{n}_2 n_3) - i(\hat{n}_2^2 + n_3) \frac{2\pi d}{\lambda} \hat{n}_2}. \quad (2.31)$$

Das Transmissionsvermögen des Dreischichtsystems ergibt sich bei senkrechtem Lichteinfall aus  $T_{123} = n_3 |t_{123}|^2$ . Unter Vernachlässigung aller Terme die

quadratisch in  $d/\lambda$  sind, ergibt sich damit:

$$T_{123} \approx \frac{4n_3}{(1+n_3)(1+n_3 + \frac{4\pi d}{\lambda} \epsilon_2'')}. \quad (2.32)$$

Das Transmissionsvermögen des Substrats ohne Film ergibt sich also mit  $d = 0$  zu:

$$T_{13} \approx \frac{4n_3}{(1+n_3)^2}. \quad (2.33)$$

Damit ergibt sich die relative Transmission der auf dem Substrat aufgetragenen Schicht, bezogen auf die des reinen Substrats, zu

$$\begin{aligned} T_{\text{rel}} &= \frac{T_{123}}{T_{13}} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{4\pi d/\lambda}{1+n_3} \epsilon_2''\right)} \\ &\approx 1 - \frac{4\pi d\tilde{\nu}}{1+n_3} \epsilon_2'' \\ &\approx 1 - \frac{4\pi d\tilde{\nu}}{1+n_{\text{Substrat}}} \epsilon_{\text{Film}}'' \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei im vorletzten Schritt eine Taylorentwicklung durchgeführt wurde. Zudem wurde die inverse Wellenlänge durch die in der optischen Spektroskopie gebräuchliche Größe Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ersetzt. Sie wird in dieser Arbeit stets in der Einheit inverser Zentimeter  $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$  angegeben.

Die Absorption des dünnen Films ist damit in erster Näherung proportional zur Dicke und zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Films. Aus den relativen Transmissionsspektren kann im Falle dünner Schichten somit der Imaginärteil der dielektrischen Funktion bestimmt werden. Bei Kenntnis des dielektrischen Hintergrundes der dünnen Schicht kann durch geeignete Modellierung zudem der Realteil der dielektrischen Funktion bestimmt werden, wie in Abschnitt 4.1 erläutert wird.

## 2.2. Organische Halbleiter

### 2.2.1. Konjugierte Doppelbindungen

In einem Kohlenstoffatom befinden sich von den vier Elektronen der L-Schale zwei in einem s-Orbital und zwei in einem p-Orbital. Geht ein Kohlenstoffatom mit einem weiteren Kohlenstoffatom eine Bindung ein, so können die äußeren

## 2. Grundlagen

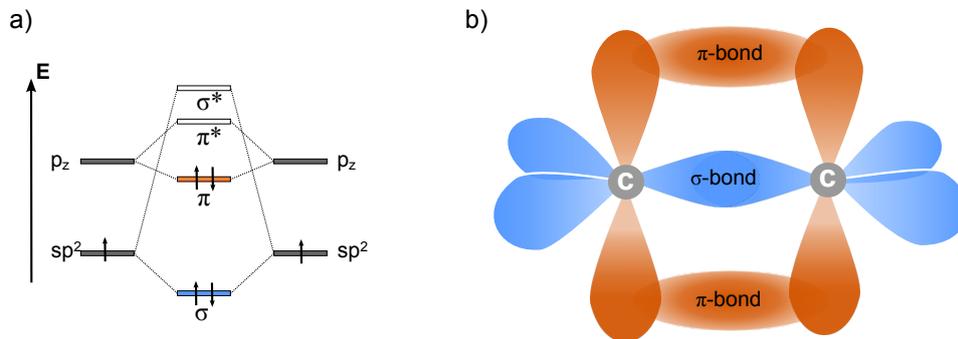
Atomorbitale der beiden Atome gemeinsame Hybridorbitale ausbilden um zu einem energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. Je nach Hybridisierung kann Kohlenstoff so gänzlich unterschiedliche Materialien bilden, wie etwa Graphit, in dem eine  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegt, oder Diamant mit einer  $sp^3$ -Hybridisierung.

Für die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter ist die Ausbildung eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems, das durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome entsteht, von fundamentaler Bedeutung. Bei der  $sp^2$ -Hybridisierung bilden jeweils ein s-Elektron und zwei p-Elektronen der L-Schale des Kohlenstoffatoms neue, gerichtete Hybridorbitale aus, welche sich als Linearkombination von s,  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbital ergeben. Diese  $sp^2$ -Hybridorbitale liegen alle in einer Ebene, wobei der Winkel zwischen ihnen jeweils  $120^\circ$  beträgt. Das verbleibende Elektron befindet sich im  $p_z$ -Orbital und steht damit senkrecht auf den  $sp^2$ -Orbitalen.

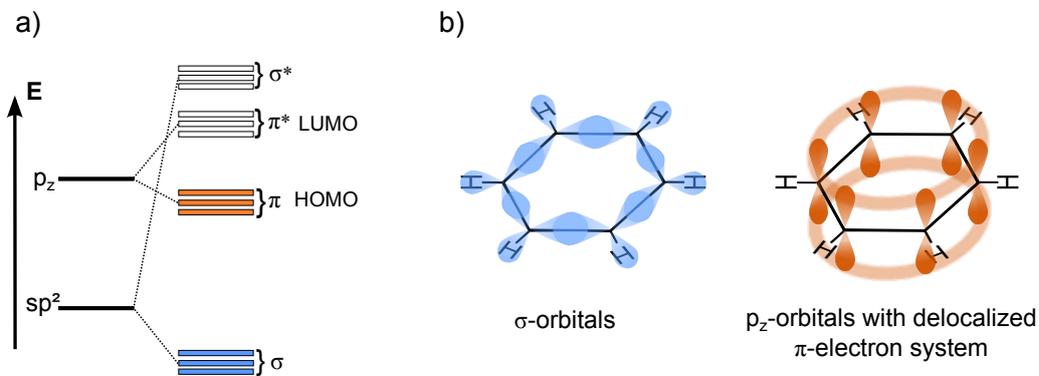
Gehen zwei Kohlenstoffatome in der  $sp^2$ -Hybridisierung eine Bindung ein, so bildet sich ein bindendes  $\sigma$ -Orbital und ein antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital aus, welche aufgrund des starken Überlapps der beiden Orbitale stark aufgespalten und lokalisiert sind. Die beiden verbliebenen Elektronen im  $p_z$ -Orbital stehen senkrecht zu dieser  $\sigma$ -Bindung und bilden ein bindendes  $\pi$ -Orbital und ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital aus. Diese sind aufgrund des geringeren räumlichen Überlapps jedoch weniger stark aufgespalten.  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung bilden zusammen eine Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. In Abbildung 2.4 a) sind die Energieniveaus zweier Kohlenstoffatome in der  $sp^2$ -Hybridisierung und die sich ausbildenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen schematisch dargestellt.

In Molekülen deren Struktur von einem Gerüst aus Kohlenstoffatomen dominiert wird, bilden die  $sp^2$ -Orbitale ebenfalls  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Der Überlapp der  $p_z$ -Orbitale führt zur Ausbildung von bindenden  $\pi$ -Orbitalen und antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen. Im Grundzustand sind alle Zustände des  $\pi$ -Orbitals besetzt, sodass dieses gerade das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO für engl. *highest occupied molecular orbital*) bildet. Das antibindende  $\pi^*$ -Orbital bildet das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO für engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). In Abbildung 2.5 a) sind die Energieniveaus eines Moleküls bestehend aus mehreren Kohlenstoffatomen in der  $sp^2$ -Hybridisierung schematisch dargestellt. Die Elektronen im HOMO sind aufgrund des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems über das gesamte Molekül delocalisiert und können daher nicht einem einzelnen Kohlenstoffatom zugeordnet werden, wie in Abbildung 2.5 b) für die elektronische Struktur von Benzol schematisch dargestellt ist.

In Festkörpern, beziehungsweise dünnen Schichten bestehend aus organi-



**Abbildung 2.4:** a) Schematische Darstellung der Energieniveaus in der  $sp^2$ -Hybridisierung und der bindenden und antibindenden Orbitale in einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. b) Schematische Darstellung der Molekülorbitale einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.



**Abbildung 2.5:** a) Schematische Darstellung zur Ausbildung der Energieniveaus in einem Molekül mit mehreren Kohlenstoffatomen. b) Schematische Darstellung der Hybridorbitale von Benzol.

## 2. Grundlagen

schen Halbleitern, sind die einzelnen Moleküle durch Van-der-Waals Kräfte nur schwach aneinander gebunden. Aufgrund des geringen intermolekularen Überlapps der  $\pi$ -Orbitale sind die Ladungsträger auf einzelne Moleküle lokalisiert. Der Ladungstransport wird daher in der Regel als ein Hüpfprozess (*hopping transport*) der Ladungsträger von einem Molekül auf das nächste beschrieben [19]. Dieser *hopping transport* führt zu geringen Mobilitäten  $\mu$  von etwa  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in amorphen organischen Halbleitern [20]. Selbst in kristallinen organischen Halbleitern liegt die Mobilität bei Raumtemperatur in der Größenordnung von etwa  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [21], und damit um mehrere Größenordnungen unterhalb der Mobilität von anorganischen Halbleitern, welche beispielsweise für kristallines Silizium bei etwa  $1340 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegt<sup>1</sup> [22].

### 2.2.2. Dotieren anorganischer Halbleiter

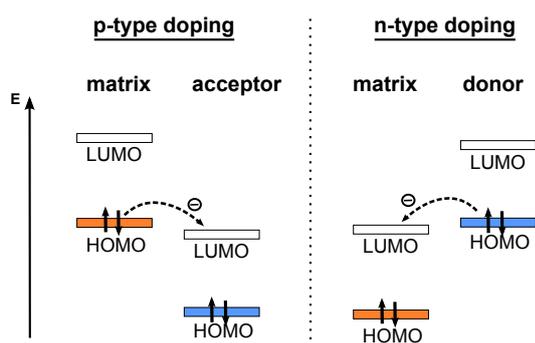
Für die Entwicklung von Bauteilen basierend auf anorganischen Halbleitern war die technologische Realisierung von vorsätzlich dotierten Schichten von fundamentaler Bedeutung [23]. Die Funktionalität von Bauteilen, wie anorganischen Leuchtdioden, Solarzellen und Transistoren basiert auf dem Vorhandensein von mindestens einem Übergangsbereich von p- und n-dotierten Strukturen [22].

Beim Dotieren anorganischer Halbleiter werden gezielt Fremdatome in die Kristallstruktur des Wirtsmaterials eingebaut, welche dort jeweils auf einem Gitterplatz ein Wirtsatom ersetzen, und dadurch häufig auch als Störstelle bezeichnet werden. Dabei werden beim n-Dotieren Atome eingebracht, die gegenüber dem zu ersetzenden Gitteratom ein zusätzliches Valenzelektron besitzen. Aufgrund der großen Dielektrizitätskonstante anorganischer Halbleiter ( $\epsilon_{\text{Si}} = 11,7$  und  $\epsilon_{\text{Ge}} = 15,8$  [16]), wird die Coulombkraft zwischen dem zusätzlichen Elektron und dem Atomkern abgeschwächt, sodass dieses Elektron nur sehr schwach an die Störstelle gebunden ist [16]. Im Wasserstoffmodell lassen sich die Energieeigenwerte des schwach gebundenen Elektrons sowie der effektive Bohrsche Radius berechnen [24]. Aufgrund der geringen Bindung des zusätzlichen Elektrons werden die Störstellen bereits bei Raumtemperatur ionisiert, wodurch die zuvor schwach gebundenen Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters übergehen.

Im Falle der p-Dotierung wird entsprechend ein Gitteratom durch ein Fremdatom ersetzt, das ein Valenzelektron weniger als das Gitteratom besitzt. Dadurch wird dem Gitter ein Elektron für diese fehlende Bindung entzogen und es entsteht effektiv ein positiv geladenes Loch. Dieses ist aufgrund der Ab-

---

<sup>1</sup>Elektronenleitfähigkeit von kristallinem Silizium mit einer Störstellenkonzentration von  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur [22].



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des Dotiermechanismus von p- beziehungsweise n-Dotierung. Die ausgefüllten Balken stellen besetzte Zustände, die leeren Balken unbesetzte Zustände dar.

schirmung der umgebenden Atome ebenfalls nur sehr schwach an die Störstelle gebunden, wodurch es bei Raumtemperatur ebenfalls ins Leitungsband übergeht. Typische Dotierkonzentrationen in anorganischen Halbleitern liegen bei etwa  $10^{-7}$  % bis  $10^{-3}$  % [16].

### 2.2.3. Dotieren organischer Halbleiter

Bei der Dotierung organischer Halbleiter werden ebenfalls gezielt zusätzliche Ladungsträger in die organische Schicht eingebracht. Allerdings werden dabei nicht einzelne Atome des Kristallgitters durch Atome mit einer anderen Wertigkeit ersetzt, sondern in der Regel komplette Moleküle in die Schicht eingebracht. Im Falle von amorphen Halbleitern bestehend aus kleinen Molekülen werden die dotierten Schichten in der Regel durch Co-Verdampfen von Halbleiter und Dotant realisiert. Wie bei der Dotierung von anorganischen Halbleitern ist zwischen p- und n-Dotierung zu unterscheiden.

Bei der p-Dotierung wird ein Elektron von einem Matrixmolekül auf einen Dotanten, der in diesem Fall als Akzeptor fungiert, übertragen. Dieser Ladungsübertrag ist prinzipiell möglich, wenn die Ionisationsenergie (IE) des Matrixmoleküls kleiner ist, als die Elektronenaffinität (EA) des Akzeptors [25,26]. Entsprechend spricht man von n-Dotierung, wenn ein Elektron von dem Dotanten, der in diesem Fall als Donator agiert, auf das Matrixmolekül übertragen wird. Dies ist möglich, wenn die Ionisationsenergie des Dotanten kleiner als die Elektronenaffinität des Matrixmoleküls ist [1]. In Abbildung 2.6 ist der Dotiermechanismus für p- und n-Dotierung schematisch dargestellt, wobei im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch auf die p-Dotierung eingegangen wird.

Das bei der Dotierung übertragene Elektron und das damit entstandene Loch sind zunächst durch Coulombkräfte gebunden. Aufgrund der im allgemeinen sehr niedrigeren Dielektrizitätskonstanten von organischen Halbleitern

## 2. Grundlagen

( $\epsilon_{\text{org.}} = 3 - 4$  [27]) im Vergleich zu anorganischen Halbleitern ( $\epsilon_{\text{Si}} = 11,7$ ,  $\epsilon_{\text{Ge}} = 15,8$  [16]) ist die Abschirmung der Coulombkräfte durch die benachbarten Moleküle deutlich geringer, sodass Matrixmolekül und Akzeptor zunächst einen Ladungstransferkomplex bilden [28]. In diesem Ladungstransferkomplex liegt lediglich ein partieller Ladungstransfer von Matrixmolekül zu Akzeptor vor, wenn das übertragene Elektron auch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem Matrixmolekül besitzt. So wurde etwa mittels IR-Spektroskopie gezeigt, dass beim Dotieren von Pentacen mit dem molekularen p-Dotant F4-TCNQ Ladungstransferkomplexe mit einem Ladungstransfer von  $Z = 0,76e$  entstehen [28]. Beim Dotieren von ZnPc mit F4-TCNQ in einer Schicht mit der gleichen Dotierkonzentration von 1,5 Mol.% wurde hingegen ein vollständiger Ladungstransfer ( $Z = 1e$ ) beobachtet [28].

Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die von der Energielandschaft in der Umgebung des Ladungstransferkomplexes abhängt, können die beiden gebundenen Ladungen dissoziieren, wodurch ein zusätzlicher freier Ladungsträger entsteht [27]. Durch diese erhöhte Anzahl an freien Ladungsträgern nimmt die Leitfähigkeit  $\sigma$  der dotierten Schicht, welche sich aus

$$\sigma = en\mu \tag{2.35}$$

ergibt, zu. Hierbei bezeichnet  $e$  die Elektronenladung,  $\mu$  die Mobilität der Ladungsträger und  $n$  die Dichte der freien Ladungsträger. Die Ladungsträgerdichte  $n$  nimmt in der dotierten Schicht gegenüber der reinen Schicht zu. Zudem führen diese zusätzlichen Ladungsträger zum Auffüllen von Fallenzuständen in den dotierten Schichten, was zu einer starken Zunahme der Mobilität bei niedrigen Dotierkonzentrationen führt [29]. Bei hohen Dotierkonzentrationen nimmt die Mobilität allerdings wieder ab, da durch die geladenen Dotanten in der Matrix weitere Fallenzustände erzeugt werden [30]. Durch den Einsatz von dotierten Schichten mit Dotierkonzentrationen von wenigen Prozent lassen sich in Bauteilen wie OLEDs ein geringerer Spannungsabfall an den Ladungstransportschichten und damit höhere Bauteileffizienzen erreichen.

Desweiteren kann die erhöhte Anzahl an freien Ladungsträgern in den dotierten Schichten, ähnlich wie im Falle der anorganischen Halbleiter, auch zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion an den Kontakten eingesetzt werden. Dabei kommt es in der dotierten Schicht an der Grenzfläche zum Metallkontakt zur Ausbildung einer nur wenige Nanometer dicken Raumladungszone, durch welche die Ladungsträger hindurchtunneln können, sodass ein ohmscher Kontakt entsteht [1, 31].

Typische Dotierkonzentrationen für organische Halbleiter liegen im Prozentbereich [1]. In anorganischen Halbleitern führen derart hohe Dotierkonzentrationen

trationen zu metallischem Verhalten, da die Wellenfunktionen der einzelnen Störstellen bei diesen Konzentrationen bereits überlappen [1, 16].

#### 2.2.4. Aktueller Forschungsstand zum p-Dotieren organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden

Als p-Dotant werden generell Materialien mit einer hohen Elektronenaffinität wie etwa F4-TCNQ [1, 27, 32–34], Metallhalogenide wie Kupferiodid (CuI) [26, 35] und Übergangsmetalloxide wie Molybdäntrioxid ( $\text{MoO}_3$ ) [12, 26, 34, 36–40], Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) [41–43] und Rheniumtrioxid ( $\text{ReO}_3$ ) [26, 34, 37, 44] verwendet.

Beim Dotieren mit dem organischen Molekül F4-TCNQ werden typischerweise Dotierkonzentrationen von wenigen Prozent verwendet [1, 25, 28]. So zeigten GAO ET AL., dass die Stromdichte durch eine 170 nm dicke  $\alpha$ -NPD-Schicht, welche sich zwischen zwei Goldkontakten befindet, durch Dotieren mit 0,5 Mol.% F4-TCNQ, um sieben Größenordnungen zunimmt [33]. Diese Zunahme konnten sie auf eine höhere Leitfähigkeit der dotierten Schicht und auf eine verbesserte Lochinjektion an der Grenzfläche zwischen Goldkontakt und dotierter Schicht zurückführen.

Obwohl F4-TCNQ aufgrund seiner hohen EA von  $EA_{\text{F4-TCNQ}} = 5,24 \text{ eV}$  [25] sehr häufig als p-Dotant verwendet wird, gibt es Bedenken dieses Molekül in Aufdampfanlagen mit mehreren Verdampfern für verschiedene Materialien zu verwenden. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von F4-TCNQ kann dessen Verwendung zu einer Verunreinigung der Aufdampfanlage und damit zu Querkontaminationen führen [41]. Diese Schwierigkeiten treten bei der Verwendung von Übergangsmetalloxiden wie  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  nicht auf. Zudem eignen sich diese aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinitäten ( $EA_{\text{MoO}_3} = 6,7 \text{ eV}$  und  $EA_{\text{WO}_3} = 6,5 \text{ eV}$ ) [45] auch zum Dotieren organischer Materialien mit größerer IE, als es mit F4-TCNQ möglich ist. So zeigten KRÖGER ET AL., dass die Stromdichte in einer mit 22,1 Mol.%<sup>2</sup>  $\text{MoO}_3$  dotierten CBP-Schicht, die sich zwischen zwei Kontakten befindet, um etwa fünf Größenordnungen gegenüber der undotierten Schicht zunimmt [12]. Dabei ist die Verwendung von  $\text{MoO}_3$  aufgrund seiner geringeren Verdampfungstemperatur von etwa  $\approx 500^\circ\text{C}$  gegenüber der von  $\text{WO}_3$  ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ) technologisch einfacher.

Allerdings zeigen Übergangsmetalloxide bei der Verwendung als p-Dotanten

---

<sup>2</sup>Die Dotierkonzentrationen und Dotiereffizienzen von Molybdäntrioxid und Wolframtrioxid beziehen sich in dieser Arbeit immer auf die Trimere  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  und  $\text{W}_3\text{O}_9$ . Siehe dazu auch Abschnitt 4.3.

## 2. Grundlagen

nur geringe Dotiereffizienzen. Dabei ist mit Dotiereffizienz die Anzahl der generierten freien Ladungsträger pro Molekül des Dotanten bezeichnet. So zeigten HAMWI ET AL. mithilfe von Kelvinsondenmikroskopie, dass die Dotiereffizienz von  $\text{MoO}_3$  in CBP weniger als 2 % beträgt [36]. LEHNHARDT ET AL. zeigten durch Messung der von zusätzlichen Ladungsträgern im sichtbaren Spektralbereich verursachten Polaronenabsorption und durch Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV-Messungen für engl. *capacitance voltage*), dass die Dotiereffizienz von  $\text{MoO}_3$  in S-2CBP nur etwa 2 % – 4,5 % beträgt [38].

Diese niedrigen Dotiereffizienzen führen zu sehr hohen Dotierkonzentrationen in den dotierten Schichten von Bauteilen wie OLEDs. So zeigten etwa KIM ET AL., dass  $\text{WO}_3$  dotiertes TCTA bei einer Dotierkonzentration von etwa 30 Mol.%  $\text{W}_3\text{O}_9$  die höchste Leitfähigkeit aufweist. Diese Dotierkonzentration wurde daher in [13] für eine Lochtransportschicht einer grün emittierenden OLED verwendet.

Insbesondere aufgrund der hohen Elektronenaffinitäten von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  sind diese niedrigen Dotiereffizienzen zunächst nicht zu erwarten. Eine mögliche Ursache für die niedrigen Effizienzen liegt in der Morphologie der Dotanten in der organischen Matrix. So zeigten LEE ET AL. mittels TEM-Messungen, dass sich beim Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{MoO}_3$  und  $\text{ReO}_3$  Nanocluster mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 0,7 nm – 1,4 nm ausbilden [37].

Um die limitierenden Faktoren bei Dotierung mit Übergangsmetalloxiden genauer zu untersuchen und generell ein besseres Verständnis für den Ladungstransferprozess beim p-Dotieren organischer Halbleiter zu bekommen, wurde das System CBP: $\text{MoO}_3$  im Rahmen des MESOMERIE-Projekts mit sich gegenseitig ergänzenden Messmethoden untersucht. Diese sind:

- TEM-Messungen, die von D. DONHAUSER und der Arbeitsgruppe von R. SCHRÖDER<sup>3</sup> durchgeführt wurden,
- Photoelektronenspektroskopische Messungen, die von M. KÜHN an der VERSAPROBE II des Cluster-Tools durchgeführt wurden und
- IR-spektroskopische Messungen, die vom Autor dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Im Folgenden soll ein kleiner Ausschnitt der Ergebnisse von D. DONHAUSER dargestellt werden [46]. Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen werden in Abschnitt 5 diskutiert, wobei an entsprechender Stelle ein Bezug zu den Resultaten von M. KÜHN hergestellt wird [47].

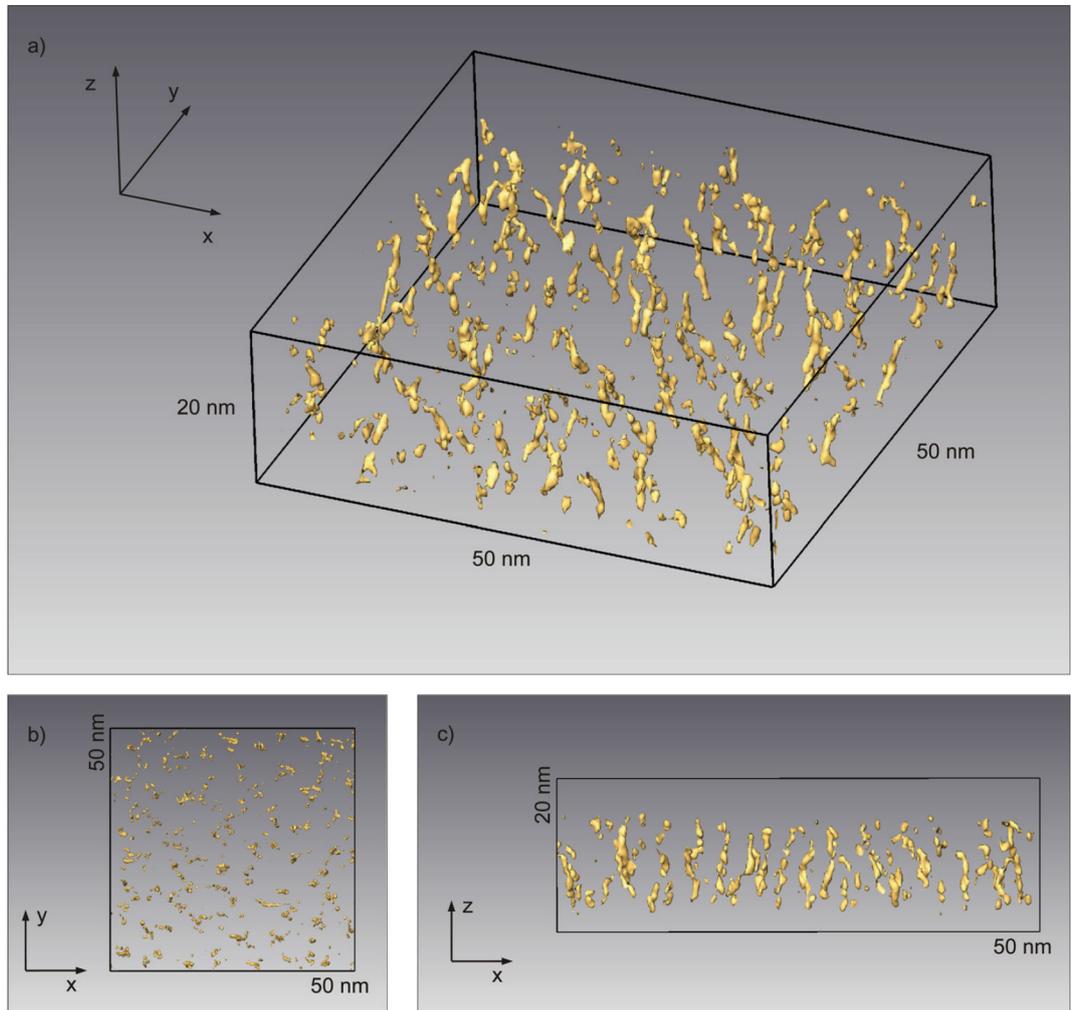
---

<sup>3</sup>R. Schröder, CellNetworks, BioQuant, Universität Heidelberg.

Die TEM-Messungen, die an einem LIBRA 200 MC CRYO DMU der Firma CARL ZEISS MICROSCOPY am BioQuant der Universität Heidelberg durchgeführt wurden, zeigen, dass sich in den Schichten des mit MoO<sub>3</sub> dotierten CBP, die in der Organik-Verdampfungskammer 2 des Cluster-Tools aufgedampft wurden, sowohl bei einer Dotierkonzentration von 23 Mol.% als auch 57 Mol.% Agglomerate bilden, die sich aus Molybdäntrioxid zusammensetzen [46]. Der mittlere Abstand der Agglomerate beträgt 7 nm und 4,3 nm in den mit 23 Mol.% beziehungsweise 57 Mol.% dotierten Schichten. Um Informationen über die dreidimensionale Struktur der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate zu erhalten, führten DONHAUSER ET AL. zudem eine Elektronentomografie an einer mit 23 Mol.% dotierten Schicht aus CBP:MoO<sub>3</sub> durch [46]. Die dreidimensionale Rekonstruktion zeigt, dass die MoO<sub>3</sub>-Agglomerate in der dotierten Schicht in Form von Nanofilamenten vorliegen, welche vor allem entlang der Wachstumsrichtung der dotierten Schicht ausgerichtet sind, wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist. In einer Schicht mit einer Dotierkonzentration von 5 Mol.% Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> konnte mittels TEM-Messungen, die unter einem Winkel von 0° und 45° durchgeführt wurden, ebenfalls MoO<sub>3</sub>-Agglomerate mit einer länglichen Struktur nachgewiesen werden [48].

DONHAUSER ET AL. konnten zudem zeigen, dass die Agglomeration von MoO<sub>3</sub> unterdrückt werden kann, wenn das Substrat während der Schichtdeposition auf etwa 120 K gekühlt wird [46]. Im Hellfeldbild der kalt-deponierten Schicht konnten keine Agglomerate nachgewiesen werden, woraus gefolgert werden kann, dass keine Agglomerate größer 1 nm in der kalt-deponierten Schicht vorhanden sein können [46].

## 2. Grundlagen



**Abbildung 2.7:** Dreidimensionale Rekonstruktion der Struktur von  $\text{MoO}_3$  (gelb) in CBP (nicht dargestellt) bei einer Dotierkonzentration von 23 Mol.%, die mittels Elektronentomografie bestimmt wurde. **a)-c)** Ansichten aus verschiedenen Raumrichtungen. Abbildung entnommen aus [46], mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

## 3. Experimenteller Aufbau

Aus zahlreichen Studien ist bereits bekannt, dass organische Halbleiter bei Kontakt mit Verunreinigungen aus der Umgebungsluft wie Sauerstoff, oder Wasser degradieren [49–52]. Zur Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter ist daher wichtig, dass die jeweiligen Schichten unter genau definierten Bedingungen hergestellt und analysiert werden.

Das sogenannte Cluster-Tool ist eine integrierte UHV-Apparatur, in der dünne Schichten von Metallen und organischen Materialien präpariert und mit verschiedenen, sich ergänzenden Analysemethoden untersucht werden können. Dabei sind die Analysemethoden über ein Verteilersystem an die Depositionskammern des Cluster-Tools angeschlossen, sodass die hergestellten Proben ohne Unterbrechung des Vakuums zu den Analysemethoden transferiert werden können. Zu den Analysemethoden des Cluster-Tools gehört der IR-UHV-Aufbau, an dem alle in dieser Arbeit diskutierten IR-Spektren gemessen wurden. Im folgenden Abschnitt soll zunächst das Cluster-Tool genauer beschrieben werden. Im Anschluß wird der IR-Aufbau detailliert dargestellt.

### 3.1. Cluster-Tool

Im Cluster-Tool können Proben sowohl in einer Handschuhbox (engl. *Glovebox*) nasschemisch oder im Vakuum mittels thermischer Verdampfung präpariert werden. Nach der Präparation können Sie ohne Unterbrechung des Vakuums mithilfe eines Verteilersystems zwischen den verschiedenen Bedampfungs- und Analyseammern geschleust werden. Zur Analyse der hergestellten Proben im UHV stehen drei Analyseaufbauten zur Verfügung:

- Ein Aufbau zur Durchführung von Photoelektronenspektroskopie.
- Ein Aufbau an dem ein fokussierter Ionenstrahl mit einem Rasterelektronenmikroskop und einem Rastersondenmikroskop kombiniert ist.
- Ein Aufbau zur Durchführung von IR-Spektroskopie an dünnen Schichten.

### 3. Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des Cluster-Tools gezeigt. Rückgrat des Cluster-Tools bildet das Verteilersystem bestehend aus drei fast baugleichen Verteilern (engl. *Handler*). Um Verteiler 1 sind die verschiedenen Kammern zur Probenpräparation und an Verteiler 2 und 3 die Analysekamern angeflanscht.

Im Folgenden werden zunächst das Depositions- und Verteilersystem und anschließend die einzelnen Analysekamern genauer dargestellt.

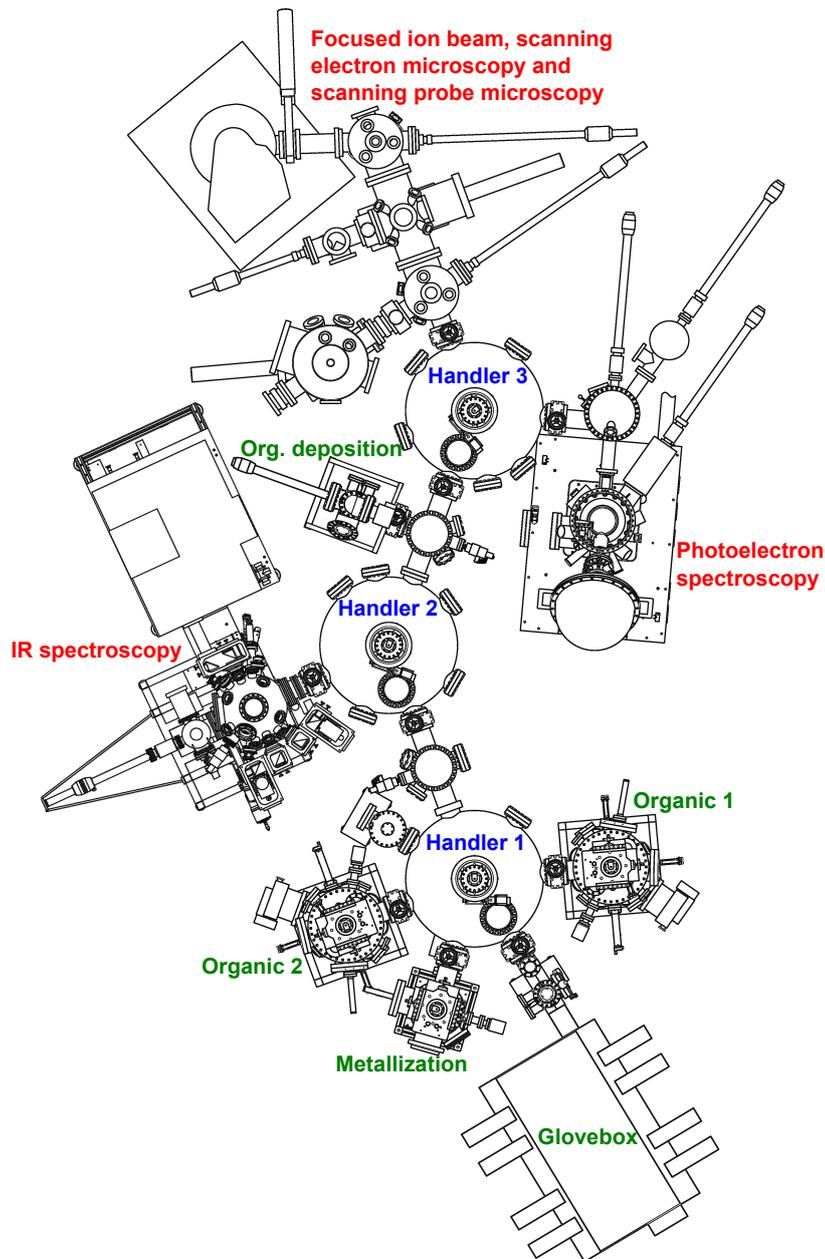
#### Depositions- und Verteilersystem

Bei dem Depositions- und Verteilersystem des Cluster-Tools handelt es sich um eine kommerzielle Anlage von der Firma VG SCIENTA. Zur Probenherstellung stehen zwei Verdampfungskammern für organische Materialien zur Verfügung. Diese beiden Verdampfungskammern sind jeweils mit vier Quellen ausgestattet, in denen das jeweilige Material mittels Widerstandsheizung aus Quarzriegeln verdampft wird. Jede Quelle verfügt über eine Blende, die druckgesteuert geöffnet und geschlossen werden kann. Zudem befindet sich eine weitere Blende direkt vor der Probe. Dadurch kann zunächst die Aufdampftrate der einzelnen Materialien mithilfe zweier Quarzwaagen bestimmt werden, bevor die Probe über einen genau definierbaren Zeitraum bedampft wird.

Zum Aufdampfen von Metallen steht eine Metallverdampfungskammer zur Verfügung, in der insgesamt vier verschiedene Metalle aus Molybdänschiffchen aufgedampft werden können. Zur Schichtdickenbestimmung ist diese Kammer ebenfalls mit zwei Quarzwaagen ausgestattet. Sowohl in den Organikkammern als auch in der zur Metallverdampfung zeigt die Substratoberfläche während des Bedampfens vertikal nach unten. Um homogene Schichtdicken zu gewährleisten, werden die Proben während des Bedampfungsprozesses um die  $z$ -Achse rotiert.

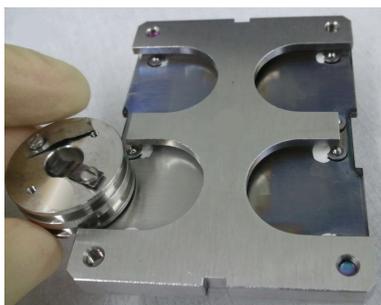
Die Proben werden jeweils auf einem ein Zoll großen, kreisrunden Probenhalter befestigt. Die Probenhalter werden in einer Kassette angebracht, wobei eine Kassette bis zu vier Probenhalter aufnehmen kann, wie in Abbildung 3.2 gezeigt ist. Dadurch können in einem Aufdampfprozess bis zu vier identische Schichtsysteme auf verschiedenen Substraten gleichzeitig aufgedampft werden, um sie anschließend mit den angeschlossenen Analysemethoden zu untersuchen.

Zusätzlich steht eine weitere Verdampfungskammer zur Verfügung, welche sich zwischen Verteiler (engl. *Handler*) 2 und 3 befindet. In dieser können bis zu vier Verdampfer eingebaut werden. Da in dieser Kammer ein einzelner Probenträger direkt bedampft werden kann, ohne zuvor in eine Kassette eingebaut zu werden, kann der jeweilige Probenträger zwischen dieser Verdampfungs- und der jeweiligen Analysekammer besonders schnell transferiert werden. Damit



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des Cluster-Tools in der Draufsicht. Das Verteilersystem (*Handler 1 – 3*) ermöglicht den Transfer zwischen den einzelnen Kammern. An Verteiler 1 sind die Verdampfungskammern und die Glovebox angeflanscht. Die Analysekamern befinden sich an Verteiler 2 und 3. Angefertigt mit CAD-Zeichnung von VG SCIENTA.

### 3. Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.2:** Foto eines Zoll Probenhalters und einer Kassette zur Aufnahme von bis zu vier Probenhaltern. Entnommen aus [53].

ist sie besonders für Grenzflächenexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie geeignet, bei denen die dünnen Schichten schrittweise aufgedampft und vermessen werden.

Um Proben zwischen den einzelnen Kammern im UHV schleusen zu können, ist jede Verdampfungs- beziehungsweise Analysekammer an einen der drei Verteiler des Cluster-Tools angeflanscht. Diese besitzen jeweils einen Transferarm, an dessen vorderen Ende sich eine Gabel zur Aufnahme der Proben befindet. Mittels Schrittmotoren kann der Transferarm um die  $z$ -Achse rotiert, und linear ausgefahren werden, um die Probe beziehungsweise Kassette in die jeweilige Kammer zu transferieren. Da die Analysekammern nur einzelne Probenträger, nicht aber ganze Kassetten, aufnehmen können, werden die Kassetten lediglich im Depositionsteil und Verteilersystem des Cluster-Tools verwendet. Um einzelne Probenträger von einer Kassette zu nehmen, wird diese auf den Manipulator in einer der beiden Übergabestationen (engl. *flipping stations*) zwischen Verteiler 1 und 2 beziehungsweise Verteiler 2 und 3 übergeben. Dort können die Proben mithilfe einer mechanischen Hand einzeln von der Kassette genommen und an den Transferarm des entsprechenden Verteilers für den Transfer in die jeweilige Analysekammer weitergegeben werden.

Jede der Depositions- und Verteilerkammern wird von einer Turbomolekularpumpe gepumpt. Zum Vorpumpen der Turbomolekularpumpen stehen zwei getrennte Vorvakuumssysteme zur Verfügung, welche von einer Hubkolbenpumpe beziehungsweise von einer Seitenkanalpumpe evakuiert werden. Dabei wird das Vorvakuumssystem der Hubkolbenpumpe primär dazu verwendet, um einzelne UHV-Kammern nach dem Belüften wieder in den mbar-Bereich abzupumpen. Im stationären Zustand werden die einzelnen Turbomolekularpumpen jeweils von dem Vorvakuumssystem der Seitenkanalpumpe vorgepumpt. In den Verteilern und den Organik-Verdampfungskammern herrscht ein Druck von  $10^{-8}$  mbar –  $10^{-9}$  mbar und in der Metallverdampfungskammer ein Druck von etwa  $10^{-7}$  mbar.

Zur Probenvorbereitung ist eine Glovebox mit Stickstoffatmosphäre direkt

an die Schleuse des Cluster-Tools bei Verteiler 1 angeschlossen. Die gereinigten Substrate und Probenträger werden über eine Schleuse in die Handschuhbox eingebracht. Über eine Vakuumschleuse werden die Proben zu Verteiler 1 transferiert.

## Die Analysemethoden

### Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird hochenergetische elektromagnetische Strahlung auf einen Festkörper eingestrahlt. Aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts führt die elektromagnetische Strahlung zur Anhebung von Elektronen ins Vakuumniveau, sodass diese das Material verlassen. Da die so entstehenden Photoelektronen aus unterschiedlichen Orbitalen des Festkörpers ausgelöst wurden, unterscheiden sie sich in ihrer kinetischen Energie. Durch energieaufgelöste Detektion der Photoelektronen mit einem Analysator kann somit die Energie der besetzten Niveaus des Festkörpers bestimmt werden.

Dabei unterscheidet man nach der Anregungsenergie der einfallenden Strahlung zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS für engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS für engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*). Während mit XPS vor allem Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe und den Bindungszustand der vorhandenen Elemente erhalten werden, können mit UPS die Valenzzustände der Elektronen im Festkörper bestimmt werden.

Wird ein Photoelektron im Festkörper inelastisch gestreut, so trägt es zum Untergrund der Messung bei, und es kann mit dessen verbliebener kinetischer Energie keine Aussage über die energetische Struktur des Festkörpers getroffen werden. Daher können nur Photoelektronen, die nahe der Oberfläche des Festkörpers emittiert wurden, bei der Vermessung der Energiestruktur des Festkörpers beitragen. Somit ist die Photoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Analysemethode. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Photoelektronenspektroskopie findet sich in [54].

Bei dem System für Photoelektronenspektroskopie am Cluster-Tool handelt es sich um das VERSAPROBE II von PHI. Dieses besitzt zur Anregung eine monochromatisierte Röntgenstrahlungsquelle mit einer Aluminiumanode, welche bei 1486,6 eV emittiert, sowie eine Helium-Gasentladungslampe, welche bei 21,2 eV (He I Strahlung) und bei 40,6 eV (He II Strahlung) emittieren kann.

### 3. Experimenteller Aufbau

#### **Rasterelektronenmikroskopie und Rastersondenmethoden**

Zur Untersuchung der morphologischen und elektronischen Struktur von Oberflächen unter definierten Bedingungen steht die AURIGA CROSSBEAM von ZEISS zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen fokussierten Ionenstrahl (FIB für engl. *focused ion beam*) der mit einem Rasterelektronenmikroskop in einer UHV-Kammer kombiniert ist. Zusätzlich wurde von DME ein Modul zur Durchführung der gängigen Rastersondenmethoden wie Rasterkraftmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Raster-Kelvin-Mikroskopie, in die AURIGA CROSSBEAM eingebaut.

Desweiteren steht ein Aufbau zur Durchführung von Messungen mit Rastersondenmethoden im UHV zur Verfügung, der ausheizbar ist und somit einen Druck von etwa  $10^{-10}$  mbar erreichen kann.

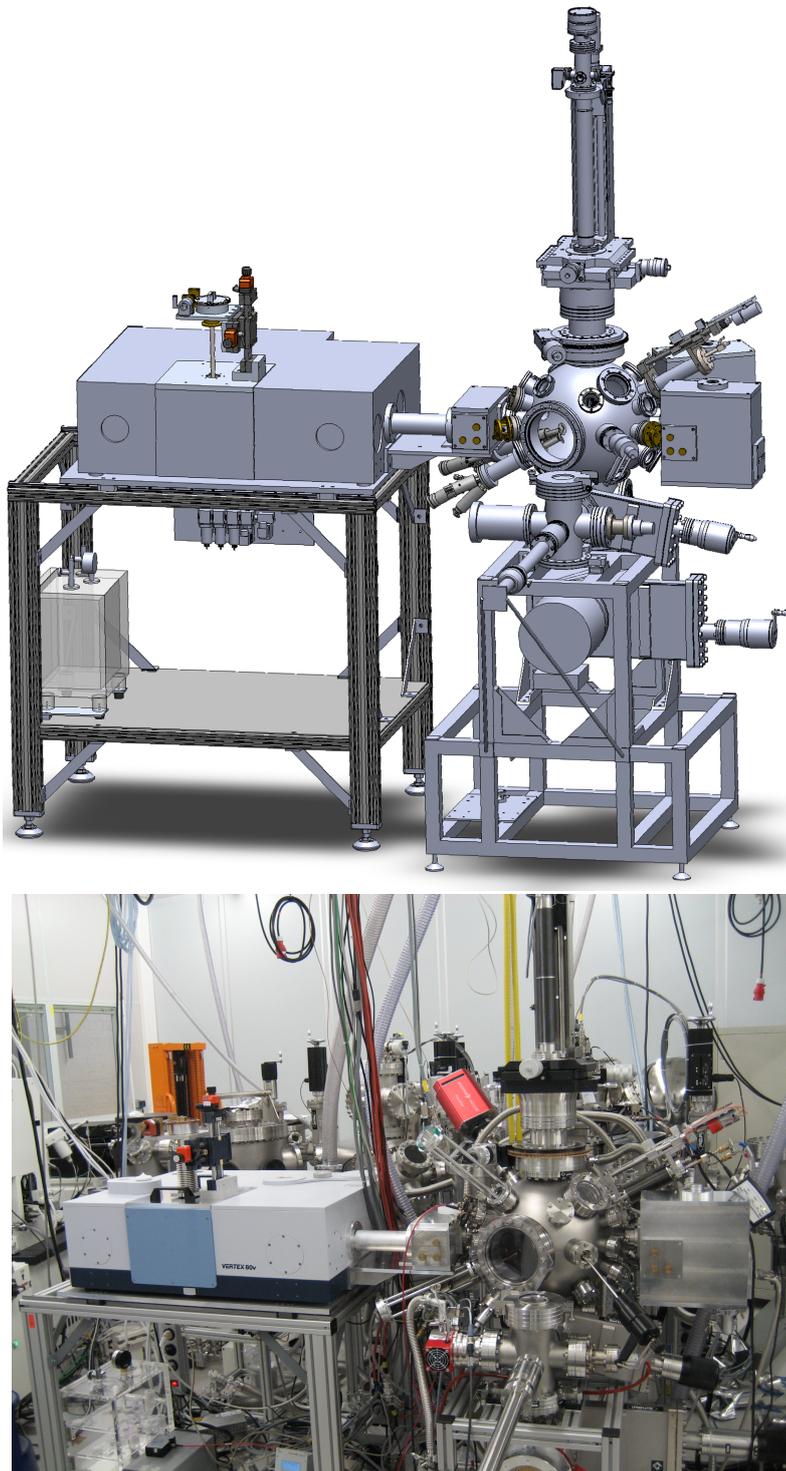
Eine genauere Beschreibung dieses Analysesystems findet sich in [55].

#### **3.2. IR-Aufbau**

Alle IR-Spektren, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurden am IR-Aufbau am Cluster-Tool gemessen. Der IR-Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit geplant, konstruiert und aufgebaut und soll im Folgenden näher dargestellt werden. Er setzt sich zusammen aus dem kommerziellen Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektrometer VERTEX 80V von BRUKER und einer kundenspezifischen UHV-Kammer, die von VG SCIENTA gefertigt wurde, und an das Spektrometer angekoppelt ist. Die Ankopplung an die UHV-Kammer ermöglicht das kontrollierte Aufdampfen dünner Schichten unter definierten Bedingungen und die gleichzeitige Vermessung dieser mit IR-Spektroskopie. In Abbildung 3.3 ist der IR-Aufbau dargestellt.

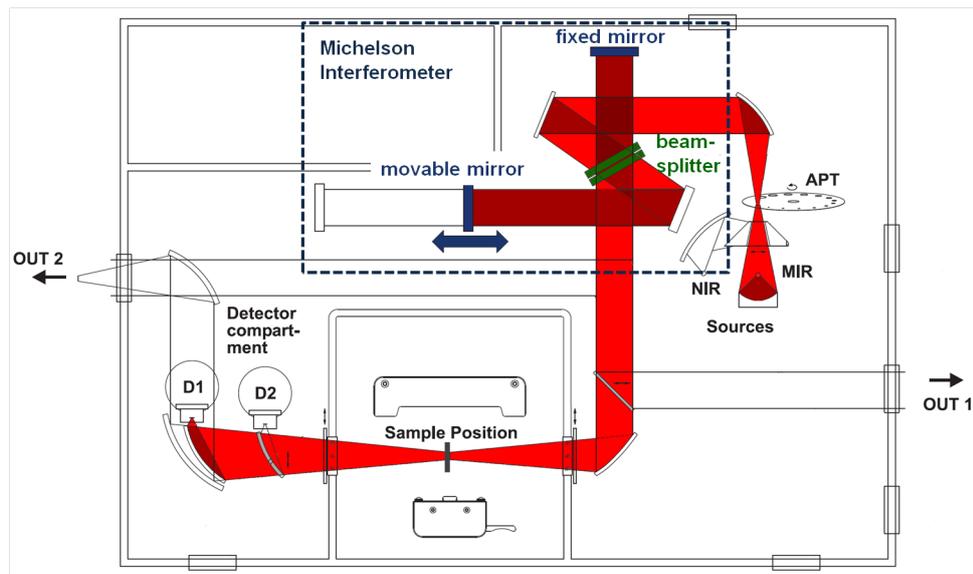
##### **3.2.1. Das Spektrometer Vertex 80v**

Der Strahlengang des FTIR-Spektrometers VERTEX 80V ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Ausgehend von der IR-Quelle wird der IR-Strahl mithilfe zweier Spiegel zu einem Michelson-Interferometer geleitet. Dieses besteht aus drei fest eingebauten Spiegeln, einem beweglichen Spiegel und einem Strahlteiler. Das Michelson-Interferometer ermöglicht es, den IR-Strahl spektral zu vermessen. Nach passieren des Interferometers wird der IR-Strahl mit einem Parabolspiegel auf die Mitte des Probenabteils fokussiert. An dieser Stelle wird die zu vermessende Probe positioniert. Anschließend wird der IR-Strahl mit einem elliptischen Spiegel auf einen Detektor fokussiert. Dabei können im Spektrometer zwei Detektoren gleichzeitig eingebaut werden. Durch Herein-, beziehungsweise



**Abbildung 3.3:** CAD-Zeichnung (oben) und Foto (unten) des IR-Aufbaus. Obere Abbildung unter Verwendung von CAD-Zeichnungen von VG SCIENTA.

### 3. Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.4:** Strahlengang des FTIR-Spektrometers VERTEX 80V. Abbildung entnommen aus [56] und bearbeitet.

