

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Jens Trollmann

aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.11.2014

**Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen
zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf
organische Halbleiter sowie zum Einfluss
der Morphologie von Goldfilmen auf ihre
dielektrische Funktion**

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

Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion Die dielektrischen Funktionen von Dünnschichten, polykristalliner organischer Halbleiter, die sich aus Infrarotellipsometrie-(IRSE)-Messungen ermitteln lassen, sind richtungsabhängig. Am Beispiel von Merocyanin wird gezeigt, dass durch einen Vergleich der dielektrischen Funktion mit quantenchemisch berechneten Schwingungsanregungen, die mittlere Orientierung der Moleküle in Dünnschichten bestimmt werden kann. Eine Orientierungsänderung durch Erwärmen der Schichten liefert eine Erklärung für die Verdopplung des Füllfaktors einer Merocyanin/C₆₀-Solarzelle. An Dünnschichten eines Naphthalindiimids wird nachgewiesen, dass der Einfluss von erhöhter Luftfeuchte und Temperatur zur Ausdehnung der Kristallite und zur stellenweise Entnetzung des genutzten SiO₂/Si-Substrats führt. Hier werden die IRSE-Messungen, in denen sich eine Erhöhung der Molekülordnung parallel zur Substratoberfläche beobachten lässt, mit Rasterkraftmikroskopie- (AFM)-Aufnahmen kombiniert. Auf den Schichten aufbauende Transistoren zeigen einen starken Abfall des Stromflusses und die Zunahme einer unbeabsichtigten Dotierung mit der Lagerungszeit in erhöhter Feuchte und Wärme. In trockener Wärme kann die Dotierung reduziert werden. Für Polytriarylamin-Dünnschichten wird eine Oxidation bei Lagerung in erhöhter Temperatur nachgewiesen. Des Weiteren wird die Herstellung solcher Schichten per Flexodruck untersucht, wobei sich Verunreinigungen in den Schichten finden lassen. Ergänzend wird gezeigt, dass die Modellierung von IR-Spektren rauher Goldschichten durch einen einfachen DRUDE-Oszillator zu einer effektiven Plasmafrequenz führt, die sich von derer glatter Schichten unterscheidet und mit dem metallischen Volumenanteil eines effektiven Mediums aus Gold und Hohlräumen skaliert. Die Streurate hingegen erhöht sich mit sinkender Größe der in AFM-Bildern beobachteten Goldkristallite.

Infrared ellipsometry investigations of the influence of humidity and heat on organic semiconductors and of the dependence of the dielectric function of gold films from their morphology The dielectric functions of investigated polycrystalline organic semiconductor thin films determined by infrared spectral ellipsometry (IRSE) measurements are dependent of direction in space. Taking merocyanine as an example, it is shown that the average orientation of molecules in thin films can be obtained from a comparison of dielectric function and quantum chemical calculations of vibrational excitations. An observed orientational change after heat treatment provides explanation for a twofold increase in fill factor of a merocyanine/C₆₀ solar cell. Within investigations of naphthalene diimide thin films it is established that influence of elevated humidity and temperature lead to enlargement of the thin films' crystallites and partially dewetting of the SiO₂/Si substrate. Here IRSE measurements revealing increasement of molecular orientation parallel to substrate surface are combined with findings from atomic force microscopy (AFM) pictures. Transistors incorporating these thin films show severe decrease of current flow and increase of unintended doping with storage duration in elevated humidity and heat. Dry heat reduces unintended doping. Investigations of polytriarylamine thin films stored at elevated temperature reveal oxidation of chemical bonds. Furthermore, fabrication of such films by flexography is studied. The process leaves residues of the printing plate in thin films. Additionally, it is shown, that modeling rough gold films using a simple DRUDE oscillator leads to an effective plasma frequency differing from the value of ideally flat films and correlating with the metal volume fraction of an effective medium composed of gold and empty volume. In contrast, relaxation rate increases with decreasing size of gold crystallites obtained from AFM pictures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wechselwirkung von Infrarotlicht und Materie	5
2.1.1	Allgemeine Dielektrika und Dünnschichten von Molekülen	6
2.1.2	Metalle	10
2.1.3	Grenzflächen	11
2.1.4	Polarisationszustände des Lichts und ihre Messung durch Ellipsometrie	13
2.1.5	Modellierung ellipsometrischer Spektren	15
2.1.6	Optische Anisotropie	16
2.2	Organische Halbleiter	17
2.2.1	Konjugierte Bindungen und delokalisierte Elektronen	18
2.2.2	Organische Solarzellen	19
2.2.3	Organische Feldeffekttransistoren	21
2.3	Dichtefunktionaltheorie	24
3	Experimentelle Methoden	29
3.1	Experimentelle Grundlagen der Ellipsometrie	29
3.2	FTIR-Ellipsometrie	31
3.2.1	Einheiten der IR-Spektroskopie	33
3.2.2	Erweiterung des Aufbaus um eine Spülbox	33
3.3	Optische Modellierung von Siliziumsubstraten	35
3.4	Rasterkraftmikroskopie	37
4	Korrelation der Oberflächenmorphologie von Goldfilmen zu ihrer optischen Leitfähigkeit	39
4.1	Motivation	40
4.2	Experimentelle Details	41
4.3	Variation der DRUDE-Parameter mit der Oberflächenmorphologie	42
4.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	53
5	Orientierungsbestimmung von Molekülen in Dünnschichten am Beispiel von Merocyanin als Teil einer organischen Solarzelle	55
5.1	Motivation	55
5.2	Experimentelle Details	57
5.3	Optische Anisotropie der Dünnschichten	59
5.4	Orientierung der Moleküle in den Dünnschichten	61