Herausfahren eines Spiegels mit einem Schrittmotor wird der IR-Strahl auf den entsprechenden Detektor fokussiert. Das Spektrometer wird von einer Wälzkolbenpumpe auf einen Druck von 2 mbar – 3 mbar abgepumpt. Dadurch wird die Absorption durch im Strahlengang befindliche Restgase wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  vermindert. Der bewegliche Spiegel im VERTEX 80V ist luftgelagert und wird magnetisch angetrieben, um eine möglichst gleichförmige Bewegung des Spiegels sicherzustellen. Das Luftlager ist an eine Stickstoffzufuhr angeschlossen, wodurch permanent Stickstoff ins Spektrometer eingebracht wird. Daher fällt der Druck im Spektrometer auch nach längerem Pumpen nicht unter den genannten Wert. Der absolute Druck im Spektrometer ist für die Stabilität der Messung nicht entscheidend, solange sich die Zusammensetzung des vorhandenen Restgases während der Messung nicht signifikant ändert. Daher sollte nach dem Belüften des Spektrometers dieses für mindestens ein bis zwei Stunden abgepumpt werden, um stabile Messbedingungen zu erhalten.

Im Folgenden soll das Funktionsprinzip des Michelson-Interferometers und der FTIR-Spektroskopie genauer erläutert werden. Anschließend wird auf die zur Verfügung stehenden Lichtquellen, Strahlteiler und Detektoren genauer eingegangen.

## Funktionsprinzip des Michelson-Interferometers

Bei einem Michelson-Interferometer wird das von der Quelle ausgehende Licht auf einen Strahlteiler gelenkt. Dieser reflektiert einen Teil des ankommenden Lichts zu einem festen Spiegel. Der transmittierte Anteil hingegen trifft auf einen beweglichen Spiegel. Die beiden Teilstrahlen werden von den Spiegeln reflektiert, vom Strahlteiler wieder zusammengeführt sowie zur Probe und anschließend zum Detektor geleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Weglänge, welche die beiden Teilstrahlen im Interferometer zurücklegen, besitzen sie nach dem Zusammenführen einen Gangunterschied  $\Delta x$ , der durch die Position des beweglichen Spiegels eingestellt werden kann. Der Strahlengang des Michelson-Interferometers im VERTEX 80V kann aus Abbildung 3.4 entnommen werden.

Die Position des beweglichen Spiegels wird mithilfe eines Helium-Neon-Lasers, der bei einer Wellenlänge von 633 nm emittiert, gemessen. Die Intensität des Laserstrahls, der ebenfalls das Interferometer durchläuft, wird hinter dem Interferometer mit einer Photodiode vermessen. Jeweils bei den Nulldurchgängen der Laserintensität wird die Intensität des IR-Strahls am IR-Detektor gemessen. Dadurch kann jedem Gangunterschied  $\Delta x$  der beiden Teilstrahlen eine Intensität  $I(\Delta x)$  am Detektor zugeordnet werden. Der Verlauf der Intensität in Abhängigkeit des Gangunterschieds  $I(\Delta x)$  wird als Interferogramm bezeichnet.

Ausgehend von monochromatischem Licht der Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ , ergibt sich für das elektrische Feld am Detektor:

$$\begin{aligned} E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu}) &= E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}x-\omega t)} + E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}(x+\Delta x)-\omega t)} \\ &= E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}x-\omega t)}(1 + e^{i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet  $E(\tilde{\nu})$  die Amplitude der beiden zusammengeführten Teilstrahlen mit der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , wobei diese Amplitude für beide Teilstrahlen als identisch angenommen wurde. Daraus ergibt sich für die vom Detektor gemessene Intensität:

$$\begin{aligned} I_D(\Delta x, \tilde{\nu}) &= |E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu})|^2 \\ &= E^2(\tilde{\nu})(1 + e^{i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)})(1 + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}) \\ &= I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Da von der IR-Quelle kein monochromatisches Licht, sondern ein breites

### 3. Experimenteller Aufbau

Spektrum emittiert wird, folgt für die am Detektor gemessene Intensität:

$$\begin{aligned}
 I_D(\Delta x) &= \int_0^{\infty} I_D(\Delta x, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\
 &= \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) (1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) d\tilde{\nu} \\
 &= \text{const} + \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu} \\
 &= \text{const} + \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\tilde{\nu}.
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Somit ist  $I_D(\Delta x) - \text{const}$  die Fouriertransformierte von  $I(\tilde{\nu})$ . Durch Anwendung der inversen Fouriertransformation ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 I(\tilde{\nu}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (I_D(\Delta x) - \text{const}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_D(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x) d\Delta x.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

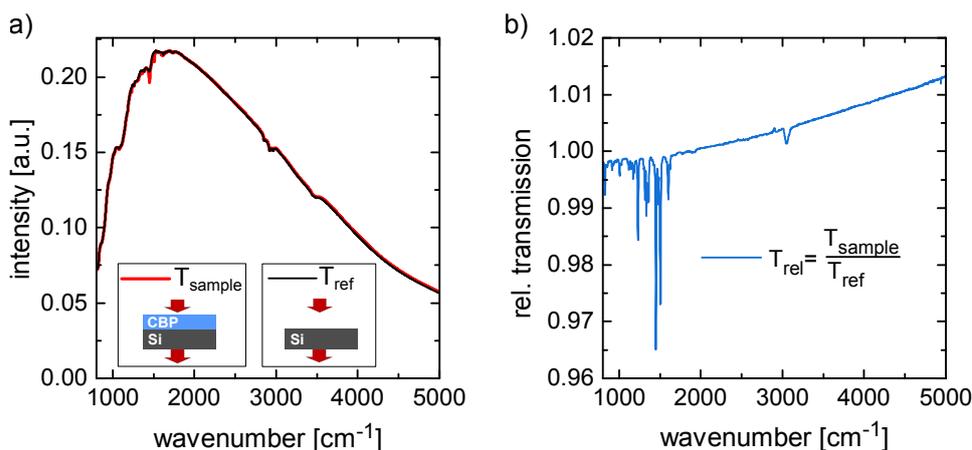
Somit kann bei der FTIR-Spektroskopie durch Messung des Interferogramms  $I_D(\Delta x)$  das Frequenzspektrum  $I(\tilde{\nu})$  bestimmt werden.

Das Frequenzspektrum wird stark von äußeren Parametern wie Strahlungsquelle, Detektor, Strahlteiler und Verunreinigungen im Strahlengang beeinflusst. Daher wird in der Regel zunächst ein Referenzspektrum  $T_{\text{Ref}}$  ohne Probe im Strahlengang, das auch als Einkanalspektrum bezeichnet wird, gemessen. Anschließend wird die Probe in den Strahlengang eingebracht und das Spektrum der Probe  $T_{\text{Probe}}$  gemessen. Im Relativspektrum

$$T_{\text{Rel}} = \frac{T_{\text{Probe}}}{T_{\text{Ref}}} \tag{3.5}$$

ist der Einfluss der störenden, äußeren Parameter nicht mehr zu sehen.

In dieser Arbeit wurden dünne Schichten organischer Materialien auf Silizium untersucht. Da Silizium im IR-Bereich auch Absorptionen aufweist, wurde als Referenzmessung stets das Spektrum des unbedampften Siliziumsubstrats verwendet. Das Relativspektrum ergibt sich in dieser Arbeit immer als Quotient des Spektrums der bedampften Probe und des Spektrums des Silizi-



**Abbildung 3.5:** a) Einkanalspektren von 50 nm CBP auf Silizium und von blankem Silizium. b) Relativspektrum der in a) gezeigten Einkanalspektren.

umsubstrats. In Abbildung 3.5 a) sind die Einkanalspektren einer mit 50 nm CBP bedampften Probe und des unbedampften Siliziumsubstrats gezeigt. Da der spektrale Verlauf von den oben genannten äußeren Parametern dominiert wird, sind die Einkanalspektren auf der verwendeten Skala fast identisch. In dem Relativspektrum sind diese störenden äußeren Parameter nicht mehr zu sehen, wie in Abbildung 3.5 b) gezeigt ist.

Es ist zu beachten, dass das verwendete Substrat auch Auswirkungen auf das sich ergebende Relativspektrum hat. So wird etwa die Intensität der Absorptionsbanden der organischen Schicht von dem Brechungsindex des verwendeten Substrats beeinflusst, wie aus Gleichung 2.34 ersichtlich ist.

### Zugänglicher Spektralbereich

Am hier beschriebenen IR-Aufbau stehen insgesamt sechs Detektoren, vier Strahlteiler und zwei Strahlungsquellen zur Verfügung. Je nach Kombination dieser Komponenten kann ein unterschiedlicher Spektralbereich vermessen werden. In Tabelle 3.1 sind die möglichen Kombinationen und die damit zugänglichen Spektralbereiche aufgelistet. In dieser Arbeit werden Spektren im mittleren und nahen IR-Bereich diskutiert.

Für alle in dieser Arbeit diskutierten Messungen wurde ein Strahlteiler aus Kaliumbromid (KBr) und ein Globar als Strahlungsquelle verwendet. Dieser ist eine thermische Lichtquelle und besteht aus einem U-förmigen Stab aus Siliziumcarbid. Durch Anlegen einer Spannung wird dieser auf etwa 1200 K erwärmt wodurch er ein breites Spektrum im MIR und Ferninfraroten (FIR) emittiert, dessen maximale Intensität bei etwa 4000 cm<sup>-1</sup> liegt.

### 3. Experimenteller Aufbau

Als Detektoren wurden ein MCT D316 und ein MIR DLaTGS D201 von BRUKER verwendet. Deren Bezeichnung leitet sich aus den jeweils verwendeten Materialien des Detektorelements ab. Ein MCT ist ein Halbleiterdetektor mit einem Detektorelement aus der ternären Legierung Quecksilber-Cadmium-Tellurid ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , MCT für engl. *mercury cadmium telluride*), dessen Bandlücke sich durch Änderung der Zusammensetzung einstellen lässt. Durch Einfall von Strahlung mit ausreichender Energie werden Interbandübergänge im Detektormaterial erzeugt, wodurch sich dessen Leitfähigkeit ändert. Durch Anlegen einer konstanten Spannung und Messung des daraus resultierenden Stromes wird die Änderung der Leitfähigkeit und somit die Intensität des einfallenden Lichts gemessen. Um thermisch angeregte Interbandübergänge zu unterdrücken, werden MCT Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der verwendete MCT D316 hat bei 77 K eine Bandlücke von etwa 70 meV und kann somit Signale ab etwa  $580\text{ cm}^{-1}$  detektieren [57]. Er zeichnet sich durch ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis aus. Allerdings zeigt er bei hoher Lichtintensität ein nichtlineares Verhalten [58]. Er eignet sich somit vor allem zum Messen von schwachen Absorptionen und wurde daher für alle Messungen von IR-Spektren dünner Schichten auf Silizium verwendet.

Der DLaTGS Detektor D201 besitzt ein Detektorelement aus deutერიertem L-Alanin dotiertem Triglycerinsulfat, das eine permanente elektrische Polarisation aufweist. Einfallende Strahlung führt zu einer Temperaturänderung des Detektorelements und damit zu einer Änderung der Polarisierung, die in Form einer Spannung gemessen wird. Der DLaTGS Detektor zeichnet sich durch ein lineares Ansprechen aus, ist dafür aber weniger sensitiv als der MCT. Da Silizium aufgrund seines Brechungsindex von  $n_{\text{Si}} = 3,42$  nur etwa 54% des eingestrahnten Lichts transmittiert, ist der MCT Detektor aufgrund seiner Nichtlinearität ungeeignet um das IR-Spektrum von Silizium zu messen.

Eine Untersuchung der Linearität der beiden Detektoren und eine ausführliche Beschreibung der weiteren Detektoren und Strahlteiler findet sich in [59].

#### 3.2.2. Strahlengang des IR-Aufbaus

Um die hergestellten Proben zwischen Aufdampfen und Vermessen nicht aus dem UHV nehmen zu müssen, ist das Spektrometer direkt an eine UHV-Kammer angekoppelt. Der Strahlengang für Messungen im UHV ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Sollen Messungen im UHV durchgeführt werden, so wird mit einem Motor ein Planarspiegel (Spiegel Nummer 2 in Abbildung 3.6) in den Strahlengang gefahren, um den IR-Strahl aus dem Spektrometer auszukoppeln. Der Planarspiegel lenkt den Strahl aus dem Spektrometer auf einen Planarspie-

Detector	Beamsplitter	Source	Frequency range [cm <sup>-1</sup> ]
Bolometer D211	Mylar 25 $\mu\text{m}$	Globalar	20 - 120
Bolometer D211	Mylar Multilayer	Globalar	100 - 650
FIR DLaTGS D201	Mylar Multilayer	Globalar	100 - 600
MIR DLaTGS D301	KBr	Globalar	450 - 5 300
MCT D316	KBr	Globalar	580 - 7 000
InGaAs D424	CaF <sub>2</sub>	Tungsten lamp	5 800 - 12 800

**Tabelle 3.1:** Zur Verfügung stehende Kombinationen aus Detektor, Strahlteiler und Strahlungsquelle mit Angabe der jeweils zugänglichen Spektralbereiche.

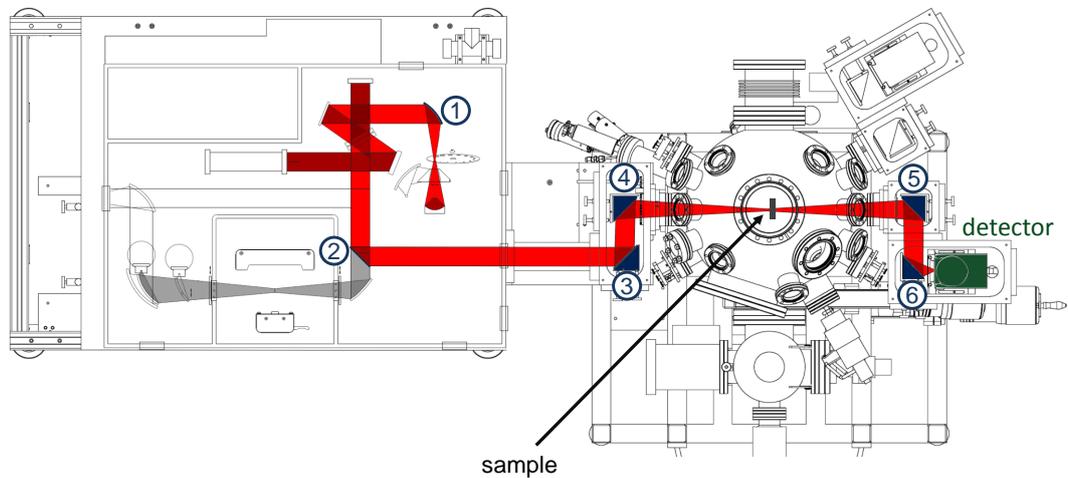
gel (3) in der Einkoppelkammer. Von dort wird er auf einen Parabolspiegel (4) reflektiert, der den IR-Strahl auf die Mitte der UHV-Kammer fokussiert. Nach Transmission durch die Probe, die im Zentrum der Kammer positioniert wird, wird der wieder aufgeweitete IR-Strahl durch zwei weitere Parabolspiegel (5 und 6) auf den Detektor fokussiert, welcher in der Detektorkammer positioniert ist.

Sowohl die Einkoppel- als auch die Detektorkammer werden jeweils von der Wälzkolbenpumpe des Spektrometers auf etwa 2 mbar – 3 mbar evakuiert, um den Einfluss von Restgasen im Strahlengang zu minimieren. Die UHV-Kammer ist gegen diese beiden Kammern durch ein Ein- beziehungsweise Auskoppelfenster mit einem KBr-Kristall abgedichtet. Ein- und Auskoppelkammer sowie die KBr-Fenster wurden von S. BECK<sup>1</sup> konstruiert und von der feinmechanischen Werkstatt des Kirchhoff-Instituts für Physik hergestellt. Mithilfe mechanischer Durchführungen kann der Strahlengang justiert werden, ohne hierfür das Spektrometer und die Einkoppel- beziehungsweise Detektorkammer belüften zu müssen. Durch präzise Justierung der Spiegel können bei Transmissionsmessungen im UHV etwa 80 % der im Spektrometer vorhandenen Signalintensität erreicht werden. Der Signalverlust wird dabei größtenteils von den KBr-Fenstern verursacht. Oberhalb von etwa 400 cm<sup>-1</sup> weist KBr zwar keine Absorptionen auf, aber aufgrund des Brechungsindex von KBr ( $n_{\text{KBr}} = 1,56$  [60]) werden an den beiden KBr-Fenstern jeweils etwa 8% der einfallenden Strahlung reflektiert, sodass theoretisch maximal 85% der im Spektrometer vorhandenen Signalintensität in der Detektorbox ankommen kann. Beim Justieren der Parabolspiegel ist zu beachten, dass durch die sich

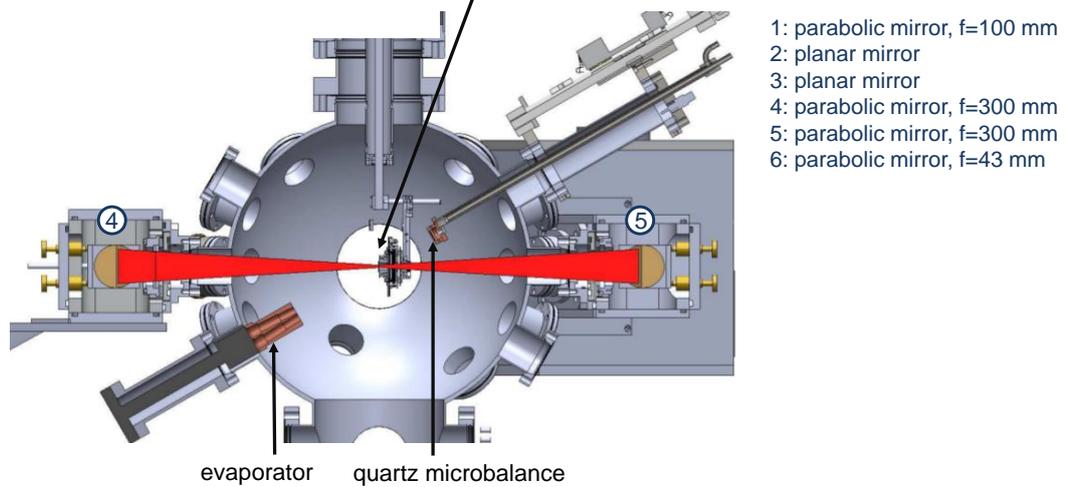
<sup>1</sup>S. Beck, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab GmbH, Heidelberg.

### 3. Experimenteller Aufbau

#### top view



#### lateral cross-sectional view



**Abbildung 3.6:** Strahlengang des IR-Aufbaus in der Draufsicht (oben) und Schnittansicht durch die UHV-Kammer in der Frontalen (unten). Zudem sind die Fokusslängen der verwendeten Parabolspiegel angegeben. Unter Verwendung von CAD-Zeichnungen von VG SCIENTA.

im Strahlengang befindlichen KBr-Fenster der Fokus der beiden Parabolspiegel (4) und (5) jeweils um 4,2 mm vergrößert wird.

Um auch Spektren auf Substraten messen zu können, die im Infraroten nicht transparent sind, ist es möglich im IR-Aufbau Messungen in Reflexionsgeometrie unter einem Winkel von  $75^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen durchzuführen. In diesem Fall wird der IR-Strahl durch die Reflexion an der Substratoberfläche um  $30^\circ$  von seiner ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt. Der reflektierte Strahl wird dann in einer weiteren Detektorkammer mit identischen Spiegeln auf einen Detektor fokussiert.

Da KBr unterhalb von etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  nicht transparent ist, ist aufgrund der KBr-Fenster bei Messungen in der UHV-Kammer nur der Frequenzbereich oberhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  zugänglich. Messungen im FIR-Bereich können im Probenabteil des Spektrometers durchgeführt werden.

### 3.2.3. UHV-Kammer

Die UHV-Kammer besteht aus einer Hauptkammer und einem Transfersystem. Die Hauptkammer setzt sich im Wesentlichen aus einer kugelförmigen Edelstahlkammer mit 350 mm Durchmesser, an der 36 Conflat-Flansche (CF-Flansche) angeschweißt sind und einem T-Stück unterhalb der Kugel zusammen. Alle 32 Flansche, die direkt an der Kugel angebracht sind, sind zu deren Zentrum hin ausgerichtet. Über das T-Stück ist eine Turbomolekularpumpe angebracht. Direkt über der Turbomolekularpumpe befindet sich das Transfersystem, welches mit einem Plattenventil von der Hauptkammer getrennt werden kann. Das Transfersystem wird ebenfalls von einer Turbomolekularpumpe abgepumpt. Es erlaubt das Einbringen und die Herausnahme von Proben aus der Hauptkammer mithilfe eines magnetischen Lineartransferstabes, ohne diese belüften zu müssen. Der Druck in der Hauptkammer wird mit einer Heißkathode nach Typ Bayard-Alpert gemessen.

Die UHV-Kammer ist über ein Plattenventil an Verteiler 2 des Cluster-Tools angekoppelt. Um den IR-Aufbau von mechanischen Vibrationen des Cluster-Tools zu entkoppeln, ist zwischen dem Plattenventil und der UHV-Kammer anstatt einer statischen Verbindung ein Wellbalg eingebaut. Mithilfe des Transferarms von Verteiler 2 können einzelne Probenhalter vom Cluster-Tool in die Mitte des IR-Aufbaus transferiert werden. Diese werden dort mit einer mechanischen Hand vom Transferarm genommen und in die Probenaufnahme des IR-Aufbaus übergeben.

Im Anhang findet sich Abbildung A.1 eine Zeichnung der Hauptkammer ohne T-Stück mit Nummerierung der einzelnen Flansche. Zudem findet sich in Tabelle A.1 eine Flanschliste mit Orientierung, Länge, Typ und aktueller

### 3. Experimenteller Aufbau

Belegung aller Flansche. Im Folgenden werden die Probenaufnahme und die Verdampfer des IR-Aufbaus genauer erläutert.

#### **Probenaufnahme**

Am obersten Flansch der Kammer ist ein Manipulator angebracht, an dessen unteren Ende sich die Probenaufnahme befindet. An dieser lassen sich die selben Probenhalter, die auch für den Transfer im Cluster-Tool verwendet werden, anbringen. Direkt hinter der Probenaufnahme sind mehrere Filamente angebracht, welche über eine elektrische Durchführung von außen kontaktiert werden können. Durch Anlegen einer Spannung kann somit die Probe in der Probenaufnahme resistiv geheizt werden, wodurch eine Probentemperatur von bis zu 480 K erreicht werden kann.

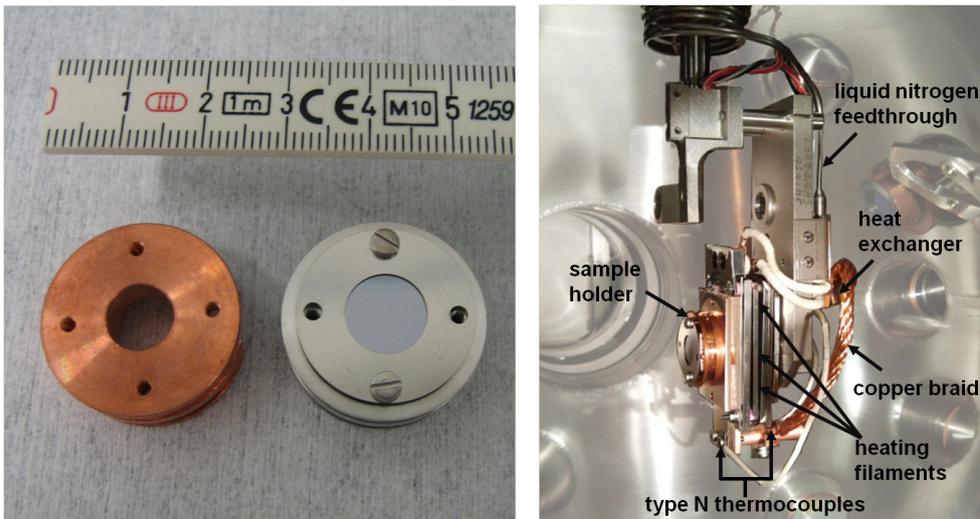
Desweiteren befindet sich hinter den Filamenten ein Wärmetauscher, der an eine Durchführung für flüssigen Stickstoff angeschlossen ist. Über eine Kupferlitze, welche die Probenaufnahme mit dem Wärmetauscher verbindet, kann die Probe gekühlt werden. Zur Temperaturkontrolle stehen zwei Typ N (NiCrSi-NiSi) Thermoelente zur Verfügung, welche unterhalb der Probenaufnahme, beziehungsweise am Ende der Kupferlitze angebracht sind, und über Durchführungen aus der Kammer geleitet werden. Mithilfe von flüssigem Stickstoff kann die Probe auf etwa 120 K gekühlt werden.

In der Mitte der Probenaufnahme befindet sich ein Loch mit 8,6 mm Durchmesser, um Transmissionmessungen zu ermöglichen. Probenhalter und Probenaufnahme sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

Der Manipulator kann mit zwei Schrittmotoren um die  $z$ -Achse rotiert und entlang der  $z$ -Achse bewegt werden. Zudem kann er mit einem  $xy$ -Tisch manuell horizontal verschoben werden.

#### **Verdampfer**

Der IR-Aufbau verfügt über einen Zwei-Tiegel-Verdampfer der Firma MBE KOMPONENTEN. Die beiden Quarztiegel, aus denen das Material thermisch verdampft wird, sind jeweils mit Heizfilamenten aus Tantal umwickelt. Am unteren Ende der Tiegel ist je ein Thermoelement vom Typ K (NiCr-NiAl) angebracht. Die beiden Tiegel sind jeweils, leicht gegeneinander verkippt, in einem wassergekühlten Kupferblock eingebaut, sodass beide zum Zentrum der IR-Kammer hin ausgerichtet sind. Die Wasserkühlung verhindert ein thermisches Übersprechen, den sogenannten thermischen *Crosstalk*, zwischen den beiden Tiegeln. Die Temperatur der beiden Tiegel kann mit zwei Reglern der Firma EUROTHERM unabhängig voneinander eingestellt werden, und

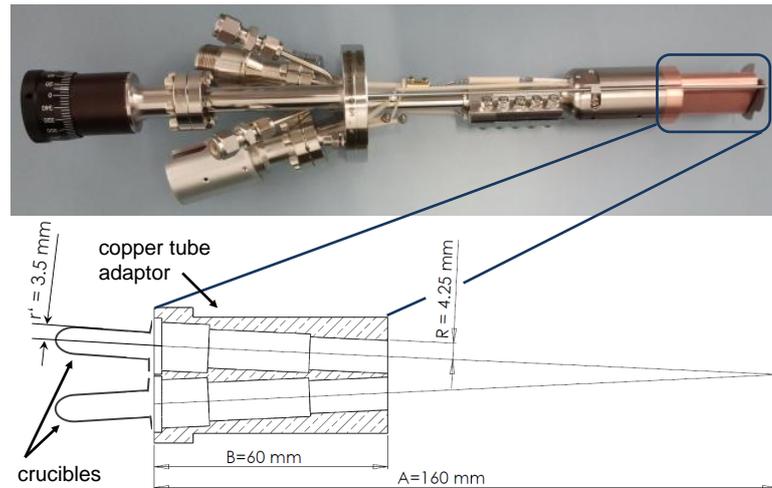


**Abbildung 3.7:** Links: Ein Zoll großer Probenhalter mit Loch für Transmissionsmessungen im IR-Aufbau. Über dem Loch wird das Siliziumsubstrat mit einer Edelstahlmaske angeschraubt. Für temperaturabhängige Experimente wurde stets die baugleiche Version aus Kupfer verwendet. Rechts: Probenaufnahme des IR-Aufbaus mit Beschriftung einzelner Komponenten.

erreicht bis zu  $800^{\circ}\text{C}$ . Eine bewegliche Blende, die vor der Tiegelöffnung angebracht ist, erlaubt es die beiden Tiegel unabhängig voneinander zu öffnen oder zu schließen.

Da es sich bei dem IR-Aufbau um eine Analysekammer handelt, ist es wichtig, dass bei den Bedampfungsexperimenten lediglich die Probe bedampft, ein großflächiges Bedampfen der Innenwand der Kammer jedoch vermieden wird. Dadurch wird auch verhindert, dass sich ein Film auf den IR-Fenstern im Strahlengang abscheidet, dessen Absorption in den Einkanalspektren des Aufbaus sichtbar wäre. Daher wurde gemeinsam mit dem Hersteller des Verdampfers ein Kupferrohradapter entwickelt, der direkt auf den Kupferblock, in dem die Tiegel eingebaut sind, angeschraubt wird. Aufgrund der Wasserkühlung des Kupferblocks sowie der guten thermischen Leitfähigkeit von Kupfer, wird der Kupferrohradapter beim Heizen der Tiegel kaum erwärmt. Daher ist davon auszugehen, dass alle verdampften Moleküle, die auf die Oberfläche eines der Rohre treffen, dort auch haften bleiben. Somit kann durch entsprechende Wahl von Länge und Durchmesser der Rohre und durch den Abstand der Tiegelöffnung zu der Probe die Aufdampfcharakteristik gezielt eingestellt werden. Ziel war eine Aufdampfcharakteristik, bei der das Zentrum des Probenhalters auf einem Durchmesser von mindestens 10 mm gleichmässig bedampft wird, jedoch

### 3. Experimenteller Aufbau

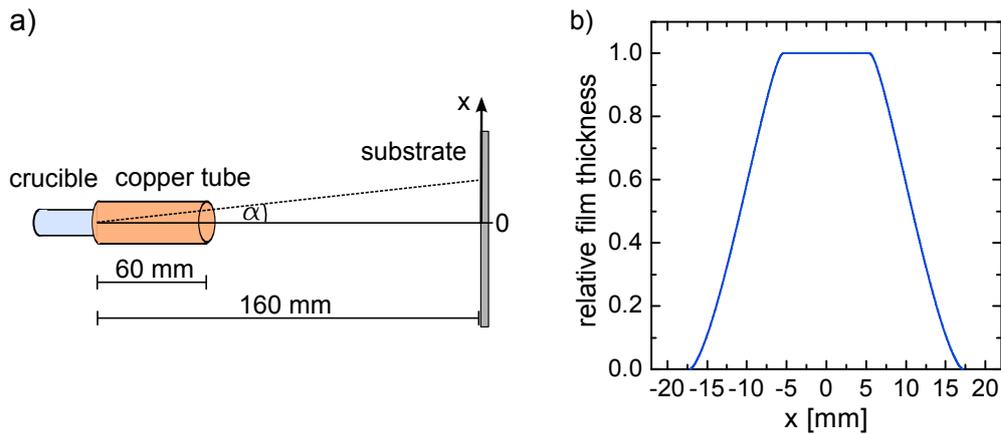


**Abbildung 3.8:** Foto des verwendeten Verdampfers mit Kupferrohraufsatz. In der Vergrößerung sind die relevanten Größen benannt und ihre Werte angegeben.

nur wenig Material außerhalb des ein Zoll (25,4 mm) großen Probenhalters auftrifft. In Abbildung 3.8 ist ein Foto des Verdampfers mit den gewählten Maßen des Kupferrohradapters gezeigt.

Wird die Verkippung des Tiegels gegenüber der Probenoberfläche vernachlässigt, ergibt sich eine radialsymmetrische Aufdampfcharakteristik auf dem Substrat. Die Schichtdicke entlang des Querschnitts durch die Substratmitte ergibt sich als Produkt der Aufdampfcharakteristik ohne Kupferrohradapter  $f(x)$  und eines Faktors  $c(x)$ , welcher die Auswirkung des Kupferrohradapters auf die Aufdampfcharakteristik beschreibt. Dabei bezeichnet  $x$  den Abstand von der Substratmitte. Für kleine Winkel  $\alpha$ , wobei  $\alpha$  den Winkel der Ausbreitungsrichtung bezüglich der Oberflächennormalen des Substrats bezeichnet (siehe auch Abbildung 3.9 a), kann die Aufdampfcharakteristik ohne Kupferrohradapter in guter Näherung als konstant angenommen werden. Da der Abstand der Tiegelöffnung von der Substratoberfläche 160 mm beträgt, ist diese Näherung für kleine Abstände  $x$  von der Substratmitte ( $x \lesssim 10 \text{ mm}$ ) näherungsweise erfüllt. Unter der Annahme, dass alle Moleküle, die auf die Oberfläche des Kupferrohradapters auftreffen, dort haften, lässt sich die Funktion  $c(x)$  aus geometrischen Überlegungen bestimmen. Sie ist in Anhang A.2 angegeben.

In Abbildung 3.9 b) ist der damit berechnete Querschnitt der relativen Schichtdicke durch die Substratmitte gezeigt. Für  $|x| < 5,5 \text{ mm}$  hat der Kupferrohradapter keine Auswirkungen auf die Aufdampfcharakteristik. Für größere Entfernungen fällt die relative Schichtdicke stark ab, sodass bei einem Abstand von 11 mm die Schichtdicke auf die Hälfte abgefallen ist. Ab etwa 17 mm



**Abbildung 3.9:** a) Schematische Darstellung der Aufdampfgeometrie. b) Berechnete relative Schichtdickenverteilung auf der Probe bei Verwendung des Kupferrohradapters unter Annahme eines Haftkoeffizienten von eins auf dem Kupferrohradapter und unter Vernachlässigung der Verkippung des Tiegels. Die Schichtdickenverteilung ohne Kupferrohradapter wurde als konstant angenommen.

Abstand von der Substratmitte treffen keine Moleküle mehr auf. Damit ist also sichergestellt, dass die Schichtdicke im Zentrum der Probe auf einem Kreis mit Durchmesser von etwa 11 mm konstant ist, und dennoch nur ein geringer Anteil des aufgetragenen Materials außerhalb des Probenträgers auftritt.

Der Verdampfer ist unter einem Winkel von  $30^\circ$  zur Horizontalen verkippelt in den IR-Aufbau eingebaut (Flansch Nummer 6 in Abbildung A.1), damit das aufzudampfende Material beim Einbauen des Verdampfers nicht aus dem Tiegel fällt, oder sich ungleichmäßig in diesem verteilt. Da die Probe während des Aufdampfens vertikal in der Kammer angebracht ist (siehe Abbildung 3.6 unten), ergibt sich dadurch auf der Probe ein elliptisches Aufdampfprofil.

Zur Schichtdickenkontrolle ist am Flansch direkt gegenüber des Verdampfers eine nichtkommerzielle Quarzwaage auf einem  $z$ -Manipulator eingebaut (siehe Abbildung 3.6 unten). Aufgrund des kleinen Aufdampfflecks muss zur Bestimmung der Aufdampfrate die Probenaufnahme nach oben gefahren werden, damit die Quarzwaage mithilfe des  $z$ -Manipulators im Zentrum der Kammer positioniert werden kann. Daher kann die Aufdampfrate immer nur vor und nach dem Aufdampfprozess bestimmt werden. Die wassergekühlte Quarzwaage besteht im Wesentlichen aus einem Schwingquarz, der bei seiner Resonanzfrequenz zu einer Scherschwingung angeregt wird. Da die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes von seiner Masse abhängt, kann durch eine kontinuierliche Messung der Resonanzfrequenz die Massenzunahme auf dem Schwingquarz bestimmt, und

### 3. Experimenteller Aufbau

mithilfe der Materialdichte des Verdampfungsguts die Aufdampfrate bestimmt werden.

Zusätzlich zu dem beschriebenen Verdampfer verfügt der IR-Aufbau über einen Hochtemperaturverdampfer der Firma MBE KOMPONENTEN. Dieser ist fast baugleich zu dem oben beschriebenen Verdampfer, jedoch können in diesem die beiden Tiegel aufgrund anderer Tantal Filamente auf bis zu 1500 °C erwärmt werden. Wegen des größeren zugänglichen Temperaturbereichs sind im Hochtemperaturverdampfer Thermoelemente vom Typ C (WRe-WRe) verbaut. Bei Tiegeltemperaturen über 800 °C wird in diesem Verdampfer anstatt des Quarztiegels ein baugleicher Tiegel aus pyrolitischem Bortrid (PBN) verwendet. Auf dem Kupferblock des Hochtemperaturverdampfers ist ein baugleicher Kupferrohradapter angebracht. Der Hochtemperaturverdampfer wurde in dieser Arbeit verwendet, um Wolframtrioxid zu verdampfen.

Wie aus der in Abbildung 3.6 gezeigten Schnittansicht entnommen werden kann, ist es am IR-Aufbau möglich, während des Aufdampfens dünner Schichten im UHV IR-Spektren zu messen. Die Substrattemperatur während des Aufdampfens und auch während der Messung der IR-Spektren kann dabei von etwa 120 K bis etwa 480 K variiert werden.

## 4. Materialien und Methoden

### 4.1. Simulation von Transmissionsspektren in Scout

In dieser Arbeit wurde das kommerzielle Softwarepaket SCOUT verwendet, um die dielektrische Funktion von CBP und des CBP-Kations anhand der experimentellen Transmissionsspektren von CBP und von mit MoO<sub>3</sub> dotierten CBP-Schichten zu modellieren [61]. SCOUT verwendet die Transfer-Matrix-Methode, um Spektren wie etwa die Transmission oder Reflexion von Schichtsystemen, unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen, zu berechnen [62]. Dabei werden die optischen Eigenschaften der einzelnen Materialien des Schichtsystems jeweils durch ein Modell ihrer dielektrischen Funktion beschrieben.

Für die Simulation eines Spektrums muss jeweils ein optisches Modell aufgestellt werden. Dieses beinhaltet den Schichtstapel, welcher die Reihenfolge der Schichten und deren jeweilige Dicken definiert, und die Modelle der dielektrischen Funktionen aller Materialien des Schichtstapels. In dieser Arbeit wird die dielektrische Funktion eines Materials jeweils entsprechend dem Oszillatormodell unter Berücksichtigung der Amorphizität der untersuchten Proben durch einen dielektrischen Hintergrund und mehrere Brendel-Oszillatoren beschrieben. Um einen Parameter des optischen Modells, wie etwa Schichtdicke der aufgedampften Schicht oder die Position eines bestimmten Oszillators, anzufitten, wurde der jeweilige Fitparameter nach dem Downhill-Simplex-Verfahren variiert, um die mittlere quadratische Abweichung zwischen experimentellem und simuliertem Transmissionsspektrum zu minimieren [63].

Das Vorgehen bei der Modellierung der dielektrischen Funktion von CBP wird in Abschnitt 5.1 beschrieben.

### 4.2. Quantenchemische Rechnungen

In dieser Arbeit werden die experimentellen IR-Spektren der untersuchten Materialien mit quantenchemisch berechneten Spektren verglichen. Diese quan-

#### 4. Materialien und Methoden

tenchemischen Rechnungen wurden jeweils von B. LUNKENHEIMER<sup>1</sup> unter Verwendung des Quantenchemie ab-initio Programmpakets TURBOMOLE auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt [64,65]. Zur Berechnung der Gleichgewichtsstruktur und der Schwingungsfrequenzen mit zugehörigen Oszillatorstärken von einzelnen CBP-, CBP<sup>1+</sup>-, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>- und Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Molekülen in der Gasphase wurde jeweils das B3-LYP Funktional [66–68] mit dem SVP-Basissatz [69] verwendet.

DFT-Rechnungen tendieren aufgrund der Vernachlässigung von anharmonischen Effekten dazu, systematisch zu hohe Frequenzen zu berechnen [70,71]. Daher werden die berechneten Frequenzen häufig mit einem Skalierungsfaktor  $k < 1$  multipliziert, wobei der Skalierungsfaktor durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen bestimmt werden kann [71,72]. In dieser Arbeit wurden die berechneten Schwingungsfrequenzen jeweils mit dem Skalierungsfaktor  $k = 0,972$  multipliziert. Die Bestimmung dieses Skalierungsfaktors wird in Abschnitt 5.1 erläutert.

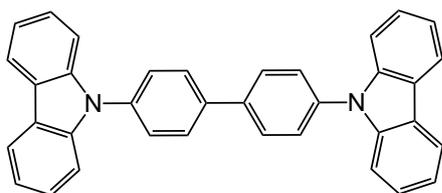
#### Darstellung der quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden als IR-Spektrum

Um aus den quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen und den zugehörigen Oszillatorstärken ein Transmissionsspektrum zu simulieren, das mit dem experimentellen Spektrum einer dünnen Schicht des jeweiligen Moleküls verglichen werden kann, wurde in SCOUT ein Modell der dielektrischen Funktion basierend auf den quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden erstellt. Dazu wurde, entsprechend dem Oszillatormodell, jede berechnete Schwingungsmode durch einen Brendel-Oszillator dargestellt und zusätzlich ein dielektrischer Hintergrund  $\epsilon_\infty$  eingefügt. Position und Oszillatorstärke der Brendel-Oszillatoren wurden aus der quantenchemischen Rechnung übernommen. Jedem Oszillator wurde zudem eine Dämpfung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und eine Gaußverbreiterung von  $3 \text{ cm}^{-1}$  zugewiesen. Basierend auf dem somit erhaltenen Modell der dielektrischen Funktion wurde das Transmissionsspektrum einer dünnen Schicht von CBP beziehungsweise CBP<sup>1+</sup> auf Silizium simuliert. Die genannten Werte für Dämpfung und Gaußverbreiterung führen zu einer Halbwertsbreite von  $FWHM \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden im experimentellen Transmissionsspektrum von CBP. Die optischen Eigenschaften von Silizium wurden mit dem in Abschnitt 4.3 dargestellten Modell der dielektrischen Funktion von Silizium beschrieben.

---

<sup>1</sup>B. Lunkenheimer, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz und InnovationLab GmbH, Heidelberg.

### 4.3. Die Materialien CBP, MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>



**Abbildung 4.1:** Strukturformel von 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP).

Das Modell der dielektrischen Funktion basierend auf den quantenchemischen Rechnungen wurde jeweils nur dazu verwendet, um damit das Transmissionspektrum einer dünnen Schicht des jeweils berechneten Moleküls zu simulieren. Zur Auswertung der dotierbedingten spektralen Änderungen im Spektrum der dotierten Schichten wurde stets das Modell der dielektrischen Funktion verwendet, das durch Anfitzen des simulierten Spektrums an das experimentelle Spektrum erhalten wurde. Die quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden von Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub> wurden für den Vergleich mit experimentellen Spektren jeweils gaußverbreitert mit einer Halbwertsbreite von  $FWHM = 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch Visualisierung der atomaren Verschiebungsvektoren der quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden in JMOL, einem Programm zur dreidimensionalen Betrachtung von Molekülstrukturen, wurde den berechneten Absorptionsbanden die jeweilige Schwingungsmode zugeordnet [73].

## 4.3. Die Materialien CBP, MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>

### 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)

Das Molekül 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) besteht aus einem zentralen Biphenyl-Fragment, an das jeweils über eine C-N-Bindung insgesamt zwei Carbazolgruppen angebinden sind [74]. Die Strukturformel von CBP ist in Abbildung 4.1 dargestellt. CBP wird in der organischen Elektronik aufgrund seiner großen Bandlücke von etwa 4 eV [12] häufig als Wirtsmaterial für phosphoreszente Emitter in OLEDs eingesetzt [75–77]. Seine Ionisationsenergie wurde mittels UPS zu 6,23 eV und seine Elektronenaffinität mittels inverser Photoelektronenspektroskopie zu 2,23 eV bestimmt [12]. Aufgrund seiner hohen Mobilitäten für Löcher ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [78]) und Elektronen ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [78]) ist CBP ambipolar und eignet sich daher sowohl zur Verwendung als Loch- sowie auch als Elektronentransportschicht. Wird CBP im UHV thermisch aufgedampft, bildet es eine amorphe Schicht [46], wobei mittels AFM-Messungen auch polykristalline Anteile nachgewiesen wurden [79].

Das in dieser Arbeit verwendete CBP wurde von SIGMA-ALDRICH mit

#### 4. Materialien und Methoden

einer Reinheit von 99,9% bezogen. Die molare Masse beträgt 484,6 g/mol. Zur Umrechnung der Massenzunahme der Quarzwaage in die entsprechende Schichtdicke der aufgedampften Schicht wurde wie von HAMWI ET AL. eine Dichte von 1,7 g/cm<sup>3</sup> angenommen [36].

Der dielektrische Hintergrund von CBP wurde von J. TROLLMANN<sup>2</sup> mittels IR-spektroskopischer Ellipsometrie an einer 37 nm dicken CBP-Schicht zu  $\epsilon_{\infty, \text{CBP}} = 2,9 \pm 0,2$  bestimmt. Details zur Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes finden sich im Anhang A.4.

#### Molybdäntrioxid und Wolframtrioxid

Molybdäntrioxid (MoO<sub>3</sub>) und Wolframtrioxid (WO<sub>3</sub>) gehören zur Klasse der Übergangsmetalloxide und werden häufig als Katalysator [80, 81], als Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien [82–84] und wegen ihrer elektrochromen Eigenschaften auch häufig in elektrochromen Displays angewendet [81, 85, 86].

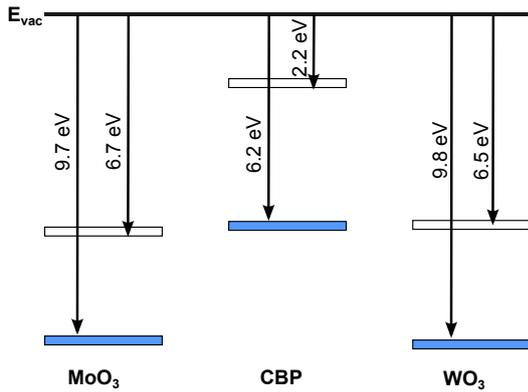
In der organischen Elektronik werden die beiden Materialien aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinitäten in Höhe von 6,7 eV (MoO<sub>3</sub> [12]) und 6,5 eV (WO<sub>3</sub> [87]) häufig als p-Dotant in Lochtransportschichten oder Lochinjektionsschichten in OLEDs verwendet [41–43, 88]. Häufig wird auch eine reine Schicht bestehend aus MoO<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub> zur Verbesserung der Löcherinjektion in OLEDs direkt auf die Anode aufgedampft [89, 90]. Zudem eignen sich reine Schichten von MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> mit einer Dicke von wenigen Nanometern auch als Ladungsträgergenerationsschicht in gestapelten OLEDs [77, 91, 92].

Das in dieser Arbeit verwendete MoO<sub>3</sub> wurde bei SIGMA-ADLRICH mit einer Reinheit von 99,99% und WO<sub>3</sub> bei ALFA AESAR mit einer Reinheit von 99,995% in Pulverform bezogen. Zur Berechnung der Dicke der amorphen Schichten wurde eine Dichte von MoO<sub>3</sub> in Höhe von 4,1 g/cm<sup>3</sup> beziehungsweise von WO<sub>3</sub> in Höhe 6,7 g/cm<sup>3</sup> verwendet [93].

BERKOWITZ ET AL. zeigten durch massenspektroskopische Vermessung des Dampfes von MoO<sub>3</sub> aus einer Knudsen-Zelle, dass Molybdäntrioxid in der Gasphase vor allem in Form von Clustern der Trimere Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> vorliegt [94]. Die Cluster Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub> und Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub> wurden ebenfalls nachgewiesen, allerdings nur mit einer Häufigkeit von 1/3 beziehungsweise 1/20 verglichen mit der Häufigkeit der Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster. Ebenso berichten ANTONAIA ET AL. von der Ausildung von W<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Clustern beim thermischen Verdampfen von Wolframtrioxid [95]. Daher werden in dieser Arbeit die Dotierkonzentrationen und die Dotiereffizienzen von Molybdäntrioxid und Wolframtrioxid immer auf die Konzentration von Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>- beziehungsweise W<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Clustern bezogen.

---

<sup>2</sup>J. Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab GmbH.



**Abbildung 4.2:** Ionisationsenergie (IE) und Elektronenaffinität (EA) von CBP [12], MoO<sub>3</sub> [12] und WO<sub>3</sub> [87], die mittels Photoelektronenspektroskopie, beziehungsweise inverser Photoelektronenspektroskopie bestimmt wurden. Die blau ausgefüllten Balken stellen besetzte Zustände, und die leeren Balken unbesetzte Zustände dar.

Der dielektrische Hintergrund von MoO<sub>3</sub> wurde von J. TROLLMANN ebenfalls mittels IR-spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt. Anhand einer 52 nm dicken MoO<sub>3</sub>-Schicht ergab sich  $\epsilon_{\infty, \text{MoO}_3} = 3,1 \pm 0,2$ .

In Abbildung 4.2 sind IE und EA von CBP, MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> zusammengefasst.

### Siliziumsubstrat

Als Substrat wurde jeweils ein Stück eines Silizium-Wafers mit einer wenige Nanometer dicken natürlichen Oxidschicht verwendet. Der Wafer wurde jeweils nach dem Zonenschmelzverfahren hergestellt und hatte laut Hersteller einen spezifischen Widerstand von über 5000  $\Omega\text{cm}$ . Er war beidseitig poliert und hatte eine Dicke von 1 mm.

Zur Modellierung der dielektrischen Funktion des Siliziumsubstrats wurde das Transmissionsspektrum eines unbedampften Siliziumsubstrats im Probenabteil des Spektrometers VERTEX 80V unter Verwendung eines DLaTGS-Detektors gemessen. Ausgehend von einem Modell der dielektrischen Funktion von Silizium, das von S. WETZEL<sup>3</sup> für ein Siliziumsubstrat eines anderen Herstellers erstellt wurde, wurde ein Modell für die dielektrische Funktion des verwendeten Siliziumsubstrats erstellt [96]. Dazu wurden nacheinander Position, Intensität, Dämpfung und Gaußverbreiterung der Brendel-Oszillatoren angefitet. Das resultierende Modell der dielektrischen Funktion von Silizium setzt sich aus dem dielektrischen Hintergrund  $\epsilon_{\infty} = 11,69$  und 19 Brendel-Oszillatoren zusammen.

In Anhang A.3 finden sich das experimentelle und das simulierte Spektrum der verwendeten Siliziumreferenz sowie das in SCOUT aufgestellte Modell der dielektrischen Funktion von Silizium.

<sup>3</sup>S. Wetzel, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

## 4.4. Probenpräparation und Messung

### Kalibrierung der Quarzwaage

Die Schichtdickenangabe der Quarzwaage wurde für jedes Material und nach jeder Neubefüllung der Tiegel mit einem Profilometer der Firma VEECO kalibriert. Dazu wurde ein Siliziumsubstrat mit einer Schattenmaske auf dem Probenhalter befestigt und eine Referenzschicht gedampft. Anschließend wurde mit dem Profilometer die Schichtdicke durch wiederholte Bestimmung der Kantenhöhe an den Übergängen zu den unbedampften Stellen gemessen. Durch Vergleich der somit ermittelten Schichtdicke mit dem über die Quarzwaage bestimmten Wert wurde ein Kalibrierungsfaktor (engl. *tooling factor*) für die Quarzwaage bestimmt. Die Standardabweichung der Messwerte an verschiedenen Stellen betrug dabei etwa 3% – 5% der gemessenen Schichtdicke. Da sich dieser Fehler direkt in die Schichtdickenbestimmung mit der Quarzwaage fortpflanzt, wird im Folgenden stets für die mit der Quarzwaage bestimmten Schichtdicken von einem Fehler in Höhe von 5% ausgegangen.

### IR-Spektroskopie an dünnen Schichten

Alle in dieser Arbeit diskutierten IR-Messungen an dünnen Schichten von CBP, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> und deren Dotierungen wurden in der UHV-Kammer des in Abschnitt 3.2 beschriebenen IR-Aufbaus durchgeführt. Das Siliziumsubstrat wurde zunächst für je 15 Minuten in Aceton und anschließend in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Nach jedem Reinigungsschritt wurde das Substrat jeweils mit Stickstoff abgeblasen, um ein Antrocknen von Lösemittelrückständen zu vermeiden. Anschließend wurde das Substrat mit einer Maske auf dem Probenhalter befestigt und über das Transfersystem des IR-Aufbaus in die Hauptkammer geschleust. Sobald der jeweilige Tiegel die Aufdampftemperatur erreicht hatte, wurde mit der Quarzwaage die konstante Aufdampfrate bestimmt. Bei Dotierexperimenten wurden die Aufdampfraten nacheinander bestimmt. Dann wurde die Probe in der Mitte der Kammer positioniert und ein Referenzspektrum genommen. Zeitgleich mit dem Öffnen der Blende des jeweiligen Tiegels, beziehungsweise bei Dotierexperimenten mit dem gleichzeitigen Öffnen beider Tiegel, wurde die Messung der IR-Spektren gestartet und während des Aufdampfens kontinuierlich IR-Spektren gemessen. Nach dem Aufdampfprozess wurde bei geschlossenen Tiegeln nochmals ein Spektrum gemessen. Anschließend wurden die Aufdampfraten der einzelnen Materialien erneut bestimmt. Zur Berechnung der Schichtdicke des jeweils aufgedampften Materials wurde der Mittelwert der entsprechenden Aufdampfrate vor und nach dem Aufdampfprozess verwendet.

Für alle Messungen an dünnen Schichten auf Silizium wurden der MCT D316, der Strahlteiler aus KBr und der Globar verwendet. Die Auflösung betrug  $4\text{ cm}^{-1}$  und die Blendengröße betrug 1 mm. Bei dieser Blende erreicht der Messfleck auf der Probe einen Durchmesser von 3 mm. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde für jedes Spektrum über 200 Einzelscans gemittelt. Mit den gewählten Messeinstellungen dauert die Messung eines Spektrums etwa 86 Sekunden.

Soweit nicht anders angegeben, betrug die Aufdampfrate von CBP jeweils etwa  $20\text{ \AA}/\text{min}$  und die des Dotanten wurde angepasst, um die jeweilige Dotierkonzentration zu erhalten.<sup>4</sup> Damit wurden während der Messung eines IR-Spektrums etwa 3 nm CBP aufgedampft. Der Großteil der in dieser Arbeit diskutierten Spektren wurde *während* des Aufdampfens gemessen. Die angegebene Schichtdicke entspricht in diesen Fällen jeweils dem Mittelwert der Schichtdicke direkt vor und nach der Messung dieses Spektrums.

Der Basisdruck in der Hauptkammer lag bei allen Messungen unterhalb von  $p = 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Während des Aufdampfens von CBP und  $\text{MoO}_3$  und deren Dotierungen blieb der Druck in der Hauptkammer stets unter  $p = 8 \cdot 10^{-9}$  mbar.

#### Messungen bei gekühltem Substrat

Bei den Messungen auf gekühltem Substrat wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf etwa  $T = 120\text{ K}$  gekühlt, bevor mit dem Aufdampfen der Schicht begonnen wurde. Während des Aufdampfens wurde die Substrattemperatur konstant gehalten. Aufgrund der deutlich besseren Wärmeleitfähigkeit von Kupfer gegenüber Edelstahl, wurde bei allen Heiz- oder Kühlexperimenten ein Probenhalter aus sauerstofffreiem Kupfer verwendet. Um mithilfe der Thermo-elemente während des Experiments auf die Temperatur der Substratoberfläche schließen zu können, wurde zuvor eine Referenzmessung durchgeführt, bei der eines der Thermo-elemente direkt an der Substratoberfläche angebracht war.

Bevor mit den Experimenten auf gekühltem Substrat begonnen wurde, wurde die Hauptkammer für etwa 72 Stunden bei etwa 400 K ausgeheizt. Durch das Ausheizen wird die Desorptionsrate von Molekülen auf der Edelstahloberfläche vervielfacht. Die desorbierten Moleküle werden abgepumpt, sodass sich nach dem Ausheizen aufgrund der geringeren Desorption ein besserer Basisdruck einstellt. Bei allen Kühlexperimenten lag der Basisdruck bei  $p < 2 \cdot 10^{-9}$  mbar.

---

<sup>4</sup>Lediglich für die Probe mit CBP: $\text{MoO}_3$  (2,1 Mol.%) wurde eine Aufdampfrate von  $37\text{ \AA}/\text{min}$  verwendet.



# 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

In diesem Abschnitt soll das p-Dotieren organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden IR-spektroskopisch untersucht werden.

Zunächst werden in diesem Kapitel die IR-Spektren dünner Schichten von CBP und MoO<sub>3</sub> vorgestellt und mit quantenchemischen Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie verglichen. Anschließend wird der Einfluss des Dotierens von CBP mit MoO<sub>3</sub> IR-spektroskopisch untersucht und die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen in den dotierten Schichten nachgewiesen. Über die dotierbedingten spektralen Änderungen wird die Anzahl der CBP-Kationen in den dotierten Schichten verschiedener Konzentrationen bestimmt. Durch Vergleich mit veröffentlichten Werten zur Dotiereffizienz von MoO<sub>3</sub> wird im Anschluss die Dissoziationswahrscheinlichkeit gebundener Elektron-Loch-Paare in den dotierten Schichten abgeschätzt. Weiterhin werden die IR-spektroskopisch bestimmten Werte zur Effizienz des Ladungstransfers mit Messungen der Photoelektronenspektroskopie verglichen.

Anschließend werden IR-Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>, das auf gekühltes Substrat gedampft wurde, diskutiert. Diese Messungen erlauben es, weitergehende Aussagen über die Morphologie von MoO<sub>3</sub> in der CBP-Matrix zu treffen. Einige der hier vorgestellten Resultate zu CBP:MoO<sub>3</sub> finden sich in [40].

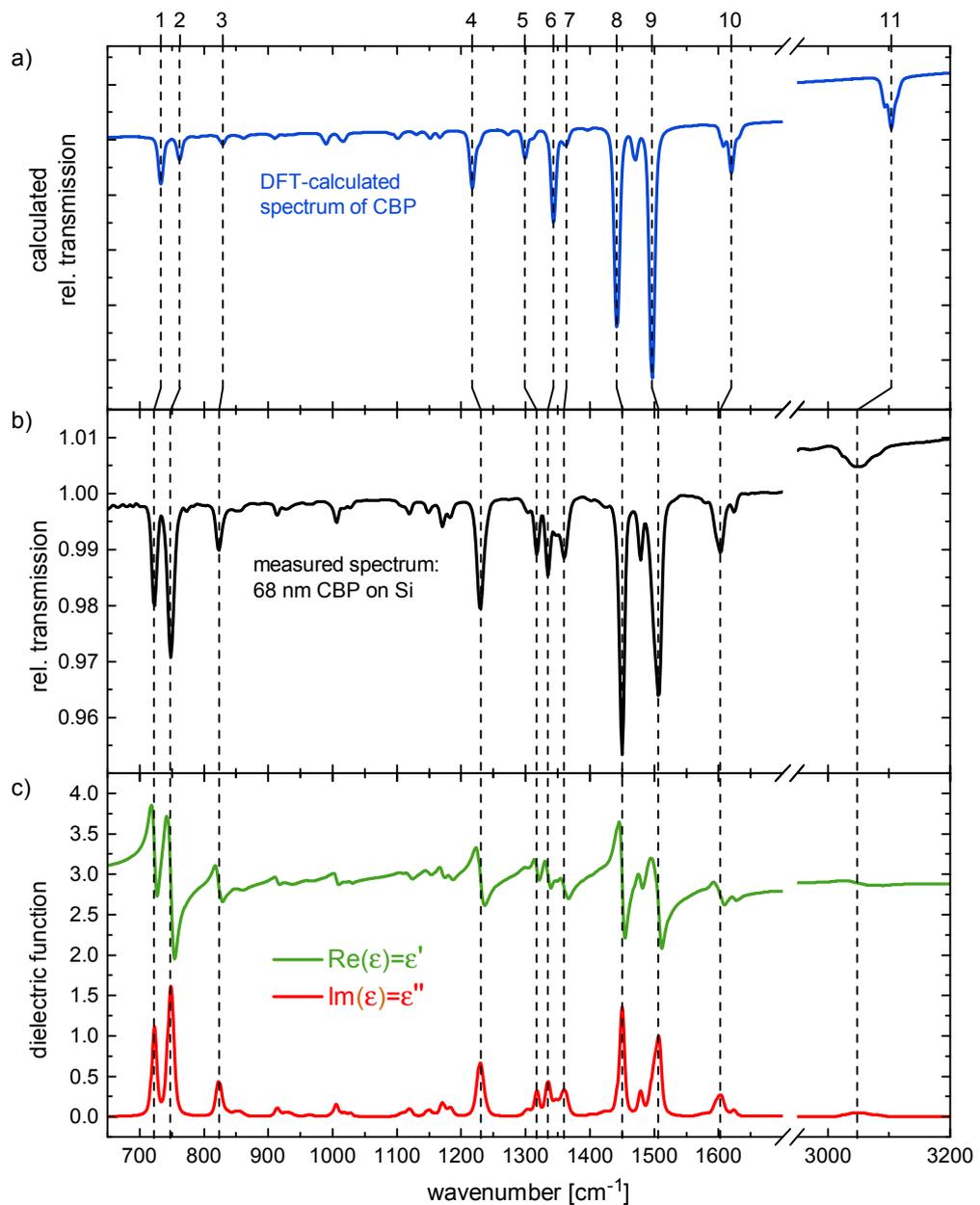
Zudem werden die Ergebnisse von Messungen an dünnen Schichten von  $\alpha$ -NPD die mit MoO<sub>3</sub> dotiert wurden, gezeigt und die resultierende Dotiereffizienz mit der von MoO<sub>3</sub> in CBP verglichen.

Dieser Abschnitt endet mit der Untersuchung des Systems CBP:WO<sub>3</sub>, in dem ebenfalls die Ausbildung von CBP-Kationen nachgewiesen wird.

## 5.1. Das IR-Spektrum von CBP

In Abbildung 5.1 a) und b) sind das quantenchemisch berechnete Spektrum von CBP auf Silizium und das experimentelle Spektrum von 68 nm CBP auf Silizium gezeigt. Da das berechnete Spektrum mithilfe des B3-LYP Funktionals berechnet wurde, und die berechneten Frequenzen dadurch systematisch einen

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.1:** a) Quantenchemisch berechnetes Spektrum von CBP in der Gasphase. b) Experimentelles Spektrum von 68 nm CBP auf Silizium. c) Dielektrische Funktion von CBP, welche durch Modellierung des in b) gezeigten experimentellen Spektrums erhalten wurde. Die vertikalen Linien geben die Zuordnung der gemessenen Banden zu den berechneten Moden an, die in Tabelle 5.1 angegeben sind.

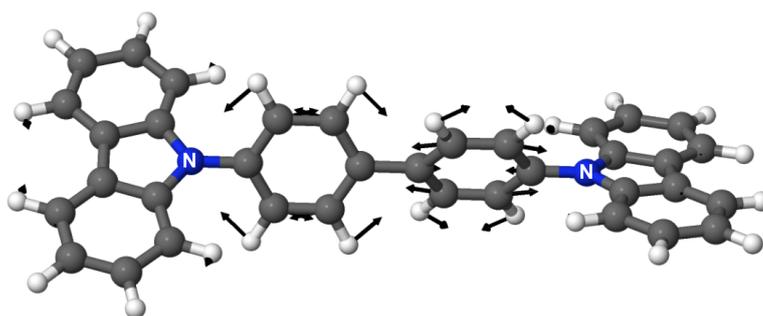
Mode number in Fig. 5.1	Experimental wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	DFT-calc. wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Assignment
1	723	733	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop,c}}$
2	748	762	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop,c}}$
3	823	829	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop,b}}$
4	1230	1217	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}$
5	1317	1299	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
6	1335	1343	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N}), \nu(\text{C-C})$
7	1360	1364	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
8	1450	1442	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}$
9	1506	1497	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-N})$
10	1603	1620	$\nu(\text{C-C})_{\text{b}}, \delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}$
11	3048	3104	$\nu(\text{C-H})_{\text{c}}$

**Tabelle 5.1:** Zuordnung der stärksten experimentellen und skalierten berechneten Absorptionsbanden von CBP zu den jeweiligen atomaren Verschiebungsvektoren. Die Nummerierung der Moden bezieht sich auf Abbildung 5.1. Dabei bezeichnen  $\delta$  und  $\nu$  Deformations- beziehungsweise Streckschwingungsmoden. Mit 'oop' werden Schwingungsmoden senkrecht zur Molekülebene beziehungsweise zur Ebene des Aromaten (für engl. *out of plane*) und mit 'ip' Schwingungsmoden in der Molekülebene (für engl. *in plane*) bezeichnet. Die Indizes 'c' und 'b' geben eine überwiegende Lokalisierung der Schwingungsmoden am Carbazol beziehungsweise am Biphenyl an.

zu großen Wert aufweisen [70], wurden die berechneten Schwingungsfrequenzen mit einem Skalierungsfaktor  $k$  multipliziert. Dazu wurden die zehn stärksten Banden des experimentellen Spektrums basierend auf ihrer Form und Lage im Spektrum den Moden 1 – 10 (siehe Tabelle 5.1) des berechneten Spektrums zugeordnet. Anschließend wurde der Skalierungsfaktor durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung der Frequenz dieser zehn Moden zu  $k = 0,972$  bestimmt. In dieser Arbeit wurden alle mit dem B3-LYP Funktional berechneten Schwingungsfrequenzen mit dem Faktor  $k = 0,972$  skaliert.

Basierend auf den quantenchemischen Rechnungen mit skalierten Schwingungsfrequenzen wurde, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, das Spektrum von CBP auf Silizium simuliert. Wie aus Abbildung 5.1 a) und b) entnommen werden kann, stimmt das resultierende quantenchemisch berechnete Spektrum mit dem experimentellen Spektrum bezüglich Position und relativer Intensität der einzelnen Absorptionsbanden sehr gut überein. In der Abbildung ist die jeweilige Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden durch vertikale Linien dargestellt. Die Positionen der einzelnen Schwingungsbanden in

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.2:** Darstellung von CBP mit atomaren Verschiebungsvektoren der C-C-Streckschwingung die mit einer C-H-Deformationsschwingung gekoppelt und hauptsächlich auf dem Biphenyl lokalisiert ist. Sie befindet sich im berechneten Spektrum bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , im experimentellen Spektrum bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  (Mode Nummer 10 in Tabelle 5.1). Basierend auf DFT-Rechnung von B. LUNKENHEIMER.

experimentellem und berechnetem Spektrum sind zudem in Tabelle 5.1 angegeben. Dort finden sich auch die jeweiligen atomaren Verschiebungen der einzelnen Schwingungsbanden, die durch Visualisierung der quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden in dem Programm JMOL erhalten wurden [73]. Dabei ist zu beachten, dass die tatsächlich auftretenden Schwingungsmoden häufig eine Kopplung verschiedener Schwingungsmoden sind, sodass einige Absorptionsbanden nicht einer einzelnen atomaren Verschiebung zugeordnet werden können. In diesen Fällen sind in der Tabelle die dominanten atomaren Verschiebungen angegeben. In Abbildung 5.2 sind beispielhaft die Verschiebungsvektoren der Kopplung einer C-C-Streckschwingung mit einer C-H-Deformationsschwingung, die hauptsächlich auf dem Biphenyl lokalisiert ist, graphisch dargestellt. Sie entspricht Mode Nummer 10 in Tabelle 5.1.

Unterhalb von  $1700\text{ cm}^{-1}$ , im sogenannten Fingerprint-Bereich, ist die größte Abweichung bezüglich der Anregungsenergie bei der C-H-Deformationsschwingung bei  $1317\text{ cm}^{-1}$  (Rechnung:  $1299\text{ cm}^{-1}$ , Mode Nummer 5) und der C-C-Streckschwingung gekoppelt mit einer C-H-Deformationsschwingung am Biphenyl bei  $1603\text{ cm}^{-1}$  (Rechnung:  $1620\text{ cm}^{-1}$ , Mode Nummer 10) zu finden. Für alle weiteren Moden im Fingerprint-Bereich beträgt die Abweichung weniger als  $14\text{ cm}^{-1}$ . Das zeigt, dass die skalierten quantenchemisch berechneten Frequenzen nur wenig um die experimentell bestimmten Frequenzen streuen. Die genannten Abweichungen sind der intermolekularen Wechselwirkung und anharmonischen Effekten zuzuordnen, die in den quantenchemischen Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Die Übereinstimmung ist somit ähnlich gut wie in vergleichbaren Untersuchungen [70, 97, 98].

Lediglich bei der C-H-Streckschwingung am Carbazol bei etwa  $3048\text{ cm}^{-1}$  (Rechnung:  $3104\text{ cm}^{-1}$ ) weicht die Lage der Bande in den Spektren stärker ab. Für die C-H-Streckschwingungen bei etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  sind aber häufig größere Abweichungen als bei den Moden im Fingerprint-Bereich zu finden [53, 59, 97, 99]. Sie sind vermutlich auf die Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen zurückzuführen, da die an dieser Schwingung beteiligten Wasserstoffatome im Molekül eine besonders exponierte Lage aufweisen [97, 98].

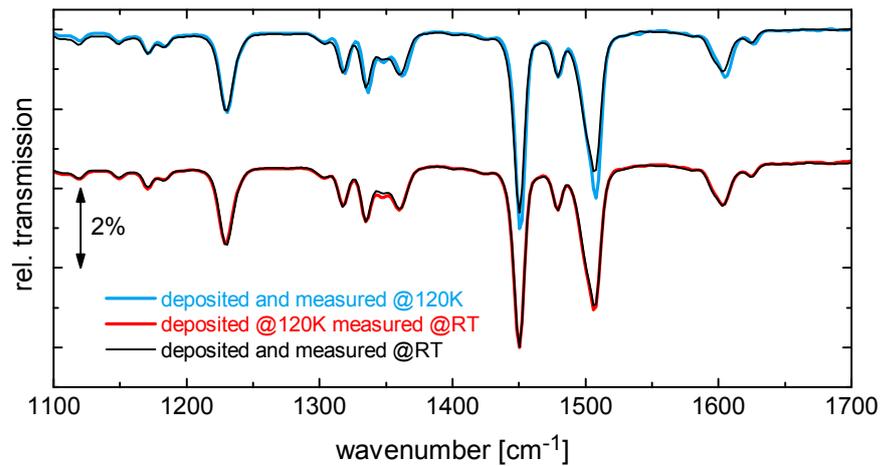
Anhand des dargestellten experimentellen Spektrums von CBP wurde die dielektrische Funktion von CBP modelliert. Dazu wurde das experimentelle Spektrum unter Verwendung von 47 Brendel-Oszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund von  $\epsilon_\infty = 2,9$  im Bereich  $650\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$  in SCOUT mit einem Modell angefügt. Die Dämpfung aller Oszillatoren wurde dabei auf  $4\text{ cm}^{-1}$  gesetzt, damit sie gerade der experimentellen Auflösung entspricht. Position, Stärke und Gaußverbreiterung der einzelnen Oszillatoren wurden als Fitparameter verwendet. Das verwendete Modell der Siliziumreferenz wird in Abschnitt 4.3 beschrieben. In Abbildung 5.1 c) ist die somit erhaltene experimentelle dielektrische Funktion von CBP gezeigt. Da es sich bei den Schwingungsmoden von CBP um schwache Oszillatoren handelt, ist der Realteil  $\epsilon'$  der dielektrischen Funktion im gesamten IR-Bereich größer als Null. Im weiteren Verlauf wird die experimentelle dielektrische Funktion von CBP verwendet, um die spektrale Änderung beim Dotieren mit  $\text{MoO}_3$  zu quantifizieren.

### 5.1.1. Das IR-Spektrum von CBP bei einer Proben­temperatur von 120 K

Da in Abschnitt 5.4 der Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens dotierter Schichten von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  diskutiert wird, soll an dieser Stelle zunächst der Einfluss der Substrattemperatur auf das Aufwachsen einer undotierten CBP-Schicht untersucht werden. Dazu wurde ein Siliziumsubstrat im IR-Aufbau zunächst auf 120 K gekühlt und anschließend 56 nm CBP darauf aufgedampft. IR-Spektren wurden sowohl direkt nach der Deposition der CBP-Schicht bei einer Proben­temperatur von 120 K, als auch nach Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur gemessen. In Abbildung 5.3 sind die erhaltenen Spektren gezeigt. Zudem sind in der Abbildung die Spektren der kalt-deponierten Probe mit dem Spektrum von CBP, das bei Raumtemperatur aufgedampft und vermessen wurde, verglichen.

Das Spektrum der der kalt-deponierten Schicht, das bei einer Proben­temperatur von 120 K gemessen wurde, weist signifikante Unterschiede bezüglich dem Spektrum der bei Raumtemperatur deponierten Schicht, das bei Raumtempe-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.3:** IR-Spektrum von 56 nm CBP auf Silizium, das auf gekühltes Substrat aufgedampft wurde. Die Spektren wurden direkt nach dem Aufdampfen bei einer Proben temperatur von 120 K beziehungsweise nach dem Aufwärmen bei Raumtemperatur gemessen. Um den Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens zu verdeutlichen, sind die beiden Spektren jeweils dem IR-Spektrum von CBP, das auf ungekühltem Substrat deponiert und vermessen wurde, überlagert. Die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben.

ratur gemessen wurde, auf. Diese Unterschiede zeigen sich in einer veränderten Position, Breite und maximalen Intensität der Absorptionsbanden. In dem Spektrum das bei gekühlter Probe gemessen wurde liegen alle Absorptionsbanden um etwa  $1\text{ cm}^{-1} - 2\text{ cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen. Da mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde, kann die Verschiebung nicht genauer quantifiziert werden. Die stärkeren maximalen Intensitäten der Absorptionsbanden der gekühlten Probe sind auf eine leichte Abnahme der Breite der Absorptionsbanden zurückzuführen, da die Fläche unter der Kurve konstant bleibt. Somit sind die beobachteten Unterschiede auf die unterschiedliche Proben temperatur während des Messens der IR-Spektren zurückzuführen, und geben keinen Hinweis auf eine strukturelle Änderung in der kalt-deponierten CBP-Schicht [100, 101].

Nachdem die auf gekühltes Silizium aufgedampfte Schicht wieder auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, sind die spektralen Unterschiede nicht mehr vorhanden, wie anhand der unteren beiden Spektren in Abbildung 5.3 sichtbar wird. Dabei nimmt die maximale Intensität der Absorptionsbanden der kalt-deponierten Schicht durch das Aufwärmen auf Raumtemperatur um 13 % ab.

### 5.1.2. Schichtdickenzunahme während des Aufdampfens von CBP

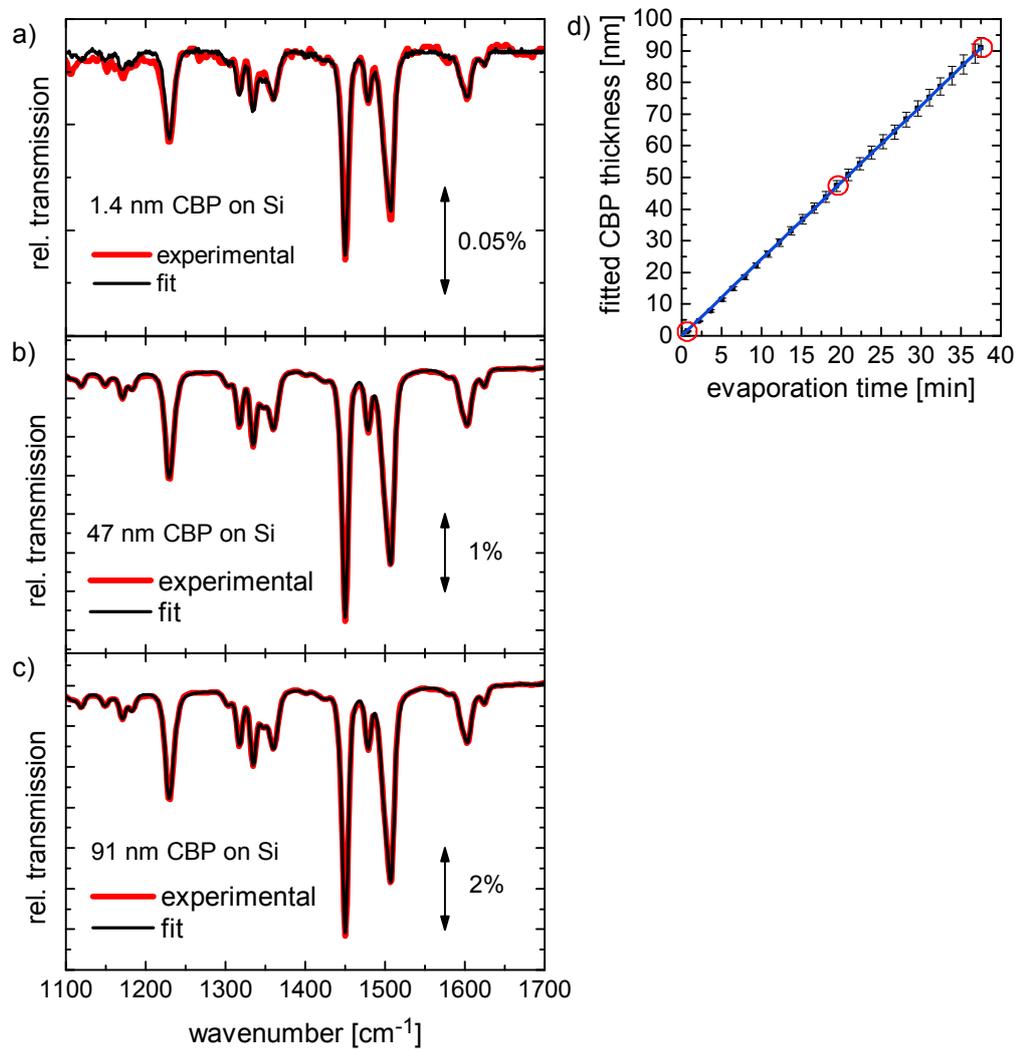
Mithilfe der dielektrischen Funktion von CBP, die aus dem experimentellen Spektrum gewonnen wurde, lässt sich die Schichtdicke dünner Schichten von CBP aus deren IR-Spektren durch Anfitten in SCOUT bestimmen. Dies wurde für die komplette Spektrenserie durchgeführt, die während des Aufdampfens von insgesamt 88 nm CBP auf Silizium gemessen wurde.

Jedes dieser insgesamt 27 Spektren wurde in SCOUT in dem Frequenzbereich  $1410\text{ cm}^{-1}$  –  $1650\text{ cm}^{-1}$  angefittet. Dabei wurden die optischen Eigenschaften von CBP durch das im Abschnitt 5.1 bestimmte Modell der dielektrischen Funktion von CBP beschrieben. Die Schichtdicke von CBP wurde als Fitparameter verwendet. Es ist zu beachten, dass für die resultierende Schichtdicke die absolute Position der Basislinie des experimentellen Spektrums von großer Bedeutung ist. In Spektren, die während des Aufdampfens gemessen wurden, liegt diese jedoch um etwa 0,5 % tiefer als in der Simulation. Dies ist vermutlich auf die Erwärmung des Substrats während des Aufdampfens der organischen Schicht zurückzuführen. Um die Position der Basislinie zu korrigieren, wurde zusätzlich zur Schichtdicke ein zweiter Fitparameter  $r$  eingeführt, mit dem das gesamte simulierte Spektrum multipliziert wurde. Zunächst wurde  $r$  im Frequenzbereich  $1650\text{ cm}^{-1}$  –  $1700\text{ cm}^{-1}$ , in dem CBP keine Absorption aufweist, angefittet, um die Basislinie anzupassen, und anschließend die Schichtdicke angefittet. In den Abbildungen 5.4 a) bis c) sind die experimentellen Spektren und die daran angefitteten Spektren von Schichten verschiedener Dicke (laut Fitprozess: a) 1,4 nm, b) 47 nm und c) 91 nm) gezeigt.

Die experimentellen Spektren der Schichten und die daran angefitteten Spektren zeigen jeweils eine sehr gute Übereinstimmung. Die leichten Abweichungen zwischen experimentellem Spektrum und Fit der etwa 1,4 nm dicken Schicht in dem Frequenzbereich  $1100\text{ cm}^{-1}$  –  $1200\text{ cm}^{-1}$  sind auf einen leichten Drift in der Basislinie zurückzuführen. Es ist allerdings zu beachten, dass die Schichtdicke in diesem Fall wenigen Monolagen entspricht, und selbst die stärksten Absorptionsbanden von CBP daher nur etwa 0,1 % Absorption aufweisen. Dennoch sind diese Signale deutlich stärker ausgeprägt als das Rauschen im Spektrum. Es kann also auch für diese Schichtdicke kein signifikanter Unterschied zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum festgestellt werden.

Es ist aber auch zu beachten, dass die Schichtdicke während der Messung des Spektrums nicht konstant war. Sie änderte sich während der Messung des Spektrums von 0 nm auf etwa 2,8 nm, sodass die durch Anfitten erhaltenen 1,4 nm Schichtdicke lediglich die mittlere Schichtdicke während der Messung des Spektrums wiedergibt. Die gute Übereinstimmung zwischen Fit und ex-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.4:** a) - c) Experimentelle Spektren von CBP auf Silizium, die während des Aufdampfens gemessen wurden und jeweils daran angefittetes Spektrum (zum Fitprozess siehe Fließtext). Die durch den Fitprozess erhaltene Schichtdicke ist jeweils angegeben. d) Zunahme der Schichtdicke von CBP während des Aufdampfens auf Silizium. Sie wurde durch Anfitten der 27 experimentellen Spektren, die während des Aufdampfens gemessen wurden, bestimmt. Die roten Kreise markieren die Schichtdicken, die anhand der in a) bis c) gezeigten Spektren bestimmt wurden.

perimentellem Spektrum zeigt, dass die Wechselwirkung von CBP mit dem Siliziumsubstrat nur sehr schwach ist. Bei Messungen in senkrechter Transmissionsgeometrie können nur Schwingungsmoden angeregt werden, die eine Änderung des Dipolmoments parallel zum Substrat aufweisen. Da die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden der 1,4 nm dicken Schicht nicht signifikant von denen einer 91 nm dicken, amorphen CBP-Schicht abweichen, gibt es keine experimentellen Hinweise auf eine bevorzugte Orientierung der ersten Monolagen von CBP auf Silizium (siehe auch [46, 102, 103]).

Die mit diesem Fitprozess bestimmte Schichtdicke des Films nach Abschluss des Aufdampfprozesses in Höhe von  $(91,0 \pm 3,1)$  nm stimmt mit dem im Anschluss im Profilometer bestimmten Wert in Höhe von  $(88,2 \pm 3)$  nm gut überein. Wie man anhand von Gleichung 2.34 sieht, kann die Schichtdicke dünner Schichten auch durch Bestimmung der Peakhöhe oder der Fläche einzelner Absorptionsbanden bestimmt werden, wenn die entsprechende Peakhöhe in dem Spektrum einer Referenzschicht definierter Dicke bekannt ist [99, 104]. Durch Anfitten eines größeren Frequenzbereichs lassen sich jedoch die Unsicherheiten aufgrund von Rauschen im Spektrum und der ungenauen Kenntnis der Lage der Basislinie minimieren.

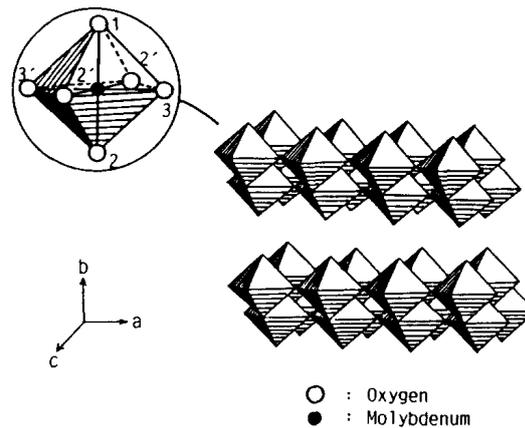
Die angegebenen Fehlerbalken in der Schichtdicke setzen sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Anteil besteht in der Ungenauigkeit des Fitprozesses an sich. Dieser wurde bestimmt indem überprüft wurde, für welche Schichtdicken keine der simulierten Absorptionsbanden stärker beziehungsweise schwächer als die experimentellen Schwingungsbanden ausgeprägt sind. Der zweite Anteil ist die Ungenauigkeit der experimentellen dielektrischen Funktion von CBP. Diese rührt daher, dass bei der Modellierung der dielektrischen Funktion von CBP die Schichtdicke des aufgedampften Films mit  $(68 \pm 3)$  nm nur mit einer Ungenauigkeit von 5 % bekannt war. Der Gesamtfehler ergab sich aus der Wurzel der quadratischen Addition der beiden genannten Fehler. Die blaue Gerade in Abbildung 5.4 d) wurde an die gemessenen Werte angefitet und verdeutlicht die konstante Zunahme der Schichtdicke.

## 5.2. Das IR-Spektrum von $\text{MoO}_3$

### 5.2.1. Kristallines $\text{MoO}_3$

In kristallinem  $\text{MoO}_3$  ist jedes Molybdän-Atom 6-fach koordiniert. Jeweils ein zentrales Molybdänatom bildet mit sechs Sauerstoffatomen einen deformierten  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder. Diese sind im Kristall zu einer zickzackförmigen Kette mit gemeinsamen Kanten und Ecken verknüpft, wie in Abbildung 5.5 gezeigt ist

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.5:** Kristallstruktur von MoO<sub>3</sub>. Die Sauerstoffatome eines MoO<sub>6</sub> Oktaeders lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Diese drei Gruppen sind in der Vergrößerung illustriert. Abbildung entnommen aus [107], Copyright 1991, mit freundlicher Genehmigung von Academic Press.

[105–108]. Durch diese Anordnung unterscheiden sich die Sauerstoffatome des MoO<sub>6</sub>-Oktaeders in der Anzahl der Molybdänatome, an die sie direkt gebunden sind. So ist ein Sauerstoffatom des Oktaeders doppelt an ein Molybdänatom gebunden, zwei Sauerstoffatome sind an zwei Molybdänatome gebunden und die verbleibenden drei Sauerstoffatome sind an drei Molybdänatome gebunden.

Im IR-Spektrum von kristallinem MoO<sub>3</sub> sorgt die IR-aktive Streckschwingung des doppelt an ein Molybdänatom gebundenen Sauerstoffatoms für eine Absorption bei etwa 1000 cm<sup>-1</sup>. Die Streckschwingungen, an welcher die anderen beiden Sauerstoffatomsorten beteiligt sind, führen hingegen zu breiten Phononenabsorptionen unterhalb von 900 cm<sup>-1</sup> [80, 85, 105, 107–110]. Für die genaue Lage der genannten Absorptionen gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben, was auf unterschiedliche Größe und Morphologie der untersuchten Proben zurückzuführen ist [107, 108]. Eine Zusammenstellung der Lage der Absorptionsbanden in den verschiedenen experimentellen IR-Spektren von kristallinem MoO<sub>3</sub> findet sich in [107].

### 5.2.2. Amorphes MoO<sub>3</sub>

Wird MoO<sub>3</sub> im Vakuum auf ein Substrat bei Raumtemperatur aufgedampft, so ergibt sich ein amorpher Film [106, 111–114]. SAITO ET AL. zeigten mittels Rasterelektronenmikroskopie, dass sich die amorphe aufgedampfte Schicht von MoO<sub>3</sub> aus kleinen Mikrokristalliten mit einem Durchmesser von etwa 1,5 nm zusammensetzt [112].

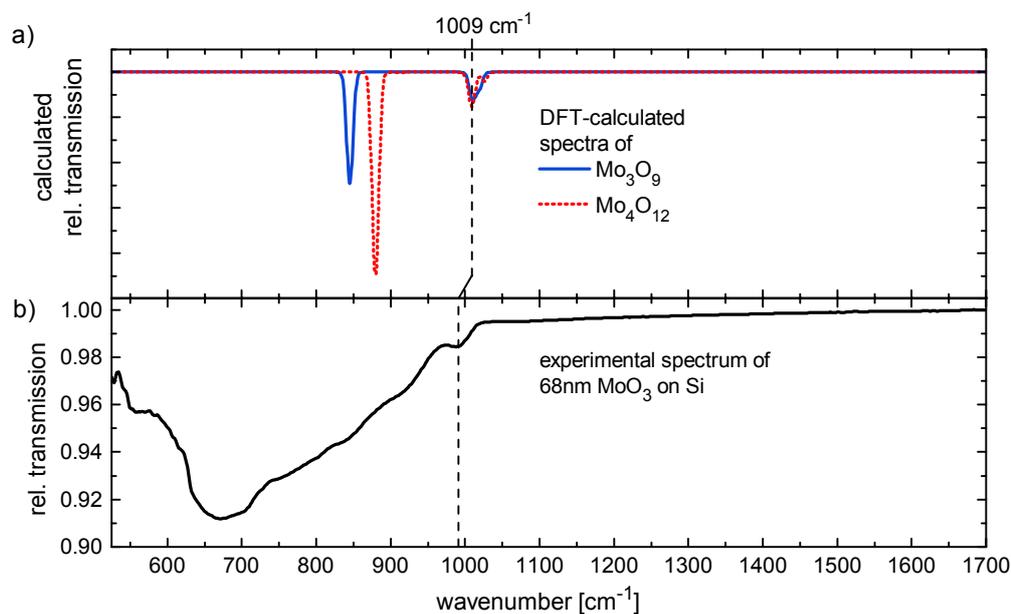
## 5.2. Das IR-Spektrum von MoO<sub>3</sub>

Zudem ist aus der Literatur bereits bekannt, dass die im Vakuum aufgedampften Schichten von MoO<sub>3</sub> eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung aufweisen [77, 106]. LIN ET AL. zeigten mithilfe von Photoelektronenspektroskopie, dass die Stöchiometrie der aufgedampften MoO<sub>x</sub>-Schicht stark von der verwendeten Aufdampftemperatur und Aufdampfrate abhängt [115]. Für hohe Aufdampfzeiten von 300 Å/min die mit einer Tiegeltemperatur von 570 °C erreicht wurden, ergab sich ein nahezu stöchiometrischer Film. Für niedrige Aufdampfzeiten von 12 Å/min bei einer Tiegeltemperatur von 480 °C hingegen bestimmten sie eine Zusammensetzung von  $x = 2,7$  in der aufgedampften Schicht. Eine Zusammensetzung von  $x = 2,7$  bestimmten auch KANNO ET AL. für eine thermisch aufgedampfte Schicht von MoO<sub>x</sub> unter Verwendung von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX für engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) [77]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 68 nm MoO<sub>3</sub> bei einer Tiegeltemperatur von etwa 555 °C und einer Aufdampfzeit von etwa 20 Å/min aufgedampft. Die gemessenen Tiegeltemperaturen hängen sehr stark von der jeweiligen Positionierung des Thermoelements am Tiegel ab. Zudem nimmt die Aufdampfzeit quadratisch mit dem Abstand der Probe von der Tiegelöffnung ab und ist zudem von der Orientierung der Probe relativ zur Tiegelachse abhängig. Daher sind die genannten Aufdampftemperaturen der an unterschiedlichen Apparaturen aufgedampften Schichten ohne Kenntnis der genauen Aufdampfgeometrie beider Verdampfungsanlagen nicht direkt miteinander zu vergleichen. Es ist aber dennoch davon auszugehen, dass die in dieser Arbeit aufgedampften Molybdänoxidschichten ebenfalls in nichtstöchiometrischer Form vorliegen.

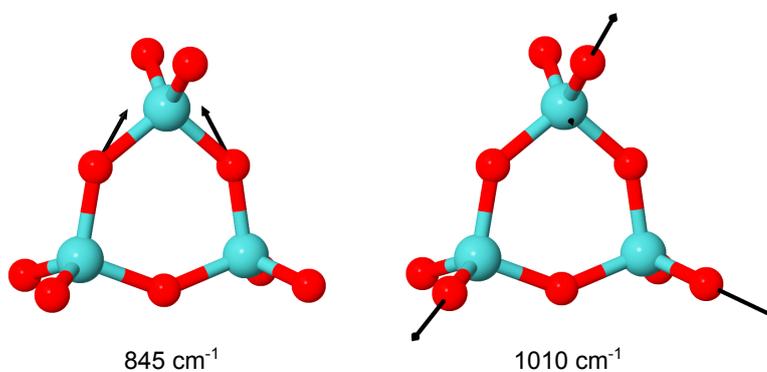
In Abbildung 5.6 b) ist das experimentelle IR-Spektrum von 68 nm MoO<sub>3</sub>, das auf Silizium aufgedampft wurde, gezeigt. Es zeigt eine breite Absorptionsbande unterhalb von 980 cm<sup>-1</sup> und eine deutlich schwächere Schulter bei 991 cm<sup>-1</sup>. Oberhalb von 1000 cm<sup>-1</sup> zeigt es keine Absorption. Um die experimentellen Absorptionsbanden dieser amorphen Schicht den entsprechenden Schwingungsmoden zuordnen zu können, wurden von B. LUNKENHEIMER die IR-Spektren einzelner Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>- und Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Cluster berechnet. Diese sind ebenfalls in Abbildung 5.6 gezeigt. Die berechneten Spektren der Cluster zeigen jeweils zwei Absorptionen im MIR-Bereich. Eine bei 845 cm<sup>-1</sup> (Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) beziehungsweise 881 cm<sup>-1</sup> (Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) und die zweite bei 1010 cm<sup>-1</sup> (Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) beziehungsweise 1009 cm<sup>-1</sup> (Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). In beiden Fällen handelt es sich bei der niederfrequenten Schwingungsmoden um eine Mo-O-Mo-Streckschwingung und bei der Schwingungsmoden bei über 1000 cm<sup>-1</sup> um eine Streckschwingung der doppelt gebundenen Sauerstoffendgruppe. Die Verschiebungsvektoren dieser beiden Schwingungsmoden sind in Abbildung 5.7 für einen Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster dargestellt.

Um neben der Clustergröße auch den Einfluss der Stöchiometrie des Molyb-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

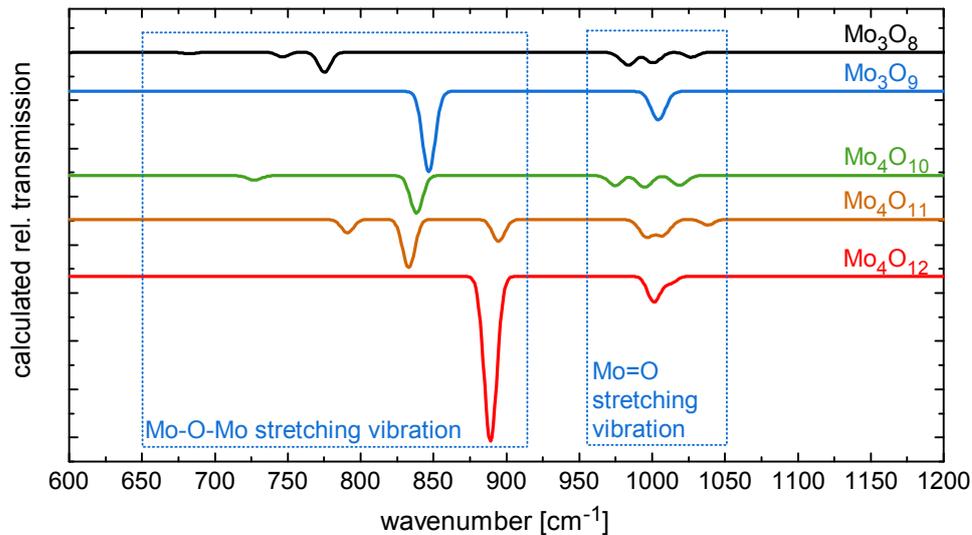


**Abbildung 5.6:** a) Berechnetes Spektrum einzelner  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ - und  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$ -Cluster. b) Experimentelles Spektrum von 68 nm  $\text{MoO}_3$  auf Silizium, das bei Raumtemperatur aufgedampft wurde.



**Abbildung 5.7:** Darstellung der quantenchemisch berechneten Verschiebungsvektoren der Mo-O-Mo-Streckschwingung bei  $845\text{ cm}^{-1}$  (links) und der Streckschwingung der Mo=O-Endgruppe bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  (rechts) eines  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Clusters. Basierend auf DFT-Rechnung von B. LUNKENHEIMER.

## 5.2. Das IR-Spektrum von $\text{MoO}_3$



**Abbildung 5.8:** Quantenchemisch berechnete IR-Spektren von Molybdänoxid-Clustern verschiedener Größe und Stöchiometrie. Die Rechnungen wurden jeweils von B. LUNKENHEIMER unter Verwendung des BP86-Funktional durchgeführt und die Schwingungsfrequenzen nicht skaliert. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

dänfilms auf dessen IR-Spektrum zu untersuchen, wurden von B. LUNKENHEIMER die IR-Spektren nichtstöchiometrischer  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ -Cluster verschiedener Größe und Stöchiometrie berechnet. In Abbildung 5.8 sind die berechneten Spektren der nichtstöchiometrischen Cluster  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  zusammen mit den stöchiometrischen Clustern  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  und  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  dargestellt, wobei die quantenchemischen Rechnungen in diesem Fall mit dem BP86-Funktional durchgeführt wurden [66]. Die Spektren aller Cluster zeigen jeweils eine oder mehrere Absorptionen unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$ . Diese sind jeweils der Mo-O-Mo-Streckschwingung zuzuordnen. Sowohl ihre Lage als auch ihre Intensität zeigen eine starke Abhängigkeit von der Größe und Stöchiometrie des Clusters. Weiterhin zeigen die Spektren aller Cluster eine Absorption bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ , welche der Streckschwingung der doppelt gebundenen Sauerstoffendgruppe zuzuordnen ist. Lage und Intensität dieser Bande hängen nur schwach von der Clustergröße und der Stöchiometrie ab.

Mithilfe der quantenchemischen Rechnungen der verschiedenen Molybdänoxid-Cluster lassen sich somit die Absorptionen des experimentellen Spektrums den jeweiligen Schwingungsmoden zuordnen. Die breite Absorption unterhalb von  $980\text{ cm}^{-1}$  wird von der Mo-O-Mo-Streckschwingung hervorgerufen. Für

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

sehr große Cluster führt diese Mode zu einem optischen Phonon, dessen maximale Absorption im Spektrum unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  liegt, wie oben für kristallines  $\text{MoO}_3$  diskutiert wurde. Die starke Verbreiterung dieser Bande ist auf das Auftreten von Clustern unterschiedlicher Größe und Stöchiometrie in der amorphen Schicht zurückzuführen, die zu einer breiten Verteilung der Mo-O-Bindungslänge führt. Die Schulter im experimentellen Spektrum bei  $991\text{ cm}^{-1}$  kann in Übereinstimmung mit den Messungen an kristallinem  $\text{MoO}_3$  der Streckschwingung der doppelt gebundenen Sauerstoffendgruppe zugeordnet werden.

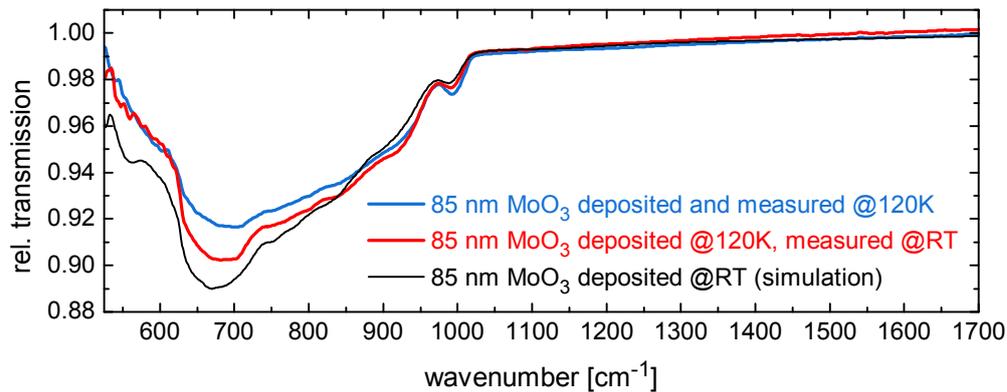
### 5.2.3. Das IR-Spektrum von $\text{MoO}_3$ bei einer Proben temperatur von 120 K

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur während des Aufwachsens von  $\text{MoO}_3$  wurden  $85\text{ nm MoO}_3$  auf gekühltes Silizium aufgedampft. IR-Spektren wurden direkt nach dem Aufdampfprozess bei einer Proben temperatur von 120 K, und nach Aufwärmen der Probe bei Raumtemperatur, gemessen. In Abbildung 5.9 sind die somit erhaltenen Spektren der kalt-deponierten  $\text{MoO}_3$ -Schicht gezeigt. Um die beiden Spektren mit einer bei Raumtemperatur aufgedampften  $\text{MoO}_3$ -Schicht entsprechender Schichtdicke vergleichen zu können, wurde in SCOUT das IR-Spektrum von  $85\text{ nm MoO}_3$  auf Silizium simuliert. Dazu wurde ein Modell der dielektrischen Funktion von  $\text{MoO}_3$  verwendet, welches durch Modellierung des experimentellen Spektrums von  $68\text{ nm MoO}_3$  auf Silizium (bei Raumtemperatur aufgedampft) bestimmt wurde.

Im Spektrum der kalt-deponierten Schicht weist die Absorption der Mo-O-Mo-Streckschwingung unterhalb von  $980\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht eine deutlich größere Breite auf. Gleichzeitig ist die Intensität der Sauerstoffendgruppenschwingung bei  $991\text{ cm}^{-1}$  in der kalt-deponierten Schicht stärker ausgeprägt. Dies zeigt, dass in der Schicht, die auf gekühltes Substrat gedampft wurde, mehr Defekte an Korngrenzen auftreten, als wenn sich das Substrat während des Aufdampfens bei Raumtemperatur befindet.

Im Spektrum der kalt-deponierten Probe, das nach Aufwärmen auf Raumtemperatur gemessen wurde, ist die Absorption der Mo-O-Mo-Streckschwingung weniger breit ausgeprägt, besitzt dafür aber eine größere Intensität. Die Intensität der Streckschwingung der Sauerstoffendgruppe hingegen ist in der Schicht nach Aufwärmen auf Raumtemperatur etwas schwächer ausgeprägt. Damit nähert sich die spektrale Form der kalt-deponierten Schicht durch

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



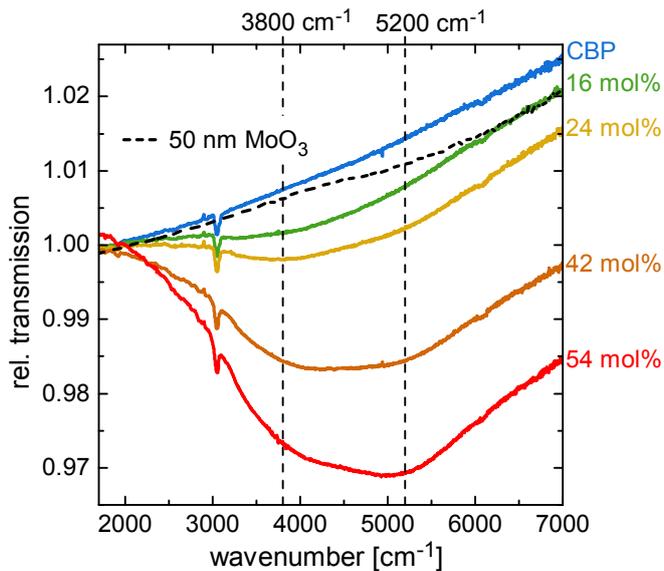
**Abbildung 5.9:** IR-Spektren von 85 nm MoO<sub>3</sub> auf Silizium. Die MoO<sub>3</sub>-Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von etwa 120 K aufgedampft und die Spektren direkt nach der Deposition bei einer Proben temperatur von 120 K beziehungsweise nach Aufwärmen auf Raumtemperatur gemessen. Zum Vergleich ist das mithilfe der dielektrischen Funktion von MoO<sub>3</sub> simulierte Spektrum von 85 nm MoO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur gezeigt.