5.5	Änderung der Molekülorientierung durch Wärmeeinfluss	65
5.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	65
6	Degradation von n-halbleitenden Naphthalindiimid-Dünnsfilmen und -Transistoren durch Wärme und Feuchte	69
6.1	Motivation und Ergebnisse aus Vorarbeiten	69
6.2	Experimentelle Details	71
6.3	Optische Modellierung der Dünnsfilme	73
6.4	Morphologieänderungen der Dünnsfilme	74
6.5	Degradation von Transistoren	84
6.6	Zusammenfassung	90
7	Degradation von p-halbleitenden Polytriarylammin-Dünnsfilmen durch Wärmeeinfluss	93
7.1	Motivation	93
7.2	Experimentelle Details	94
7.3	Infrarotellipsometrie-Messungen an degradierten Dünnsfilmen	95
7.4	Dichtefunktionaltheorieberechnungen der Schwingungsanregungen	98
7.5	Oxidation der Dünnsfilme durch Wärmeeinfluss	101
7.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	106
8	Verunreinigungen in gedruckten Dünnsfilmen	109
8.1	Motivation und experimentelle Details	109
8.2	Infrarotellipsometrie-Messungen an gedruckten Dünnsfilmen	110
8.3	Zusammenfassung und Ausblick	113
9	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	118
	Anhang	135
A.1	Bestimmung von Ψ und Δ durch ein <i>RC-Ellipsometer</i>	135
A.2	Eindeutigkeitstests der Fitparameter Schichtdicke und dielektrischer Hintergrund	136
A.3	Anhang zu Kapitel 4	137
A.4	Anhang zu Kapitel 5	143
A.5	Anhang zu Kapitel 6	144
A.6	Anhang zu Kapitel 7	152
	Publikationsliste	156
	Abkürzungsverzeichnis	158
	Danksagung	159

1 Einleitung

Mit den Arbeiten von KIRCHHOFF und BUNSEN begann 1860 die detaillierte und systematische Untersuchung der Spektren chemischer Elemente.¹ Die Spektralanalyse entwickelte sich fortan zu einem wichtigen Werkzeug der Wissenschaft. Der ursprünglich untersuchte Spektralbereich sichtbaren Lichts von etwa 380 nm-780 nm, in dem elektronische Übergänge in Atomen und Molekülen angeregt werden, wurde seitdem stark erweitert. Durch längerwellige Infrarot- (IR)-Strahlung im μm -Bereich können Atome in polaren Molekülen aus ihren Ruhelagen ausgelenkt und zu Schwingungen angeregt werden. Gleichermaßen wird IR-Strahlung von aus polaren Molekülen bestehenden Festkörpern und Ionenkristallen absorbiert, während in Metallen Elektronen zu Interbandübergängen angeregt werden. Die IR-Spektroskopie ist spezifisch auf die chemische Zusammensetzung eines Materials und wird daher zu vielseitigen Untersuchungen angewendet.