Aufwärmen dem Spektrum der bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht an. Dennoch ist im Spektrum der kalt-deponierten Schicht auch bei Raumtemperatur die Absorption unterhalb von 980 cm<sup>-1</sup> breiter ausgeprägt und die Absorptionsbande bei 991 cm<sup>-1</sup> weist immer noch eine größere Intensität auf, als wenn die Schicht bei Raumtemperatur aufgedampft wird. Das zeigt, dass beim Aufwärmen der kalt-deponierten Schicht einige der Defekte an den Korngrenzen ausgeheilt werden. Dennoch ist die Anzahl der Defekte in der aufgewärmten Schicht größer, als in der bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht.

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

Der Ladungstransfer vom Matrixmolekül zum Dotanten in CBP:MoO<sub>3</sub> führt zu starken Änderungen in den IR-Spektren der dotierten Schichten. Diese Änderungen bestehen zum einen im Auftreten neuer Absorptionsbanden im Fingerprint-Bereich, die von den Schwingungsmoden der geladenen Matrixmoleküle hervorgerufen werden. Zum anderen zeigen sie sich im Auftreten einer breiten Absorption im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahem IR aufgrund elektronischer Anregungen in der dotierten Schicht. Zunächst soll das

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.10:** IR-Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> verschiedener Dotierkonzentrationen im Bereich oberhalb von 2000 cm<sup>-1</sup>. In allen Schichten beträgt die nominelle Schichtdicke von CBP 50 nm. Zudem ist das Spektrum von 50 nm MoO<sub>3</sub> auf Silizium gestrichelt dargestellt.

Auftreten der elektronischen Anregungen und im Anschluss die dotierbedingten spektralen Änderungen im Frequenzbereich der Schwingungsmoden diskutiert werden.

### 5.3.1. Elektronische Anregung in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

In Abbildung 5.10 sind die IR-Spektren dünner Schichten von CBP:MoO<sub>3</sub> auf Silizium im Frequenzbereich 1700 cm<sup>-1</sup> – 7000 cm<sup>-1</sup> gezeigt, wobei die Dotierkonzentration von 16 Mol.% bis 54 Mol.% variiert. Die Schichten, an denen die IR-Spektren gemessen wurden, beinhalten jeweils die gleiche Anzahl an CBP-Molekülen, welche einer nominellen Schichtdicke von 50 nm CBP entspricht. Die Spektren der reinen Schichten von CBP und MoO<sub>3</sub> zeigen einen Anstieg der Basislinie mit steigender Wellenzahl in Höhe von etwa 2 % im Frequenzbereich von 2000 cm<sup>-1</sup> – 6000 cm<sup>-1</sup>, der auf Dünnschichtoszillationen innerhalb der aufgedampften Schicht zurückzuführen ist [15]. Die schmalen Absorptionsbanden bei etwa 3000 cm<sup>-1</sup> in den Spektren der reinen CBP-Schicht und den dotierten Schichten ist der C-H-Streckschwingung von CBP (Mode Nummer 11) zuzuordnen.

In den Spektren der dotierten Schichten ist eine breite Anregung oberhalb von 2000 cm<sup>-1</sup> zu sehen, deren Intensität mit der Dotierkonzentration der Schicht ansteigt. Insbesondere in den Spektren der mit 42 Mol.% und 54 Mol.% dotierten Schichten ist zu erkennen, dass sich diese breite Anregung als ei-

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

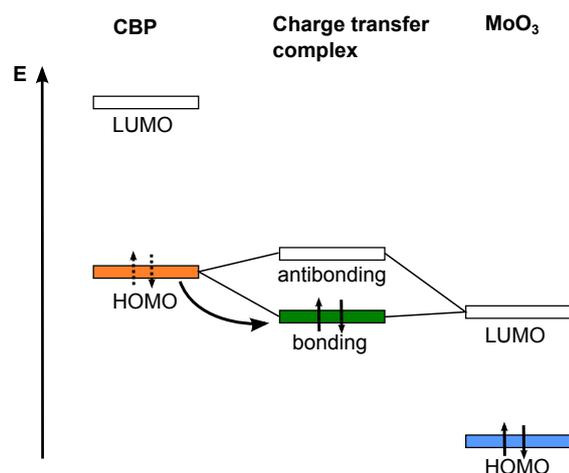
ne Superposition von mindestens zwei Anregungen ergibt, welche bei etwa 3800 cm<sup>-1</sup> und 5200 cm<sup>-1</sup> liegen.

Aufgrund der ausgeprägten Breite dieser Anregung und ihrer energetischen Lage ist sie auf eine elektronische Anregung in den dotierten Schichten zurückzuführen. Das Auftreten dieser elektronischen Anregung deutet an, dass sich in den dotierten Schichten Ladungstransferkomplexe ausbilden.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird vom Auftreten einer breiten Absorption in den Spektren von p-dotierten Schichten berichtet, welche jeweils auf die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen zwischen den Matrixmolekülen und Dotanten zurückgeführt wird [14, 26, 34, 39, 41, 44, 89, 116]. So untersuchten CHANG ET AL. das Dotieren von 2-TNATA mit WO<sub>3</sub> und berichten von einer Absorption, welche sich im Absorptionsspektrum der dotierten Schicht bei etwa 7140 cm<sup>-1</sup> befindet, in den Spektren der reinen Materialien aber nicht vorhanden ist. Sie führten das Auftreten dieser Absorption auf einen Elektronentransfer von 2-TNATA auf WO<sub>3</sub> zurück [41]. LEE ET AL. zeigten ebenfalls die Ausbildung einer breiten Absorption in den Spektren dotierter Schichten von 2-TNATA aufgrund der Ausbildung von Ladungstransferkomplexen [26]. Diese Absorption befindet sich für die drei verschiedenen p-Dotanten CuI, MoO<sub>3</sub> und ReO<sub>3</sub> jeweils bei etwa 8160 cm<sup>-1</sup>. Mit steigender Dotierkonzentration nimmt die Intensität dieser Absorption zu. Zudem konnten LEE ET AL. zeigen, dass die Intensität der elektronischen Anregung die gleiche Abhängigkeit von der Dotierkonzentration aufweist, wie die Ladungsträgerdichten der dotierten Schichten, welche sie mithilfe von CV-Messungen bestimmten [26]. In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten LEE ET AL. das Dotieren von CBP,  $\alpha$ -NPD, 2-TNATA und TAPC mit ReO<sub>3</sub> und konnten für die verschiedenen Dotierungen jeweils eine Absorption im nahen IR-Bereich und sichtbaren Spektralbereich nachweisen [44]. Die Intensität der elektronischen Anregung weist ebenfalls eine ähnliche Abhängigkeit von der jeweiligen Dotierkonzentration auf, wie die mithilfe von CV-Messungen bestimmte Ladungsträgerdichte. Beim Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit ReO<sub>3</sub> tritt diese elektronische Anregung bei 7400 cm<sup>-1</sup> auf [14, 44]. Wird  $\alpha$ -NPD mit MoO<sub>3</sub> dotiert, tritt diese Anregung ebenfalls bei etwa 7400 cm<sup>-1</sup> auf [89], beziehungsweise in [39] bei etwa 7140 cm<sup>-1</sup>. Obwohl die beobachtete Absorption im nahen IR-Bereich in den genannten Veröffentlichungen jeweils auf die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen zurückgeführt wird, wird in keiner der Veröffentlichungen auf den zugrundeliegenden physikalischen Prozess näher eingegangen.

Die Entstehung dieser elektronischen Anregung lässt sich wie folgt erklären. Durch Hybridisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals des Matrixmoleküls mit dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital des Dotanten entstehen im Ladungstransferkomplex ein bindendes und ein antibindendes Molekülorb-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.11:** Schematische Darstellung zur Ausbildung neuer elektronischer Zustände in einem Ladungstransferkomplex aufgrund der Hybridisierung der äußersten Molekülorbitale von CBP und MoO<sub>3</sub>. Die ausgefüllten Balken stellen besetzte Zustände, und die leeren Balken unbesetzte Zustände dar.

tial, wie in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt ist [117–119]. Diese beiden Orbitale entsprechen gerade dem HOMO beziehungsweise dem LUMO des Ladungstransferkomplexes. Das HOMO des Ladungstransferkomplexes wird mit den zwei Elektronen, die zuvor im HOMO des CBP-Moleküls zu finden waren, besetzt, während das antibindende Molekülorbital unbesetzt bleibt. Dadurch findet effektiv ein Ladungstransfer vom Matrixmolekül zum Dotanten statt, wobei die räumliche Verteilung des bindenden Hybridorbitals des Ladungstransferkomplexes bestimmt, wieviel Ladung auf den Dotanten transferiert wird. Hierbei ist auch ein partieller Ladungstransfer möglich [1, 120, 121]. Die transferierten Ladungen sind zunächst als Elektron-Loch-Paar in dem Ladungstransferkomplex gebunden und können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit dissoziieren (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.3). Auf die Stärke des Ladungstransfers wird in Abschnitt 5.3.2 genauer eingegangen.

Die Ausbildung von Hybridzuständen in Ladungstransferkomplexen bestehend aus 6T und F4-TCNQ wurde von BRAUN ET AL. mithilfe von DFT-Rechnungen vorhergesagt [121] und von JÄCKEL ET AL. unter Verwendung von Rastertunnelspektroskopie experimentell bestätigt [122]. SALZMANN ET AL. zeigten anhand von DFT-Rechnungen, dass beim Dotieren von Pentacen mit F4-TCNQ ebenfalls die Ausbildung von Hybridorbitalen zu erwarten ist [117]. Mittels UV-VIS-Spektroskopie zeigten sie zudem, dass in den dotierten Schichten bei 1,28 eV ( $\approx 10300 \text{ cm}^{-1}$ ) und 1,42 eV ( $\approx 11500 \text{ cm}^{-1}$ ) zusätzliche Absorptionsbanden auftreten, die sie den elektronischen Übergängen zwischen bindenden und antibindenden Hybridorbitalen zuordneten.

Die in Abbildung 5.10 dargestellte Absorption im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahem IR in den Spektren der dotierten Schichten von CBP:MoO<sub>3</sub> ist vermutlich ebenfalls auf die Anregung eines Elektrons vom bin-

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

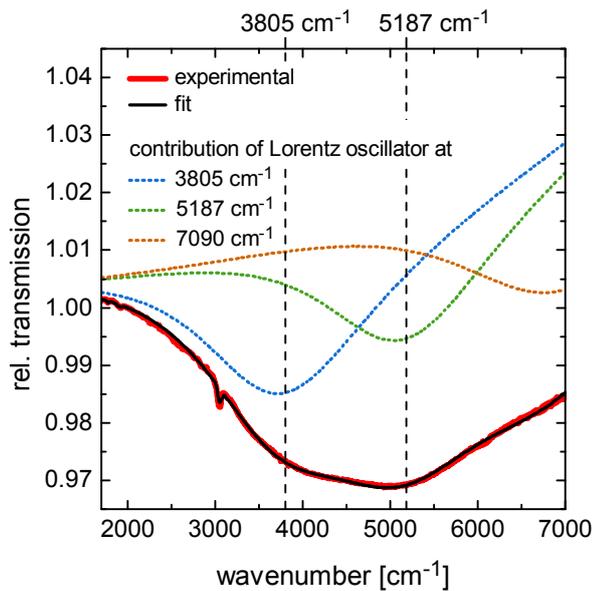
denden in das antibindende Hybridorbital zurückzuführen. Da die Absorption in diesem Fall bei etwa 3800 cm<sup>-1</sup> auftritt, ist die Aufspaltung der beiden Hybridorbitale im Ladungstransferkomplex, der sich in CBP:MoO<sub>3</sub> bildet, deutlich geringer als in Pentacen:F4-TCNQ sowie den oben genannten Dotierungen von  $\alpha$ -NPD und 2-TNATA mit verschiedenen Übergangsmetalloxiden.

In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass die Lokalisierung von Ladung auf einzelne organische Moleküle zu einer Polarisierung der Umgebung des geladenen Moleküls führt, wodurch sich neue Zustände innerhalb der Bandlücke des geladenen Moleküls ausbilden können [33, 123]. Die optische Anregung eines Elektrons aus einem tieferen Zustand in einen solchen Polaronenzustand wird als Polaronenabsorption bezeichnet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der hier diskutierten elektronischen Anregung ebenfalls um eine solche Polaronenabsorption handelt. Allerdings wäre in diesem Fall zu erwarten, dass diese Polaronenabsorption beim Dotieren von CBP mit verschiedenen Akzeptoren jeweils bei der selben Frequenz auftritt, da die Lage der Polaronenzustände unabhängig vom verwendeten Akzeptor sein sollte. Wie in Abschnitt 5.7.2 gezeigt wird, tritt in den Spektren von CBP:WO<sub>3</sub> ebenfalls eine breite elektronische Anregung bei 3800 cm<sup>-1</sup> auf. Bei 5200 cm<sup>-1</sup> ist jedoch keine Absorption vorhanden. Da dies dem Modell der Polaronenabsorption widerspricht, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die elektronische Anregung auf die Ausbildung von Hybridorbitalen zurückzuführen ist.

Um die Position der breiten Absorption zu bestimmen, wurde sie im Spektrum der Schicht mit einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% angefitet, indem dem Modell der dielektrischen Funktion von CBP drei Lorentz-Oszillatoren [124] hinzugefügt wurden. Bei dem Fitprozess wurden Position, Oszillatorstärke und Dämpfung der Lorentz-Oszillatoren als Fitparameter verwendet und iterativ bestimmt. Für die Positionen der drei Lorentz-Oszillatoren ergaben sich 3805 cm<sup>-1</sup>, 5187 cm<sup>-1</sup> und 7090 cm<sup>-1</sup>. In Abbildung 5.12 sind das experimentelle Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% und das daran angefitete Spektrum dargestellt. Zudem sind dort auch die einzelnen Beiträge der drei Lorentz-Oszillatoren zu sehen. Der spektrale Verlauf der elektronischen Anregung im experimentellen Spektrum lässt sich durch die drei zusätzlichen Lorentz-Oszillatoren sehr gut anfiten. Werden bei dem Fitprozess lediglich zwei Lorentz-Oszillatoren bei etwa 3800 cm<sup>-1</sup> und 5200 cm<sup>-1</sup> verwendet, ergibt sich hingegen keine gute Übereinstimmung.

Das Auftreten mehrerer Absorptionsbanden bei unterschiedlichen Frequenzen ist möglicherweise auf die Ausbildung verschiedener Ladungstransferkomplexe zurückzuführen, in denen sich die relative Orientierung von CBP und Molybdänoxid jeweils unterscheidet. Die unterschiedlichen relativen Orientierungen führen in diesem Fall zu unterschiedlichen Hybridisierungen und damit zu

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.12:** Experimentelles Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% und daran angefitteses Spektrum. Zudem sind die Beiträge der drei Lorentz-Oszillatoren, die durch den Fitprozess bestimmt wurden, gestrichelt dargestellt.

unterschiedlichen Energieniveaus der bindenden und antibindenden Zustände. So zeigten etwa SALZMANN ET AL., dass sich die Aufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Hybridorbital mit der relativen Orientierung von F4-TCNQ und Pentacen ändert [117]. Denkbar ist auch, dass die unterschiedlichen Absorptionen von Ladungstransferkomplexen herrühren, in denen das Molybdänoxid in verschiedenen Clustergrößen vorliegt, also Ladungstransferkomplexe bestehend aus CBP:Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> und CBP:Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Weiterhin kann es sich bei den unterschiedlichen Absorptionen auch um elektronische Übergänge zwischen unterschiedlichen besetzten und unbesetzten Zuständen in identischen Ladungstransferkomplexen handeln.

In den Spektren der Schichten mit einer Dotierkonzentration von 2,1 Mol.% bis 8,6 Mol.% ist die elektronische Anregung nur sehr schwach ausgeprägt. Da sie im Spektrum der Schicht mit einer Dotierkonzentration von 2,1 Mol.% kaum von der Basislinie unterschieden werden kann, ist das entsprechende Spektrum in Abbildung 5.10 nicht gezeigt. Die elektronische Anregung im Spektrum der mit 8,6 Mol.% dotierten Schicht findet sich in Abbildung 5.13.

### Quantifizierung der Intensität der elektronischen Anregung

Da aus TEM-Messungen bereits bekannt ist, dass MoO<sub>3</sub> in CBP in Form von filamentartigen Agglomeraten vorliegt (siehe Abschnitt 2.2.4) [46], können sich die Ladungstransferkomplexe nur an der Grenzfläche zwischen CBP und den MoO<sub>3</sub>-Filamenten ausbilden. Somit ist die Intensität der elektronischen

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

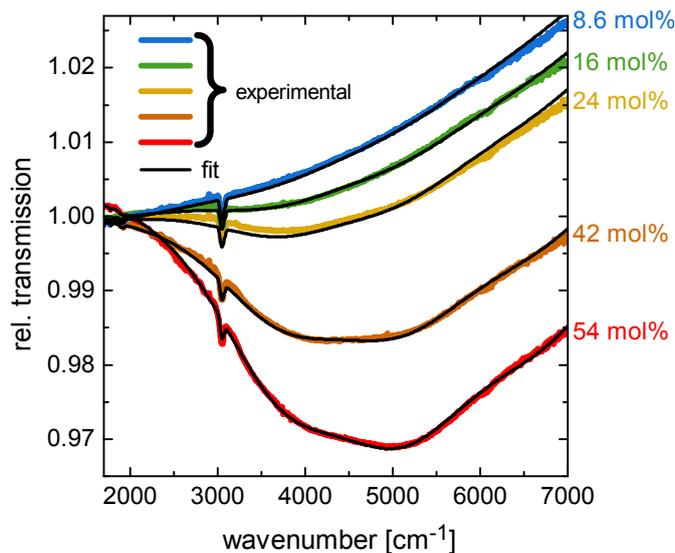
Anregung der Ladungstransferkomplexe ein Maß für die Grenzfläche zwischen Matrix und Dotant in den dotierten Schichten.

Um die Intensität der elektronischen Anregung in den Spektren der Schichten mit verschiedener Dotierkonzentration zu bestimmen, wurden die entsprechenden Spektren im Frequenzbereich 1650 cm<sup>-1</sup> – 7000 cm<sup>-1</sup> mit drei Lorentz-Oszillatoren angefitet. Dabei wurden die Werte für Position und Dämpfung der Lorentz-Oszillatoren aus dem oben beschriebenen Fit des Spektrums der Schicht mit 54 Mol.% übernommen und festgehalten, um die Anzahl der Fitparameter zu minimieren. Zudem wurde das Verhältnis der Oszillatorstärken ebenfalls festgehalten. Einziger Fitparameter war ein Skalierungsfaktor, mit welchem die Oszillatorstärken der drei Lorentz-Oszillatoren multipliziert wurden. Damit ergab sich für die elektronische Anregung in allen Fits die gleiche spektrale Form. Das Quadrat des Skalierungsfaktors ist bei diesem Vorgehen proportional zur Fläche der breiten Absorption und damit auch proportional zur Grenzfläche zwischen CBP und den MoO<sub>3</sub>-Agglomeraten.

Bei der quantitativen Auswertung der Intensität der elektronischen Anregung ist zu beachten, dass der Verlauf der Basislinie in den im IR-Aufbau gemessenen Spektren stark von der Raumtemperatur beeinflusst wird. Schon Schwankungen der Raumtemperatur von weniger als 1°C bewirken ein leichtes Ansteigen oder Abfallen der Basislinie mit steigender Wellenzahl. Diese Schwankungen sind vor allem im nahen IR-Bereich besonders ausgeprägt. Eine ausführliche Untersuchung der temperaturbedingten Intensitätsschwankungen bei Messungen im Probenabteil des VERTEX 80V findet sich in [59]. Da die elektronische Anregung aufgrund ihrer Breite auch noch bei Frequenzen um 7000 cm<sup>-1</sup> absorbiert, der verwendete MCT-Detektor aber nur den Bereich bis etwa 7000 cm<sup>-1</sup> vermessen kann, kann der genaue Verlauf der Basislinie in den Spektren der dotierten Schichten nicht bestimmt werden. Somit können die temperaturbedingten Schwankungen nicht von der elektronischen Anregung unterschieden werden, was die Unsicherheit des Skalierungsfaktors erhöht.

In Abbildung 5.13 sind sowohl die experimentellen Spektren als auch die jeweils daran angefiteten Spektren dargestellt. Alle Spektren der Schichten von CBP:MoO<sub>3</sub> mit den Dotierkonzentrationen 8,6 Mol.% bis 42 Mol.% ließen sich mit diesem einen Fitparameter gut anfiten. Für einzelne Dotierkonzentrationen, wie etwa 24 Mol.% und 8,6 Mol.%, sind zwar gewisse Abweichungen zu erkennen, allerdings sind diese sehr wahrscheinlich auf die oben genannten temperaturbedingten Instabilitäten zurückzuführen. Es kann somit gefolgert werden, dass die elektronische Struktur an der Grenzfläche nicht von der Dotierkonzentration abhängt. Lediglich die Intensität der elektronischen Absorption nimmt mit der Dotierkonzentration zu, was durch die vergrößerte Grenzfläche zwischen den beiden Materialien hervorgerufen wird.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.13:** Experimentelle Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> (8,6 Mol.% bis 54 Mol.%) und daran angefitzte Spektren. Die nominelle Schichtdicke von CBP beträgt in allen experimentellen Spektren 50 nm.

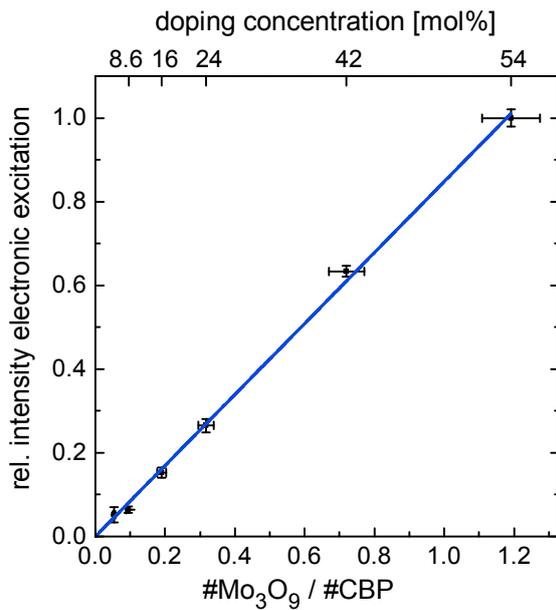
Die Intensität der elektronischen Anregung in Abhängigkeit der Dotierkonzentration ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Dabei ist die Dotierkonzentration nicht in Mol.% angegeben, sondern durch das molare Verhältnis von Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Clustern und CBP-Molekülen. Diese Größe hat gegenüber Mol.% den Vorteil, dass sie linear mit der Anzahl der Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Moleküle ansteigt und ist somit bei der Untersuchung der Dotiereffizienz besser zur Angabe der Dotierkonzentration geeignet. Um das angegebene molare Verhältnis der entsprechenden Dotierkonzentration in Mol.% zuordnen zu können, ist diese für die stärksten Konzentrationen an der oberen Achse ebenfalls angegeben.

Die Intensität der elektronischen Absorption nimmt bis zu einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% linear mit der Dotierkonzentration zu.<sup>1</sup> Da die elektronische Anregung nur an der Grenzfläche zwischen MoO<sub>3</sub>-Agglomeraten und CBP erfolgen kann, folgt aus dem Verlauf der Intensität der elektronischen Absorption, dass die Grenzfläche ebenfalls linear mit der Dotierkonzentration ansteigt.

Somit können aus diesem Verlauf zusätzliche Informationen über das Wachstum der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate erhalten werden. Angenommen die Anzahl der MoO<sub>3</sub>-Filamente würde für die verschiedenen Dotierkonzentrationen konstant bleiben und nur der Durchmesser der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate würde für größere

<sup>1</sup>Bei Angabe der Dotierkonzentration als molares Verhältnis von Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Clustern zu CBP-Molekülen. Wenn im Folgenden von einer linearen Zunahme einer Größe mit der Dotierkonzentration berichtet wird, bezieht sich diese stets auf die Angabe der Dotierkonzentration als molares Verhältnis.

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.14:** Intensität der elektronischen Absorption normiert auf die Intensität im Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Die blaue Gerade beschreibt einen *least squares* Fit einer Ursprungsgeraden an alle Messwerte.

Dotierkonzentrationen zunehmen, dann würde die Grenzfläche unter der Annahme von zylinderförmigen Molybdänoxid-Säulen bei Vernachlässigung der Kreisflächen mit der Wurzel der Dotierkonzentration steigen, da das Zylindervolumen quadratisch, dessen Manteloberfläche jedoch nur linear mit dem Durchmesser ansteigt. Im Falle von kugelförmigen Agglomeraten nimmt deren Volumen mit der dritten Potenz des Durchmessers, ihre Oberfläche aber nur quadratisch mit dem Durchmesser zu. Damit würde im Falle von kugelförmigen Agglomeraten deren Oberfläche von der Dotierkonzentration mit einer Potenz von  $2/3$  abhängen. Der lineare Anstieg der Grenzfläche mit der Dotierkonzentration zeigt somit, dass MoO<sub>3</sub> auch in den Schichten mit verschiedenen Dotierkonzentrationen jeweils diese filamentartige Struktur annimmt, und die durchschnittliche Größe der Filamente nicht von der Dotierkonzentration abhängen kann.

Somit ist die lineare Zunahme der Grenzfläche vermutlich auf eine Zunahme der Anzahl an Agglomeraten und möglicherweise damit einhergehende Verästelung der filamentartigen Struktur zurückzuführen. TEM-Messungen an Schichten mit einer Dotierkonzentration von 23 Mol.% und 57 Mol.% zeigten ebenfalls, dass die durchschnittliche Größe der Agglomerate in den beiden untersuchten Schichten übereinstimmt [46].

### 5.3.2. Spektrale Änderungen im mittleren IR-Bereich

In Abbildung 5.15 b) sind die experimentellen IR-Spektren von CBP, verschiedenen starken Dotierungen von CBP:MoO<sub>3</sub> und von 22 nm MoO<sub>3</sub> jeweils auf Silizium im Frequenzbereich 600 cm<sup>-1</sup> – 1700 cm<sup>-1</sup> gezeigt. In allen dotierten Schichten beträgt die nominelle Schichtdicke von CBP 50 nm. Die nominelle Schichtdicke von MoO<sub>3</sub> in der mit 54 Mol.% am stärksten dotierten Schicht entspricht, wie in der reinen MoO<sub>3</sub>-Schicht, gerade 22 nm. Es zeigt sich, dass aufgrund der Dotierung auch in diesem Frequenzbereich Änderungen in den Spektren auftreten, die mit steigender Dotierkonzentration zunehmen. Dabei lassen sich aufgrund ihrer physikalischen Ursache drei verschiedene Änderungen unterscheiden:

- das Ausbilden einer breiten Bande unterhalb von 900 cm<sup>-1</sup>,
- das Ausbilden einer Bande bei 993 cm<sup>-1</sup>, die in Abbildung 5.15 durch eine blaue vertikale Linie markiert ist, und
- das Auftreten zusätzlicher Banden im kompletten Fingerprint-Bereich, von denen die stärksten Banden durch rot gepunktete vertikale Linien in Abbildung 5.15 hervorgehoben sind.

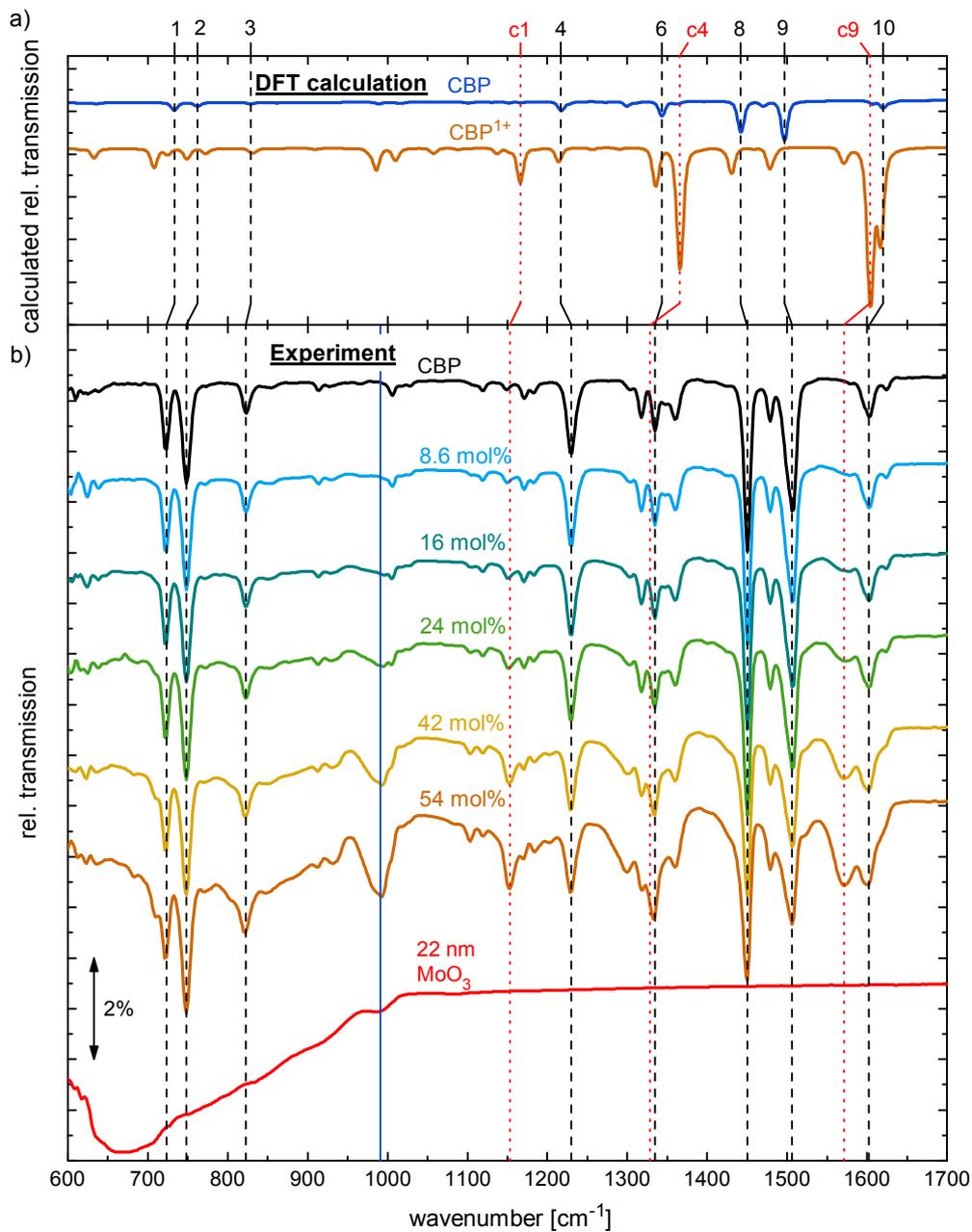
#### Spektrale Änderungen unterhalb von 1000 cm<sup>-1</sup>

Die breite Bande unterhalb von 900 cm<sup>-1</sup>, welche in den Spektren der dotierten Schichten ab einer Dotierkonzentration von 16 Mol.% zu erkennen ist, wird von der Mo-O-Mo-Streckschwingung von Molybdänoxid hervorgerufen. Allerdings ist die Intensität dieser Bande im Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht deutlich schwächer ausgeprägt als im Spektrum von 22 nm MoO<sub>3</sub>, obwohl diese beiden Schichten die gleiche nominelle Dicke von MoO<sub>3</sub> beinhalten.

Die Bande bei 993 cm<sup>-1</sup> wird durch die Streckschwingung der Sauerstoffendgruppe von MoO<sub>3</sub> hervorgerufen. Sie zeigt im Spektrum der dotierten Schicht eine deutlich stärkere Intensität als im Spektrum von reinem MoO<sub>3</sub>. Diese erhöhte Intensität der M=O-Streckschwingung zeigt somit eine Zunahme der Sauerstoffendgruppen in den dotierten Schichten, gegenüber einer reinen Schicht aus MoO<sub>3</sub> an.

Aus der Intensität dieser beiden Absorptionsbanden in den Spekten der dotierten Schichten kann somit geschlossen werden, dass Molybdänoxid in der dotierten Schicht nicht in Form von MoO<sub>3</sub>-Molekülen sondern in Form von Clustern vorliegt, in denen Mo-O-Mo-Bindungen vorhanden sind. Das Auftreten dieser Cluster, führt zudem zu einer erhöhten Anzahl an Mo=O-Endgruppen in den dotierten Schichten gegenüber der reinen MoO<sub>3</sub>-Schicht.

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.15:** a) Berechnete IR-Spektren von CBP und CBP<sup>1+</sup>. b) Experimentelle Spektren von CBP, CBP:MoO<sub>3</sub> verschieden starker Dotierkonzentration und 22 nm MoO<sub>3</sub>. Alle dotierten Spektren enthalten nominell 50 nm CBP. Die blaue Linie markiert die Position der Streckschwingung der Sauerstoffendgruppe von MoO<sub>3</sub>, die schwarz gestrichelten Linien geben die Zuordnung zu den stärksten Banden von CBP an (siehe Tabelle 5.1) und die rot gepunkteten die Zuordnung zu den stärksten Banden von CBP<sup>1+</sup> (siehe Tabelle 5.2). Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

### Spektrale Änderungen im Fingerprint-Bereich

Von den weiteren zusätzlichen Banden, die im kompletten Fingerprint-Bereich der Spektren der dotierten Schichten auftreten, sind die stärksten Banden bei  $1571\text{ cm}^{-1}$  und  $1594\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Intensität dieser Absorptionsbanden steigt mit der Dotierkonzentration der jeweiligen Schicht. Gleichzeitig nimmt die Intensität einzelner Absorptionsbanden von CBP ab, wie beispielsweise an der Absorptionsbande bei  $1506\text{ cm}^{-1}$  (Mode Nummer 9 in Tabelle 5.1) zu sehen ist. Der Ausschnitt der dotierten Spektren um diesen Frequenzbereich ist in Abbildung 5.16 vergrößert dargestellt. Die zusätzlichen Absorptionen sind darin durch vertikale Linien (c9 und c10) hervorgehoben. Bei diesen zusätzlichen Absorptionen kann es sich nicht um Schwingungsmoden von  $\text{MoO}_3$  handeln, da  $\text{MoO}_3$  oberhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  keine Absorption aufweist.

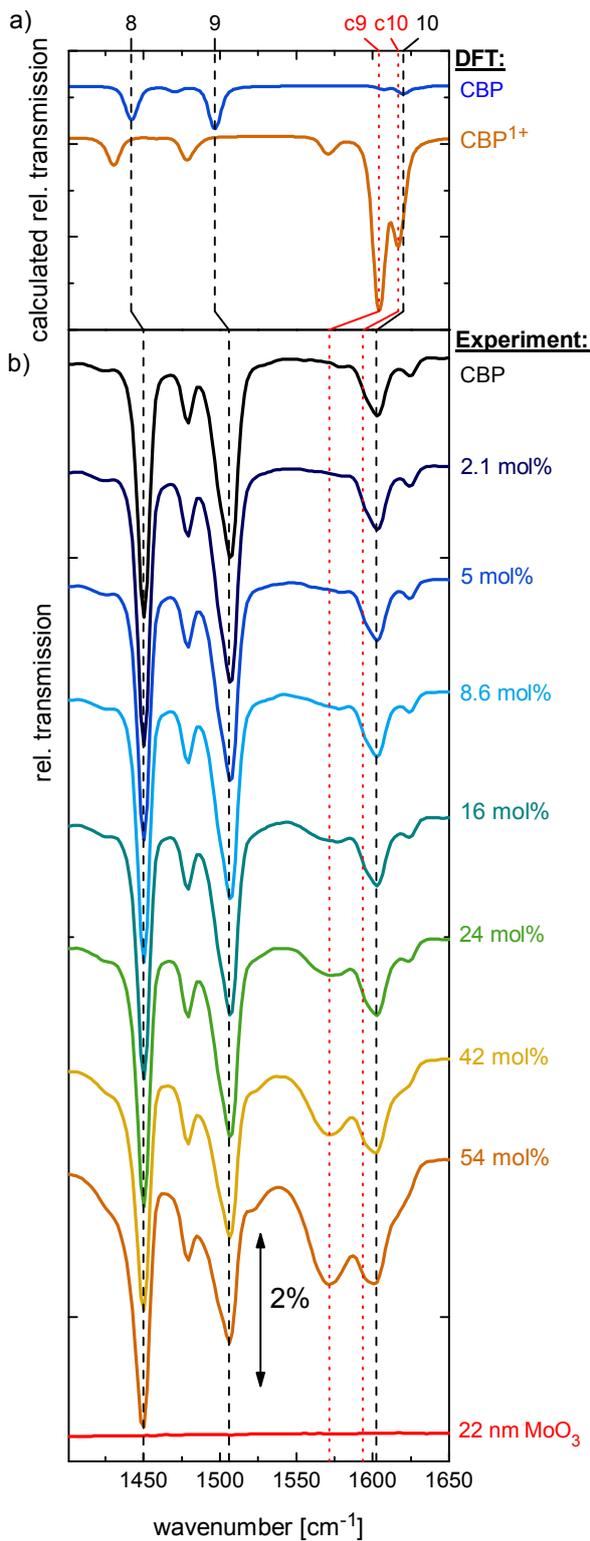
Diese zusätzlichen Absorptionsbanden werden von geladenen CBP-Molekülen hervorgerufen, die in der dotierten Schicht durch die Ausbildung der Ladungstransferkomplexe und dem damit verbundenen effektiven Ladungstransfer von CBP zu  $\text{MoO}_3$  entstehen. In den Abbildungen 5.15 a) und 5.16 a) ist jeweils auch das quantenchemisch berechnete Spektrum von  $\text{CBP}^{1+}$  gezeigt. Daran ist bereits ersichtlich, dass die stärksten Absorptionen des berechneten Spektrums von  $\text{CBP}^{1+}$  gerade bei Anregungsenergien liegen, bei denen die stärksten Änderungen aufgrund der Dotierung sichtbar sind, siehe etwa die Absorptionsbanden c1, c4, c9 und c10 in den Abbildungen 5.15 und 5.16. Um die spektralen Änderungen im Fingerprint-Bereich genauer mit dem berechneten Absorptionsspektrum von  $\text{CBP}^{1+}$  vergleichen zu können, wurden die spektralen Änderungen und somit das Spektrum der geladenen CBP-Moleküle, welche im Folgenden als CBP-Kationen bezeichnet werden, aus dem experimentellen Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht extrahiert. Das genaue Vorgehen hierfür wird im folgenden Abschnitt erläutert.

#### 5.3.3. Modellierung der dielektrischen Funktion des CBP-Kations

Ausgehend von dem experimentellen Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht, wurde in SCOUT unter Verwendung eines *Layer Mix* die dielektrische Funktion des CBP-Kations modelliert. Bei einem *Layer mix* setzt sich der effektive Schichtstapel, dessen Spektrum simuliert wird, aus mehreren einzelnen Schichtstapeln zusammen. Jeder der einzelnen Schichtstapel wird mit einem Faktor gewichtet, wobei die Summe der Faktoren eins ergibt.

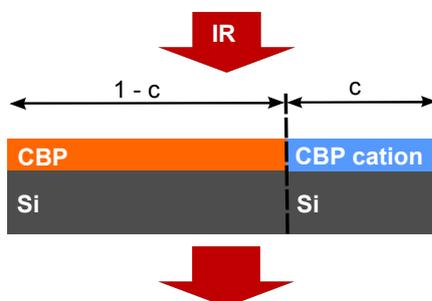
Im vorliegenden Fall wurde ein *Layer Mix* mit zwei Schichtstapeln verwendet. Der erste bestand aus CBP auf Silizium, wobei die optischen Eigenschaften von

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.16:** a) Berechnete IR-Spektren von CBP und CBP<sup>1+</sup>. b) Experimentelle Spektren von CBP, CBP:MoO<sub>3</sub> verschieden starker Dotierkonzentration und 22 nm MoO<sub>3</sub>. Alle dotierten Schichten enthalten nominell 50 nm CBP. Die schwarz gestrichelten Linien geben die Zuordnung zu den stärksten Banden von CBP an (siehe Tabelle 5.1) und die rot gepunkteten die Zuordnung zu den stärksten Banden von CBP<sup>1+</sup> (siehe Tabelle 5.2). Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.17:** Effektiver Schichtstapel zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des CBP-Kation. Dieser setzt sich aus zwei einzelnen Schichtstapeln zusammen, die mit dem Faktor  $c$ , beziehungsweise  $1 - c$ , gewichtet werden. Die optischen Eigenschaften von CBP und Silizium werden durch das in Abschnitt 5.1 beziehungsweise 4.3 vorgestellte Modell der dielektrischen Funktion beschrieben.

CBP und Silizium mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Modell der dielektrischen Funktion von CBP beziehungsweise dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Modell der dielektrischen Funktion von Silizium beschrieben wurden. Die Schichtdicke von CBP wurde entsprechend der Quarzwaagenmessung der aufgedampften Schicht auf 50 nm festgesetzt. Der zweite Schichtstapel setzte sich aus einer 50 nm dicken Schicht bestehend aus CBP-Kationen auf einem Siliziumsubstrat zusammen, wobei die optischen Eigenschaften von Silizium wieder durch das entsprechende Modell beschrieben wurden. Dem Modell der dielektrischen Funktion des CBP-Kations wurde der gleiche dielektrische Hintergrund wie von CBP  $\epsilon_{\infty, \text{CBP-Kation}} = \epsilon_{\infty, \text{CBP}} = 2,9$  zugeordnet. Das simulierte Spektrum dieses *Layer Mix* ergibt sich somit als gewichtete Summe der simulierten Spektren der einzelnen Schichtstapel. Dabei wurde der Schichtstapel des CBP-Kation mit einem Faktor  $c < 1$  gewichtet und der des neutralen CBP entsprechend mit dem Faktor  $1 - c$ . Damit gibt  $c$  gerade den relativen Anteil der CBP-Kationen in der dotierten Schicht an. In Abbildung 5.17 ist der verwendete effektive Schichtstapel dargestellt.

Es ist zu beachten, dass das beschriebene optische Modell keine Wechselwirkung zwischen neutralem CBP und CBP-Kationen berücksichtigt. Zudem wird in diesem Modell die Änderung des dielektrischen Hintergrundes in den dotierten Schichten vernachlässigt.

Da die Intensität der Absorptionsbande bei  $1506 \text{ cm}^{-1}$  mit steigender Dotierkonzentration abnimmt, ist davon auszugehen, dass in diesem Frequenzbereich lediglich das neutrale CBP-Molekül absorbiert (Mode Nummer 9), nicht aber das CBP-Kation. Daher wurde der Gewichtungsfaktor  $c$  durch Anfitzen der Intensität der Absorptionsbande bei  $1506 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Eine Vergrößerung von  $c$  führt zu einer Abnahme des Beitrags von neutralem CBP im simulierten

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

Spektrum und damit zu einer Abnahme der Intensität aller Absorptionsbanden von CBP. Der resultierende Wert von  $c = 0,13$  deutet daraufhin, dass in der mit 54 Mol.% dotierten Schicht etwa 13 % weniger neutrale CBP-Moleküle vorhanden sind als entsprechend der Quarzwaage aufgedampft wurden. Diese CBP-Moleküle liegen in der dotierten Schicht im geladenen Zustand beziehungsweise in Form eines Ladungstransferkomplexes vor. Sie sind für die zusätzlichen Absorptionen im Fingerprint-Bereich der dotierten Schicht verantwortlich, absorbieren aber nicht bei  $1506\text{ cm}^{-1}$ .

Die dielektrische Funktion des CBP-Kations wurde nun im Frequenzbereich  $1100\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$  modelliert, indem alle zusätzlichen Absorptionen des experimentellen Spektrums mit Brendel-Oszillatoren angefitet wurden. Dabei wurde der Gewichtungsfaktor auf  $c = 0,13$  festgehalten. Die Dämpfung aller Oszillatoren wurde wieder auf  $4\text{ cm}^{-1}$  festgesetzt und die Frequenz, Stärke und Gaußverbreiterung der Oszillatoren als Fitparameter verwendet. Diese zusätzlichen Brendel-Oszillatoren wurden alle der dielektrischen Funktion des CBP-Kations zugeordnet. Insgesamt wurden 32 Brendel-Oszillatoren benötigt, um einen guten Fit des experimentellen Spektrums zu erhalten. Das neutrale CBP-Molekül wird im selben Frequenzbereich mit 28 Brendel-Oszillatoren beschrieben.

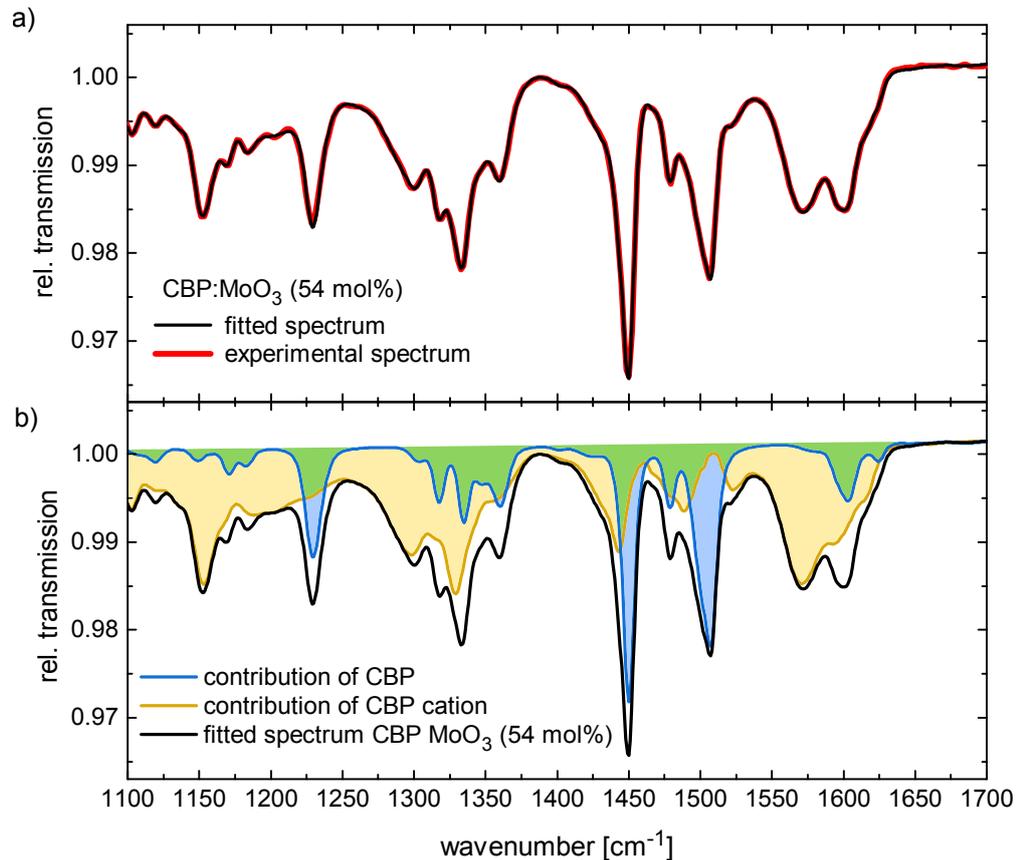
In Abbildung 5.18 a) sind sowohl das experimentelle Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> (54 Mol.%) als auch das daran angefitete Spektrum gezeigt. Die Abbildung verdeutlicht, wie gut experimentelles Spektrum und Fit übereinstimmen. Zur Veranschaulichung der Zusammensetzung des angefiteten Spektrums sind in 5.18 b) auch die beiden einzelnen Beiträge des CBP-Moleküls und des CBP-Kations zum angefiteten Spektrum dargestellt.

Der in Abbildung 5.18 b) dargestellte Beitrag des CBP-Kations entspricht gerade dem Differenzspektrum von experimentellem Spektrum und Beitrag des neutralen CBP-Moleküls. Allerdings hat die hier beschriebene Vorgehensweise den Vorteil, dass nicht nur der Beitrag des CBP-Kations zum experimentellen Spektrum bestimmt wurde, sondern zusätzlich auch die dielektrische Funktion des CBP-Kations modelliert wurde. Diese erlaubt es im weiteren Verlauf, die spektralen Änderungen im Fingerprint-Bereich der Spektren der Schichten mit geringerer Dotierkonzentration zu quantifizieren. Zunächst soll aber das IR-Spektrum des CBP-Kations genauer diskutiert werden.

#### Das IR-Spektrum des CBP-Kations

Mithilfe des im vorhergehenden Abschnitt aufgestellten Modells der dielektrischen Funktion des CBP-Kations lässt sich das experimentelle IR-Spektrum einer reinen Schicht, bestehend aus CBP-Kationen auf einem Siliziumsubstrat,

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.18:** a) Experimentelles Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> (54 Mol.%) und daran angefitetes Spektrum unter Verwendung eines *Layer Mix* in SCOUT (siehe Fließtext). b) Beitrag des Schichtstapels des neutralen CBP-Moleküls (blau) und des CBP-Kations (gelb) zum angefiteten Spektrum. Die grüne Fläche markiert den Überlapp der beiden Einzelbeiträge. Die Summe der beiden Einzelbeiträge ergibt gerade das angefitete Spektrum (schwarze Linie).

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

simulieren, wie bereits in Abbildung 5.18 gezeigt wurde. In Abbildung 5.19 wird das simulierte IR-Spektrum einer 68 nm dicken Schicht bestehend aus CBP-Kationen auf einem Siliziumsubstrat mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von CBP<sup>1+</sup> verglichen.

Die beiden Spektren weichen in den Anregungsfrequenzen der Schwingungsmoden deutlich stärker voneinander ab als im Falle des neutralen CBP-Moleküls. Dennoch stimmen die allgemeine Form der beiden Spektren und insbesondere die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden so gut überein, dass den stärksten experimentellen Schwingungsmoden entsprechende berechnete Moden von CBP<sup>1+</sup> zugeordnet werden können. Die Frequenzen der zugeordneten Moden und die zugehörigen atomaren Verschiebungsvektoren sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

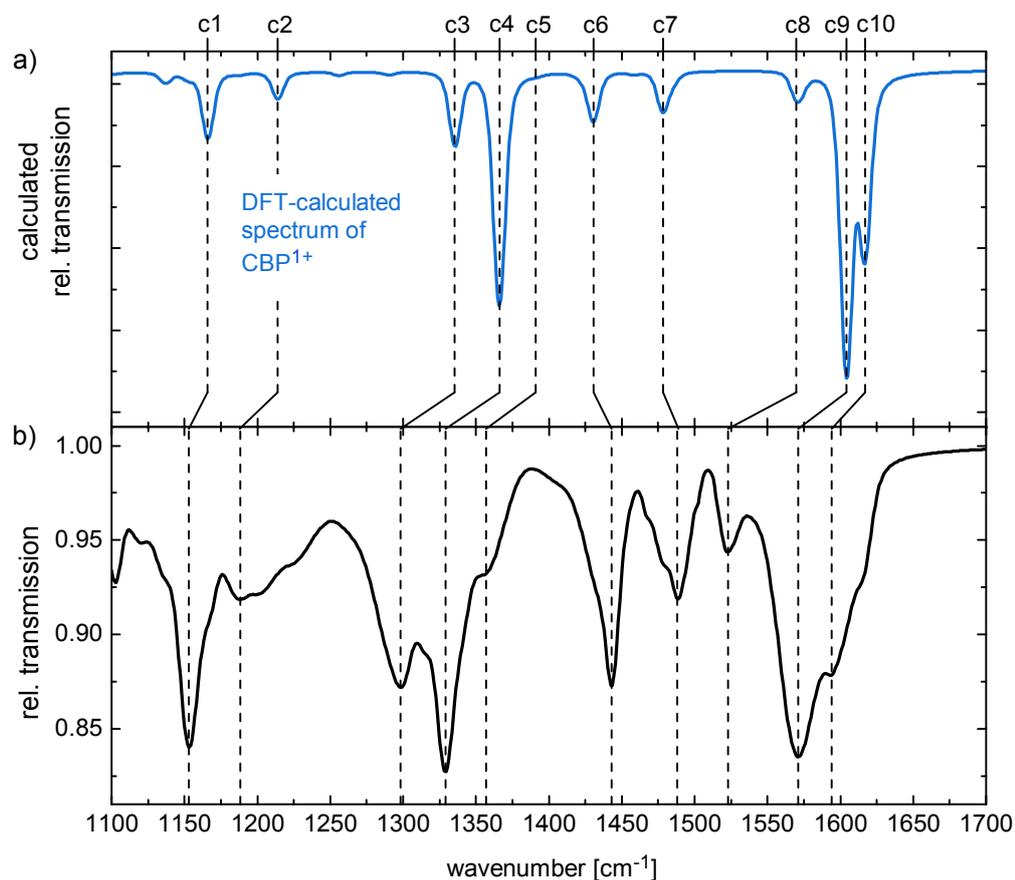
Die zugeordneten Anregungsenergien weichen um bis zu 47 cm<sup>-1</sup> voneinander ab. Abgesehen von den Moden c6 und c7 liegen die quantenchemisch berechneten Schwingungsmoden von CBP<sup>1+</sup> durchweg bei höheren Frequenzen als im experimentellen Spektrum. Diese größere Abweichung der Anregungsenergien, verglichen mit den in Abschnitt 5.1 diskutierten Abweichungen im neutralen CBP-Molekül, ist teilweise darin begründet, dass der Skalierungsfaktor  $k$ , mit dem die Frequenzen der berechneten Schwingungsspektren skaliert wurden, für das neutrale CBP-Molekül optimiert wurde.

Auffällig ist, dass im experimentellen Spektrum des CBP-Kations alle Absorptionsbanden eine größere Halbwertsbreite aufweisen als im berechneten Spektrum. In Abbildung 5.19 a) sind die berechneten Absorptionsbanden von CBP<sup>1+</sup>, wie schon im Falle des neutralen CBP-Moleküls, mit einer Halbwertsbreite von  $FWHM = 10 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt, da dies gerade der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden im experimentellen Spektrum von CBP entspricht. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden im experimentellen Spektrum des CBP-Kations beträgt hingegen etwa 30 cm<sup>-1</sup>. Die Ursache dieser deutlichen Verbreiterung der experimentellen Absorptionsbanden wird in Abschnitt 5.3.4 diskutiert.

#### Molekülstruktur des CBP-Kations

Das Absorptionsspektrum des CBP-Kations unterscheidet sich von dem des neutralen CBP-Moleküls, da das Entfernen eines Elektrons von CBP zu einer Änderung der elektronischen Struktur von CBP führt. Dies führt zu einer Änderung der Bindungslängen und Bindungsstärken im Molekül und somit zu einem modifizierten IR-Spektrum. Mithilfe von JMOL [73] wurden die Bindungslängen in der von B. LUNKENHEIMER quantenchemisch berechneten Gleichgewichtsstruktur eines einzelnen CBP- beziehungsweise CBP<sup>1+</sup>-Moleküls

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.19:** a) Quantenchemisch berechnetes IR-Spektrum von  $\text{CBP}^{1+}$ . b) Aus experimentellen Daten simuliertes IR-Spektrum einer 68 nm dicken Schicht bestehend aus CBP-Kationen. Für die Simulation wurde das Modell der dielektrischen Funktion des CBP-Kations verwendet. Die vertikalen Linien geben die Modenzuordnung an, welche aus Tabelle 5.2 entnommen werden kann.

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

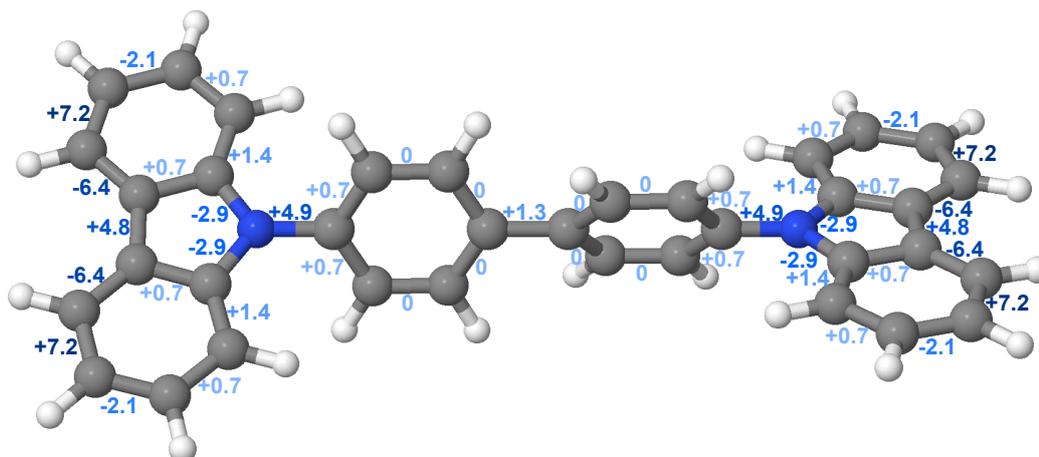
Mode number in Figure 5.19	Experimental wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	DFT-calc. wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Assignment
c1	1153	1166	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
c2	1188	1214	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
c3	1298	1336	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
c4	1329	1366	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}, \nu(\text{C-C})_{\text{c}}$
c5	1357	1391	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,b}}, \nu(\text{C-C})_{\text{b}}$
c6	1443	1430	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-N})$
c7	1489	1478	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
c8	1523	1570	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip,c}}, \nu(\text{C-C})_{\text{c}}$
c9	1571	1604	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C-C})$
c10	1594	1617	$\nu(\text{C-C}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$

**Tabelle 5.2:** Zuordnung der stärksten experimentellen und berechneten Absorptionsbanden des CBP-Kations zu den jeweiligen atomaren Verschiebungsvektoren. Die Nummerierung der Moden bezieht sich auf Abbildung 5.19. Die Nomenklatur zur Beschreibung der Moden entspricht der in Tabelle 5.1.

in der Gasphase bestimmt. Im neutralen CBP-Molekül betragen die Bindungslängen der C-C- und der C-N-Bindungen etwa 140 pm und der C-H-Bindungen etwa 109 pm. Die stärkste Änderung der Bindungslänge beim Entfernen eines Elektrons vom neutralen CBP-Molekül tritt bei einer C-C-Bindung am Carbazol auf und beträgt 1 pm. Damit beträgt die maximale relative Längenänderung, die durch Entfernen eines Elektrons vom neutralen CBP-Molekül hervorgerufen wird, etwa 7 ‰. Die relative Längenänderung der C-H-Bindungen hingegen beträgt weniger als 1 ‰. Die relative Änderung der Bindungslänge aller C-C- und C-N-Bindungen im CBP-Kation gegenüber dem neutralen CBP-Molekül basierend auf den DFT-Rechnungen sind in Abbildung 5.20 dargestellt. In Anhang A.5 finden sich zudem die absoluten Bindungslängen des neutralen CBP-Moleküls. Die stärksten Änderungen treten am Carbazol und an der Anbindung des Carbazols an das Biphenyl auf. Auf dem Biphenyl selbst sind die Längenänderungen vergleichsweise gering.

Es gibt zahlreiche Publikationen, in denen IR-Spektroskopie verwendet wird, um den Ladungstransfer in Ladungstransferkomplexen zu bestimmen [1, 28, 59, 120, 125–129]. Dabei werden am häufigsten Ladungstransferkomplexe untersucht, in denen TCNQ oder F4-TCNQ als Akzeptor verwendet werden. So zeigten etwa NANOVA, BECK, FUCHS, GLASER ET AL. mithilfe von FTIR-Spektroskopie, dass sich die Position der Streckschwingung der Cyano-Gruppe

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.20:** DFT-berechnete relative Längenänderung aller C-C- und C-N-Bindungen in  $\text{CBP}^{1+}$  gegenüber der entsprechenden Bindungslänge im neutralen CBP-Molekül, angegeben in Promille. Positive Werte bedeuten eine Vergrößerung der Bindungslänge in  $\text{CBP}^{1+}$  verglichen mit dem neutralen CBP-Molekül. Die maximale Längenänderung der C-H-Bindungen beträgt weniger als ein Promille, daher ist die Längenänderung der C-H-Bindungen in dieser Abbildung nicht dargestellt. Basierend auf DFT-Rechnung von B. LUNKENHEIMER.

im Spektrum der Ladungstransferkomplexe linear mit dem Ladungsübertrag auf TCNQ verschiebt [127]. Für einen ganzzahligen Elektronentransfer auf TCNQ wurde eine Rotverschiebung um etwa  $26\text{ cm}^{-1}$  festgestellt.

Eine weitere Methode, den Ladungstransfer experimentell zu bestimmen, ist die Vermessung der Bindungslängen in den Ladungstransferkomplexen, wie es etwa auch schon mithilfe von Röntgendiffraktometrie an organischen Salzen von TCNQ durchgeführt wurde [130, 131].

Die hier dargestellte gute Übereinstimmung des extrahierten Spektrums des CBP-Kations und des quantenchemisch berechneten Spektrums von  $\text{CBP}^{1+}$  deutet daraufhin, dass in den Ladungstransferkomplexen, die sich in der dotierten Schicht ausbilden, effektiv jeweils etwa ein Elektron von einem CBP-Molekül auf ein  $\text{MoO}_3$ -Molekül, beziehungsweise einen  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster übertragen wird und somit  $Z \approx 1e$  gilt. Eine genauere Quantifizierung der transferierten Ladung ist möglicherweise mit quantenchemischen Rechnungen zu partiell geladenen CBP-Molekülen möglich.

Dieser effektive Ladungstransfer in den Ladungstransferkomplexen zeigt sich auch bei der Untersuchung der Grenzfläche von  $\text{MoO}_3$  und CBP. So zeigten MEYER ET AL. [45] und M. KÜHN [47] mithilfe von UPS Messungen, die bei der

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

schrittweisen Deposition von CBP auf MoO<sub>3</sub> durchgeführt wurden, dass sich an der Grenzfläche zwischen MoO<sub>3</sub> und CBP ein elektrischer Dipol aufgrund des Ladungstransfers von CBP zu MoO<sub>3</sub> ausbildet. Dieser Dipol wird gerade von den Ladungstransferkomplexen verursacht, die sich an der Grenzfläche der beiden Materialien ausbilden. In den hier untersuchten dotierten Schichten befinden sich diese Ladungstransferkomplexe an der Grenzfläche der MoO<sub>3</sub>-Filamente in der CBP-Matrix und lassen sich durch die oben diskutierte breite elektronische Anregung im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahem IR und durch die Schwingungsbanden der CBP-Kationen IR-spektroskopisch nachweisen.

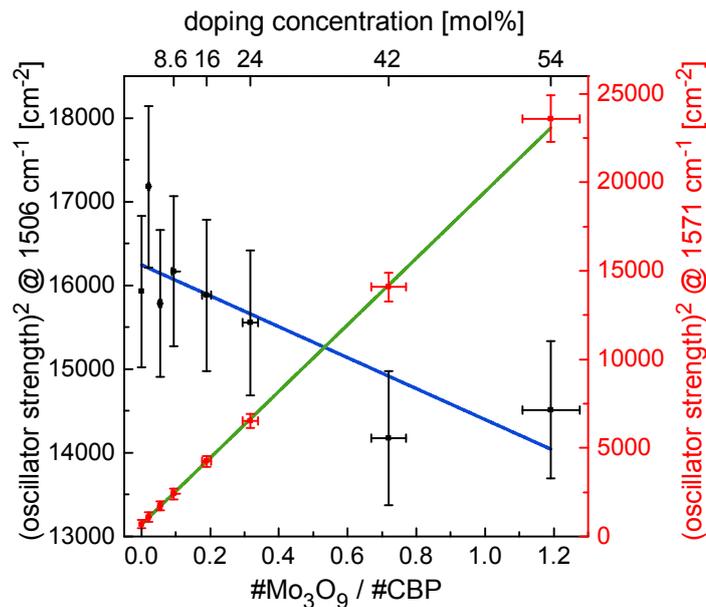
#### 5.3.4. Untersuchung der Dotiereffizienz von MoO<sub>3</sub> in CBP

##### Abnahme der Absorption des neutralen CBP-Moleküls

Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, ist mit der Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden des CBP-Kations gleichzeitig eine Abnahme der Intensität der Absorptionsbanden des neutralen CBP-Moleküls verknüpft. Diese Intensitätsabnahme zeigt sich an der Absorptionsbande bei 1506 cm<sup>-1</sup> (Mode Nummer 9), da das CBP-Kation bei dieser Frequenz offenbar keine Absorption aufweist, wie in Abbildung 5.19 ersichtlich wird. Daher wurde die Intensität dieser Absorptionsbande in den Spektren der Schichten mit einer Dotierkonzentration von 2,1 Mol.% bis 54 Mol.% mithilfe von SCOUT jeweils in einem Fit bestimmt. Dazu wurden Dämpfung, Gaußverbreiterung und Position des Brendel-Oszillators aus dem Fit der reinen CBP-Schicht übernommen und festgehalten. Die nominelle Schichtdicke von CBP betrug in allen Schichten etwa 50 nm, wobei der mit der Quarzwaage bestimmte Wert im Fit verwendet und ebenfalls festgehalten wurde. Einziger Fitparameter war die Oszillatorstärke von Mode 9. Das Quadrat der angefitteten Oszillatorstärke ist gerade proportional zur Anzahl der Oszillatoren in der jeweiligen Schicht, wie aus Gleichung 2.18 entnommen werden kann, und somit proportional zur Anzahl der neutralen CBP-Moleküle. Der selbe Fitprozess wurde zudem an der Absorptionsbande von Mode c9 des CBP-Kations bei 1571 cm<sup>-1</sup> durchgeführt.

In Abbildung 5.21 ist der Verlauf des Quadrats der Oszillatorstärke von Mode Nummer 9 in Abhängigkeit der Dotierkonzentration aufgetragen. Die angegebenen Fehler stammen aus der Unsicherheit der Schichtdicke der jeweils angefitteten Schicht und der abgeschätzten Unsicherheit des Fitprozesses an sich. Dabei ist der Beitrag aus der ungenauen Kenntnis der Schichtdicke etwa dreimal so groß wie die Ableseungenauigkeit, die durch Variation der

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.21:** Quadrat der Oszillatorstärke der Absorptionen bei  $1506\text{ cm}^{-1}$  (Mode 9 des neutralen CBP-Moleküls) und  $1571\text{ cm}^{-1}$  (Mode c9 des CBP-Kations) in den Spektren der Schichten mit verschiedener Dotierkonzentration. Die nominelle Schichtdicke von CBP beträgt in allen Spektren etwa  $50\text{ nm}$ . Die beiden Geraden beschreiben jeweils einen *least squares* Fit der Messwerte.

Oszillatorstärke bestimmt wurde, und somit für die großen Fehlerbalken der quadrierten Oszillatorstärken verantwortlich.

Das Quadrat der Oszillatorstärke von Mode 9, und damit die Anzahl der neutralen CBP-Moleküle nimmt mit steigender Dotierkonzentration ab. Das Quadrat der Oszillatorstärke von Mode c9 des CBP-Kations hingegen steigt linear mit der Dotierkonzentration an, wie in Abbildung 5.21 deutlich wird.

Da die Anzahl der neutralen CBP-Moleküle im selben Maße abnehmen muss wie die Anzahl der CBP-Kationen zunimmt, ist für die Abnahme der Anzahl der neutralen CBP-Moleküle ebenfalls ein lineares Verhalten zu erwarten. Ein linearer Fit des Quadrats der Oszillatorstärke zeigt, dass die Messwerte tatsächlich durch einen linearen Zusammenhang mit der Dotierkonzentration beschrieben werden können. Dabei weichen die Oszillatorstärken in den Spektren der Schichten dotiert mit  $2,1\text{ Mol.}\%$  und  $42\text{ Mol.}\%$  am stärksten vom Verlauf der Ausgleichsgeraden ab. Das ist darauf zurückzuführen, dass die tatsächliche nominelle Schichtdicke von CBP in diesen beiden Schichten stärker von dem mit der Quarzwaage bestimmten Wert abweichen als in den anderen Messungen. Die Abweichung von der Ausgleichsgeraden entspricht

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>

einem Fehler der nominellen Schichtdicke von CBP von fast 4 nm in der mit 2,1 Mol.%, beziehungsweise 42 Mol.% dotierten Schicht.

Genau wie die Grenzfläche zwischen CBP und MoO<sub>3</sub> steigt auch der relative Anteil der CBP-Kationen linear mit der Dotierkonzentration. Das zeigt, dass gerade die Grenzfläche zwischen den Agglomeraten des Dotanten und der Matrix für die Anzahl der CBP-Kationen in der dotierten Schicht entscheidend ist. Für die lineare Ausgleichsgerade der Form  $y = A + B \cdot x$ , die an die quadrierte Oszillatorstärke von Mode 9 angefügt wurde, ergibt sich für den Schnittpunkt mit der y-Achse  $A = (16245 \pm 262) \text{ cm}^{-2}$  und für die Steigung  $B = (1848 \pm 513) \text{ cm}^{-2}$ . Damit beträgt die relative Abnahme des Quadrats der Oszillatorstärke von Mode 9 des neutralen CBP-Moleküls  $(11,4 \pm 3,2)\%$ , bezogen auf die entsprechende Oszillatorstärke in der reinen CBP-Schicht. Das bedeutet, dass bei einem molaren Verhältnis von eins, also bei einer Dotierkonzentration von 50 Mol.%, die Anzahl der neutralen CBP-Moleküle um 11,4 % gegenüber der undotierten Schicht abnimmt. Diese 11,4 % liegen bei dieser Dotierkonzentration im geladenen Zustand vor, und weisen daher bei  $1506 \text{ cm}^{-1}$  keine Absorption auf.

Die Bestimmung der Dotiereffizienz über die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande von Mode 9 bei  $1506 \text{ cm}^{-1}$  bringt die Schwierigkeit mit sich, dass die Abnahme der Intensität sehr gering ist, da selbst bei sehr hohen Dotierkonzentrationen der Großteil der Matrixmoleküle ungeladen ist. Dadurch hat die mit der Quarzwaage bestimmte nominelle Schichtdicke von CBP einen starken Einfluss auf die somit bestimmte Anzahl an CBP-Kationen. Die Intensität der Absorptionsbanden des CBP-Kations weist eine deutlich stärkere Änderung mit der Dotierkonzentration auf. Dies zeigt sich in Abbildung 5.21 durch die bessere Übereinstimmung der linearen Ausgleichsgeraden mit den bestimmten quadrierten Oszillatorstärken. Im Folgenden soll daher die Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden des CBP-Kations in den Schichten verschiedener Dotierkonzentration im Frequenzbereich  $1100 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

#### **Simulation der Spektren dotierter Schichten mithilfe der dielektrischen Funktionen von CBP und CBP-Kation**

Ausgehend von den dielektrischen Funktionen von neutralem und geladenem CBP-Molekül lassen sich auch die Spektren der Schichten mit geringerer Dotierkonzentration als 54 Mol.% als Superposition der Spektren von CBP und CBP-Kation simulieren. Dazu wurden in SCOUT die Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> verschiedener Dotierkonzentration unter Verwendung eines *Layer Mix* und dem in Abbildung 5.17 dargestellten Schichtstapel in dem Bereich

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

1100  $\text{cm}^{-1}$  – 1700  $\text{cm}^{-1}$  angefittet. Die optischen Eigenschaften von CBP und CBP-Kation wurden durch deren jeweilige dielektrische Funktion beschrieben. Der relative Anteil  $c$  der Kationen wurde als Fitparameter verwendet. Die Schichtdicke wurde entsprechend der Quarzwaagenmessung festgesetzt und im Laufe des Fitprozesses im Rahmen der Unsicherheit der Quarzwaagenmessung angepasst. Zudem wurde wie zuvor schon die Position der Basislinie in dem Bereich 1650  $\text{cm}^{-1}$  – 1700  $\text{cm}^{-1}$  angefittet.

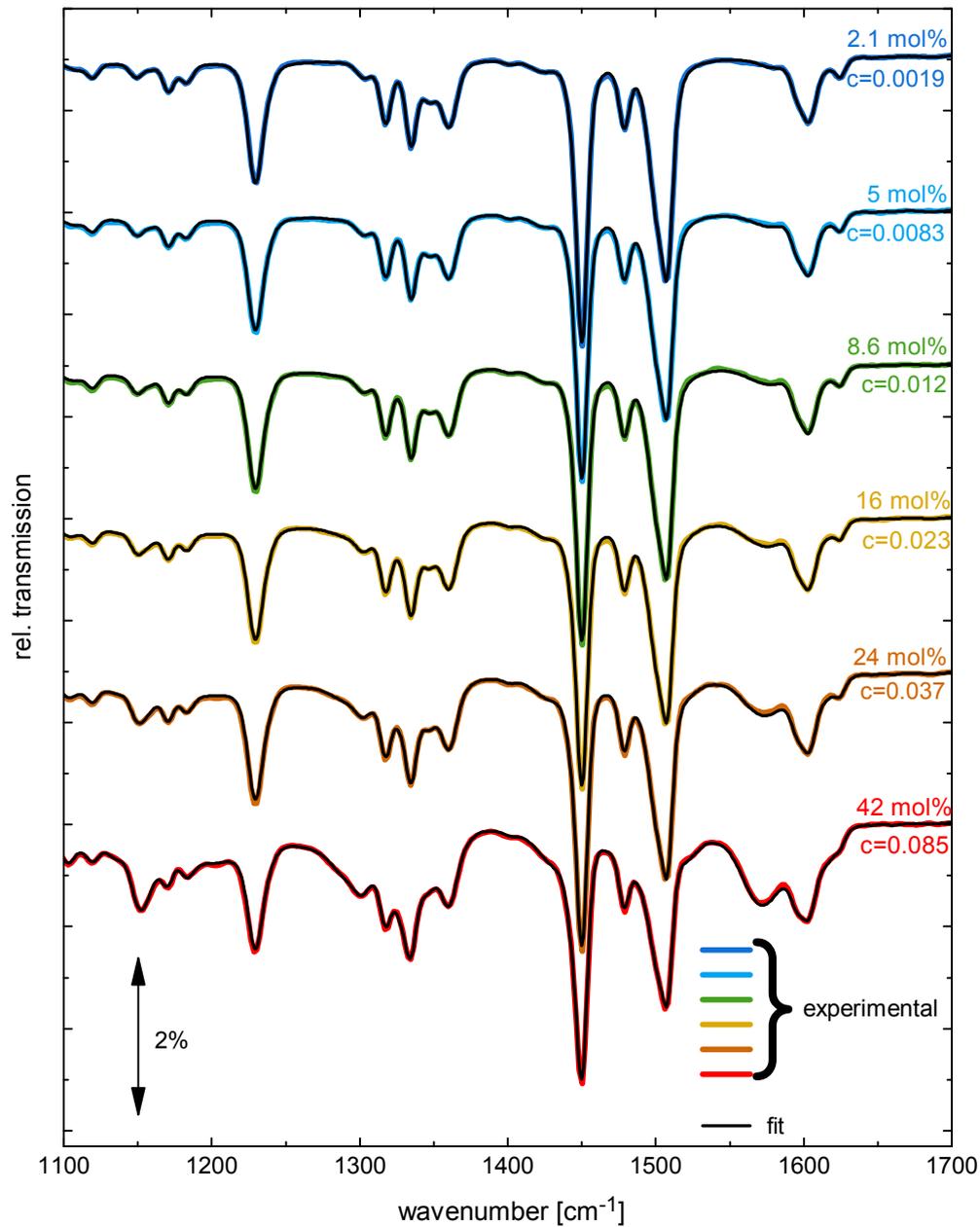
In Abbildung 5.22 sind die experimentellen Spektren und die daran angefiteten Spektren dargestellt. Alle Spektren lassen sich sehr gut als Superposition der Spektren von CBP und CBP-Kation darstellen. Daraus lässt sich folgern, dass die spektralen Änderungen in den Schichten verschiedener Dotierkonzentration jeweils auf die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen in den dotierten Schichten und dem damit verbundenen Ladungstransfer von CBP auf  $\text{MoO}_3$  verursacht werden. Die unterschiedliche Stärke der zusätzlichen Absorptionsbanden ist auf die unterschiedliche Anzahl an geladenen CBP-Molekülen zurückzuführen. Der Faktor  $c$  beschreibt die relative Gewichtung des Schichtstapels des CBP-Kations und ist proportional zur Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in den Schichten mit unterschiedlicher Dotierkonzentration.

In Abbildung 5.23 ist der relative Anteil  $c$  der CBP-Kationen in den Spektren der dotierten Filme gegen die Dotierkonzentration aufgetragen. Die Unsicherheiten in der Dotierkonzentration stammen aus dem Fehler der Schichtdickenbestimmung mit der Quarzwaage in Höhe von etwa 5% der jeweiligen Schichtdicke. Die Unsicherheiten im Gewichtungsfaktor wurden durch manuelle Variation des Gewichtungsfaktors bestimmt. Die blaue Gerade stellt eine Ursprungsgerade dar, die an die dargestellten Messwerte angefittet wurde, und hat eine Steigung von 0,112.

### Fehlerdiskussion

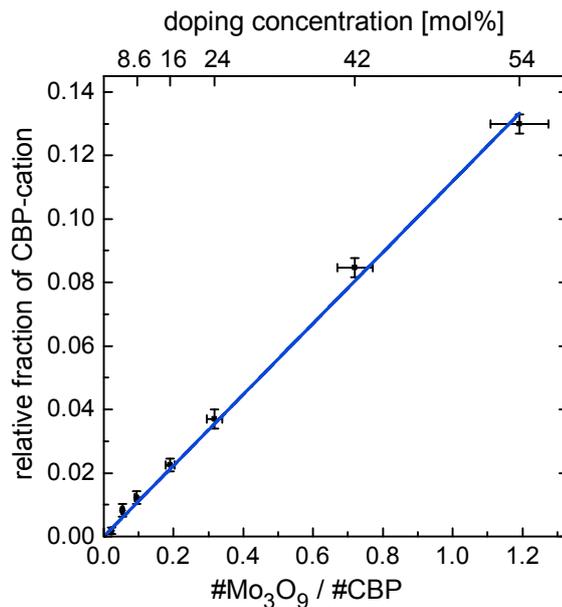
Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion des CBP-Kations wurde im optischen Modell die mit der Quarzwaage bestimmte nominelle Schichtdicke von CBP verwendet, welche wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, einen Fehler von etwa 5% der gemessenen Schichtdicke aufweist. Der genaue Wert der im optischen Modell verwendeten Schichtdicke ist jedoch sehr wichtig für die Bestimmung der Anzahl der CBP-Kationen in den dotierten Schichten, da der Fitparameter  $c$  durch Anpassen an die Absorptionsbande bei 1506  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt wurde. Ist die tatsächliche nominelle Schichtdicke von CBP in der dotierten Schicht jedoch etwas größer, dann wird für den Fitparameter  $c$  ein zu kleiner Wert bestimmt. Im Falle einer tatsächlich kleineren Schichtdicke als im optischen Modell angewandt, wird für  $c$  entsprechend ein etwas zu großer

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.22:** Experimentelle Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> verschiedener Dotierkonzentration (2,1 Mol.% bis 54 Mol.%) (dicke, farbige Linien) und daran angefitzte Spektren (dünne, schwarze Linien). Die angefitzten Spektren ergeben sich aus Superposition der Spektren von CBP und CBP-Kation, wobei der relative Anteil des CBP-Kation mit dem Faktor *c* gewichtet wurde. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

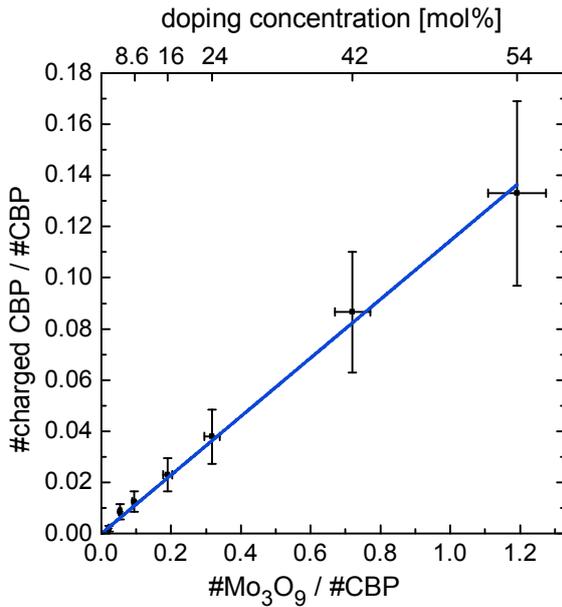


**Abbildung 5.23:** Zunahme des relativen Gewichtungsfaktors  $c$  der CBP-Kationen in den Schichten von CBP:MoO<sub>3</sub> verschiedener Dotierkonzentrationen. Die blaue Ursprunggerade ist ein Fit über alle dargestellten Messwerte.

Wert bestimmt. Der Wert von  $c$  wiederum beeinflusst die Oszillatorstärke aller Brendel-Oszillatoren im Modell der dielektrischen Funktion des CBP-Kations. Je größer  $c$  ist, desto kleiner ist die Oszillatorstärke, um eine vorgegebene experimentelle Absorptionsbande anzufitten. Diese Ungenauigkeit setzt sich dann beim Anfitten der Spektren mit geringerer Dotierkonzentration fort. Die Ungenauigkeit der nominellen Schichtdicke von CBP bei der Schicht dotiert mit 54 Mol.% führt also zu einem systematischen Fehler in der Bestimmung der Anzahl der CBP-Kationen.

Bei der Bestimmung der Anzahl der geladenen CBP-Moleküle über die Abnahme der Oszillatorstärke von Mode 9 des neutralen CBP-Moleküls wurde mithilfe der linearen Ausgleichsgeraden die Unsicherheit der Schichtdicke aller dotierten Schichten berücksichtigt und somit der systematische Fehler minimiert. Daher ist es sinnvoll, die mithilfe der dielektrischen Funktion bestimmten Werte entsprechend der Abnahme der Bande des neutralen CBP-Moleküls zu skalieren, sodass also der relative Anteil  $c$  der CBP-Kationen bei einer Dotierkonzentration von 50 Mol.% gerade  $(11,4 \pm 3,2)\%$  beträgt. In Abbildung 5.24 ist die mittels Skalierung des Parameters  $c$  erhaltene Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in Abhängigkeit der Dotierkonzentration dargestellt. Die relativ großen Unsicherheiten beinhalten nun sowohl die Ungenauigkeit des Fits an sich, die durch Variation von  $c$  bestimmt wurde, sowie die Unsicherheit der nominellen Schichtdicke von CBP in allen Schichten, wobei der zweite Beitrag den Fehler dominiert. Im Folgenden wird die Anzahl der CBP-Kationen

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.24:** Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in Schichten verschiedener Dotierkonzentrationen. Die Werte wurden mithilfe der dielektrischen Funktion des CBP-Kations bestimmt und über die Abnahme der Oszillatorstärke von Mode 9 bei 1506 cm<sup>-1</sup> skaliert.

in den dotierten Schichten stets bestimmt durch Anfitzen des entsprechenden Spektrums als Superposition der Spektren von CBP und des CBP-Kations und Skalierung des sich ergebenden Faktors  $c$ , wie oben beschrieben.

#### Diskussion der Dotiereffizienz

Mithilfe von Kelvinsondenmikroskopiemessungen bestimmten HAMWI ET AL. eine Dotiereffizienz von 1,9 % von Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> in CBP [36]. Diese Effizienz wurde an einer Schicht mit einer Dotierkonzentration von 17,4 Mol.% Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> bestimmt und bezeichnet die Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger pro Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, wurden beim Dotieren von MoO<sub>3</sub> in S-2CBP Dotiereffizienzen in der selben Größenordnung (2 % – 4,5 %) berichtet [38]. Diese starke Abweichung der veröffentlichten Dotiereffizienz von der hier bestimmten Anzahl geladener CBP-Moleküle pro Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster in Höhe von gerundet (11 ± 3) % ist damit zu erklären, dass nicht alle geladenen CBP-Moleküle, die mithilfe der IR-spektroskopischen Messungen detektiert werden, die Anzahl der freien Ladungsträger in der Schicht erhöhen. Vielmehr sind ein Großteil der spektroskopisch detektierten CBP-Kationen in Form von Ladungstransferkomplexen direkt an der Grenzfläche zu den MoO<sub>3</sub>-Filamenten lokalisiert. Aufgrund der starken Coulomb-Kräfte zwischen der transferierten Ladung und der dadurch entstehenden Gegenladung kann nur ein geringer Anteil der Elektron-Loch-Paare dissoziieren und damit die Anzahl der freien Ladungsträger in den dotierten Schichten erhöhen.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

Die Lokalisierung der CBP-Kationen direkt an der Grenzfläche führt zu einer Wechselwirkung zwischen den Kationen und der Gegenladung auf dem MoO<sub>3</sub>. Diese hängt von Abstand und Orientierung der CBP-Kationen relativ zu der Gegenladung auf den MoO<sub>3</sub>-Molekülen ab, und führt im Falle einer ungeordneten Grenzfläche zu der in Abschnitt 5.3.2 festgestellten Verbreiterung der Absorptionsbanden des Kations gegenüber den Absorptionsbanden des neutralen CBP-Moleküls.

Ausgehend von dem von HAMWI ET AL. veröffentlichten Wert zur Dotiereffizienz in Höhe von 1,9% lässt sich mithilfe der spektroskopisch bestimmten Anzahl an CBP-Kationen die Dissoziationswahrscheinlichkeit der gebundenen Elektron-Loch-Paare und damit der Ladungstransferkomplexe zu  $0,019/0,11 = 0,17$  bestimmen. Das bedeutet, dass lediglich etwa 17% der Elektron-Loch-Paare dissoziieren und damit die Leitfähigkeit der dotierten Schicht erhöhen, während die restlichen 83% in Form von Ladungstransferkomplexen an der Grenzfläche der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate gebunden sind.

### Vergleich der Dotiereffizienz bestimmt über IR-Spektroskopie und XPS

Die Anzahl der transferierten Ladungen in den dotierten Schichten lässt sich auch mittels XPS bestimmen. In diesem Abschnitt soll die oben diskutierte Anzahl der transferierten Ladungen, welche unter Verwendung von IR-Spektroskopie bestimmt wurde, mit den von M. KÜHN in [47] mittels XPS bestimmten Werten, verglichen werden. Für eine ausführliche Darstellung der mittels Photoelektronenspektroskopie durchgeführten Messungen und deren Auswertung sei auf [47] verwiesen.

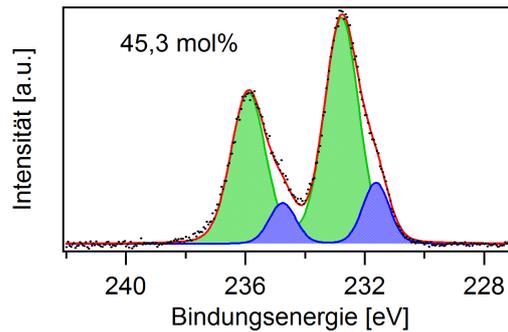
Die hier vorgestellten XPS Messungen wurden jeweils von M. KÜHN an der VERSAPROBE II am Cluster-Tool durchgeführt. Im Röntgenphotoelektronen (XP)-Spektrum einer reinen MoO<sub>3</sub>-Schicht entsteht aufgrund der Emission von Photoelektronen aus dem 3d-Orbital von Mo<sup>6+</sup> bei den Bindungsenergien 232,6 eV und 235,7 eV jeweils eine Emissionslinie.<sup>2</sup> Diese Aufspaltung der Mo3d-Linie in ein Dublett ist darauf zurückzuführen, dass nach der Emission des Photoelektrons das verbliebene Elektron im Rumpfniveau den Gesamtdrehimpuls  $j = 3/2$  oder  $j = 5/2$  aufweisen kann und die kinetische Energie des Photoelektrons somit vom Endzustand des ungepaarten Elektrons abhängt.

Im Mo3d-Spektrum der dotierten Schichten konnte M. KÜHN die Ausbildung einer Schulter nachweisen, welche gegenüber dem Dublett von Mo<sup>6+</sup> um 1,15 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Diese Schulter

---

<sup>2</sup>Die Bindungsenergien beziehen sich jeweils auf das Fermi-niveau.

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.25:** Experimentelles XP-Spektrum der Mo3d-Emissionslinie von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 45,3 Mol.%. Dieses lässt sich als Summe zweier Dubletts, die jeweils durch zwei Voigt-Kurven beschrieben werden, anfitzen. Die grüne Kurve beschreibt die Emission von Mo<sup>6+</sup> und die blaue Kurve die Emission der reduzierten Komponente. Die rote Linie entspricht der Summe der beiden Anteile. Abbildung entnommen aus [47].

ist darauf zurückzuführen, dass sich in den dotierten Schichten aufgrund des Ladungsübertrags von CBP auf MoO<sub>3</sub> eine gegenüber dem Mo<sup>6+</sup> reduzierte Komponente ausbildet, in welcher die Elektronen der 3d-Schale schwächer gebunden sind als in Mo<sup>6+</sup>. Bei einem direkten Elektronentransfer von CBP auf ein Mo-Atom wäre die Schulter gerade der Mo3d-Emissionslinie von Mo<sup>5+</sup> zuzuordnen. Allerdings zeigten HUANG ET AL. mithilfe von DFT-Rechnungen, dass (Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sup>1-</sup>-Cluster ein über die drei Mo-Atome delokalisiertes d-Orbital aufweisen, sodass beim Ladungstransfer von einem Elektron auf einen ursprünglich ungeladenen Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster sich dieses auf die drei Mo-Atome verteilt [132]. Somit ist zu vermuten, dass das transferierte Elektron beim Ladungstransfer von CBP auf Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ebenfalls über drei Mo-Atome delokalisiert ist und die Schulter in den Mo3d-Spektren der dotierten Schichten somit von der Mo3d-Linie von Mo<sup>17/3+</sup> verursacht wird. Das hat zur Folge, dass durch jedes transferierte Elektron drei Mo<sup>6+</sup>-Atome zu Mo<sup>17/3+</sup> reduziert werden. In Abbildung 5.25 ist das experimentelle Mo3d-Spektrum einer mit 45,3 Mol.% dotierten Schicht dargestellt. Die Emissionslinien der Dubletts von Mo<sup>6+</sup> und Mo<sup>17/3+</sup> können jeweils durch ein Voigt-Profil angefitet werden, welches sich ähnlich wie ein Brendel-Oszillator, als Faltung einer Lorentzkurve mit einer Gaußkurve ergibt. In Abbildung 5.25 sind jeweils auch die Fits des Voigt-Profiles an die experimentellen Daten gezeigt.

Da die integrierten Intensitäten  $A_{6+}$  und  $A_{17/3+}$  der verschieden stark oxidierten Dubletts jeweils proportional zur Anzahl der Mo<sup>6+</sup>-Atome, beziehungsweise Mo<sup>17/3+</sup>-Atome in den dotierten Schichten sind, lässt sich aus dem Verhältnis

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

der integrierten Intensitäten die relative Anzahl der  $\text{Mo}^{17/3+}$ -Atome bestimmen. Somit ergibt sich die relative Anzahl der geladenen  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster aus

$$\begin{aligned} \frac{A_{17/3+}}{A_{17/3+} + A_{6+}} &= \frac{\#\text{Mo}^{17/3+}}{\#\text{Mo}^{17/3+} + \#\text{Mo}^{6+}} \\ &= \frac{\#(\text{Mo}_3\text{O}_9)^{1-}}{\#\text{Mo}_3\text{O}_9}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

wobei hier mit  $\#\text{Mo}_3\text{O}_9$  die Gesamtzahl der  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster in der dotierten Schicht bezeichnet wird, welche also auch die geladenen  $(\text{Mo}_3\text{O}_9)^{1-}$ -Cluster beinhaltet.

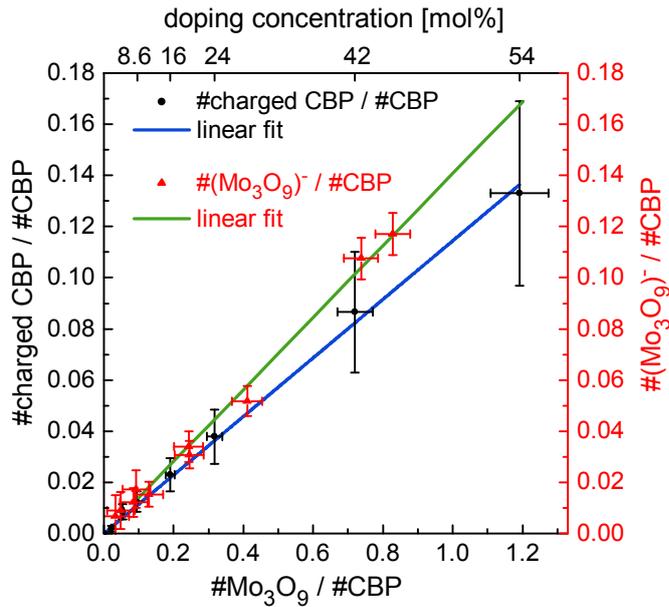
In Abbildung 5.26 ist die Anzahl der geladenen  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster bezogen auf die Anzahl der CBP-Moleküle, welche von M. KÜHN aus XP-Spektren bestimmt wurden und die relative Anzahl der geladenen CBP-Moleküle, welche aus den oben diskutierten IR-Spektren bestimmt wurde, über die Dotierkonzentration aufgetragen. Wie zu erwarten, steigt die Anzahl der  $(\text{Mo}_3\text{O}_9)^{1-}$ -Cluster ebenso wie die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle linear mit der Dotierkonzentration an. Aus der Steigung der linearen Ausgleichgeraden, die an alle Meßwerte der XP-Spektren angefitet wurde und in Abbildung 5.26 grün dargestellt ist, lässt sich die relative Anzahl der geladenen  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster bezogen auf die Gesamtzahl der  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster zu  $(14 \pm 3)\%$  bestimmen. Dabei berücksichtigt der angegebene Fehler nicht die eingetragenen Fehlerbalken in Abbildung 5.26, sondern eine an den XPS-Daten durchgeführte Korrektur aufgrund der Degradation der untersuchten Schicht durch die Bestrahlung mit Röntgenstrahlung [47].

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der über IR-Spektroskopie bestimmten Anzahl an geladenen CBP-Molekülen pro  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ -Cluster in Höhe von  $(11 \pm 3)\%$  überein. Aus dieser guten Übereinstimmung der mit zwei verschiedenen Messmethoden bestimmten Werte kann geschlossen werden, dass die Annahme der Delokalisierung der transferierten Elektronen auf drei Mo-Atome korrekt ist. Denn würde die in den XP-Spektren beobachtete Schulter von der  $\text{Mo}3d$ -Linie von  $\text{Mo}^{5+}$ -Atomen herrühren, würden entsprechend den XPS-Messungen etwa dreimal so viele Ladungen transferiert werden, als mithilfe der IR-Spektroskopie bestimmt wurden.

### Dotiereffizienz in $\text{CBP}:\text{MoO}_3$ bei sehr hoher Dotierkonzentration

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Anzahl der CBP-Kationen in den mit 2,1 Mol.% bis hin zu 54 Mol.% dotierten Schichten linear mit der Dotierkonzentration zunimmt. Da zu erwarten ist, dass die Anzahl der

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



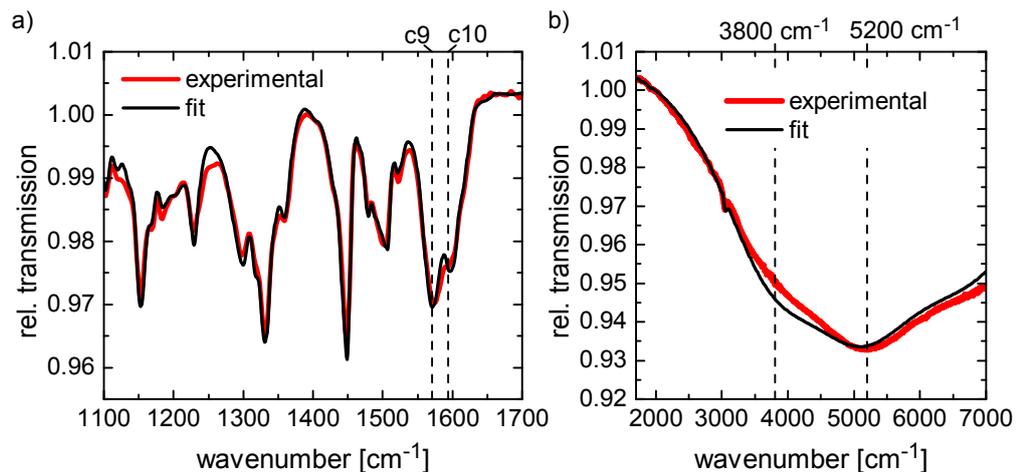
**Abbildung 5.26:** Anzahl der CBP-Kationen (bestimmt mittels FTIR-Spektroskopie) und Anzahl der geladenen Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster (bestimmt über XPS-Messungen) jeweils bezogen auf die Gesamtzahl der CBP-Moleküle in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Die XPS-Daten stammen aus [47].

CBP-Kationen ab einer bestimmten Dotierkonzentration nicht mehr linear mit der Dotierkonzentration zunimmt, wurde auch eine Schicht mit einer Dotierkonzentration von 72 Mol.% untersucht.

Im Schwingungsspektrum der mit 72 Mol.% dotierten Schicht und einer nominellen Schichtdicke von 50 nm CBP sind die Absorptionsbanden des CBP-Kation sehr stark ausgeprägt, wie aus Abbildung 5.27 a) ersichtlich wird. Die Moden c9 und c10 des CBP-Kations zählen zu den vier intensivsten Absorptionsbanden des Schwingungsspektrums im Frequenzbereich 1100 cm<sup>-1</sup> – 1700 cm<sup>-1</sup>. In Abbildung 5.27 a) ist zudem ein Fit an das experimentelle Spektrum gezeigt, der wie im Falle der Spektren der Schichten mit niedrigerer Dotierkonzentration, eine Superposition der Spektren des neutralen CBP-Moleküls und des CBP-Kations darstellt. Dabei wurde lediglich der Fitparameter *c* variiert und die Schichtdicke im Rahmen der Genauigkeit der Quarzwaagenmessung angepasst. Zwischen Fit und experimentellem Spektrum treten signifikante Abweichungen auf. Dies betrifft insbesondere die Intensitäten der Absorptionsbanden. Allerdings ist keine klare Tendenz erkennbar, ob eher die Absorptionsbanden des neutralen CBP-Moleküls oder des CBP-Kations besonders starke Abweichungen aufweisen.

Im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahem IR ist die von der elektronischen Anregung der Ladungstransferkomplexe verursachte Absorption im Spektrum der mit 72 Mol.% dotierten Schicht stark ausgeprägt. Um zu überprüfen, ob die Form und Lage der elektronischen Anregung mit derjeni-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

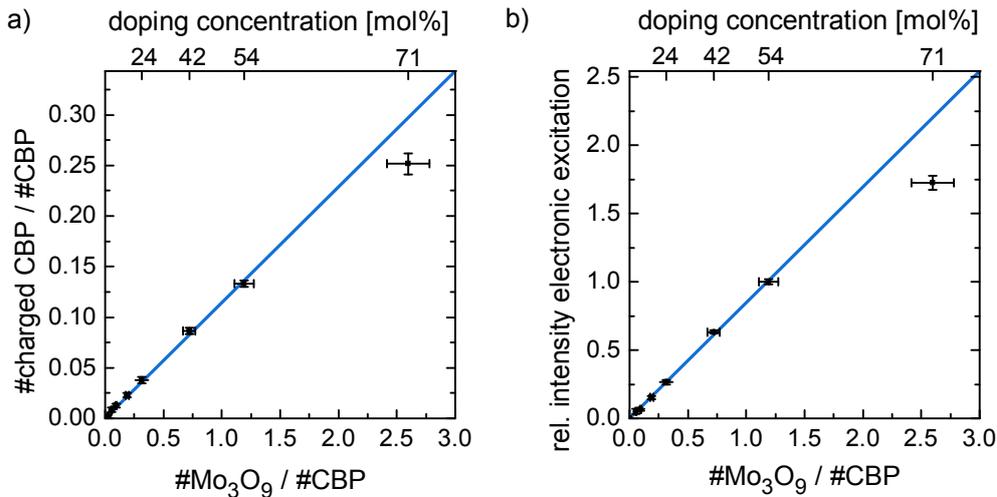


**Abbildung 5.27:** a) Experimentelles Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> (72 Mol.%) im Frequenzbereich 1100 cm<sup>-1</sup> – 1700 cm<sup>-1</sup>, zusammen mit einem Fit, der mit dem optischen Modell aus Abschnitt 5.3.4 durchgeführt wurde. b) Experimentelles Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> (72 Mol.%) im Bereich der elektronischen Anregung. Der Fit wurde wie in Abschnitt 5.3.1 durchgeführt.

gen im Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht übereinstimmt, wurde sie mithilfe des in Abschnitt 5.3.1 erstellten optischen Modells durch drei Lorentz-Oszillatoren angefitet. Dabei wurden Position, Breite und relative Intensität der einzelnen Oszillatoren wieder konstant gehalten. Wie im Falle der Spektren mit niedrigerer Dotierkonzentration wurde die Intensität der drei Lorentz-Oszillatoren mit einem Skalierungsfaktor angepasst, welcher als einziger Fitparameter verwendet wurde. Das resultierende angefitete Spektrum ist in Abbildung 5.27 b) gemeinsam mit dem experimentellen Spektrum dargestellt. Im experimentellen Spektrum ist die Absorption der elektronischen Anregung bei etwa 3800 cm<sup>-1</sup> schwächer ausgeprägt als im angefiteten Spektrum. Mit einer um etwa 0,4 % geringeren Absorption gegenüber dem angefiteten Spektrum ist diese Abweichung vermutlich nicht auf eine Verschiebung der Basislinie zurückzuführen.

Anhand des in Abbildung 5.27 a) dargestellten Fits wurde mit der selben Methode wie in Abschnitt 5.3.2 die relative Anzahl der geladenen Moleküle in der dotierten Schicht zu etwa 25 % bestimmt. In Abbildung 5.28 a) ist dieser Wert gemeinsam mit den in Abschnitt 5.3.2 diskutierten Werten der Schichten mit geringerer Dotierkonzentration dargestellt. Es zeigt sich, dass die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle bei dieser Dotierkonzentration von dem linearen Verhalten, das für Dotierkonzentrationen bis hin zu 54 Mol.%

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



**Abbildung 5.28:** a) Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in den Schichten von CBP:MoO<sub>3</sub> mit Dotierkonzentrationen von 2,1 bis 72 Mol.% bestimmt durch Anfitzen der dotierbedingten Änderungen in den Schwingungsspektren der dotierten Schichten. b) Relative Intensität der Absorption der elektronischen Anregung in den Spektren der dotierten Schichten. Die blaue Gerade stellt jeweils einen Fit dar, welcher die Messwerte der Schichten mit einer Dotierkonzentration von 2,1 bis 54 Mol.% berücksichtigt.

festgestellt wurde, abweicht.