Das optische Verhalten von Festkörpern wird maßgeblich durch ihre dielektrische Funktion bestimmt, welche Informationen darüber enthält, wie stark Licht verschiedener Wellenlängen in Medien absorbiert und wie es an Grenzflächen reflektiert und transmittiert wird. Die von DRUDE in den Jahren 1887-1894 durchgeführten Arbeiten führten zu einer Methode, mit der sich die dielektrische Funktion von Materialien bestimmen lässt, der Ellipsometrie.² Grundlagen zur IR-Spektroskopie, zur dielektrischen Funktion und zu Ellipsometrie werden in Abschnitt 2.1 dieser Arbeit vorgestellt. Der experimentelle Aufbau des in dieser Arbeit genutzten IR-Ellipsometers und die Grundlagen zur Aufnahme von IR-Spektren sowie weitere experimentelle Details werden in Kapitel 3 besprochen.

Kapitel 4 enthält eine Untersuchung zu Modifikationen der dielektrischen Funktion von Gold im IR durch den Einfluss rauer Oberflächen. In der Literatur existieren voneinander abweichende Golddaten, deren Diskrepanz bisher nicht erklärt werden konnte.³ Es wird gezeigt, wie die früher publizierten Daten alle innerhalb eines optischen Modells, das raue Oberflächen berücksichtigt, in Einklang gebracht werden können. Diese Untersuchung trägt dazu bei, die Simulation der Funktionalität von Bauteilen, die Gold enthalten, zu verbessern. Eine schlechte Datenlage führt dazu, dass solche Simulationen häufig nicht gelingen.⁴ Gold wird aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und ausgezeichneten chemischen Stabilität vermehrt in plasmonischen und optoelektronischen Bauteilen genutzt.^{5,6}

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, kann Ellipsometrie im infraroten Spektralbereich auch wichtige Beiträge zur Forschung an aktuell intensiv untersuchten Systemen wie Dünnschichten organischer Halbleiter leisten. Organische Halbleiter sind auf Kohlenstoff basierende Moleküle oder Polymere auf Grundlage derer sich Bauelemente der Halbleiterelektronik wie Solarzellen, Dünnschichttransistoren und Leuchtdioden herstellen lassen. Die Leitfähigkeit der Moleküle basiert dabei auf konjugierten Dop-

pelbindungen, wie sie beispielsweise in Benzol vorhanden sind. KEKULÉ schlug für Benzol bereits ab 1865 eine Strukturformel vor, bei welcher die sechs Kohlenstoffatome ringförmig angeordnet und abwechselnd über Einfach- und Doppelbindungen verbunden sind.⁷⁻⁹ Hier ist ununterscheidbar an welcher Seite eines Aufatoms sich die Doppelbindung befindet, sodass zwei mesomere Grenzstrukturen existieren. Die Bedeutung dieser Entdeckung zeigt sich nicht zuletzt darin, dass sie in humoristisch künstlerischen Darstellungen parodiert wurde.¹⁰ Die Ununterscheidbarkeit der Anordnung führt dazu, dass sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von π -Elektronen, welche an der Doppelbindung beteiligt sind, über den gesamten Ring erstreckt. Da die Elektronenniveaus voll besetzt sind, führt dies allerdings nicht automatisch zu einer elektrischen Leitfähigkeit in organischen Halbleitern, die allgemein nicht nur Ring-basierte aromatischen Moleküle sondern auch Polymere sein können, in denen sich konjugierte Doppelbindungen entlang einer Kette erstrecken. Die Dotierung von leitfähigen Polymeren, für deren Entdeckung und Entwicklung¹¹ HEEGER, MACDIARMID und SHIRAKAWA im Jahr 2000 der Chemie-Nobelpreis verliehen wurde, war einer der Durchbrüche der organischen Elektronik. Seitdem wurde die Forschung auf diesem Gebiet intensiv vorangetrieben. Im Jahr 2010 wurde der *Millennium Technology Prize* als weitere wichtige Auszeichnung an GRÄTZEL für die Entwicklung der Farbstoffsolarzelle verliehen.¹² Die Grundlagen zu organischen Halbleitern werden in Abschnitt 2.2 dieser Arbeit behandelt.

Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik beinhalten heute Solarzellen, die Wirkungsgrade von über 15 % im Labor erzielen,¹³⁻¹⁵ und organische Feldeffekttransistoren, welche Ladungsträgermobilitäten und On/Off-Verhältnisse vergleichbar zu denen von auf amorphem Silizium basierenden Dünnschichttransistoren erreichen.^{16,17} Die Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden bestehen allerdings aus organisch-anorganischen Mischsystemen. Bauelemente, die organische Leuchtdioden enthalten, werden als organische Displays in Smartphones sogar schon kommerziell vertrieben und auch erste großflächige Displays sowie Beleuchtungselemente sind erhältlich.

Zum Erreichen solcher Rekorde ist es oft wichtig, die Morphologie dünner organischer Filme zu kontrollieren. In Kapitel 5 dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die mittlere Orientierung von Molekülen in Dünnschichten zerstörungsfrei zu bestimmen. Die Bestimmung solcher Morphologieinformationen ist ein erster Schritt zur Entwicklung einer Morphologiekontrolle.

All die genannten Rekorde sind von geringem Nutzen wenn die produzierten Bauteile beispielsweise durch Umwelteinflüsse in ihren entscheidenden Eigenschaften über kurze Zeit degradieren. Über die Degradationsmechanismen von Dünnschichten organischer Halbleiter ist bisher wenig bekannt. Häufig werden Feuchtigkeit und Sauerstoff als kritische Einflussfaktoren genannt.¹⁸⁻²¹ Andere Arbeiten zielen darauf ab, den Einfluss von Strahlung aus dem sichtbaren oder ultravioletten Spektrum, welchem die organischen Dünnschichten ausgesetzt sind, zu untersuchen.²²⁻²⁴ Neben organischen Halbleitern können auch andere Teile der Bauelemente, beispielsweise in Transistoren genutzte Dielektrika, anfällig für Umwelteinflüsse sein.²⁵ In den Kapiteln 6 und 7 dieser Arbeit werden die Einflüsse von erhöhter Wärme und Feuchte auf Dünnschichten eines Naphthalindiimids und auf Polytriarylamin-Dünnschichten eingehend un-

tersucht. Beide Materialien gelten als luftstabil und zeigen in Dünnschichttransistoren vielversprechende Eigenschaften für kommende Anwendungen.

Die Entwicklung organischer Halbleiter zielt insgesamt weniger auf die Ersetzung der etablierten Siliziumtechnologie, sondern auf eine Erweiterung des Anwendungsspektrums von Halbleiterbauteilen. Bauteile der organischen Elektronik lassen sich beispielsweise sehr großflächig produzieren und können Eigenschaften wie Biegsamkeit aufweisen. 2014 wurde zum Beispiel ein 18 Zoll großer OLED-Bildschirm präsentiert, der sich mehrmals in einer Richtung verbiegen lässt und seine Funktionalität weiter beibehält. Viele organische Halbleiter lassen sich darüber hinaus flüssig prozessieren und damit auch in Druckmaschinen verarbeiten. Hierdurch kann prinzipiell eine sehr kostengünstige Produktion erreicht werden, sodass sich Elektronik auf kurzlebigen Objekten etablieren lässt. Beispielsweise könnten auf einzelnen Verpackungen gedruckte organischen RFID-Chips die klimatischen Bedingungen überwachen, denen Produkte, wie empfindliche Medikamente, ausgesetzt sind. Neben RFID-Chips ist auch die kostengünstige Produktion großflächiger Solarzellen, die durch Druckprozesse ermöglicht werden könnte,²⁶ aufgrund des weltweit stetig ansteigenden Energiebedarfs und aktueller Umweltprobleme von großer Bedeutung. In Kapitel 8 wird das Aufbringen des organischen Halbleiters Polytriarylamine durch Flexodruck untersucht und auf das Problem einer Verunreinigung des aufgetragenen Dünnschichtfilms durch diesen Prozess hingewiesen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* geförderten Projekts POLYTOS, welches die Erforschung neuer Materialien und die Entwicklung von Konzepten, Bauteilen und Herstellungsverfahren für gedruckte organische Schaltungen mit integrierten Sensoren zum Ziel hatte. Das Projekt ist Teil des Spitzenclusters *Forum Organic Electronics*, welches die Forschungsaktivitäten von derzeit 30 Unternehmen, Hochschulen und Instituten in der Metropolregion Rhein-Neckar bündelt. Die Intension des Clusters ist es, die gesamte Wertschöpfungskette der organischen Elektronik von der Synthese und Erforschung neuer Materialien, über die Entwicklung von Bauteilen bis hin zur Produktion und Vermarktung abzudecken. Gemeinsame Plattform des Clusters ist die in Heidelberg ansässige INNOVATIONLAB GMBH, die als Forschungs- und Transferplattform dem Austausch von Ideen und Erkenntnissen dient und zur Zeit über 100 Mitarbeitern die Möglichkeit bietet unter einem Dach an zahlreichen Messaufbauten zu forschen.