Gleichzeitig nimmt die Intensität der elektronischen Anregung im Spektrum der mit 72 Mol.% dotierten Schicht gegenüber der entsprechenden Intensität im Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht um den Faktor 1,7 zu. Dieser Wert ist in Abbildung 5.28 b) gemeinsam mit der Intensität der Absorption der elektronischen Anregung in den Schichten mit niedrigerer Dotierkonzentration dargestellt. Auch die Intensität der Absorption der elektronischen Anregung weicht bei der hier diskutierten Dotierkonzentration von dem linearen Verlauf ab, der für Dotierkonzentrationen bis 54 Mol.% festgestellt wurde.

Dieses abweichende Verhalten der mit 72 Mol.% dotierten Schicht zeigt, dass sich bei dieser Dotierkonzentration die Grenzfläche zwischen Matrix und Dotant nicht entsprechend der Dotierkonzentration linear vergrößert und dementsprechend die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle proportional zur Dotierkonzentration ansteigt, sondern weitere Effekte auftreten. Da bei dieser Dotierkonzentration etwa 49 Vol.% der dotierten Schicht von MoO<sub>3</sub> belegt wird, kann vermutet werden, dass bei dieser Dotierkonzentration zwischen den einzelnen MoO<sub>3</sub>-Filamenten Querverbindungen auftreten und MoO<sub>3</sub> ein verästeltes Netzwerk innerhalb der organischen Matrix ausbildet. Somit können keine

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

einzelne Filamente in der Schicht unterschieden werden. Diese Quervernetzung der einzelnen Filamente reduziert das Oberflächen/Volumen-Verhältnis des eindotierten MoO<sub>3</sub> und wäre somit eine Erklärung für die Abweichung der Anzahl der geladenen CBP-Moleküle von dem linearen Verhalten, das bei niedrigeren Dotierkonzentrationen beobachtet wird. In Anbetracht der Höhe der hier diskutierten Dotierkonzentrationen ist die Abweichung von dem linearen Verhalten wenig verwunderlich. Es überrascht eher, dass die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle und die Grenzfläche zwischen Matrix und Dotant bis hin zu einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% also etwa 31 Vol.% dieses lineare Verhalten aufweisen.

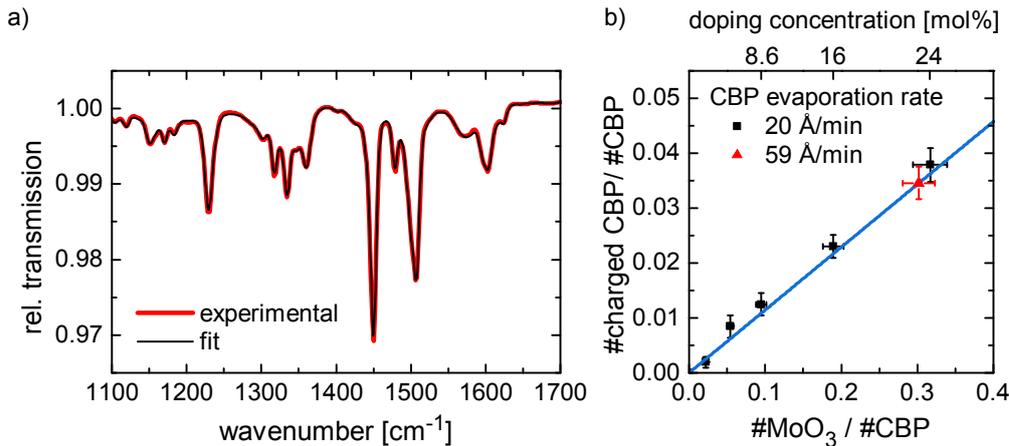
### 5.3.5. Einfluss der Aufdampfrate beim Dotieren von MoO<sub>3</sub> in CBP

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, wurde CBP jeweils mit einer Aufdampfrate von 20 Å/min aufgedampft, während die Aufdampfrate von MoO<sub>3</sub> angepasst wurde, um die jeweilige Dotierkonzentration zu erhalten. Diese relativ geringe Aufdampfrate wurde gewählt, damit sich die Schichtdicke während der Messung eines Spektrums nur moderat ändert. Mit den gewählten Einstellungen dauert die Messung eines Spektrums etwa 86 Sekunden. Damit nimmt die nominelle Schichtdicke von CBP während der Messung eines Spektrums um etwa 30 Å zu. Typische Aufdampfraten in der organischen Elektronik liegen im Bereich von 6 Å/min bis 300 Å/min [133].

Da die Ausbildung von Agglomeraten während des Schichtwachstums ein diffusionsbedingter Prozess und somit zeitabhängig ist, wurde überprüft, ob eine Verdreifachung der Aufdampfrate von CBP zu signifikanten Änderungen in der aufgedampften Schicht führt. Hierfür wurde eine Schicht mit einer Dotierkonzentration von 23 Mol.% aufgedampft. Die Aufdampfrate von CBP betrug 59 Å/min.

In Abbildung 5.29 a) ist das Spektrum, das direkt nach dem Aufdampfprozess gemessen wurde, im Frequenzbereich 1100 cm<sup>-1</sup> – 1700 cm<sup>-1</sup> gezeigt. Um zu überprüfen, ob sich aufgrund der erhöhten Aufdampfraten während des Depositionsprozesses Änderungen im Spektrum ergeben, wurde das Spektrum als Superposition der Spektren von CBP und CBP-Kation angefügt. Dazu wurde das in Abschnitt 5.3.2 beschriebene optische Modell mit dem Fitparameter  $c$  als einzig freiem Parameter verwendet. Das somit erhaltene simulierte Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 5.29 dargestellt. Zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Aus dem Fit folgt, dass in der dotierten Schicht etwa

### 5.3. Dotierbedingte spektrale Änderungen in den Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>



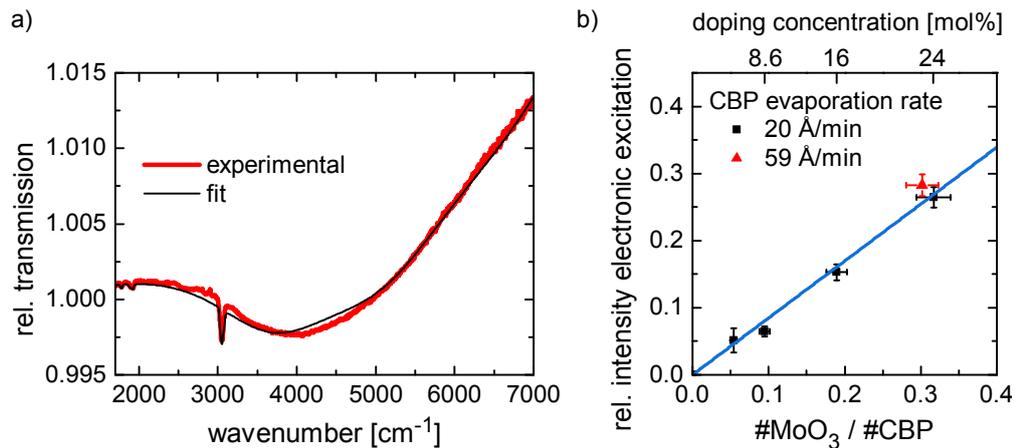
**Abbildung 5.29:** a) Experimentelles IR-Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 23 Mol.%, und daran angefitztes Spektrum. Die Aufdampfrate von CBP betrug 59 Å/min. b) Relative Anzahl an CBP-Kationen im Spektrum der mit dreifacher Aufdampfrate deponierten Schicht. Zum Vergleich ist die relative Anzahl der CBP-Kationen in den Spektren der mit niedrigerer Aufdampfrate deponierten Schichten samt linearer Ausgleichsgeraden eingetragen (siehe Abbildung 5.23).

( $3,5 \pm 0,3$ )% der CBP-Moleküle im geladenen Zustand, beziehungsweise in Form eines Ladungstransferkomplexes, vorliegen. Damit weist er keine Abweichungen zu der linearen Ausgleichsgeraden auf, die in Abschnitt 5.3.2 für die verschiedenen Schichten mit einer Aufdampfrate von 20 Å/min bestimmt wurde. In Abbildung 5.29 b) ist die Anzahl der CBP-Kationen in den Schichten, die mit verschiedenen Aufdampfzeiten hergestellt wurden, gezeigt.

In Abbildung 5.30 a) ist das Spektrum der mit 23 Mol.% dotierten Schicht, die mit erhöhter Aufdampfrate deponiert wurde, im Bereich der elektronischen Anregung gezeigt. Um zu überprüfen, ob die erhöhte Aufdampfrate die Form der elektronischen Absorption beeinflusst, wurde sie, wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, durch drei Lorentz-Oszillatoren angefitzt. Das angefitzte Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 5.30 a) gezeigt. Es sind geringe Abweichungen zwischen Fit und experimentellem Spektrum zu erkennen. Allerdings sind diese von ähnlicher Größenordnung wie die Abweichung zwischen Fit und experimentellem Spektrum der mit 24 Mol.% dotierten Schicht, die mit der üblichen Aufdampfrate von 20 Å/min deponiert wurde. Die leichten Abweichungen sind vermutlich auf die temperaturbedingten Schwankungen in den Spektren zurückzuführen, siehe Abschnitt 5.3.1, und somit nicht signifikant.

Die relative Intensität der drei Lorentz-Oszillatoren des in Abbildung 5.30 a)

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.30:** a) Experimentelles IR-Spektrum von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 23 Mol.% im Bereich der elektronischen Anregung. Die Schicht wurde mit einer Aufdampfrate von CBP in Höhe von 59 Å/min deponiert. b) Relative Intensität der Lorentz-Oszillatoren in dem in a) dargestellten Fit. Zum Vergleich ist die relative Intensität der Lorentz-Oszillatoren in den Fits der Spektren der mit niedrigeren Aufdampfraten deponierten Schichten eingetragen (siehe Abbildung 5.14).

dargestellten Fits ist in Abbildung 5.30 b) gezeigt. Auch die Intensität der elektronischen Anregung zeigt keine Abhängigkeit von der Aufdampfrate.

Damit können also weder im Frequenzbereich der Schwingungsmoden noch im Bereich der elektronischen Absorption signifikante Änderungen aufgrund der erhöhten Aufdampfrate festgestellt werden.

### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von MoO<sub>3</sub> in CBP

Da das Ausbilden von Agglomeraten während des Aufdampfens von dotierten Schichten ein diffusionsbedingter Prozess ist, soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens der dotierten Schicht diskutiert werden. Dazu wurden dünne Schichten CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.%, 42 Mol.% und 54 Mol.% auf Silizium aufgedampft, wobei das Substrat vor der Schichtdeposition auf 120 K gekühlt wurde. Direkt nach dem Aufdampfprozess wurde jeweils ein IR-Spektrum gemessen. Anschließend wurde der Kühlvorgang beendet, und sobald die Probe auf Raumtemperatur erwärmt war, ein weiteres IR-Spektrum gemessen.

#### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von $\text{MoO}_3$ in CBP

Die Schichten mit Dotierkonzentrationen von 24 Mol.% und 54 Mol.% wurden anschließend nochmals auf 120 K gekühlt und ein weiteres IR-Spektrum bei dieser Temperatur gemessen, um überprüfen zu können, ob das zwischenzeitliche Aufwärmen der Probe zu irreversiblen morphologischen Änderungen in den dotierten Schichten führt.

Die bei 120 K deponierten Schichten wurden im Anschluss jeweils für etwa 40 min bei einer Temperatur von 400 K ausgeheilt. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wurde ein weiteres Spektrum gemessen.

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der Substrattemperatur während der Deposition der dotierten Schicht diskutiert. Im Anschluss werden die spektralen Änderungen aufgrund des Aufwärmens der kalt-deponierten Schichten auf Raumtemperatur und des Ausheilens dieser Schichten diskutiert.

##### 5.4.1. Einfluss der Substrattemperatur bei der Schichtdeposition

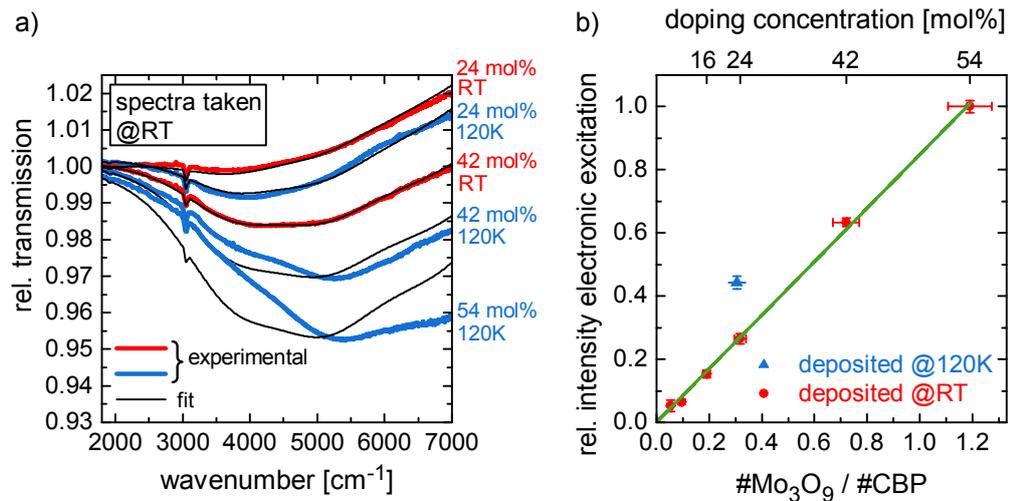
In diesem Abschnitt werden die Spektren der kalt-deponierten dotierten Schichten mit den Spektren dotierter Schichten entsprechender Dotierkonzentration, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurden, verglichen. Die Probe befand sich während der Messung der Spektren jeweils auf Raumtemperatur. In allen untersuchten Schichten beträgt die nominelle Schichtdicke von CBP etwa 50 nm.

##### Elektronische Anregung

In Abbildung 5.31 a) sind die Spektren der Schichten verschiedener Dotierkonzentration, die auf ein gekühltes Substrat aufgedampft wurden, im Bereich der elektronischen Anregung gezeigt. Zudem sind dort zum Vergleich auch die Spektren der mit 24 Mol.% beziehungsweise 42 Mol.% dotierten Schichten, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurden, gezeigt. Die Absorption der elektronischen Anregung weist in den Spektren der kalt-deponierten Schichten verglichen mit den ungekühlten Schichten jeweils eine deutlich stärkere Intensität auf.

Um die Zunahme der Intensität der Absorption zu quantifizieren, wurde die elektronische Anregung im Spektrum der kalt-deponierten Schicht in SCOUT durch drei Lorentz-Oszillatoren angefitet. Position, Dämpfung und relative Oszillatorstärke der Lorentz-Oszillatoren wurden aus dem in Abschnitt 5.3.1 durchgeführten Fit an der mit 54 Mol.% dotierten Schicht, die bei Raumtemperatur aufgedampft wurde, übernommen. Einziger Fitparameter war der

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.31:** a) Vergleich der IR-Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> mit verschiedener Dotierkonzentration. Die Schichten wurden auf ein ungekühltes beziehungsweise auf gekühltes Substrat deponiert. Alle Spektren wurden gemessen nachdem die Schicht wieder auf Raumtemperatur aufgewärmt war. Zudem sind die an die elektronische Anregung angefitteten Spektren gezeigt. b) Vergleich der relativen Intensität der elektronischen Anregung in den Spektren der kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und der ungekühlten Schichten.

Skalierungsfaktor der Oszillatorstärken. In Abbildung 5.31 a) sind die angefitteten IR-Spektren ebenfalls gezeigt. Die spektrale Form der elektronischen Anregung weist im Spektrum der mit 24 Mol.% dotierten Schicht keine signifikante Änderung aufgrund der unterschiedlichen Substrattemperatur beim Aufdampfprozess auf. In den Spektren der mit 42 Mol.% und insbesondere der mit 54 Mol.% dotierten Schicht hingegen führt das Kühlen des Substrats zu einer Verschiebung der elektronischen Anregung hin zu größeren Wellenzahlen. Diese Verschiebung ist auf eine Abnahme der Absorption der elektronischen Anregung bei etwa 3800 cm<sup>-1</sup> zurückzuführen.

Die Intensität der elektronischen Anregung im Spektrum der kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.%, die aus dem Fitprozess bestimmt wurde, ist in Abbildung 5.31 b) zusammen mit der bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutierten Intensität der elektronischen Anregung der bei Raumtemperatur deponierten Schichten dargestellt. In der kalt-deponierten Schicht ist die Intensität der elektronischen Anregung um einen Faktor 1,7 stärker ausgeprägt als in der ungekühlt aufgedampften Schicht selber Dotierkonzentration. Da zwischen experimentellem Spektrum und Fit in der mit 42 Mol.%, beziehungsweise 54 Mol.% dotierten Schicht jeweils signifikante Unterschiede auftreten, ist die

#### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von MoO<sub>3</sub> in CBP

Intensität der elektronischen Anregung dieser beiden Dotierkonzentrationen in Abbildung 5.31 b) nicht dargestellt.

Die Intensitätszunahme der Absorption der elektronischen Anregung zeigt, dass in der kalt-deponierten Schicht mehr Ladungstransferkomplexe vorhanden sind. Da diese Ladungstransferkomplexe an der Grenzfläche zwischen CBP und MoO<sub>3</sub> lokalisiert sind, ist diese Zunahme auf eine Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien zurückzuführen. Somit muss in der kalt-deponierten Schicht mit der Dotierkonzentration von 24 Mol.% das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der MoO<sub>3</sub> Agglomerate um einen Faktor 1,7 größer sein, als in der bei Raumtemperatur deponierten Schicht entsprechender Dotierkonzentration. Damit sind die Agglomerate in der kalt-deponierten Schicht signifikant kleiner als in der bei Raumtemperatur deponierten Schicht.

Wie sich die Verkleinerung der Agglomerate infolge des Aufdampfens auf ein gekühltes Substrat auf die Anzahl der CBP-Kationen in den Schichten auswirkt, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

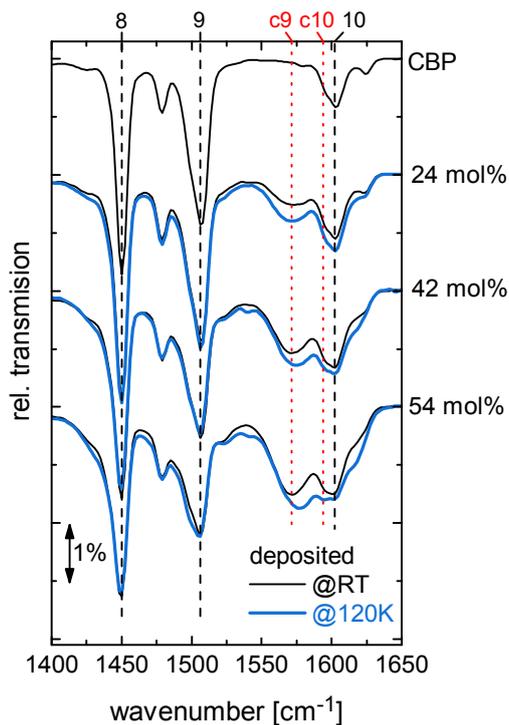
#### Schwingungsanregungen

In Abbildung 5.32 sind die entsprechenden IR-Spektren der auf gekühltes beziehungsweise auf ungekühltes Substrat deponierten Schichten, im Bereich der Schwingungsanregungen zwischen 1400 cm<sup>-1</sup> und 1650 cm<sup>-1</sup> gezeigt. Die Spektren selber Dotierkonzentration, aber unterschiedlicher Aufdampf-temperatur, zeigen im Frequenzbereich von etwa 1400 cm<sup>-1</sup> bis etwa 1525 cm<sup>-1</sup> eine gute Übereinstimmung. Zwischen 1550 cm<sup>-1</sup> und 1625 cm<sup>-1</sup> jedoch weisen die Spektren der kalt-deponierten Schichten signifikant stärkere Absorptionsbanden auf. Diese stärkeren Absorptionen liegen gerade bei 1571 cm<sup>-1</sup> sowie 1594 cm<sup>-1</sup>, und somit an der selben Position wie die Absorptionsbanden c9 und c10 des CBP-Kations (siehe auch Tabelle 5.2).

Um zu überprüfen, ob sich die spektralen Änderungen durch eine erhöhte Anzahl an geladenen CBP-Molekülen in den kalt-deponierten Schichten erklären lassen, wurden die Spektren der kalt-deponierten Schichten in SCOUT als Superposition der Spektren von CBP und des CBP-Kations angefitet. Dabei wurde das gleiche optische Modell verwendet, wie bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben. Als Fitparameter wurde der relative Anteil  $c$  der Kationen verwendet. Zudem wurde die Schichtdicke im Rahmen der Ungenauigkeit der Quarzwaagenmessung angepasst. In Abbildung 5.33 a) sind die experimentellen Spektren der kalt-deponierten Schichten unterschiedlicher Dotierkonzentration und die daran angefiteten Spektren dargestellt.

Zwischen dem Spektrum der kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und dem daran angefiteten Spektrum sind keine

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



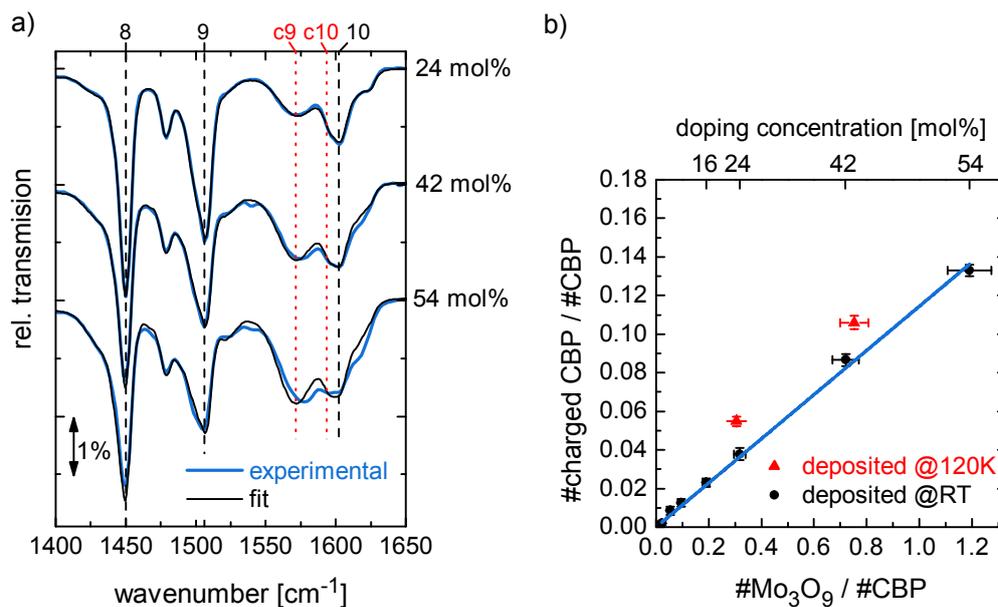
**Abbildung 5.32:** Vergleich der IR-Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> verschiedener Dotierkonzentrationen, die auf gekühltes beziehungsweise auf ungekühltes Substrat deponiert wurden. Die nominelle Schichtdicke von CBP beträgt jeweils etwa 50 nm. Die vertikalen Linien markieren die zugeordneten Schwingungsmoden von CBP und CBP-Kation (siehe Tabelle 5.1 und 5.2). Alle Spektren wurden gemessen nachdem die Probe wieder auf Raumtemperatur aufgewärmt war. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

signifikanten Unterschiede zu erkennen. Im Spektrum der mit 42 Mol.% dotierten Schicht sind leichte Unterschiede zwischen experimentellem und daran angefittem Spektrum zu erkennen. Diese Unterschiede treten in Form einer etwas stärkeren Absorption im experimentellen Spektrum bei etwa 1580 cm<sup>-1</sup> und bei etwa 1615 cm<sup>-1</sup> auf. Im Spektrum der kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% sind diese Abweichungen ebenfalls vorhanden, allerdings deutlich stärker ausgeprägt als in der mit 42 Mol.% dotierten Schicht.

Mithilfe der in 5.33 a) dargestellten Fits wurde die relative Anzahl der CBP-Kationen in den dotierten Schichten bestimmt. Es zeigt sich, dass in den kalt-deponierten Schichten die Anzahl der CBP-Kationen um einen Faktor 1,4 (für eine Dotierkonzentration von 24 Mol.%), beziehungsweise 1,2 (für eine Dotierkonzentration von 42 Mol.%), jeweils bezüglich der bei Raumtemperatur aufgedampften Schichten zunehmen. In Abbildung 5.33 b) ist die relative Anzahl der CBP-Kationen in den kalt-deponierten Schichten und den bei Raumtemperatur deponierten Schichten, die über den beschriebenen Fitprozess in SCOUT bestimmt wurden, dargestellt.

Das zeigt also, dass aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate in den kalt-deponierten Schichten auch die Anzahl

#### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von MoO<sub>3</sub> in CBP



**Abbildung 5.33:** a) Vergleich der experimentellen Spektren der kalt-deponierten Schichten und der daran angefitzten Spektren, die sich als Superposition der Spektren von CBP und dem CBP-Kation ergeben. b) Relative Anzahl der Ladungstransferkomplexe in den kalt-deponierten Schichten und den ungekühlten Schichten. Die angegebenen Fehler berücksichtigen lediglich die Ableseungenauigkeit bei der Bestimmung des Fitparameters  $c$ .

der CBP-Kationen ansteigt. Allerdings nimmt die Anzahl der CBP-Kationen nur um einen Faktor 1,4 zu, während die Grenzfläche der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate um einen Faktor 1,7 zunimmt (jeweils für eine Dotierkonzentration von 24 Mol.%). In diesem Fall steigt die Anzahl der CBP-Kationen also nicht proportional zur Grenzfläche der Molybdänoxid-Agglomerate an.

Für eine Dotierkonzentration von 42 Mol.% und 54 Mol.% sind die spektralen Änderungen verglichen mit den bei Raumtemperatur deponierten Schichten nicht durch eine bloße Verstärkung der dotierbedingten spektralen Änderungen zu erklären. Die zusätzliche Verschiebung der elektronischen Anregung und das veränderte Schwingungsspektrum deuten auf eine veränderte elektronische Struktur der kalt-deponierten Schichten bei diesen sehr hohen Dotierkonzentrationen hin.

### 5.4.2. Einfluss des Aufwärmens kalt-deponierter Schichten

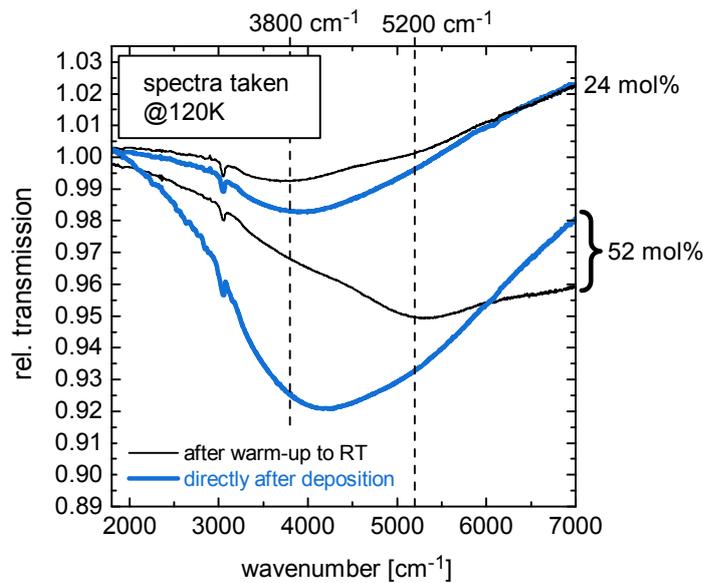
Die kalt-deponierten Schichten mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und 54 Mol.% wurden nach dem zwischenzeitlichen Aufwärmen auf Raumtemperatur jeweils ein weiteres Mal auf 120 K abgekühlt und im Anschluss IR-spektroskopisch vermessen. In diesem Abschnitt werden die Spektren der kalt-deponierten Schichten, die direkt nach der Deposition gemessen wurden, mit den Spektren verglichen, die nach zwischenzeitlichem Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen auf 120 K gemessen wurden. Bei allen Messungen in diesem Abschnitt betrug die Proben­temperatur während der Messung jeweils 120 K.

#### Elektronische Anregung

In Abbildung 5.34 sind die Spektren der kalt-deponierten CBP:MoO<sub>3</sub>-Schichten mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und 54 Mol.% im Bereich der elektronischen Anregung gezeigt, wobei jeweils eines der Spektren direkt nach Aufdampfen der dotierten Schicht und das andere nach zwischenzeitlichem Aufwärmen der Schicht auf Raumtemperatur gemessen wurde. Aus Abbildung 5.34 wird deutlich, dass die Intensität der Absorption der elektronischen Anregung durch die zwischenzeitliche Erwärmung auf Raumtemperatur signifikant abnimmt. Das zeigt, dass das Aufwärmen auf Raumtemperatur zu einer irreversiblen morphologischen Änderung in den dotierten Schichten führt, die eine Abnahme der Grenzfläche zwischen MoO<sub>3</sub> und CBP bewirkt. Das erneute Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur führt zu keinen weiteren messbaren Änderungen. Dies zeigt sich an IR-Spektren, die nach dem ersten und zweiten Aufwärmen der Schicht bei Raumtemperatur gemessen wurden, und keine Unterschiede aufweisen.

Im Spektrum der mit 54 Mol.% dotierten Schicht verschiebt sich zudem das Minimum der Absorptionsbande durch das zwischenzeitliche Aufwärmen auf Raumtemperatur von etwa 4150 cm<sup>-1</sup> zu etwa 5300 cm<sup>-1</sup>. Diese Verschiebung ist auf eine Abnahme der Absorption bei 3800 cm<sup>-1</sup> zurückzuführen und zeigt, dass bei dieser sehr hohen Dotierkonzentration durch Aufdampfen der Schicht auf ein gekühltes Substrat starke Änderungen der elektronischen Struktur an der Grenzfläche von MoO<sub>3</sub> und CBP auftreten.

#### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von $\text{MoO}_3$ in CBP

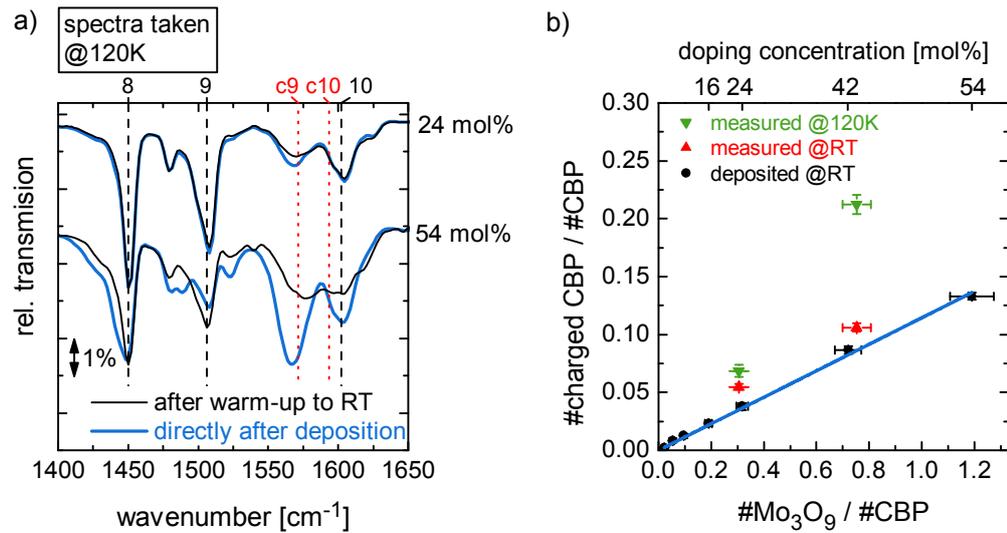


**Abbildung 5.34:** IR-Spektren dünner Schichten von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und 54 Mol.% im Bereich der elektronischen Anregung. Die Spektren wurden direkt nach der Deposition der Schicht auf dem gekühlten Substrat, beziehungsweise nach zwischenzeitlichem Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur und erneutem Abkühlen auf 120 K, gemessen.

#### Schwingungsanregungen

In Abbildung 5.35 a) sind die Spektren der kalt-deponierten Schichten im Frequenzbereich  $1400\text{ cm}^{-1}$  –  $1650\text{ cm}^{-1}$  gezeigt, die direkt nach dem Aufdampfen und nach zwischenzeitlichem Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen auf 120 K gemessen wurden. Das zwischenzeitliche Aufwärmen der Schichten führt auch im Bereich der Schwingungsanregungen zu signifikanten Änderungen. Nachdem die mit 24 Mol.% dotierte Probe auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde, nimmt die Intensität der Mode c9 des geladenen CBP-Moleküls ab. In der mit 54 Mol.% dotierten Schicht sind die Änderungen aufgrund des Aufwärmens der Probe deutlich stärker ausgeprägt. Insbesondere im Bereich der Schwingungsmoden c9 und c10 des CBP-Kations ist die Absorption nach zwischenzeitlichem Aufwärmen der Probe deutlich schwächer ausgeprägt. Aber auch in dem Bereich der restlichen Schwingungsmoden des CBP-Kations bei etwa  $1443\text{ cm}^{-1}$  (c6),  $1489\text{ cm}^{-1}$  (c7) und  $1523\text{ cm}^{-1}$  (c8) ist die Absorption vor dem Aufwärmen der Probe stärker ausgeprägt. Lediglich im Frequenzbereich von Mode 9 des neutralen CBP-Moleküls nimmt die Absorption nach Aufwärmen der Probe zu. Damit deuten diese spektralen

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.35:** a) IR-Spektren von kalt-deponiertem CBP:MoO<sub>3</sub> direkt nach der Schichtdeposition und nach zwischenzeitlichem Aufwärmen auf Raumtemperatur und anschließendem Abkühlen auf 120 K. Alle Spektren wurden bei einer Proben-temperatur von 120 K gemessen. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben. b) Anzahl der CBP-Kationen in den kalt-deponierten Schichten vor und nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur. Zum Vergleich ist die Anzahl der CBP-Kationen, in den bei Raumtemperatur deponierten Schichten gezeigt. Die angegebenen Fehler berücksichtigen lediglich die Ablesungenauigkeit bei der Bestimmung des Fitparameters  $c$ .

Änderungen auf eine verringerte Anzahl an geladenen CBP-Molekülen, in den auf Raumtemperatur erwärmten Schichten hin.

In Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, dass die Absorptionsbanden der Schwingungsmoden von CBP um 1 - 2 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, wenn die Probe während der Messung gekühlt wurde. Die Modelle der dielektrischen Funktion von CBP und des CBP-Kations wurden anhand von Spektren erstellt, die bei Raumtemperatur gemessen wurden. Daher sind diese nicht geeignet, um die hier diskutierten Spektren, die bei einer Proben-temperatur von 120 K gemessen wurden, anzufitten. Dennoch kann die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in den kalt-deponierten Schichten direkt nach dem Aufdampfprozess abgeschätzt werden. Dazu wurde die Intensität der Absorptionsbande c9 des CBP-Kations im Spektrum der kalt-deponierten Schicht, das direkt nach dem Aufdampfprozess gemessen wurde, und im Spektrum, das bei Raumtemperatur gemessen wurde, verglichen. Da die Anzahl der CBP-Kationen, die sich in der kalt-deponierten Schicht nach Aufwärmen auf Raumtemperatur

#### 5.4. Temperaturabhängige Untersuchung der Dotierung von $\text{MoO}_3$ in CBP

befinden, durch Anfitten in SCOUT bestimmt wurde (siehe Abbildung 5.33), kann somit aus dem Intensitätsverhältnis der Absorptionsbande c9 die Anzahl der CBP-Kationen, die sich vor dem Aufwärmen auf Raumtemperatur in der kalt-deponierten Schicht befinden, abgeschätzt werden. Dabei wurde berücksichtigt, dass die maximale Intensität der Absorptionsbanden durch die Erwärmung auf Raumtemperatur um 13 % abnimmt (siehe Abschnitt 5.1.1). Es ergibt sich, dass in der kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% vor dem Aufwärmen auf Raumtemperatur etwa 1,8 mal so viele CBP-Kationen befinden, als wenn die Schicht mit selber Dotierkonzentration bei Raumtemperatur aufgedampft worden wäre. Im Falle der mit 42 Mol.% dotierten Schicht nimmt die Anzahl der CBP-Kationen sogar um einen Faktor 2,5 zu, verglichen mit einer bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht selber Dotierkonzentration. In Abbildung 5.35 b) sind die Anzahl der CBP-Kationen der kalt-deponierten Schichten vor und nach Aufwärmen auf Raumtemperatur zusammen mit der Anzahl der CBP-Kationen in den bei Raumtemperatur deponierten Schichten dargestellt.

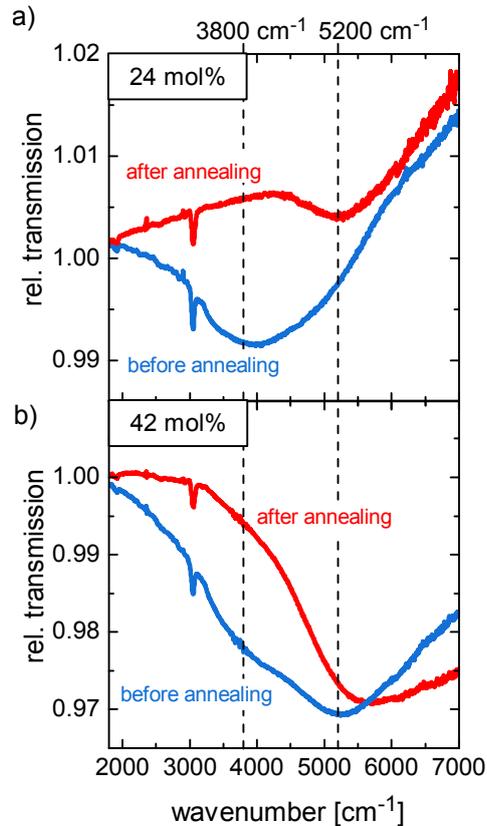
##### 5.4.3. Ausheilen der kalt-deponierten Schichten

Um zu überprüfen, ob ein Erwärmen der Probe bei höheren Temperaturen zusätzliche Änderungen in den dotierten Schichten hervorruft, wurden die kalt-deponierten Schichten mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% und 42 Mol.% jeweils für 40 min bei einer Temperatur von 400 K ausgeheilt. Nachdem die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde jeweils ein IR-Spektrum gemessen. In diesem Abschnitt werden die Spektren, die vor und nach dem Ausheilen der kalt-deponierten Schichten gemessen wurden, diskutiert.

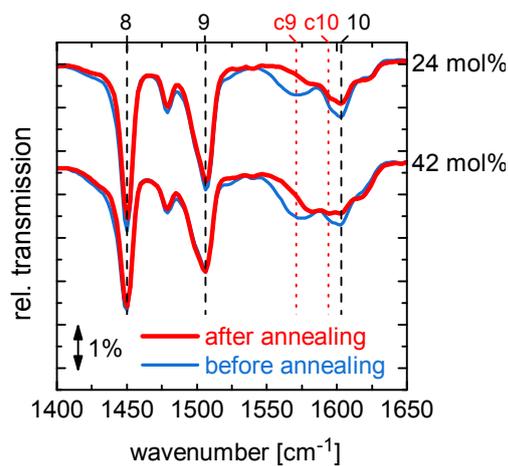
In Abbildung 5.36 sind die Spektren der kalt-deponierten Schichten vor und nach dem Ausheilen im Frequenzbereich der elektronischen Anregung dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die spektrale Form der von der elektronischen Anregung hervorgerufenen Absorption durch das Ausheilen stark verändert. Insbesondere die Intensität der Absorption bei  $3800\text{ cm}^{-1}$  nimmt durch das Ausheilen stark ab. Die selbe spektrale Änderung wurde im vorangegangenen Abschnitt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur einer kalt-deponierten Schicht mit einer Dotierkonzentration von 54 Mol.% beobachtet.

Auch im Bereich der Schwingungsanregungen ergeben sich durch Ausheilen der Probe signifikante Änderungen, wie in Abbildung 5.37 ersichtlich wird. Insbesondere die Intensität der Moden c9 und c10 des CBP-Kations nehmen durch das Ausheilen ab und weisen damit auf eine geringere Anzahl an CBP-Kationen in den ausgeheilten Schichten hin.

5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.36:** IR-Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 24 Mol.% (a) und 42 Mol.% (b), die jeweils auf ein gekühltes Substrat deponiert wurden, im Frequenzbereich der elektronischen Anregung. Die Spektren wurden nach Aufwärmen der Schicht auf Raumtemperatur, beziehungsweise nach Ausheilen der Probe bei 400 K und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur, gemessen.



**Abbildung 5.37:** IR-Spektren von kalt-deponiertem CBP:MoO<sub>3</sub>, die vor und nach dem Ausheilen der Probe gemessen wurden. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

#### 5.4.4. Diskussion der temperaturabhängigen Messungen

Die Verschiebung der elektronischen Anregung zu höheren Energien, welche in den kalt-deponierten Schichten sowohl bei Messungen bei Raumtemperatur als auch nach dem Ausheilen der Schichten auftritt zeigt, dass sich die elektronische Struktur an der Grenzfläche der Molybdänoxid-Agglomerate bei Erwärmung ändert. Dies ist vermutlich auf eine Änderung der energetischen Niveaus des bindenden und des antibindenden Zustands in diesen Schichten zurückzuführen. Da die Ursache des Auftretens mehrerer Beiträge zur Absorption der elektronischen Anregung nicht genau bekannt ist, lässt sich auch der Grund für die Änderung der Intensität der Absorption bei  $3800\text{ cm}^{-1}$  nicht sicher klären.

Falls die verschiedenen Beiträge zur Absorption aufgrund der elektronischen Anregung allerdings von verschiedenen relativen Orientierungen von CBP und  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  in den Ladungstransferkomplexen herrühren, deutet die Abnahme der Absorption bei  $3800\text{ cm}^{-1}$  auf eine Umorientierung der beiden Moleküle relativ zueinander hin. Durch das Aufwärmen der Schicht auf Raumtemperatur beziehungsweise durch das Ausheilen bei 400 K können die Moleküle durch relative Umorientierung in eine energetisch günstigere Lage gelangen. In dieser relativen Orientierung führt der Überlapp der Molekülorbitale gerade zu einer Aufspaltung des bindenden und des antibindenden Hybridzustands, die wiederum zu einer Absorption bei  $5200\text{ cm}^{-1}$  führt.

Die Zunahme der Intensität der Absorption der elektronischen Anregung und der Anzahl der CBP-Kationen in den kalt-deponierten Schichten zeigt zudem, dass die Morphologie von  $\text{MoO}_3$  in CBP über die Substrattemperatur während des Aufdampfens beeinflusst werden kann. Dies wird im folgenden Abschnitt genauer diskutiert.

### 5.5. Morphologie von $\text{MoO}_3$ in CBP

Durch Kombination der hier vorgestellten IR-Messungen mit den in Abschnitt 2.2.4 dargestellten TEM-Messungen von DONHAUSER ET AL. und den in Abschnitt 5.3.4 dargestellten XPS-Messungen von M. KÜHN lassen sich folgende Aussagen über die Morphologie von  $\text{MoO}_3$  in CBP treffen:

Befindet sich das Substrat während der Deposition bei Raumtemperatur, so bildet  $\text{MoO}_3$  in CBP eine filamentartige Struktur aus, wie mit TEM-Messungen gezeigt wurde [46]. Aus der linearen Zunahme der Intensität der Absorption der elektronischen Anregung folgt, dass die Oberfläche dieser Filamente

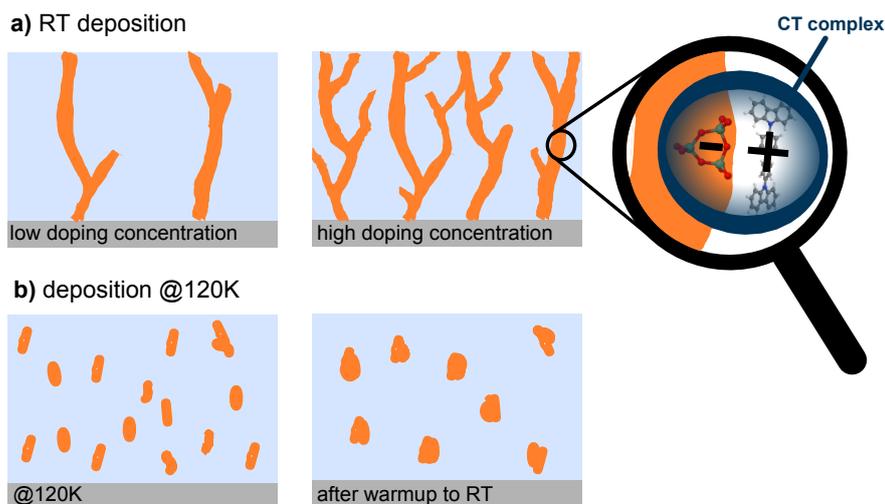
## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

linear mit der Dotierkonzentration ansteigt. Diese lineare Vergrößerung der Oberfläche ist vermutlich auf eine Zunahme der Anzahl der Filamente und damit einhergehende zunehmende Verästelung der Filamente bei höheren Dotierkonzentrationen zurückzuführen, was einem fraktalen Wachstum entspricht [134, 135]. In Abbildung 5.38 a) ist die Morphologie von MoO<sub>3</sub> in CBP schematisch dargestellt.

An der Grenzfläche der MoO<sub>3</sub>-Filamente bilden sich Ladungstransferkomplexe aus, in denen ein Ladungstransfer von CBP zu MoO<sub>3</sub> stattfindet. Über die Form, beziehungsweise Clustergröße von MoO<sub>3</sub>, in diesen Ladungstransferkomplexen kann keine sichere Aussage getroffen werden. Allerdings weist der Vergleich mit den XPS-Messungen von M. KÜHN auf eine Delokalisierung des übertragenen Elektrons auf drei Mo-Atome hin, wodurch zu vermuten ist, dass die Ladungstransferkomplexe von CBP und Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Clustern gebildet werden [47]. Die recht gute Übereinstimmung des experimentellen Spektrums des CBP-Kations und des quantenchemisch berechneten Spektrums von CBP<sup>1+</sup> weisen auf einen Ladungstransfer von  $Z \approx 1e$  innerhalb der Ladungstransferkomplexe hin. Aufgrund der Coulomb-Kräfte zwischen dem Elektron und dem entstandenen Loch in den Ladungstransferkomplexen, liegt ein Großteil der CBP-Kationen in der dotierten Schicht in Form dieser Ladungstransferkomplexe vor. Nur etwa 17% der Elektron-Loch-Paare können dissoziieren und damit die Anzahl der freien Ladungsträger in der dotierten Schicht erhöhen. Die freien Ladungsträger sind in Abbildung 5.38 a) nicht dargestellt. Somit ist neben der Agglomeration von MoO<sub>3</sub> in CBP auch die geringe Dissoziationswahrscheinlichkeit der gebundenen Elektron-Loch-Paare für die niedrige Dotiereffizienz verantwortlich.

Weiterhin zeigt die verstärkte Absorption der elektronischen Anregung in den kalt-deponierten Schichten, dass durch Kühlen der Probe während des Depositionsprozesses aufgrund der verringerten Diffusion von MoO<sub>3</sub> die Agglomeration von MoO<sub>3</sub> in CBP vermindert wird. Diese verminderte Agglomeration führt zu einer Vergrößerung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate in den dotierten Schichten und damit zu einer vergrößerten Anzahl an Ladungstransferkomplexen, die an der Grenzfläche von MoO<sub>3</sub> und CBP lokalisiert sind. Für eine Dotierkonzentration von 24 Mol.% nimmt das Oberflächen/Volumen-Verhältnis gegenüber der bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht um den Faktor 1,7 zu. Die tatsächliche Größe der bei gekühltem Substrat eindotierten MoO<sub>3</sub>-Agglomerate kann aus den IR-Daten nicht bestimmt werden.

Das anschließende Aufwärmen der Probe führt zu einer Agglomeration der vorhandenen MoO<sub>3</sub>-Cluster zu größeren Agglomeraten aufgrund der Diffusion von MoO<sub>3</sub> in der Schicht. Während das Ausbilden der filamentartigen Struktur

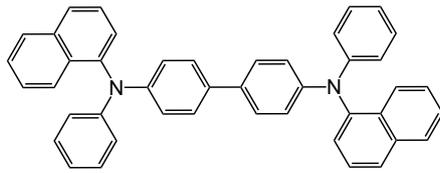


**Abbildung 5.38:** Schematische Darstellung der Morphologie von  $\text{MoO}_3$  in CBP. **a)** Befindet sich das Substrat während der Deposition bei Raumtemperatur, bilden sich Filamente aus, deren Anzahl und Verästelung jeweils mit der Dotierkonzentration zunimmt. An der Grenzfläche der  $\text{MoO}_3$ -Filamente bilden sich Ladungstransferkomplexe aus. Nur ein Bruchteil der Ladungstransferkomplexe dissoziiert. **b)** Wird das Substrat während der Deposition gekühlt, bilden sich keine Filamente aus. Bei Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur diffundieren kleine Molybdänoxid-Cluster im Film und verringern damit ihre Grenzfläche zu CBP.

der  $\text{MoO}_3$ -Agglomerate in den bei Raumtemperatur deponierten Schichten vermutlich hauptsächlich durch Diffusion des aufgedampften  $\text{MoO}_3$  auf der Oberfläche der Schicht während des Schichtwachstums begünstigt wird, diffundieren die  $\text{MoO}_3$ -Agglomerate in der kalt-deponierten Schicht während des Aufwärmens auf Raumtemperatur innerhalb der Schicht. Dadurch ist zu erwarten, dass die sich ausbildenden  $\text{MoO}_3$ -Agglomerate in der aufgewärmten, kalt-deponierten Schicht eher eine sphärische Geometrie annehmen, um die Oberflächenenergie von  $\text{MoO}_3$  in CBP zu minimieren. In Abbildung 5.38 b) ist die Morphologie von  $\text{MoO}_3$  in CBP, die sich bei Kühlen des Substrats während des Aufdampfprozesses ausbildet, schematisch dargestellt.

Die Beobachtung einer verringerten Agglomeration in den kalt-deponierten Schichten ist in Übereinstimmung mit TEM-Messungen, die DONHAUSER ET AL. an  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  mit einer Dotierkonzentration von 23 Mol.% durchgeführt haben [46]. Eine bei Raumtemperatur deponierte Schicht zeigt gerade die in Abschnitt 2.2.4 dargestellte filamentartige Struktur. In einer Probe selber Dotierkonzentration, die ebenfalls im IR-Aufbau auf ein gekühltes Substrat aufgedampft wurde, sind hingegen keine  $\text{MoO}_3$ -Cluster zu erkennen. Daraus

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.39:** Strukturformel von N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD).

schließen DONHAUSER ET AL., dass keine Cluster mit einer Größe von 1 nm oder größer in der kalt-deponierten Schicht vorhanden sein können. Dabei ist zu beachten, dass die kalt-deponierte Schicht während der TEM-Messung bereits auf Raumtemperatur aufgewärmt war. Somit müssen in der untersuchten Schicht bereits sehr kleine  $\text{MoO}_3$ -Agglomerate vorhanden gewesen sein. Diese sind aber offenbar zu klein, um in den TEM-Messungen nachgewiesen zu werden.

### 5.6. Dotieren von $\alpha$ -NPD mit $\text{MoO}_3$

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde von S. TENGELER das Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{MoO}_3$  IR-spektroskopisch untersucht [53]. In diesem Abschnitt sollen die resultierenden Ergebnisse kurz zusammengefasst und mit dem System  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  verglichen werden. Die Strukturformel von  $\alpha$ -NPD, dessen IE 5,5 eV beträgt [12], ist in Abbildung 5.39 dargestellt.

Die dotierten Schichten bestehend aus  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  mit verschiedener Dotierkonzentration wurden durch Co-Verdampfen in einer der Organik-Verdampfungskammern des Cluster-Tools bei einem Druck von maximal  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Die Aufdampftrate von  $\alpha$ -NPD betrug jeweils etwa  $18 \text{ \AA}/\text{min}$ . Die nominelle Schichtdicke von  $\alpha$ -NPD betrug nach dem Aufdampfprozess jeweils 40 nm – 45 nm. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben über das Verteilersystem des Cluster-Tools bei einem Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar in die UHV-Kammer des IR-Aufbaus transferiert (siehe Abbildung 3.1). Dort wurden die Proben im mittleren IR-Bereich vermessen. Die verwendeten Komponenten (MCT-Detektor, KBr-Strahlteiler und Globar als Strahlungsquelle) und Messparameter sind dabei identisch zu den in dieser Arbeit verwendeten Komponenten und Messparameter (siehe Abschnitt 4.4).

Nach dem Ausschleusen der Probe aus der UHV-Kammer wurde sie im Probenabteil des Spektrometers VERTEX 80V im nahen IR-Bereich vermessen. Für diese Messungen wurden anstatt des Globars eine Wolfram-Glühlampe als Strahlungsquelle, ein Strahlteiler aus Kalziumdifluorid ( $\text{CaF}_2$ ) und der Halbleiterdetektor D424 mit einem Detektorelement aus Indium-Gallium-Arsenid ( $\text{InGaAs}$ ) verwendet (siehe dazu auch Tabelle 3.1).

### 5.6.1. Dotierbedingte Änderungen im Schwingungsspektrum von $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$

Eine ausführliche Diskussion des IR-Spektrums von  $\alpha$ -NPD findet sich in der Diplomarbeit von S. TENGELER [53] und in [70].

In Abbildung 5.40 b) sind die IR-Spektren von  $\alpha$ -NPD und  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  verschiedener Dotierkonzentrationen gezeigt. Ähnlich wie beim Dotieren von CBP mit  $\text{MoO}_3$  bilden sich auch beim Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{MoO}_3$  zusätzliche Absorptionsbanden im Spektrum aus, deren Intensität mit der Dotierkonzentration zunimmt. Die zusätzlichen Absorptionsbanden mit der stärksten Intensität finden sich bei  $1477\text{ cm}^{-1}$ ,  $1579\text{ cm}^{-1}$ , und  $1604\text{ cm}^{-1}$ . Diese Absorptionsbanden sind in Abbildung 5.40 durch gepunktete vertikale Linien markiert, während die Absorptionsbanden von  $\alpha$ -NPD durch schwarz gestrichelte Linien hervorgehoben sind. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmender Dotierkonzentration ab. Für eine Dotierkonzentration von 47 Mol.% beträgt die Intensitätsabnahme dieser Absorptionsbande, die dem neutralen  $\alpha$ -NPD-Molekül zuzuordnen ist, 8,5 %.

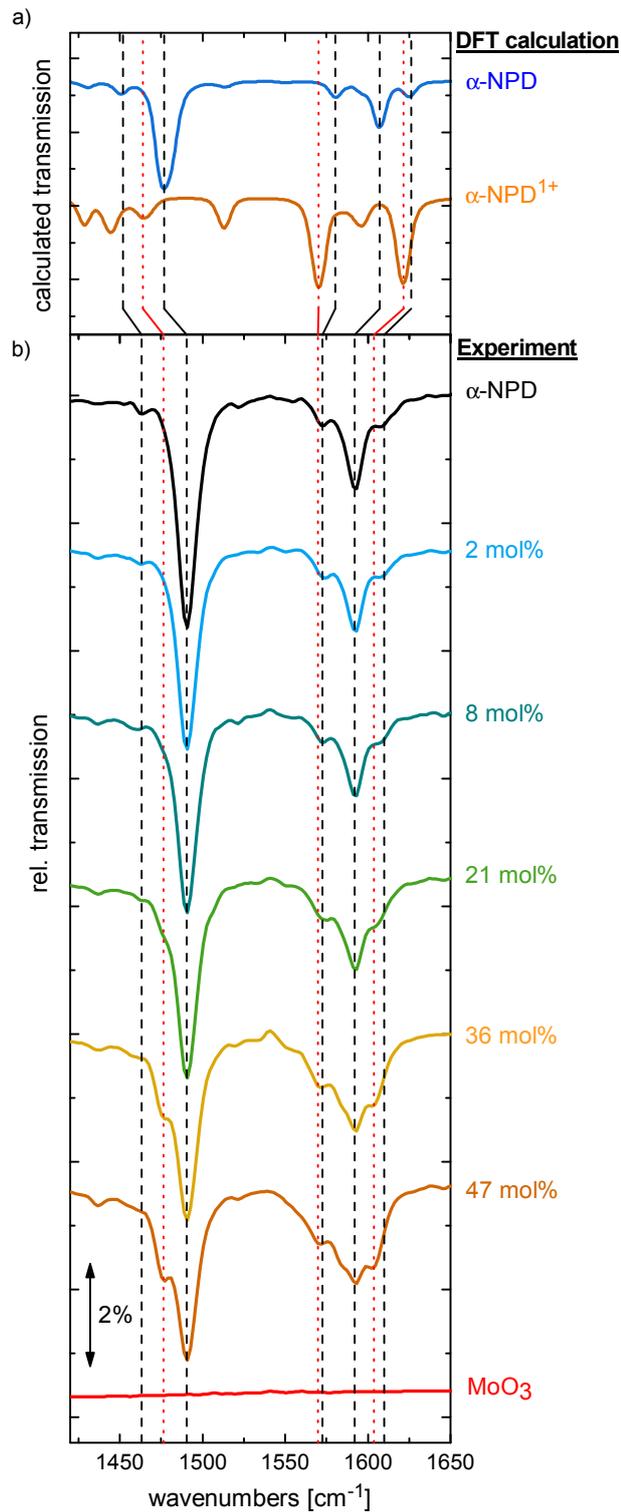
In Abbildung 5.40 a) sind zudem die quantenchemisch berechneten Spektren von  $\alpha$ -NPD und  $\alpha$ -NPD $^{1+}$  gezeigt. Die zusätzlichen Absorptionsbanden, die sich mit zunehmender Dotierkonzentration in den Spektren der dotierten Schichten ausbilden, stimmen in ihrer Lage in etwa mit den berechneten Absorptionsbanden von  $\alpha$ -NPD $^{1+}$  überein. Damit lassen sich die zusätzlichen Absorptionsbanden den Schwingungsmoden von  $\alpha$ -NPD $^{1+}$  zuordnen, wie in Abbildung 5.40 angedeutet ist.

### 5.6.2. Elektronische Anregung in $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$

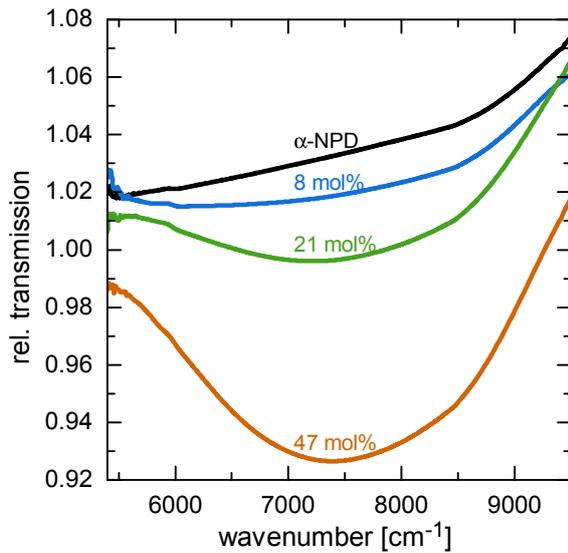
In Abbildung 5.41 sind die Spektren von  $\alpha$ -NPD und  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  verschiedener Dotierkonzentrationen im nahen IR-Bereich gezeigt. Während das Spektrum von reinem  $\alpha$ -NPD in diesem Frequenzbereich aufgrund von Dünnschichtinterferenzen einen Anstieg der relativen Transmission mit zunehmender Wellenzahl aufweist, bildet sich in den Spektren der dotierten Schichten mit zunehmender Dotierkonzentration eine breite Absorptionsbande bei etwa  $7500\text{ cm}^{-1}$  aus. Die Intensität dieser Absorptionsbande nimmt mit der Dotierkonzentration zu.

Damit führt das Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{MoO}_3$  sowohl im mittleren als auch im nahen IR-Bereich zu ähnlichen spektralen Änderungen wie das Dotieren von CBP mit  $\text{MoO}_3$ . In beiden Fällen bilden sich in den Schwingungsspektren der dotierten Schichten zusätzliche Absorptionsbanden aus, die jeweils den Schwingungsmoden des geladenen Matrixmoleküls zugeordnet werden können.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.40:** a) Berechnete IR-Spektren von  $\alpha\text{-NPD}$  und  $\alpha\text{-NPD}^{1+}$  basierend auf dem BP86-Funktional. b) Experimentelle Spektren von  $\alpha\text{-NPD}$  und  $\alpha\text{-NPD:MoO}_3$  verschieden starker Dotierkonzentration. Die vertikalen Linien markieren die stärksten Absorptionsbanden von  $\alpha\text{-NPD}$  (schwarz gestrichelt) und  $\alpha\text{-NPD}^{1+}$ . Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben. Daten entnommen aus [53].



**Abbildung 5.41:** IR-Spektren von  $\alpha$ -NPD und  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  verschieden starker Dotierkonzentration im nahen IR-Bereich. Die Spektren wurden *ex-situ* im Probenabteil des Spektrometers gemessen. Daten entnommen aus [53].

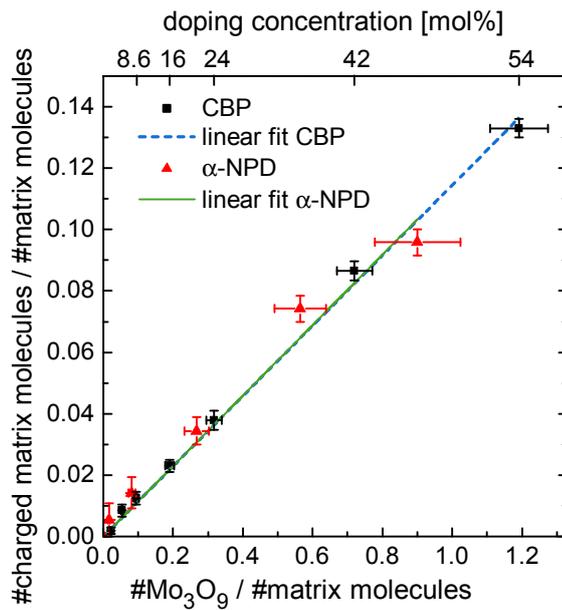
Zudem bildet sich in beiden Fällen eine breite Absorption aus. Während diese in den Spektren von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  bei etwa  $4000\text{ cm}^{-1} - 5000\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert sind, befindet sich diese in den Spektren von  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  bei etwa  $7500\text{ cm}^{-1}$ .

Das zeigt, dass sich beim Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit  $\text{MoO}_3$  ebenfalls Ladungstransferkomplexe ausbilden. Aus dem Einsatz der elektronischen Absorption in den Spektren bei etwa  $6000\text{ cm}^{-1}$  lässt sich die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem Zustand des sich ausbildenden Ladungstransferkomplexes zu etwa  $0,74\text{ eV}$  bestimmen.

### 5.6.3. Vergleich der Dotiereffizienz mit dem System $\text{CBP}:\text{MoO}_3$

Um die dotierbedingten spektralen Änderungen in  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  zu quantifizieren, ist S. TENGELER ähnlich wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, vorgegangen. Zunächst wurde mithilfe des Spektrums von  $69\text{ nm}$   $\alpha$ -NPD auf Silizium die dielektrische Funktion von  $\alpha$ -NPD im Frequenzbereich von  $1250\text{ cm}^{-1} - 1650\text{ cm}^{-1}$  modelliert. Unter Verwendung eines dielektrischen Hintergrundes von  $\epsilon_\infty = 3,0$  und 26 Brendel-Oszillatoren ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und daran angefittem Spektrum. Anschließend wurde mithilfe eines *Layer Mix* das experimentelle Spektrum von  $\alpha$ -NPD: $\text{MoO}_3$  (47 Mol.%) im Frequenzbereich  $1250\text{ cm}^{-1} - 1650\text{ cm}^{-1}$  angefitet. Alle 25 Brendel-Oszillatoren, die benötigt wurden, um, einen guten Fit zu erhalten, wurden der dielektrischen Funktion des  $\alpha$ -NPD-Kations zugeordnet.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.42:** Anzahl der geladenen Matrixmoleküle in den Schichten bestehend aus CBP:MoO<sub>3</sub> und  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub>. Die Daten zu CBP sind identisch zu den in Abbildung 5.24. Die angegebenen Fehler berücksichtigen lediglich die Ableseungenauigkeit bei der Bestimmung des Fitparameters  $c$ . Die Daten zu  $\alpha$ -NPD sind entnommen aus [53].

Die experimentellen Spektren von  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> mit den Dotierkonzentrationen von 2 Mol.% bis 36 Mol.% wurden daraufhin analog zum Vorgehen bei dem System CBP:MoO<sub>3</sub> als Superposition der Spektren von  $\alpha$ -NPD und  $\alpha$ -NPD-Kation angefitet. Die Übereinstimmung von experimentellem Spektrum und daran angefitetem Spektrum ist dabei ähnlich gut wie in Abschnitt 5.3.4 für das System CBP:MoO<sub>3</sub> dargestellt.

Über die Abnahme der Intensität der Absorptionsbande des neutralen  $\alpha$ -NPD bei 1490 cm<sup>-1</sup> im Spektrum der dotierten Schicht gegenüber der undotierten  $\alpha$ -NPD-Schicht (8% bei einer Dotierkonzentration von 47 Mol.%), lässt sich der relative Gewichtungsfaktor  $c$  zur Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle skalieren. In Abbildung 5.42 ist die so bestimmte Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle gemeinsam mit der Anzahl der geladenen CBP-Moleküle in den dotierten Schichten in Abhängigkeit der Dotierkonzentrationen aufgetragen. Die jeweiligen Fehler in der Anzahl der geladenen Matrixmoleküle berücksichtigen dabei jeweils nur die Ableseungenauigkeit bei der Bestimmung des Fitparameters  $c$ . Wie in Abschnitt 5.3.4 diskutiert wurde, unterliegt die tatsächliche Anzahl der geladenen Matrixmoleküle einer größeren Unsicherheit. Die dargestellte lineare Ausgleichsgerade beschreibt wie bereits in Abbildung 5.24 einen Fit über die Anzahl der geladenen CBP-Moleküle.

Mit steigender Dotierkonzentration nimmt die Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle linear zu. Alle Messwerte lassen sich durch eine lineare Ausgleichsgerade beschreiben. Die Steigung dieser linearen Ausgleichsgeraden ist fast

identisch mit der linearen Ausgleichsgeraden, welche die Zunahme der geladenen CBP-Moleküle beschreibt. Die Intensität der elektronischen Anregung zeigt genau dieselbe Abhängigkeit von der Dotierkonzentration wie die Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle und ist daher in dieser Abbildung nicht gezeigt.

Die lineare Zunahme der Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle mit der Dotierkonzentration zeigt, dass das Oberflächen/Volumen-Verhältnis von  $MoO_3$  in  $\alpha$ -NPD für Dotierkonzentrationen bis 47 Mol.% konstant ist. Die geringe Anzahl an geladenen  $\alpha$ -NPD-Molekülen selbst bei Dotierkonzentrationen von 47 Mol.% deutet darauf hin, dass  $MoO_3$  in  $\alpha$ -NPD ebenfalls Agglomerate bildet, deren durchschnittliche Größe aufgrund des konstanten Oberflächen/Volumen-Verhältnis unabhängig von der Dotierkonzentration ist. Die Agglomeration von  $MoO_3$  in  $\alpha$ -NPD wurde von LEE ET AL. mithilfe von TEM-Messungen nachgewiesen [37]. Unter Annahme von sphärischen Agglomeraten bestimmten sie für eine Dotierkonzentration von 3,6 Mol.%  $Mo_3O_9$  deren Durchmesser zu 1,1 nm. Da die erwähnten TEM-Messungen an 2-dimensionalen Projektionen von insgesamt 50 nm dicken Schichten durchgeführt wurden [37], lassen sich damit jedoch keine sicheren Aussagen über die dreidimensionale Struktur der  $MoO_3$ -Agglomerate treffen [46]. Die quasi identische Anzahl geladener Matrixmoleküle in  $CBP:MoO_3$  und  $\alpha$ -NPD: $MoO_3$  bei jeweils gleicher Dotierkonzentration deutet darauf hin, dass  $MoO_3$  in beiden Systemen eine sehr ähnliche Morphologie besitzt und somit auch in  $\alpha$ -NPD filamentartige Agglomerate ausbildet. Die ähnlichen molekularen Strukturen von CBP und  $\alpha$ -NPD legen dies ebenfalls nahe.

## 5.7. Dotieren von CBP mit $WO_3$

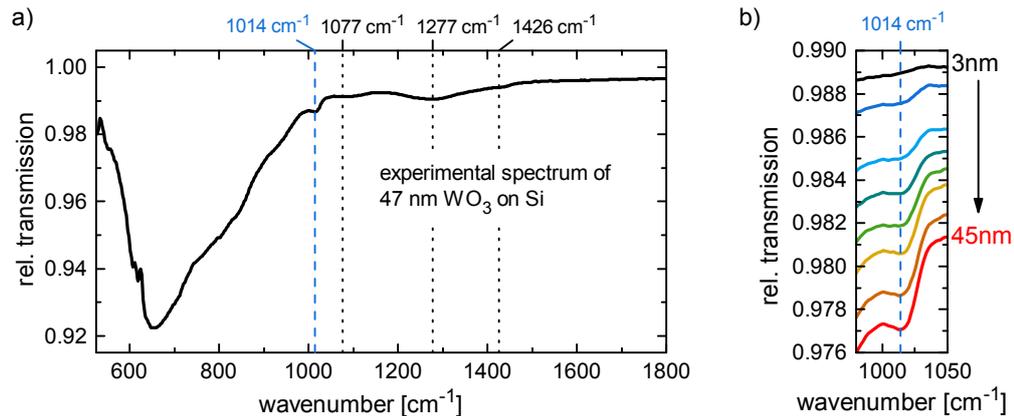
Um zu überprüfen, ob sich CBP beim Dotieren mit  $WO_3$  ähnlich verhält, wie beim Dotieren mit  $MoO_3$ , wurde auch das Spektrum von  $CBP:WO_3$  gemessen. Aufgrund der großen Austrittsarbeit von  $WO_3$  in Höhe von 6,5 eV [87] ist auch beim Dotieren mit  $WO_3$  ein Ladungstransfer von CBP auf den Dotanten zu erwarten [13].

Zunächst wird das Spektrum einer reinen  $WO_3$ -Schicht diskutiert, bevor auf die dotierbedingten spektralen Änderungen in  $CBP:WO_3$  eingegangen wird.

### 5.7.1. Das IR-Spektrum von $WO_3$

Wird  $WO_3$  im Vakuum aufgedampft oder aufgesputtert entsteht eine amorphe Schicht bestehend aus deformierten  $WO_6$ -Oktaedern, die über die Ecken der Oktaeder miteinander verbunden sind, wenn das Substrat während der

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.43:** a) Experimentelles IR-Spektrum von 47 nm  $\text{WO}_3$  auf Silizium. b) Experimentelle Spektren dünner Schichten von  $\text{WO}_3$ , die während des Aufdampfens gemessen wurden im Bereich der W=O-Streckschwingung. Die Spektren wurden an Schichten mit einer Dicke von 3 nm bis 45 nm gemessen, wobei die Schichtdicke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren jeweils um 6 nm zunimmt.

Deposition nicht erhitzt wird [136–139].

In Abbildung 5.43 a) ist das experimentelle Spektrum von 47 nm  $\text{WO}_3$  auf Silizium gezeigt, wobei die  $\text{WO}_3$ -Schicht im oben vorgestellten IR-Aufbau bei einem Basisdruck von  $4 \cdot 10^{-9}$  aufgedampft und *in-situ* vermessen wurde. Das Spektrum der aufgedampften  $\text{WO}_3$ -Schicht setzt sich aus einer breiten Absorption unterhalb von  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , dessen maximale Absorption bei etwa  $654 \text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, und einer schmalen Schulter bei  $1014 \text{ cm}^{-1}$  zusammen. Zudem sind drei sehr schwache Absorptionen bei  $1077 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1279 \text{ cm}^{-1}$  und  $1426 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Das IR-Spektrum dünner Schichten von amorphem  $\text{WO}_3$  wurde vor allem aufgrund der elektrochromen Eigenschaften von  $\text{WO}_3$  in der Literatur vielfach diskutiert [137–142]. In diesen veröffentlichten Spektren tritt jeweils eine breite Absorption im Frequenzbereich von etwa  $600 \text{ cm}^{-1}$  –  $950 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche der W-O-W-Streckschwingung zugeordnet wurde [140, 141]. Zudem wiesen DANIEL ET AL., eine Absorptionsbande bei  $1015 \text{ cm}^{-1}$  nach, die sie der W=O-Streckschwingung eines doppelt an ein Wolframatom gebundenen Sauerstoffatoms zuordneten [140]. Sie folgerten, dass sich diese doppelt gebundenen Sauerstoffatome entweder an der Oberfläche der von ihnen aufgesputterten  $\text{WO}_3$ -Schicht oder an der Grenzfläche zu dem verwendeten Siliziumsubstrat befinden.

Die in Abbildung 5.43 a) dargestellte breite Absorption im Spektrum der 47 nm dicken  $\text{WO}_3$ -Schicht lässt sich somit in Übereinstimmung zu den bereits

veröffentlichten Spektren von amorphem  $\text{WO}_3$  der W-O-W-Streckschwingung zuordnen. Die schmale Schulter bei  $1014\text{ cm}^{-1}$  ist wie von DANIEL ET AL. berichtet, der W=O-Streckschwingung zuzuordnen [140].

In Abbildung 5.43 b) ist der Frequenzbereich um die W=O-Streckschwingung in den Spektren von  $\text{WO}_3$  verschiedener Schichtdicke gezeigt. Da die Intensität der W=O-Streckschwingung mit der Schichtdicke von  $\text{WO}_3$  zunimmt, kann die Sauerstoffendgruppe nicht nur an der Oberfläche der aufgedampften Schicht beziehungsweise an der Grenzfläche zum Substrat auftreten. Sie muss also auch in der Schicht selbst vorhanden sein. Ähnlich wie in den dünnen Schichten von amorphem  $\text{MoO}_3$  ist sie vermutlich auch an den Korngrenzen der amorphen Schicht zu finden.

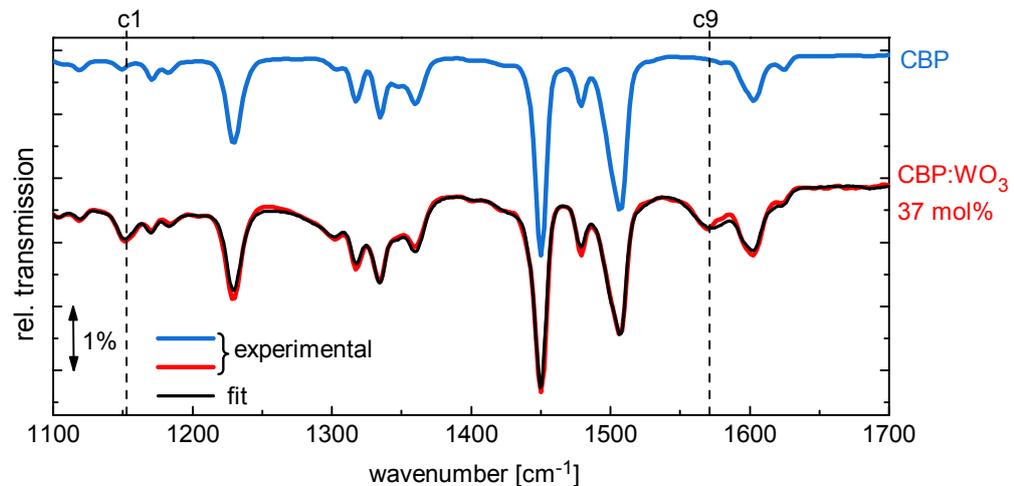
Die drei schwachen Absorptionsbanden bei  $1077\text{ cm}^{-1}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$  und  $1426\text{ cm}^{-1}$  werden in den veröffentlichten IR-Spektren von  $\text{WO}_3$  nicht diskutiert. Da die Tiegeltemperatur beim thermischen Verdampfen von  $\text{WO}_3$  etwa  $1050^\circ\text{C}$  betrug, stieg der Druck in der Kammer während des Aufdampfprozesses auf bis zu  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar an. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die genannten Absorptionen von Verunreinigungen in der aufgedampften Schicht hervorgerufen werden.

### 5.7.2. Dotierbedingte spektrale Änderungen im Spektrum von $\text{CBP}:\text{WO}_3$

In Abbildung 5.44 ist das IR-Spektrum von  $\text{CBP}:\text{WO}_3$  mit einer Dotierkonzentration von 37 Mol.% und einer nominellen Schichtdicke von CBP in Höhe von 45 nm und zum Vergleich auch das Spektrum einer 45 nm dicken Schicht CBP gezeigt. Durch das Dotieren mit  $\text{WO}_3$  bilden sich im Spektrum zusätzliche Schwingungsbanden aus, die im Spektrum einer reinen CBP-Schicht nicht auftreten. Die auffälligsten zusätzlichen Absorptionen finden sich bei  $1153\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1571\text{ cm}^{-1}$  und damit an denselben Positionen, an denen auch in den Spektren der Schichten von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  starke dotierbedingte spektrale Änderungen auftreten, welche den Schwingungsmoden c1 und c9 des CBP-Kations zugeordnet wurden.

Um zu überprüfen, ob die spektralen Änderungen identisch zu den dotierbedingten spektralen Änderungen in den Schichten von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  sind, wurde das experimentelle Spektrum von  $\text{CBP}:\text{WO}_3$  in SCOUT unter Verwendung eines *Layer Mix* angefitet. Hierfür wurde dasselbe optische Modell wie in Abschnitt 5.3.2 verwendet. Der dielektrischen Funktion von CBP wurden zusätzlich drei Brendel-Oszillatoren bei  $1077\text{ cm}^{-1}$ ,  $1277\text{ cm}^{-1}$  und  $1426\text{ cm}^{-1}$  hinzugefügt. Diese Oszillatoren berücksichtigen die drei zusätzlichen Absorp-

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

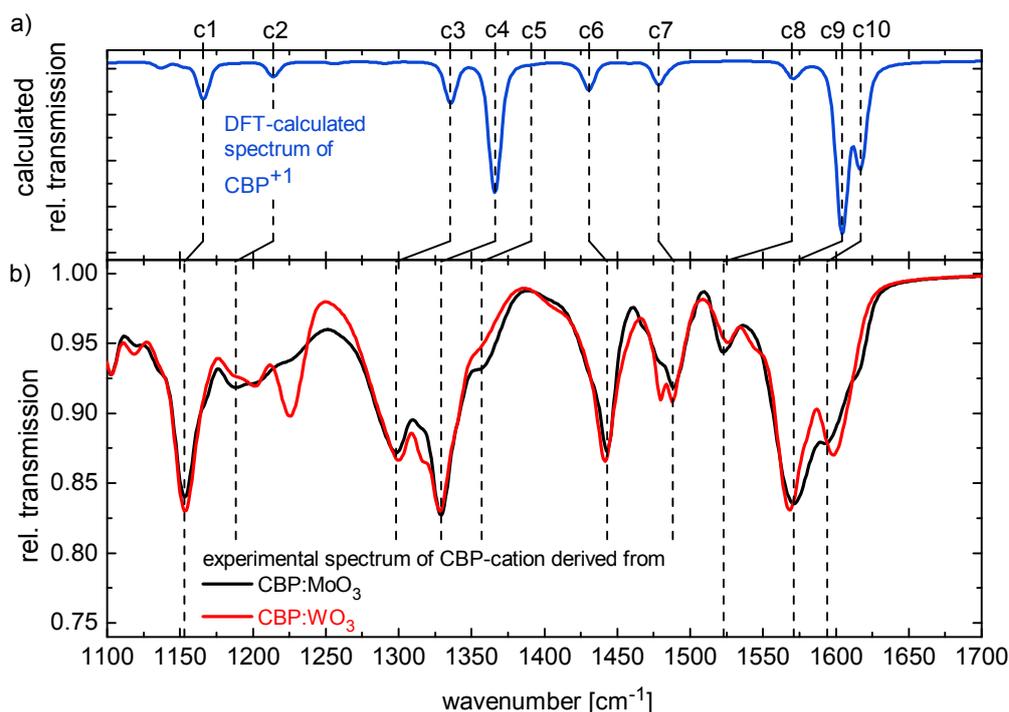


**Abbildung 5.44:** Schwingungsspektrum von CBP und CBP:WO<sub>3</sub> mit einer Dotierkonzentration von 37 Mol.%. Dem experimentellen Spektrum ist ein simuliertes Spektrum, das sich als Superposition der Spektren von CBP und CBP-Kation ergibt, überlagert. Die nominelle Schichtdicke von CBP beträgt jeweils 45 nm. Die Spektren sind vertikal zueinander verschoben.

tionen, die im Spektrum von WO<sub>3</sub> oberhalb von 1050 cm<sup>-1</sup> auftreten, und im Spektrum von MoO<sub>3</sub> nicht vorhanden sind. Position, Intensität und Gaußverbreiterung dieser drei Oszillatoren wurden durch Anfitzen des Spektrums von WO<sub>3</sub> bestimmt. Das Spektrum von CBP:WO<sub>3</sub> wurde schließlich angefitzt, indem der Gewichtungsfaktor  $c$  des Kation-Spektrums und die Intensität der drei zusätzlichen Brendel-Oszillatoren iterativ angefitzt wurden. Die relative Intensität der drei Oszillatoren wurde dabei konstant gehalten.

Das somit erhaltene angefitzte Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 5.44 dargestellt und dem experimentellen Spektrum von CBP:WO<sub>3</sub> überlagert. Fit und experimentelles Spektrum sind in guter Übereinstimmung. Dennoch treten an einigen Stellen gewisse Abweichungen auf. Die stärksten Abweichungen finden sich bei 1229 cm<sup>-1</sup>, bei 1479 cm<sup>-1</sup> und bei etwa 1580 cm<sup>-1</sup>. Diese Abweichungen sind deutlich stärker als die Abweichungen zwischen den Fits und experimentellen Spektren von CBP:MoO<sub>3</sub>, wie durch Vergleich mit Abbildung 5.22 ersichtlich wird. Somit sind sie nicht Messartefakten wie Rauschen im Spektrum oder einer Verschiebung der Basislinie zuzuordnen sondern signifikant.

Um die dotierbedingte spektrale Änderung genauer analysieren zu können, wurde ausgehend von dem experimentellen Spektrum von CBP:WO<sub>3</sub> die dielektrische Funktion des CBP-Kations bestimmt. Dabei wurde von der



**Abbildung 5.45:** a) Quantenchemisch berechnetes Spektrum von  $\text{CBP}^{1+}$ , basierend auf dem B3LYP-Funktional. b) Aus experimentellen Daten simulierte IR-Spektren einer 68 nm dicken Schicht bestehend aus CBP-Kationen. Die Simulation der Spektren wurde mit der dielektrischen Funktion des CBP-Kations erstellt, die aus den Spektren von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  (54 Mol.%) beziehungsweise  $\text{CBP}:\text{WO}_3$  (37 Mol.%) bestimmt wurde. Die vertikalen Linien geben wie in Abbildung 5.19 die Modenzuordnung an welche aus Tabelle 5.2 entnommen werden kann.

bereits bestimmten dielektrischen Funktion ausgegangen und nacheinander jeweils Position, Intensität und die Gaußverbreiterung der Brendel-Oszillatoren des CBP-Kations an das experimentelle Spektrum von  $\text{CBP}:\text{WO}_3$  (37 Mol.%) angefügt. Zudem wurde der dielektrischen Funktion des CBP-Kations ein zusätzlicher Brendel-Oszillator bei  $1581\text{ cm}^{-1}$  hinzugefügt.

Mithilfe dieser dielektrischen Funktion wurde das Spektrum einer 68 nm dicken Schicht bestehend aus CBP-Kationen simuliert. In Abbildung 5.45 b) ist das somit erhaltene Spektrum des CBP-Kations gemeinsam mit dem Spektrum des CBP-Kations verglichen, das durch Anfügen des experimentellen Spektrums von  $\text{CBP}:\text{MoO}_3$  (54 Mol.%) erhalten wurde. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.45 a) auch das quantenchemisch berechnete Spektrum von  $\text{CBP}^{1+}$  mit Benennung der Moden c1 bis c10 gezeigt.

## 5. Experimentelle Resultate und Diskussion

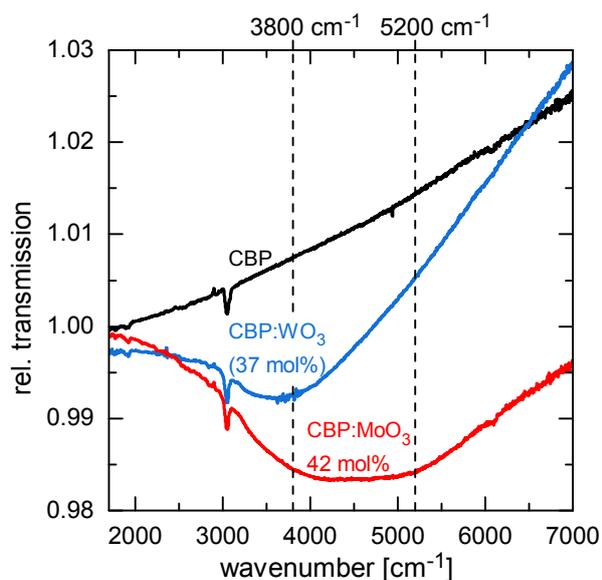
Die größte Abweichung zwischen den beiden Spektren tritt bei  $1225\text{ cm}^{-1}$  auf. An dieser Stelle zeigt die Absorptionsbande in dem durch Dotieren mit  $\text{WO}_3$  bestimmten Spektrum des CBP-Kations eine deutlich stärkere Intensität. Diese Absorptionsbande bildet sich auch in den Spektren der mit  $\text{MoO}_3$  dotierten Schichten aus, ist in dem daraus erhaltenen Spektrum des CBP-Kations aber deutlich schwächer ausgeprägt und lediglich als Schulter erkennbar. Möglicherweise handelt es sich bei dieser Absorptionsbande um die C-H-Deformationsschwingung, die sich in dem quantenchemisch berechneten Spektrum bei  $1214\text{ cm}^{-1}$  befindet (Mode c2). Im experimentellen Spektrum des CBP-Kations wurde dieser Mode ursprünglich die Absorptionsbande bei  $1188\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet, da diese Absorptionsbande in den Schichten dotiert mit  $\text{MoO}_3$  in diesem Frequenzbereich am stärksten absorbiert. Die Zuordnung der quantenchemisch berechneten Mode c2 zu einer experimentellen Absorptionsbande ist somit einer gewissen Unsicherheit unterworfen.

Im übrigen Frequenzbereich zeigen die beiden simulierten Spektren des CBP-Kations eine gute Übereinstimmung. Die Intensität der einzelnen Absorptionsbanden sind jeweils fast identisch. Auch die Position der stärksten Absorptionsbanden stimmt jeweils gut überein. Die stärkste Verschiebung einer Absorptionsbande ist bei Mode c9 zu beobachten. Sie ist im Spektrum des CBP-Kations der mit  $\text{WO}_3$  dotierten Schicht um  $4\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben.

### Elektronische Anregung in $\text{CBP:WO}_3$

Durch das Dotieren mit  $\text{WO}_3$  bildet sich im Spektrum von  $\text{CBP:WO}_3$  zudem eine breite Absorptionsbande im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahem IR-Bereich aus, wie in Abbildung 5.46 ersichtlich wird. Dort ist das Spektrum von  $\text{CBP:WO}_3$  (37 Mol.%) gemeinsam mit den Spektren von CBP und  $\text{CBP:MoO}_3$  (42 Mol.%) gezeigt. Diese breite Absorptionsbande ist dem elektronischen Übergang zwischen bindendem und antibindendem Zustand, der sich durch den Überlapp der Molekülorbitale von CBP und  $\text{WO}_3$  ausbildet, zuzuordnen. Das Maximum der Absorption liegt bei etwa  $3800\text{ cm}^{-1}$  und ist deutlich weniger breit ausgeprägt als in den Spektren von  $\text{CBP:MoO}_3$ , in denen sich die elektronische Anregung aus zwei Absorptionen bei  $3800\text{ cm}^{-1}$  und bei  $5200\text{ cm}^{-1}$  zusammensetzt.

Damit führt das Dotieren von CBP mit  $\text{WO}_3$  ebenfalls zur Ausbildung von Ladungstransferkomplexen. Diese zeigen sich im Spektrum der dotierten Schicht, wie beim Dotieren mit  $\text{MoO}_3$ , durch eine breite Absorption bei etwa  $3800\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der Anregung von Elektronen aus dem bindenden in den



**Abbildung 5.46:** IR-Spektren von CBP,  $\text{CBP:WO}_3$  und  $\text{CBP:MoO}_3$  im Bereich der elektronischen Anregung. Die nominelle Schichtdicke von CBP beträgt jeweils 45 nm. Die vertikalen Linien markieren die stärksten Absorptionen im Spektrum von  $\text{CBP:MoO}_3$ .

antibindenden Zustand der Ladungstransferkomplexe und durch zusätzliche Absorptionsbanden im Fingerprintbereich, die von den Schwingungsmoden des geladenen CBP-Moleküls hervorgerufen werden.

Die Schwingungsspektren des CBP-Kations, die aus den experimentellen Spektren von  $\text{CBP:MoO}_3$  und  $\text{CBP:WO}_3$  extrahiert wurden, zeigen im Frequenzbereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  –  $1700\text{ cm}^{-1}$  eine gute Übereinstimmung. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass in den beiden Systemen jeweils ein ganzzahliger Ladungstransfer stattfindet. Die diskutierten Abweichungen der beiden Spektren des CBP-Kations deuten auf eine leicht modifizierte Wechselwirkung zwischen CBP mit  $\text{MoO}_3$  sowie CBP mit  $\text{WO}_3$  hin. Diese Modifikation ist vermutlich auf einen unterschiedlichen Überlapp der äußersten Molekülorbitale zurückzuführen. Die weniger ausgeprägte Breite der elektronischen Anregung im Spektrum von  $\text{CBP:WO}_3$  deutet auf eine geordnetere Grenzfläche zwischen CBP und  $\text{WO}_3$  gegenüber CBP und  $\text{MoO}_3$  hin.



## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuer IR-Aufbau vorgestellt, an dem dünne Schichten *in-situ* mittels IR-Spektroskopie untersucht werden können. Der vorgestellte Aufbau wurde verwendet, um das p-Dotieren organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden zu untersuchen, wobei insbesondere das System CBP:MoO<sub>3</sub> genauer analysiert wurde.

Das experimentelle Spektrum von 68 nm CBP auf Silizium wurde mit einem quantenchemisch berechneten Spektrum verglichen. Aufgrund der guten Übereinstimmung der beiden Spektren konnte den elf stärksten Absorptionsbanden des experimentellen Spektrums jeweils die entsprechenden Schwingungsmoden des berechneten Spektrums zugeordnet werden. Zudem wurde ein Modell der dielektrischen Funktion von CBP erstellt.

Die Absorptionsbanden im experimentellen Spektrum einer 68 nm dicken MoO<sub>3</sub>-Schicht konnten durch Vergleich mit quantenchemischen berechneten Spektren von verschiedenen Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Clustern und Vergleich mit veröffentlichten Spektren von MoO<sub>3</sub> zugeordnet werden. Die breite Absorption unterhalb von 1000 cm<sup>-1</sup> wird von der Streckschwingung der Mo-O-Mo-Kontinuumsstruktur hervorgerufen, während die Streckschwingung der doppelt an ein Mo-Atom gebundenen Sauerstoffendgruppe zur Ausbildung einer Schulter bei 991 cm<sup>-1</sup> führt.

In den Spektren der dotierten Schichten wurden zahlreiche zusätzliche Absorptionsbanden festgestellt, die in den Spektren der einzelnen Materialien nicht auftreten und deren Intensität mit der Dotierkonzentration jeweils zunimmt. So zeigen die Spektren der dotierten Schichten eine breite Absorption im Übergangsbereich zwischen mittlerem und nahen IR. Diese breite Absorption zeigt die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen in den dotierten Schichten an. Die Ursache für die Absorption ist vermutlich die Anregung von Übergängen zwischen bindenden und antibindenden Hybridzuständen in den Ladungstransferkomplexen, die sich in den dotierten Schichten aufgrund des Überlapps der äußeren Molekülorbitale von CBP und MoO<sub>3</sub> ausbilden. Für die Intensität der Absorption der elektronischen Anregung der Ladungstransferkomplexe konnte ein linearer Zusammenhang mit der Dotierkonzentration festgestellt werden. Da sich diese Ladungstransferkomplexe nur an der Grenz-

## 6. Zusammenfassung

fläche der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate befinden können, zeigt dies eine lineare Zunahme der Oberfläche der MoO<sub>3</sub> Agglomerate mit der Dotierkonzentration an.

Zudem wurden in den dotierten Schichten im Frequenzbereich der Schwingungsanregungen zusätzliche Absorptionsbanden nachgewiesen. Diese Absorptionsbanden werden von CBP-Kationen hervorgerufen, die sich in den dotierten Schichten ausbilden. Durch Anfitten des Spektrums einer mit 54 Mol.% dotierten Schicht in SCOUT konnte die dielektrische Funktion des CBP-Kations modelliert und somit das Transmissionspektrum einer Schicht bestehend aus CBP-Kationen auf Silizium simuliert werden. Der Vergleich dieses Spektrums mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von CBP<sup>1+</sup> zeigt zwar deutliche Abweichungen bezüglich der Frequenz der einzelnen Schwingungsmoden auf, dennoch stimmt die allgemeine Form der beiden Spektren gut überein. Damit war es möglich den zusätzlichen Schwingungsbanden in den Spektren der dotierten Schichten die jeweiligen Schwingungsmoden des CBP-Kations zuzuordnen. Während die Intensität der Schwingungsmoden des CBP-Kations mit der Dotierkonzentration linear zunimmt, nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei 1506 cm<sup>-1</sup>, die einer C-H-Deformationsschwingung gekoppelt mit einer C-N-Streckschwingung zugeordnet wurde, ab. Über die Abnahme der Intensität dieser Schwingungsmoden in den Spektren der dotierten Schichten konnte die Anzahl der CBP-Kationen in den dotierten Schichten bestimmt werden. Bis zu einer Dotierkonzentration von etwa 54 Mol.% konnte eine lineare Zunahme der Anzahl der CBP-Kationen in den dotierten Schichten nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, dass (11 ± 3)% der Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Cluster in der dotierten Schicht ein CBP-Kation erzeugen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der relativen Anzahl geladener (Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sup>1-</sup>-Cluster, welche von M. KÜHN mittels XPS unter der Annahme einer Delokalisierung des transferierten Elektrons auf drei Mo-Atome zu (14 ± 3%) bestimmt wurde [47].

Ein Vergleich der relativen Anzahl der CBP-Kationen mit der von HAMWI ET AL. berichteten Dotiereffizienz von Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> in CBP in Höhe von 1,9% ergab, dass von den CBP-Kationen in den dotierten Schichten lediglich etwa 17% als freie Ladungsträger vorliegen [36]. Somit liegen etwa 83% der CBP-Kationen in Form von Ladungstransferkomplexen an der Grenzfläche der MoO<sub>3</sub>-Agglomerate vor. Die gute Übereinstimmung des experimentellen Spektrums des CBP-Kations mit dem quantenchemisch berechneten Spektrum von CBP<sup>1+</sup>, deutet auf einen effektiven Ladungstransfer von  $Z \approx 1e$  hin.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Agglomeration von MoO<sub>3</sub> in CBP vermindert werden kann, indem das Substrat während des Aufdampfprozesses gekühlt wird, wie aus der Zunahme der Intensität der Absorption der elektronischen Anregung in Übereinstimmung mit TEM-Messungen geschlossen werden konnte. Mit dieser verringerten Agglomeration ist auch eine Zunahme

der Anzahl der CBP-Kationen verbunden. Für eine Dotierkonzentration von 24 Mol.% nimmt die Anzahl der Kationen um einen Faktor 1,8 und für eine Dotierkonzentration von 42 Mol.% um einen Faktor 2,5 zu. Allerdings wurde ebenfalls gezeigt, dass sowohl beim Aufwärmen der kalt-deponierten Schichten auf Raumtemperatur, als auch bei deren Ausheilen bei 400 K, morphologische Änderungen stattfinden, die zu einer Verringerung des Oberflächen/Volumen-Verhältnis von MoO<sub>3</sub> in CBP führen und auf die Diffusion von Mo<sub>x</sub>O<sub>3x</sub>-Clustern in der Schicht zurückgeführt wurde.

Beim Dotieren von  $\alpha$ -NPD mit MoO<sub>3</sub> wurden sehr ähnliche dotierbedingte spektrale Änderungen beobachtet, wie im System CBP:MoO<sub>3</sub>. So ist in den Spektren von  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> ebenfalls eine breite Absorption zu sehen, welche allerdings im nahen IR-Bereich bei etwa 7500 cm<sup>-1</sup> liegt. Zudem treten in den Spektren der dotierten Schichten zusätzliche Schwingungsmoden auf, welche dem  $\alpha$ -NPD-Kation zugeordnet wurden. Die relative Anzahl der geladenen  $\alpha$ -NPD-Moleküle zeigte dabei die gleiche Abhängigkeit von der Dotierkonzentration wie das System CBP:MoO<sub>3</sub>.

Es wurde zudem gezeigt, dass beim Dotieren von CBP mit WO<sub>3</sub> ebenfalls dotierbedingte spektrale Änderungen auftreten. Durch Anfitzen des Spektrums einer mit 37 Mol.% dotierten Schicht in SCOUT, wurde die dielektrische Funktion des CBP-Kations in CBP:WO<sub>3</sub> modelliert. Das mithilfe der dielektrischen Funktion simulierte Spektrum des CBP-Kations zeigte eine weitgehend gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des CBP-Kations, das aus einer Schicht von CBP dotiert mit MoO<sub>3</sub> extrahiert wurde.

Damit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass in allen drei untersuchten Systemen CBP:MoO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> und CBP:WO<sub>3</sub> die Matrix- und Akzeptormoleküle jeweils Ladungstransferkomplexe ausbilden, die sich vermutlich jeweils an der Grenzfläche der beiden Materialien befinden. Aufgrund der Coulomb-Kräfte zwischen Matrix- und Akzeptormolekül kann nur ein Bruchteil dieser Ladungstransferkomplexe dissoziieren und damit die Anzahl der freien Ladungsträger in der dotierten Schicht erhöhen.

Zudem konnte nachgewiesen werden, dass *in-situ* IR-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen eine leistungsfähige Analyse-methode zur zerstörungsfreien Untersuchung dotierter organischer Systeme darstellt.



# Literaturverzeichnis

- [1] WALZER, K., B. MAENNING, M. PFEIFFER und K. LEO: *Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers*. Chem. Rev., 107(4):1233–1271, 2007.
- [2] POCHETTINO, A.: *Sul comportamento foto-elettrico dell'antracene*. Acad. Lincei Rend, 15(1):355, 1906.
- [3] POPE, M., H. P. KALLMANN und P. MAGNANTE: *Electroluminescence in Organic Crystals*. J. Chem. Phys., 38(8):2042–2043, 1963.
- [4] HELFRICH, W und W. G. SCHNEIDER: *Recombination Radiation in Anthracene Crystals*. Phys. Rev. Lett., 14(7):229–231, 1965.
- [5] MORT, J.: *Xerography: A study in innovation and economic competitiveness*. Phys. Today, 47(4):32–38, 1994.
- [6] MALLIARAS, G. und R. FRIEND: *An Organic Electronics Primer. (Cover story)*. Phys. Today, 58(5):53–58, 2005.
- [7] TANG, C. W. und S. A. VANSLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett., 51(12):913–915, 1987.
- [8] GÖRRN, P., M. SANDER, J. MEYER, M. KRÖGER, E. BECKER, H.-H. JOHANNES, W. KOWALSKY und T. RIEDL: *Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes*. Adv. Mater., 18(6):738–741, 2006.
- [9] ZHOU, L., A. WANG, S.-C. WU, J SUN, S. PARK und T. N. JACKSON: *All-organic active matrix flexible display*. Appl. Phys. Lett., 88(8):083502, 2006.
- [10] HOTH, C. N., P. SCHILINSKY, S. A. CHOULIS und C. J. BRABEC: *Printing Highly Efficient Organic Solar Cells*. Nano Lett., 8(9):2806–2813, 2008.
- [11] *InnovationLab GmbH*. <http://www.innovationlab.de>.

- [12] KRÖGER, M., S. HAMWI, J. MEYER, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. *Org. Electron.*, 10(5):932–938, 2009.
- [13] KIM, S.-Y., W. S. JEON, T. J. PARK, R. PODE, J. JANG und J. H. KWON: *Low voltage efficient simple p-i-n type electrophosphorescent green organic light-emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 94(13):133303, 2009.
- [14] LEEM, S.-S., H.-D. PARK, J.-W. KANG, J.-H. LEE, J. W. KIM und J.-J. KIM: *Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer*. *Appl. Phys. Lett.*, 91(1):011113, 2007.
- [15] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, Berlin, 1. Auflage, 1996.
- [16] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 1. Auflage, 2007.
- [17] BRENDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. *J. Appl. Phys.*, 71(1):1–6, 1992.
- [18] KISCHKAT, J., S. PETERS, B. GRUSKA, M. SEMTSIV, M. CHASHNIKOVA, M. KLINKMÜLLER, O. FEDOSENKO, S. MACHULIK, A. ALEKSANDROVA, G. MONASTYRSKYI, Y. FLORES und W. T. MASSELINK: *Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride*. *Appl. Opt.*, 51(28):6789–6798, 2012.
- [19] BÄSSLER, H.: *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study*. *Phys. Stat. Sol. B*, 175(1):15–56, 1993.
- [20] FORREST, S. R.: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. *Nature*, 428(6986):911–918, 2004.
- [21] KEPLER, R. G.: *Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals*. *Phys. Rev.*, 119(4):1226–1229, 1960.
- [22] THUSELT, F.: *Physik der Halbleiterbauelemente*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1. Auflage, 2005.