2 Theoretische Grundlagen

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die physikalischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit relevant sind. Zuerst wird die Wechselwirkung von Licht und Materie in Nichtleitern (Dielektrika) und Metallen betrachtet und daraufhin das Verhalten von Licht an Grenzflächen verschiedener Materialien. Anschließend wird auf die in der Arbeit vorrangig genutzte Messmethode Ellipsometrie eingegangen. Darauf folgend wird eine Übersicht über das Forschungsgebiet der organischen Halbleiter gegeben sowie über auf diesen basierenden und in dieser Arbeit relevanten elektrischen Bauteilen. Schließlich folgt ein kurzer Einblick in die Dichtefunktionaltheorie, mit Hilfe derer sich Infrarot- (IR)-Spektren aus theoretischen Grundlagen errechnen lassen. Herleitungen von Zusammenhängen und Formeln sollen nur skizziert werden, um eine komprimierte Darstellung zu erreichen. Zum Detailverständnis ist jeweils geeignete Literatur angegeben. Auch sei auf die Diplomarbeit des Autors verwiesen, an der sich der Aufbau des Kapitels orientiert²⁷ sowie auf weitere Diplom- und Doktorarbeiten verwandter Themenbereiche.²⁸⁻³¹

2.1 Wechselwirkung von Infrarotlicht und Materie

Die Ausbreitung von Licht in Materie lässt sich makroskopisch durch die MAXWELL-Gleichungen beschreiben. Dort wird Licht als sich ausbreitende elektromagnetische (em) Welle betrachtet. Für das elektrische Feld E einer sich in einem isotropen und nichtmagnetischen Material in z -Richtung ausbreitenden und mit der Zeit t oszillierenden em-Welle lässt sich die Beziehung

$$E(z,t) = E_0 \cdot \exp \left[i \left(\frac{zn\omega}{c} - \omega t \right) \right] \cdot \exp \left(\frac{-z\kappa\omega}{c} \right) \quad (2.1.1)$$

herleiten.^{32,33} E_0 bezeichnet die Amplitude des elektrischen Felds, c die Lichtgeschwindigkeit und ω die Kreisfrequenz. n und κ bilden zusammen den komplexen Brechungsindex N des Mediums, welcher mit der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion³⁴

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\kappa)^2 = N^2 \quad (2.1.2)$$

verknüpft ist, deren Beiträge häufig als optische Parameter bezeichnet werden. Es gelten die Beziehungen

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa \quad \text{und} \quad (2.1.3)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)}. \quad (2.1.4)$$

Die makroskopischen optischen Eigenschaften nichtmagnetischer Festkörper werden durch die dielektrische Funktion beschrieben, die im allgemeinen Fall ein Tensor zweiter Stufe und damit abhängig von der Raumrichtung ist. Für amorphe Materialien reduziert sie sich auf einen Skalar. Für das Verhalten der Lichtintensität I in einem Medium kann das Gesetz von LAMBERT-BEER

$$I = |E|^2 = |E_0|^2 \cdot \exp\left(\frac{-2z\kappa\omega}{c}\right) \quad (2.1.5)$$

aufgestellt werden. κ ist also ein Maß für die Lichtabsorption in Medien.