- [23] ZHANG, S. B.: *The microscopic origin of the doping limits in semiconductors and wide-gap materials and recent developments in overcoming these limits: a review*. J. Phy. Condens. Matter, 14(34):R881–R903, 2002.
- [24] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 2005.
- [25] GAO, W. und A. KAHN: *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*. Appl. Phys. Lett., 79(24):4040–4042, 2001.
- [26] LEE, J.-H., D.-S. LEEM, H.-J. KIM und J.-J. KIM: *Effectiveness of p-dopants in an organic hole transporting material*. Appl. Phys. Lett., 94(12):123306, 2009.
- [27] MITYASHIN, A., Y. OLIVIER, T. VAN REGEMORTER, C. ROLIN, S. VERLAAK, N. G. MARTINELLI, D. BELJONNE, J. CORNIL, J. GENOE und P. HEREMANS: *Unraveling the Mechanism of Molecular Doping in Organic Semiconductors*. Adv. Mater., 24(12):1535–1539, 2012.
- [28] PFEIFFER, M., T. FRITZ, J. BLOCHWITZ, A. NOLLAU, B. PLÖNNIGS, A. BEYER und K. LEO: *Controlled Doping of Molecular Organic Layers: Physics and Device Prospects*. Adv. Solid State Phys., 39:77–90, 1999.
- [29] OLTHOF, S., S. MEHRAEEN, S. K. MOHAPATRA, S. BARLOW, V. COROPCEANU, J.-L. BRÉDAS, S. R. MARDER und A. KAHN: *Ultralow Doping in Organic Semiconductors: Evidence of Trap Filling*. Phys. Rev. Lett., 109(17):176601, 2012.
- [30] ARKHIPOV, V. I., P. HEREMANS, E. V. EMELIANOVA und H. BÄSSLER: *Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors*. Phys. Rev. B, 71(4):045214, 2005.
- [31] GAO, W. und A. KAHN: *Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: Interface versus bulk effects*. Org. Electron., 3(2):53–63, 2002.
- [32] BLOCHWITZ, J., M. PFEIFFER, T. FRITZ und K. LEO: *Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material*. Appl. Phys. Lett., 73(6):729–731, 1998.

- [33] GAO, W. und A. KAHN: *Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane*. J. Appl. Phys., 94(1):359–366, 2003.
- [34] LEE, J.-H., H.-M. KIM, K.-B. KIM, R. KABE, P. ANZENBACHER und J.-J. KIM: *Homogeneous dispersion of organic p-dopants in an organic semiconductor as an origin of high charge generation efficiency*. Appl. Phys. Lett., 98(17):173303, 2011.
- [35] LEE, J.-H., D.-S. LEEM und J.-J. KIM: *High performance top-emitting organic light-emitting diodes with copper iodide-doped hole injection layer*. Org. Electron., 9(5):805–808, 2008.
- [36] HAMWI, S., J. MEYER, T. WINKLER, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *p-type doping efficiency of MoO<sub>3</sub> in organic hole transport materials*. Appl. Phys. Lett., 94(25):253307, 2009.
- [37] LEE, J.-H., H.-M. KIM, K.-B. KIM und J.-J. KIM: *Origin of charge generation efficiency of metal oxide p-dopants in organic semiconductors*. Org. Electron., 12(6):950–954, 2011.
- [38] LEHNHARDT, M., S. HAMWI, M. HOPING, J. REINKER, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *Charge carrier densities in chemically doped organic semiconductors verified by two independent techniques*. Appl. Phys. Lett., 96(19):193301, 2010.
- [39] SHIN, W.-J., J.-Y. LEE, J. C. KIM, T.-H. YOON, T.-S. KIM und O.-K. SONG: *Bulk and interface properties of molybdenum trioxide-doped hole transporting layer in organic light-emitting diodes*. Org. Electron., 9(3):333–338, 2008.
- [40] GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO<sub>3</sub> doping efficiency in 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Org. Electron. (in Druck), DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.031.
- [41] CHANG, C.-C., M.-T. HSIEH, J.-F. CHEN, S.-W. HWANG und C. H. CHEN: *Highly power efficient organic light-emitting diodes with a p-doping layer*. Appl. Phys. Lett., 89(25):253504, 2006.
- [42] MEYER, J., S. HAMWI, S. SCHMALE, T. WINKLER, H.-H. JOHANNES, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *A strategy towards p-type doping of*

- organic materials with HOMO levels beyond 6 eV using tungsten oxide.* J. Mater. Chem., 19(6):702–705, 2009.
- [43] WANG, F., X. QIAO, T. XIONG und D. MA: *Tungsten oxide doped N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine as hole injection layer for high performance organic light-emitting diodes.* J. Appl. Phys., 105(8):084518–084524, 2009.
- [44] LEE, J.-H., D.-S. LEEM und J.-J. KIM: *Effect of host organic semiconductors on electrical doping.* Org. Electron., 11(3):486–489, 2010.
- [45] MEYER, J., S. HAMWI, M. KRÖGER, W. KOWALSKY, T. RIEDL und A. KAHN: *Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications.* Adv. Mater., 24(40):5408–5427, 2012.
- [46] DONHAUSER, D., M. PFANNMÖLLER, L. DIETERLE, K. SCHULTHEISS, R. R. SCHRÖDER, W. KOWALSKY und M. KRÖGER: *Observation of Filamentous Nanostructures in Organic-Inorganic Composite Thin Films Deposited by Co-Evaporation.* Adv. Funct. Mater. (in Druck), DOI: 10.1002/adfm.201202089, 2012.
- [47] KÜHN, M.: *Korrelation morphologischer und elektronischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleitersystemen.* Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [48] DONHAUSER, D. Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig und InnovationLab GmbH, Heidelberg: private Kommunikation.
- [49] AZIZ, H., Z. POPOVIC, C. P. TRIPP, N. HU, A. HOR und G. XU: *Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes.* Appl. Phys. Lett., 72(21):2642–2644, 1998.
- [50] AZIZ, H. und Z. D. POPOVIC: *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices.* Chem. Mater., 16(23):4522–4532, 2004.
- [51] BURROWS, P.E. und V. BULOVIC: *Reliability and degradation of organic light emitting devices.* Appl. Phys. Lett., 65(23):2922–2924, 1994.
- [52] SHINAR, J. (Herausgeber): *Organic light-emitting devices A survey.* Springer-Verlag, New York, 2004.

## Literaturverzeichnis

- [53] TENGELER, S.: *Analyse dotierbedingter spektraler Änderungen am System  $\alpha$ -NPD:MoO<sub>3</sub> mit Infrarotspektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2012.
- [54] HEIN, C.: *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [55] VLADIMIROV, I.: *Entwicklung eines Nahfeld- Rastersondenmikroskops auf Grundlage Organischer Leuchtdioden*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [56] *Vertex 80v User Manual*. BRUKER Optik GmbH, Ettlingen, 1. Auflage, 2006.
- [57] LOVRINCIC, R.: *Über die Bestimmung der dynamischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme auf der (100)-Diamantoberfläche mittels Infrarot-Spektroskopie*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2009.
- [58] GOTTWALD, W. und G. WACHTER: *IR-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1997.
- [59] BECK, S.: *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2010.
- [60] FOX, M.: *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2012.
- [61] *Scout 3.62 (2012)*, W. Theiss, Hard- and Software, Aachen, Germany.
- [62] YU, S., K. W. KIM, M. A. STROSCIO, G. J. IAFRATE, J.-P. SUN und G. I. HADDAD: *Transfer matrix method for interface optical-phonon modes in multiple-interface heterostructure systems*. J. Appl. Phys., 82(7):3363–3367, 1997.
- [63] NELDER, J. A. und R. MEAD: *A Simplex Method for Function Minimization*. Comput. J., 7(4):308–313, 1965.
- [64] *Turbomole V6.3 2011*, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [65] TREUTLER, O. und R. AHLRICHS: *Efficient molecular numerical integration schemes*. J. Chem. Phys., 102(1):346–354, 1995.

- [66] BECKE, A. D.: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, 38(6):3098–3100, 1988.
- [67] LEE, C., W. YANG und R. G. PARR: *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 37(2):785–789, 1988.
- [68] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98(7):5648–5652, 1993.
- [69] SCHÄFER, A., H. HORN und R. AHLRICHS: *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys., 97(4):2571–2577, 1992.
- [70] HALLS, M. D., C. P. TRIPP und H. B. SCHLEGEL: *Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine (NPB)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3(11):2131–2136, 2001.
- [71] SCOTT, A. P. und L. RADOM: *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*. J. Phys. Chem., 100(41):16502–16513, 1996.
- [72] WONG, M. W.: *Vibrational frequency prediction using density functional theory*. Chem. Phys. Lett., 256(4-5):391–399, 1996.
- [73] *Jmol: an open source Java viewer for chemical structures in 3D*. <http://www.jmol.org>.
- [74] LOW, P. J., M. A. J. PATERSON, D. S. YUFIT, J. A. K. HOWARD, J. C. CHERRYMAN, D. R. TACKLEY, R. BROOK und B. BROWN: *Towards an understanding of structure-property relationships in hole-transport materials: The influence of molecular conformation on oxidation potential in poly(aryl)amines*. J. Mater. Chem., 15(23):2304–2315, 2005.
- [75] BALDO, M. A., S. LAMANSKY, P. E. BURROWS, M. E. THOMPSON und S. R. FORREST: *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*. Appl. Phys. Lett., 75(1):4–6, 1999.

- [76] TANAKA, D., H. SASABE, Y.-J. LI, S.-J. SU, T. TAKEDA und J. KIDO: *Ultra High Efficiency Green Organic Light-Emitting Devices*. Jpn. J. Appl. Phys., 46(1):L10–L12, 2007.
- [77] KANNO, H., N. C. GIEBINK, Y. SUN und S. R. FORREST: *Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters*. Appl. Phys. Lett., 89(2):023503, 2006.
- [78] KANG, J.-W., S.-H. LEE, H.-D. PARK, W.-I. JEONG, K.-M. YOO, Y.-S. PARK und J.-J. KIM: *Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes*. Appl. Phys. Lett., 90(22):223508, 2007.
- [79] HAMWI, S.: *Transition Metal Oxides in Organic Light Emitting Diodes*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- [80] C., LI, Q. XIN, K.-L. WANG und X. GUO: *FT-IR Emission Spectroscopy Studies of Molybdenum Oxide and Supported Molybdena on Alumina, Silica, Zirconia, and Titania*. Appl. Spectrosc., 45(5):874–882, 1991.
- [81] GAIGNEAUX, E. M., K. FUKUI und Y. IWASAWA: *Morphology of crystalline alpha-MoO<sub>3</sub> thin films spin-coated on Si (100)*. Thin Solid Films, 374(1):49–58, 2000.
- [82] NAZRI, G. A. und C. JULIEN: *Far-infrared and Raman studies of orthorhombic MoO<sub>3</sub> single crystal*. Solid State Ionics, 53-56:376–382, 1992.
- [83] JULIEN, C., B. YEBKA und J.P. GUESDON: *Solid-state lithium micro-batteries*. Ionics, 1(4):316–327, 1995.
- [84] JULIEN, C.: *Electrochemical properties of disordered cathode materials*. Ionics, 2(3-4):169–178, 1996.
- [85] JULIEN, C., A. KHELFA, O.M. HUSSAIN und G.A. NAZRI: *Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO<sub>3</sub> thin films*. J. Cryst. Growth, 156(3):235–244, 1995.
- [86] LI, Y.-M. und T. KUDO: *Properties of mixed-oxide MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrochromic films coated from peroxy-polymolybdovanadate solutions*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 39(2-4):179–190, 1995.

- [87] MEYER, J., M. KRÖGER, S. HAMWI, F. GNAM, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism*. Appl. Phys. Lett., 96(19):193302, 2010.
- [88] XIE, G., Y. MENG, F. WU, C. TAO, D. ZHANG, M. LIU, Q. XUE, W. CHEN und Y. ZHAO: *Very low turn-on voltage and high brightness tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes with a MoO<sub>x</sub> p-doping layer*. Appl. Phys. Lett., 92(9):093305, 2008.
- [89] MATSUSHIMA, T., Y. KINOSHITA und H. MURATA: *Formation of Ohmic hole injection by inserting an ultrathin layer of molybdenum trioxide between indium tin oxide and organic hole-transporting layers*. Appl. Phys. Lett., 91(25):253504, 2007.
- [90] WANG, F., X. QIAO, T. XIONG und D. MA: *The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes*. Org. Electron., 9(6):985–993, 2008.
- [91] HAMWI, S., J. MEYER, M. KRÖGER, T. WINKLER, M. WITTE, T. RIEDL, A. KAHN und W. KOWALSKY: *The Role of Transition Metal Oxides in Charge-Generation Layers for Stacked Organic Light-Emitting Diodes*. Adv. Funct. Mater., 20(11):1762–1766, 2010.
- [92] ZHANG, H., Y. DAI, D. MA und H. ZHANG: *High efficiency tandem organic light-emitting devices with Al/WO<sub>3</sub>/Au interconnecting layer*. Appl. Phys. Lett., 91(12):123504, 2007.
- [93] HIRUTA, Y., M. KITAO und S. YAMADA: *Absorption Bands of Electrochemically-Colored Films of WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> and Mo<sub>c</sub>W<sub>1-c</sub>O<sub>3</sub>*. Jpn. J. Appl. Phys., 23(12):1624–1627, 1984.
- [94] BERKOWITZ, J., M. G. INGRAM und W. A. CHUPKA: *Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Molybdenum Trioxide*. J. Chem. Phys., 26(4):842–846, 1957.
- [95] ANTONAIA, A., T. POLICETTI, M.L. ADDONIZIO, S. APREA, C. MINARINI und A. RUBINO: *Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO<sub>3</sub> layers*. Thin Solid Films, 354(1-2):73–81, 1999.

- [96] WETZEL, S.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silikaten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2012.
- [97] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopie und Photolumineszenzmessungen an Emitterschichten für organische Leuchtdioden*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2009.
- [98] GLASER, T., M. BINDER, C. LENNARTZ, C. SCHILDKNECHT und A. PUCCI: *Infrared spectroscopic growth studies of an organic semiconductor*. Phys. Status Solidi A, 208(8):1873–1878, 2011.
- [99] BINDER, M.: *Untersuchung von Ethen auf der glatten und aufgerauten Cu(111)-Oberfläche mit IRRAS und HREELS*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [100] HENNING, T. und H. MUTSCHKE: *Low-temperature infrared properties of cosmic dust analogues*. Astron. Astrophys., 327:743–754, 1997.
- [101] BOHREN, C. F. und D. R. HUFFMANN: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, New York, 1998.
- [102] IKAME, T., K. KANAI, Y. OUCHI, E. ITO, A. FUJIMORI und K. SEKI: *Molecular orientation of F<sub>16</sub>ZnPc deposited on Au and Mg substrates studied by NEXAFS and IRRAS*. Chem. Phys. Lett., 413(4–6):373–378, 2005.
- [103] BINDER, M.: *Über Infrarotspektroskopie an dünnen Filmen des phosphoreszenten Farbstoffs mer-IR(cn-pmbic)<sub>3</sub>*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2009.
- [104] GLASER, T., M. BINDER, A. PUCCI, C. SCHILDKNECHT und C. LENNARTZ: *IR studies on the interaction of Ca and Mg with the blue emitter material Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>*. Proc. SPIE, 7722:77221B, 2010.
- [105] BARRACLOUGH, C. G., J. LEWIS und R. S. NYHOLM: *The stretching frequencies of metal-oxygen double bonds*. J. Chem. Soc., 713(0):3552–3555, 1959.
- [106] TUBBS, M. R.: *MoO<sub>3</sub> layers - optical properties, colour centres, and holographic recording*. Phys. Status Solidi A, 21(1):253–260, 1974.

- [107] EDA, K.: *Longitudinal-transverse splitting effects in IR absorption spectra of MoO<sub>3</sub>*. J. Solid State Chem., 95(1):64–73, 1991.
- [108] SEGUIN, L., M. FIGLARZ, R. CAVAGNAT und J. C. LASSÈGUES: *Infrared and Raman spectra of MoO<sub>3</sub> molybdenum trioxides and MoO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O molybdenum trioxide hydrates*. Spectrochim. Acta, Part A, 51(8):1323–1344, 1995.
- [109] BEATTIE, I., R. und T. R. GILSON: *Oxide phonon spectra*. J. Chem. Soc. A, (0):2322–2327, 1969.
- [110] PY, M.A. und K. MASCHKE: *Intra- and interlayer contributions to the lattice vibrations in MoO<sub>3</sub>*. Physica B+C, 105(1-3):370–374, 1981.
- [111] ANWAR, M. und C. A. HOGARTH: *Optical properties of amorphous thin films of MoO<sub>3</sub> deposited by vacuum evaporation*. Phys. Status Solidi A, 109(2):469–478, 1988.
- [112] SAITO, Y., C. KAITO und T. NAIKI: *Structure of thin amorphous MoO<sub>3</sub> films prepared by vacuum-deposition*. J. Cryst. Growth, 79(1-3):436–442, 1986.
- [113] ANWAR, M., C. A. HOGARTH und C. R. THEOCHARIS: *A study of the infrared absorption spectra of thin amorphous films of molybdenum trioxide*. J. Mater. Sci., 24(7):2387–2390, 1989.
- [114] CHUDNOVSKII, F.A., D.M. SCHAEFER, A.I. GAVRILYUK und R. REIFENBERGER: *A study of the morphology of photochromic and thermochromic MoO<sub>3</sub> amorphous films using an atomic force microscope*. Appl. Surf. Sci., 62(3):145–149, 1992.
- [115] LIN, C.-T., C.-H. YEH, S.-H. CHEN, M.-H. ABD HSU, C.-I. WU und T.-W. PI: *Influences of evaporation temperature on electronic structures and electrical properties of molybdenum oxide in organic light emitting devices*. J. Appl. Phys., 107(5):053703, 2010.
- [116] WU, S. H., M. F. LO, Z. Y. CHEN, T. W. NG, X. HU, H. W. MO, C. WU, W. L. LI und C. S. LEE: *Simple near-infrared photodetector based on charge transfer complexes formed in molybdenum oxide doped N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine*. Phys. Status Solidi RRL, 6(3):129–131, 2012.

- [117] SALZMANN, I., G. HEIMEL, S. DUHM, M. OEHZELT, P. PINGEL, B. M. GEORGE, A. SCHNEGG, K. LIPS, R.-P. BLUM, A. VOLLMER und N. KOCH: *Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping*. Phys. Rev. Lett., 108(3):035502, 2012.
- [118] AZIZ, E. F., A. VOLLMER, S. EISEBITT, W. EBERHARDT, P. PINGEL, D. NEHER und N. KOCH: *Localized Charge Transfer in a Molecularly Doped Conducting Polymer*. Adv. Mater., 19(20):3257–3260, 2007.
- [119] PINGEL, P., R. SCHWARZL und D. NEHER: *Effect of molecular p-doping on hole density and mobility in poly(3-hexylthiophene)*. Appl. Phys. Lett., 100(14):143303, 2012.
- [120] CHAPPELL, J. S., A. N. BLOCH, W. A. BRYDEN, M. MAXFIELD, T. O. POEHLER und D. O. COWAN: *Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., 103(9):2442–2443, 1981.
- [121] BRAUN, K.-F. und S. W. HLA: *Charge transfer in the TCNQ-sexithiophene complex*. J. Chem. Phys., 129(6):064707, 2008.
- [122] JÄCKEL, F., U. G. E. PERERA, V. IANCU, K.-F. BRAUN, N. KOCH, J. P. RABE und S.-W. HLA: *Investigating Molecular Charge Transfer Complexes with a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 100(12):126102, 2008.
- [123] BELJONNE, D., J. CORNIL, H. SIRRINGHAUS, P. J. BROWN, M. SHKUNOV, R. H. FRIEND und J.-L. BRÉDAS: *Optical Signature of Delocalized Polarons in Conjugated Polymers*. Adv. Funct. Mater., 11(3):229–234, 2001.
- [124] PALUMMO, M., C. HOGAN, F. SOTTILE, P. BAGALA und A. RUBIO: *Ab initio electronic and optical spectra of free-base porphyrins: The role of electronic correlation*. J. Chem. Phys., 131(8):084102, 2009.
- [125] MENEGHETTI, M. und C. PECILE: *Charge-transfer organic crystals: Molecular vibrations and spectroscopic effects of electron-molecular vibration coupling of the strong electron acceptor TCNQF<sub>4</sub>*. J. Chem. Phys., 84(8):4149–4162, 1986.
- [126] ZHU, L., E.-G. KIM, Y. YI und J.-L. BRÉDAS: *Charge Transfer in Molecular Complexes with 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F<sub>4</sub>-TCNQ): A Density Functional Theory Study*. Chem. Mater., 23(23):5149–5159, 2011.

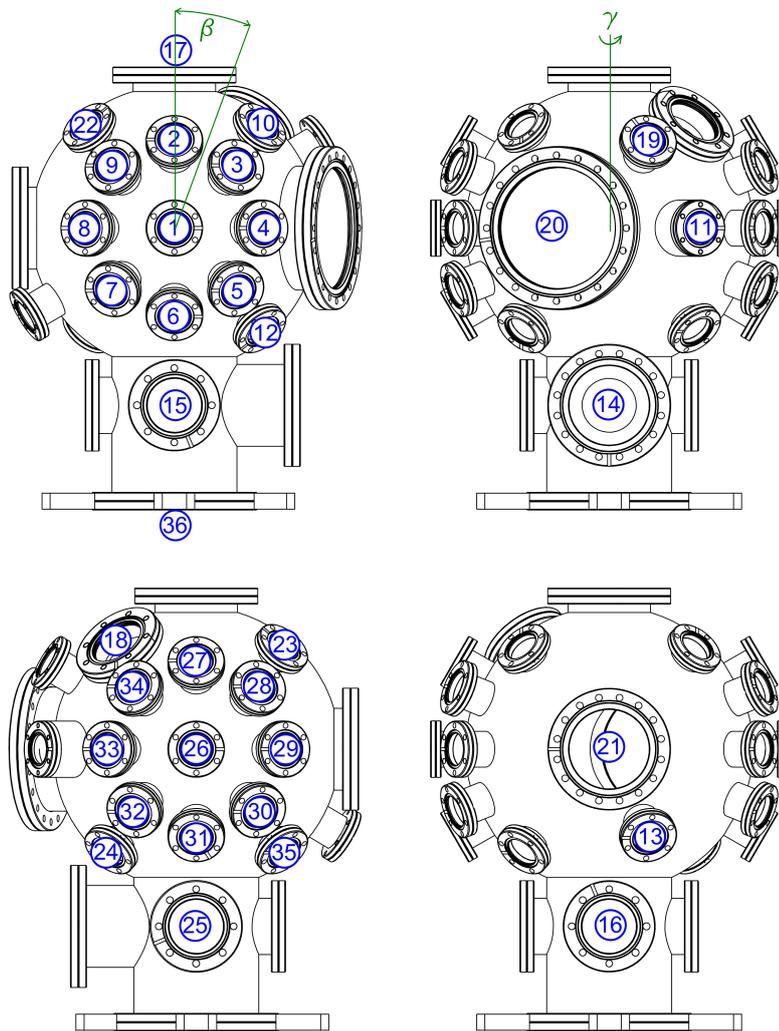
- [127] NANOVA, D., S. BECK, A. FUCHS, T. GLASER, C. LENNARTZ, C. KOWALSKY, A. PUCCI und M. KRÖGER: *Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy*. *Org. Electron.*, 13(7):1237–1244, 2012.
- [128] SALMERON-VALVERDE, A., J. G. ROBLES-MARTINEZ, J. GARCIA-SERRANO, R. GOMEZ, R. M. RIDAURA, M. QUINTANA und A. ZEHE: *A Study of the Degree of Charge Transfer in TTF Molecular Complexes with Nitro-Carboxylated Fluorene Derivatives*. *Mol. Eng.*, 8(4):419–426, 1999.
- [129] NANOVA, D.: *Organische Charge-Transfer Komplexe*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [130] KISTENMACHER, T. J., T. J. EMGE, A. N. BLOCH und D. O. COWAN: *Structure of the red, semiconducting form of 4,4',5,5'-tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bi-1,3-diselenole-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane, TMTSF-TCNQ*. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 38(4):1193–1199, 1982.
- [131] COPPENS, P. und T. N. GURU ROW: *X-ray diffraction measurement of net atomic and molecular charges*. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 313(1):244–255, 1978.
- [132] HUANG, X., H.-J. ZHAI, B. KIRAN und L.-S. WANG: *Observation of *d*-Orbital Aromaticity*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(44):7251–7254, 2005.
- [133] FORREST, S. R.: *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*. *Chem. Rev.*, 97(6):1793–1896, 1997.
- [134] MANDELBROT, B. B.: *The Fractal Geometry of Nature*. W. H. Freeman and Company, 1. Auflage, 1982.
- [135] AVNIR, D., D. FARIN und P. PFEIFER: *Molecular fractal surfaces*. *Nature*, 308(5956):261–263, 1984.
- [136] ZELLER, H.R. und H.U. BEYELER: *Electrochromism and local order in amorphous  $WO_3$* . *Appl. Phys.*, 13(3):231–237, 1977.
- [137] GABRUSENOKS, J.V., P.D. CIKMACH, A.R. LUSIS, J.J. KLEPERIS und G.M. RAMANS: *Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films*. *Solid State Ionics*, 14(1):25–30, 1984.

- [138] SHIGESATO, Y., A. MURAYAMA, T. KAMIMORI und K. MATSUHIRO: *Characterization of evaporated amorphous WO<sub>3</sub> films by Raman and FTIR spectroscopies*. Appl. Surf. Sci., 33-34:804–811, 1988.
- [139] ANTONAIA, A., M.C. SANTORO, G. FAMELI und T. POLICHETTI.: *Transport mechanism and IR structural characterisation of evaporated amorphous WO<sub>3</sub> films*. Thin Solid Films, 426(1-2):281–287, 2003.
- [140] DANIEL, M.F., B. DESBAT, J.C. LASSEGUES und R. GARIE: *Infrared and Raman spectroscopies of rf sputtered tungsten oxide films*. J. Solid State Chem., 73(1):127 – 139, 1988.
- [141] PAUL, J.-L. und J.-C. LASSEGUES: *Infrared Spectroscopic Study of Sputtered Tungsten Oxide Films*. J. Solid State Chem., 106(2):357–371, 1993.
- [142] LEFTHERIOTIS, G., S. PAPAETHIMIOU, P. YIANOULIS und A. SIOKOU: *Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> films*. Thin Solid Films, 384(2):298–306, 2001.
- [143] TOMPKINS, H. G. AND IRENE, E. A. (Herausgeber): *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew Publishing, New York und Springer-Verlag, Heidelberg, 2005.
- [144] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie an organischen Halbleitern*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2010.
- [145] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
- [146] HILFIKER, J. N., N. SINGH, T. TIWALD, D. CONVEY, S. M. SMITH, J. H. BAKER und H. G. TOMPKINS: *Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry*. Thin Solid Films, 516(22):7979–7989, 2008.



# A. Anhang

## A.1. Flanschbelegungsplan der IR-UHV-Kammer



**Abbildung A.1:** Zeichnung der UHV-Kammer des IR-Aufbaus mit Nummerierung der Flansche. Die Kammer ist in den verschiedenen Ansichten jeweils um  $90^\circ$  um die  $z$ -Achse rotiert. Die Belegung der Flansche ist in Tabelle A.1 angegeben. Unter Verwendung von CAD-Zeichnungen von VG SCIENTA.

### A.1. Flanschbelegungsplan der IR-UHV-Kammer

Port	Flange type [DN]	Port length	Focal point	Beta [°]	Gamma [°]	Port use
1	40	220±0.5	A	90±0.3	0±0.3	IR in
2	40	220±1	A	60±0.5	0±0.5	viewport
3	40	220±1	A	69.3±0.5	337.8±0.5	-
4	40	220±1	A	90±0.5	330±0.5	viewport
5	40	220±1	A	110.7±0.5	337.8±0.5	viewport
6	40	220±1	A	120±0.5	0±0.5	evaporator
7	40	220±1	A	110.7±0.5	22.2±0.5	evaporator
8	40	220±1	A	90±0.5	30±0.5	viewport
9	40	220±1	A	69.3±0.5	22.2±0.5	-
10	40	200±1	A	50±0.5	315±0.5	viewport
11	40	220±1	A	90±0.5	240±0.5	wobble stick
12	40	200±1	A	130±0.5	315±0.5	ion gauge
13	40	220±1	A	120±0.5	75±0.5	ion gauge
14	100	155±1	B	90±0.5	270±0.5	transfer system
15	63	110±1	B	90±0.5	0±0.5	-
16	63	110±1	B	90±0.5	90±0.5	viewport
17	100	200±1	A	0±0.5	0±0.5	manipulator
18	63	200±1	A	47±0.5	223±0.5	viewport
19	40	220±1	A	60±0.5	255±0.5	-
20	160	210±1	A	90±0.5	288±0.5	viewport
21	100	200±1	A	90±0.5	90±0.5	transfer to CT
22	40	200±1	A	50±0.5	45±0.5	mass spectrometer
23	40	200±1	A	50±0.5	135±0.5	-
24	40	200±1	A	130±0.5	225±0.5	-
25	63	110±1	B	90±0.5	180±0.5	viewport
26	40	220±0.5	A	90±0.3	180±0.3	IR out transmission
27	40	220±1	A	60±0.5	180±0.5	QMB
28	40	220±1	A	69.3±0.5	157.8±0.5	-
29	40	2020±0.5	A	90±0.3	150±0.3	IR out reflection
30	40	220±1	A	110.7±0.5	157.8±0.5	-
31	40	220±1	A	120±0.5	180±0.5	-
32	40	220±1	A	110.7±0.5	202.2±0.5	-
33	40	220±1	A	90±0.5	210±0.5	viewport
34	40	220±1	A	69.3±0.5	202.2±0.5	-
35	40	200±1	A	130±0.5	135±0.5	viewport
36	160	350±1	A	180±0.5	0±0.5	T-cross

**Tabelle A.1:** Flanschbelegungsplan der UHV-Kammer des IR-Aufbaus. Fokuspunkt A liegt im Zentrum der Kugel, Fokuspunkt B liegt 220 mm darunter.

## A.2. Berechnung des Einflusses des Kupferrohradapters

Unter der Annahme, dass alle Moleküle die auf die Oberfläche des Kupferrohradapters auftreffen dort haften, lässt sich der Einfluss des Kupferrohradapters auf die Aufdampfcharakteristik, also  $c(x)$ , aus geometrischen Überlegungen bestimmen.  $c(x)$  gibt gerade den Überlapp der Fläche der Tiegelöffnung und der Öffnung des Kupferrohradapters an, wenn vom Abstand  $x$  von der Substratmitte aus Richtung Tiegelöffnung geschaut wird. Für

$$r' + \frac{A}{B}(r - r') \leq x \leq -r' + \frac{A}{B}(r + r')$$

gilt

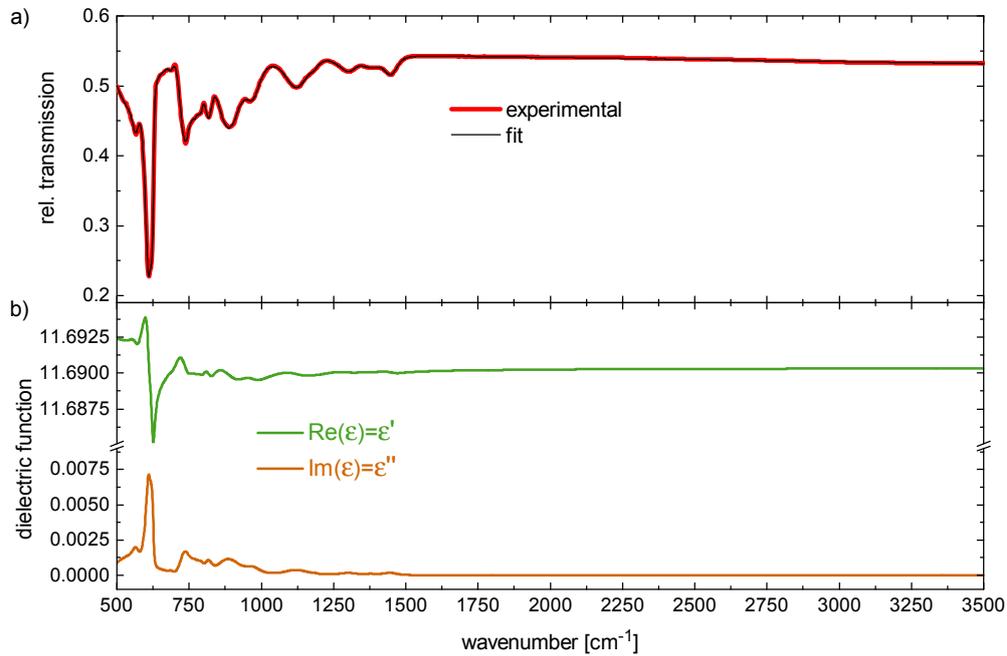
$$c(x) = \left( r^2 \arccos \left( \frac{d(x)^2 + r^2 - R^2}{2d(x)r} \right) + R^2 \arccos \left( \frac{d(x)^2 + R^2 - r^2}{2d(x)R} \right) \right) - \frac{1}{2} \sqrt{(d(x) + r + R)(d(x) + r - R)(d(x) - r + R)(d(x) + r + R)} / \pi r^2, \quad (\text{A.1})$$

mit

$$d(x) = \left( 1 - \frac{B}{A} \right) \frac{Bx}{A - B} \quad \text{und} \quad r = \left( 1 - \frac{B}{A} \right) r'. \quad (\text{A.2})$$

Für  $x < r' + \frac{A}{B}(r - r')$  gilt  $c(x)=1$  und für  $x > -r' + \frac{A}{B}(r + r')$  gilt  $c(x) = 0$ . Die Bedeutung und der jeweilige Wert der Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $R$  und  $r'$  kann aus Abbildung 3.8 entnommen werden.

### A.3. IR-Spektrum des Siliziumsubstrats



**Abbildung A.2:** a) Relatives Transmissionsspektrum des verwendeten Siliziumsubstrats und daran angefitetes Spektrum. b) Modell der dielektrischen Funktion, mit dem das Siliziumspektrum in a) simuliert wurde. Es setzt sich aus einem dielektrischen Hintergrund  $\epsilon_{\infty} = 11,69$  und 19 Brendel-Oszillatoren zusammen.

## A.4. Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes von CBP und MoO<sub>3</sub>

### IR-spektroskopische Ellipsometrie

Bei spektroskopischer Ellipsometrie in Reflexion wird polarisiertes Licht auf eine Probe eingestrahlt und die Änderung der Polarisation des an der Probe reflektierten Lichts gemessen. Die Änderung der Polarisation aufgrund der Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit der Probe wird durch die ellipsometrische Funktion  $\rho$  beschrieben. Sie ergibt sich aus dem Produkt des Amplitudenverhältnisses  $\tan \psi$  und der relativen Phasenverschiebung  $e^{i\Delta}$  des p-beziehungsweise s-polarisierten Anteils des reflektierten Lichts. In Abbildung A.3 sind die beiden ellipsometrischen Größen  $\psi$  und  $\Delta$  dargestellt. Bei Messungen in Reflexionsgeometrie ist  $\rho$  durch das Verhältnis der Fresnelkoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  der Probe für p- und s-polarisiertes Licht gegeben:

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}. \quad (\text{A.3})$$

Im Falle einer unendlich ausgedehnten homogenen Probe lässt sich unter Vernachlässigung der Oberflächenrauigkeit die dielektrische Funktion  $\epsilon_{\text{Probe}}$  aus Gleichung A.3 exakt berechnen. Durch Einsetzen der Fresnelkoeffizienten (siehe Gleichungen 2.23 und 2.24) folgt [143]:

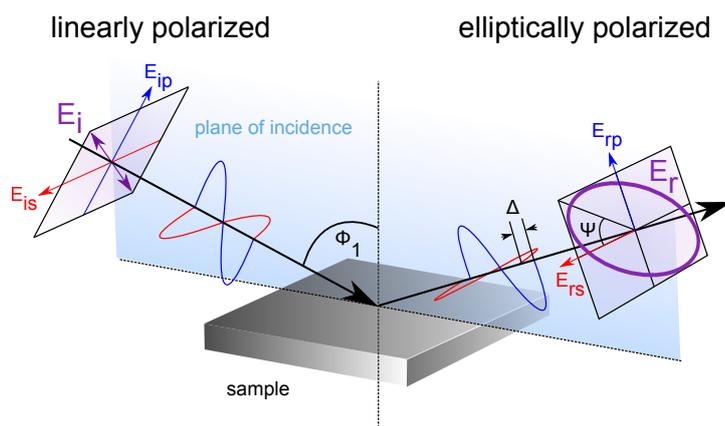
$$\epsilon_{\text{Probe}} = \sin^2 \phi_1 \left[ 1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi \right], \quad (\text{A.4})$$

wobei  $\phi_1$  den Einfallswinkel des Lichts auf die Probe beschreibt.

Besteht die Probe jedoch aus einem Schichtsystem, dann muss ein geeignetes optisches Modell erstellt werden, um die optischen Eigenschaften der einzelnen Schichten korrekt zu beschreiben. Für tiefere Grundlagen über die ellipsometrische Spektroskopie und das Modellieren der experimentellen ellipsometrischen Spektren sei auf die Literatur [143–145] verwiesen.

In dieser Arbeit wurde das IR-Ellipsometer IR-VASE der Firma WOOLAM, welches sich am Kirchhoff-Institut für Physik befindet, verwendet, um den dielektrischen Hintergrund reiner Schichten von CBP und MoO<sub>3</sub> zu bestimmen. Die Probe befindet sich bei diesem Ellipsometer während der Messung an Atmosphärenluft.

#### A.4. Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes von CBP und MoO<sub>3</sub>



**Abbildung A.3:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Ellipsometers: Linear polarisiertes Licht, das an einer Probe reflektiert wird, ändert seine Polarisation. Die Polarisationsänderung des reflektierten Lichts lässt sich durch die beiden Größen  $\psi$  und  $\Delta$  ausdrücken. Abbildung entnommen aus [144].

Zur Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes  $\epsilon_\infty$  von CBP und MoO<sub>3</sub> wurden 38 nm CBP sowie 52 nm MoO<sub>3</sub> in der Organik-Verdampfungskammer 2 des Cluster-Tools jeweils auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Das hierfür verwendete Siliziumsubstrat wurde vor dem Aufdampfprozess jeweils mit einem Dremel angeraut, um bei den IR-ellipsometrischen Messungen Rückreflektionen des Lichts von der Substratrückseite zu vermeiden. Direkt nach Ausschleusen der Proben aus dem Cluster-Tool wurden die Proben an das Kirchhoff-Institut für Physik transportiert und dort an dem IR-Ellipsometer IR-VASE der Firma WOOLAM vermessen. Die Ellipsometermessungen wurden von J. TROLLMANN<sup>1</sup> durchgeführt und ausgewertet.

Zur Modellierung der experimentellen Spektren wurde ein Schichtstapel bestehend aus 1 mm dickem Siliziumsubstrat, etwa 3 nm dicker Oxidschicht und darauf aufgedampfter Schicht der Dicke  $d$  verwendet. Da Siliziumoxid, CBP und MoO<sub>3</sub> in dem für den Fitprozess verwendeten Frequenzbereich 2000 cm<sup>-1</sup> – 5900 cm<sup>-1</sup> jeweils keine Absorptionen aufweisen, wurden die optischen Eigenschaften der Materialien jeweils durch einen konstanten dielektrischen Hintergrund beschrieben. Für die natürliche Oxidschicht betrug dieser  $\epsilon_{\infty, \text{SiO}_x} = 2$ , während der dielektrische Hintergrund von CBP beziehungsweise MoO<sub>3</sub> als Fitparameter verwendet wurde. Die optischen Eigenschaften des Siliziumsubstrats wurden durch einen Sellmeier-Oszillator beschrieben [144].

Anschließend wurden die modellierten Werte für  $\psi$  und  $\Delta$  durch Minimierung

<sup>1</sup>J. Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg und InnovationLab GmbH, Heidelberg.

## A. Anhang

der mittleren quadratischen Abweichung (MSE für engl. *mean square error*) zu den experimentellen Werten in dem Frequenzbereich  $2000\text{ cm}^{-1} - 5900\text{ cm}^{-1}$  angefitet. Dabei wurden die Schichtdicke  $d$  und der dielektrische Hintergrund  $\epsilon_\infty$  der aufgedampften Schicht als einzige Fitparameter verwendet. Damit ergeben sich für dielektrischen Hintergrund und Schichtdicke von CBP:

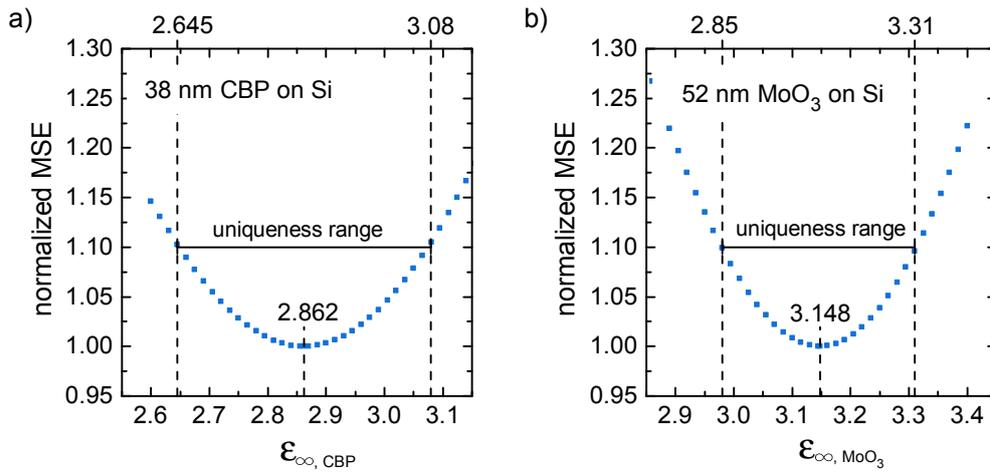
$$\epsilon_{\infty,\text{CBP}} = 2,9 \pm 0,2 \quad \text{und} \quad d_{\text{CBP}} = 37\text{ nm}.$$

Für die  $\text{MoO}_3$ -Schicht ergibt sich:

$$\epsilon_{\infty,\text{MoO}_3} = 3,1 \pm 0,2 \quad \text{und} \quad d_{\text{MoO}_3} = 52\text{ nm}.$$

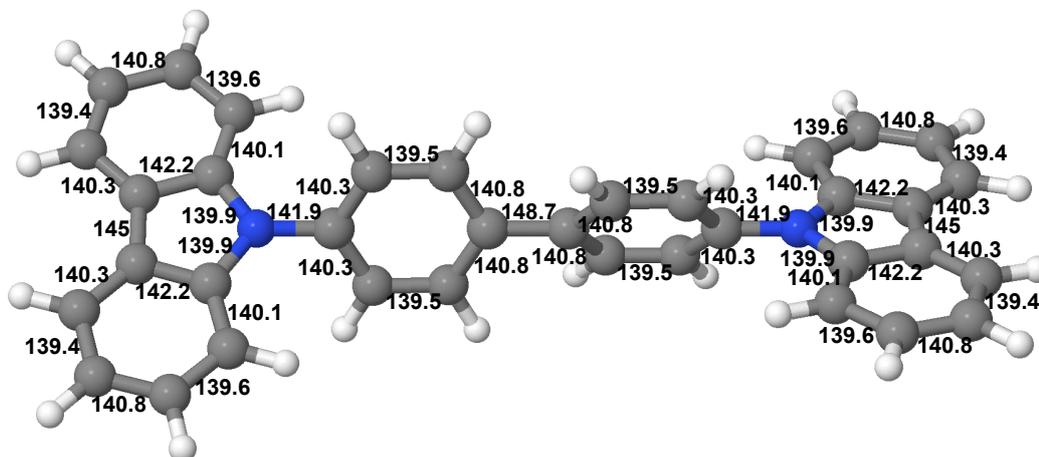
Da die beiden Fitparameter Schichtdicke und dielektrischer Hintergrund stark korreliert sind, wurde der hier angegebene Fehler des dielektrischen Hintergrundes mithilfe eines sogenannten Eindeutigkeitstests abgeschätzt [144, 146]. Dabei wurde dem dielektrischen Hintergrund ein fester Wert zugewiesen und jeweils die sich zu diesem Wert ergebende Schichtdicke und MSE bestimmt. Für CBP wurde der dielektrische Hintergrund zwischen  $\epsilon_{\infty,\text{CBP}} = 2,6$  und  $\epsilon_{\infty,\text{CBP}} = 3,2$  und für  $\text{MoO}_3$  zwischen  $\epsilon_{\infty,\text{MoO}_3} = 2,8$  und  $\epsilon_{\infty,\text{MoO}_3} = 3,4$  in jeweils 41 äquidistanten Schritten variiert. Der sich für den jeweiligen Wert des dielektrischen Hintergrundes ergebende MSE ist in Abbildung A.4 dargestellt. Wie von HILFIKER ET AL. vorgeschlagen [146], wurde der Fehler des dielektrischen Hintergrundes abgeschätzt, indem überprüft wurde, in welchem Wertebereich des dielektrischen Hintergrundes die Abweichung des MSE von seinem minimalen Wert weniger als 10 % beträgt. In Abbildung A.4 ist der Wert des dielektrischen Hintergrundes, welcher den minimalen MSE beziehungsweise eine 10 %-ige Abweichung des MSE von seinem Minimum ergibt, angegeben.

#### A.4. Bestimmung des dielektrischen Hintergrundes von CBP und MoO<sub>3</sub>



**Abbildung A.4:** Eindeutigkeitstest zur Bestimmung des Fehlers des dielektrischen Hintergrundes von CBP (a) und MoO<sub>3</sub> (b). Gezeigt ist der auf sein Minimum normierte MSE für die verschiedenen Werte von  $\epsilon_\infty$ . Dabei wurde  $\epsilon_\infty$  jeweils festgesetzt und die Schichtdicke  $d$  angefitet. Die vertikalen Linien markieren den Wert von  $\epsilon_\infty$  bei minimalem MSE beziehungsweise bei Abweichung des MSE um 10% von seinem Minimum.

## A.5. Absolute Bindungslängen im neutralen CBP-Molekül

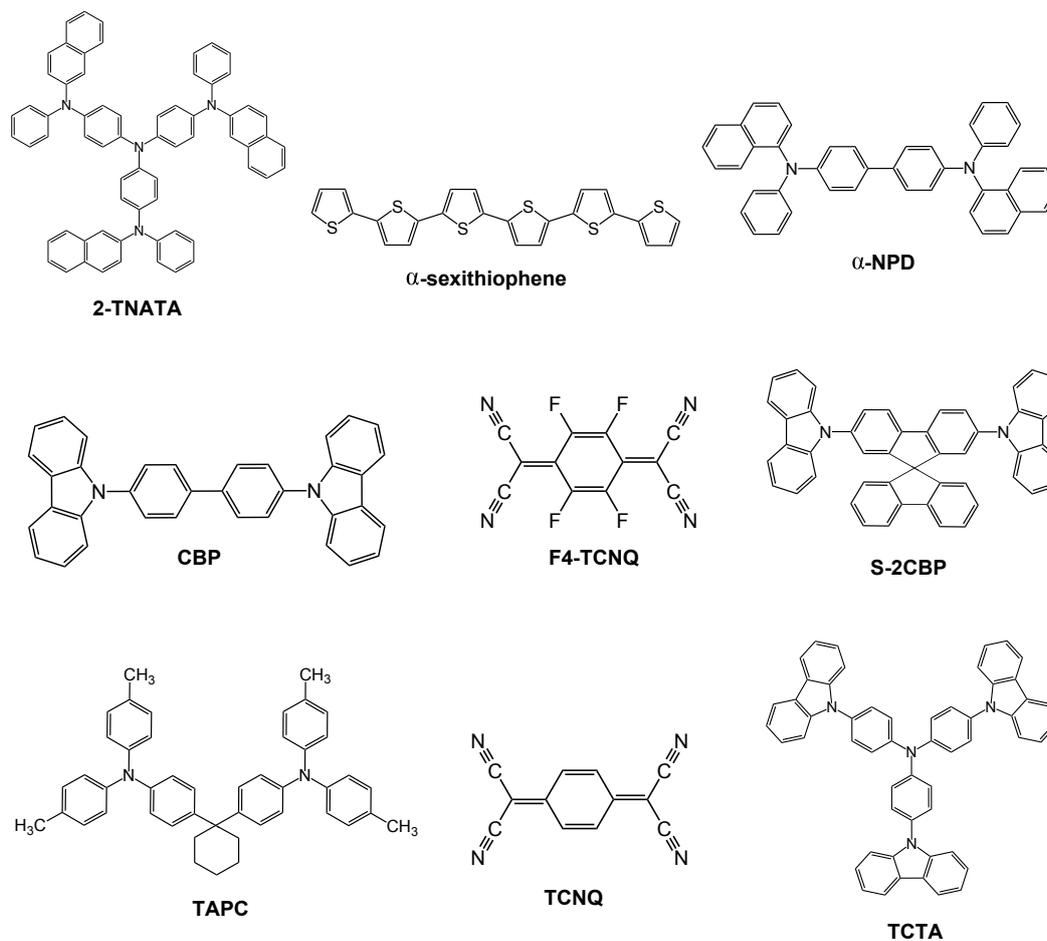


**Abbildung A.5:** Quantenchemisch berechnete absolute Bindungslängen im neutralen CBP-Molekül, angegeben in pm. Die Länge aller C-H-Bindungen beträgt 109,1 pm – 109,3 pm und ist in der Abbildung nicht angegeben. Basierend auf DFT-Rechnung von B. LUNKENHEIMER.

## A.6. Molekülstrukturen

2-TNATA	4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine
6T	$\alpha$ -sexithiophene
$\alpha$ -NPD	N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
F4-TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
S-2CBP	2,7-bis(9-carbazolyl)-9,9-spirobifluorene
TAPC	1,1-Bis-(4-methyl-phenyl)-aminophenyl-cyclohexane
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane
TCTA	Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine

## A.6. Molekülstrukturen



**Abbildung A.6:** Molekülstrukturen der in dieser Arbeit erwähnten organischen Moleküle.



## B. Publikationsliste

GLASER, T., M. BINDER, A. PUCCI, C. SCHILDKNECHT und C. LENNARTZ: *IR studies on the interaction of Ca and Mg with the blue emitter material Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>*. Proceedings of SPIE 7722, 77221B, 2010.

GLASER, T., M. BINDER, C. LENNARTZ, C. SCHILDKNECHT und A. PUCCI.: *Infrared spectroscopic growth studies of an organic semiconductor*. Physica Status Solidi A, 208(8):1873–1878, 2011.

NANOVA, D., S. BECK, A. FUCHS, T. GLASER, C. LENNARTZ, W. KOWALSKY, A. PUCCI und M. KRÖGER.: *Charge transfer in thin films of donor-acceptor complexes studied by infrared spectroscopy*. Organic Electronics 13(7):1237-1244, 2012.

GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO<sub>3</sub> doping efficiency in 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics (in Druck). DOI: 10.1016/j.orgel.2012.11.031.

NANOVA, D., S. BECK, M. ALT, T. GLASER, A. PUCCI, K. SCHULTHEISS, L. DIETERLE, R. R. SCHRÖDER, J. PFLAUM, W. KOWALSKY und M. KRÖGER.: *Phase separation in ternary charge-transfer-complexes*. Applied Physics A (in Druck). DOI: 10.1007/s00339-012-7469-2.



# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Bereitstellung des interessanten Themas und die ausgezeichnete Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Winnacker für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

allen Mitarbeitern der AG Pucci für die gute Arbeitsatmosphäre und große Hilfsbereitschaft. Hierbei möchte ich insbesondere Sebastian Beck für die gute Zusammenarbeit und große Unterstützung während der letzten Jahre danken.

allen Kollegen am InnovationLab für die gute Zusammenarbeit und hervorragende Arbeitsatmosphäre vor Ort. Besonders hervorheben möchte ich das gesamte Team der Analytik. Da ich an dieser Stelle leider nicht alle Kollegen aufzählen kann, möchte ich mich zumindest bei Dr. Michael Kröger, Dr. Eric Mankel, Daniela Donhauser, Sven Tengeler und Milan Alt bedanken.

Bernd Lunkenheimer für das Bereitstellen zahlreicher quantenchemischer Rechnungen und Maybritt Kühn für die Bereitstellung der XPS-Daten.

Sebastian Beck, Jens Trollmann und Stefanie Senfter für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meinen Geschwistern für die Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Meiner Freundin Samira danke ich dafür, dass sie mich jederzeit unterstützt.  
*Merci!*