2.1.1 Allgemeine Dielektrika und Dünnsfilme von Molekülen

Die dielektrische Funktion ist die materialspezifische Proportionalität ε im Zusammenhang

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1.6)$$

von elektrischem Feld \vec{E} und dielektrischer Flussdichte \vec{D} , wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante bezeichnet.³⁵ Wirkt ein äußeres elektrisches Feld auf ein nichtleitendes Material, so führt dies zur Verschiebung von Ladungen und damit zu einer makroskopischen Polarisation des Mediums $\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\vec{E}$. Mikroskopisch werden entgegengesetzte Ladungen wie Elektronenwolke und Atomkern gegeneinander verschoben. Diese wirken abhängig vom lokalen elektrischen Feld am Ort des Ladungsschwerpunkts als Dipole mit dem Moment³⁵

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_{\text{lokal}}. \quad (2.1.7)$$

Die atomare Polarisierbarkeit α ist bei nicht-sphärischen Molekülen ein Tensor zweiter Stufe. Das lokale Feld setzt sich zusammen aus dem von außen wirkenden Feld und den Feldern benachbarter Atome. Es ist mit dem makroskopischen Feld über die LORENTZ-Beziehung

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E} + \vec{P}/3\varepsilon_0 \quad (2.1.8)$$

verknüpft.³⁵ Der Zusammenhang zwischen der experimentell zugänglichen dielektrischen Funktion eines Festkörpers ε und seiner Polarisierbarkeit auf atomarer Ebene α ist für Stoffe ohne permanentes Dipolmoment durch die CLAUSIUS-MOSOTTI-Relation

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_V \alpha}{3} \quad (2.1.9)$$

gegeben.³⁵ N_V ist die Anzahl der auf atomarer Ebene induzierten Dipole pro Volumen.

In dieser Arbeit werden Dünnsfilme organischer Moleküle untersucht, die ohne äußere Einflüsse bei Raumtemperatur nichtleitend sind (siehe Abschnitt 2.2). Mole-

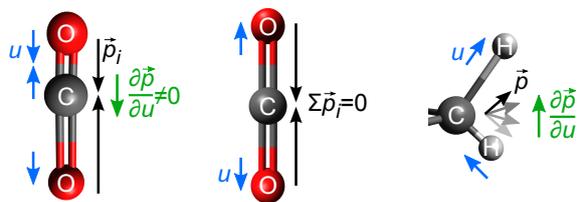


Abbildung 2.1.1: Molekülschwingungen sind IR-aktiv wenn sich das Dipolmoment p mit der Auslenkung der Atome u ändert. Links: Asymmetrische CO_2 -Streckschwingung, Mitte: Symmetrische CO_2 -Streckschwingung (nicht IR-aktiv), Rechts: Asymmetrische Streckschwingung einer Methylengruppe.

küle, die ein permanentes Dipolmoment aufweisen, lassen sich durch IR-Strahlung zum Schwingen anregen. Beispielsweise sind im Wassermolekül die Elektronen durch unterschiedliche Elektronenaffinitäten der Atome vorwiegend am Sauerstoffatom lokalisiert, während die Wasserstoffatome eine positive Partialladung besitzen. Em-Strahlung kann an diesen Dipol $\vec{p} = q\vec{l}$ mit der Länge $|\vec{l}|$ und der Gesamtladung q koppeln und eine Kraft übertragen, die ihn periodisch in Feldrichtung ausrichtet. Voraussetzung zur Anregung einer Schwingung ist aber nicht das permanente Vorhandensein eines Dipolmoments, sondern dass sich dieses mit der Auslenkung der Atome u durch die Schwingung ändert. Die Änderung wird als *dynamisches Dipolmoment* bezeichnet. Es muss also $\frac{\partial \vec{p}}{\partial u} \neq 0$ gelten.³⁶ Bei CO_2 ist beispielsweise kein permanentes Dipolmoment vorhanden, das Molekül kann aber trotzdem zu der in Abbildung 2.1.1 gezeigten asymmetrischen Streckschwingung angeregt werden, da ein dynamisches Dipolmoment existiert. Auch die Stärke der Kopplung zwischen Feld und Dipolmoment ist, wie am Beispiel der asymmetrischen Streckschwingung von Methylen demonstriert, von der Ausrichtung des dynamischen Dipolmoments zum Feld abhängig. Der Betrag des Dipolmoments bleibt dort beinahe konstant, es variiert allerdings in der Richtung. Die Richtung des dynamischen Dipolmoments steht sogar senkrecht zu der des mittleren Dipolmoments. Ein elektrisches Feld kann die Schwingung nur dann anregen, wenn es eine Komponente parallel zum dynamischen Dipolmoment besitzt. Zweiatomige homonukleare Moleküle wie N_2 oder O_2 besitzen aus Symmetriegründen kein Dipolmoment, an das IR-Licht koppeln und die Atome zum Schwingen anregen kann. Auch wenn sich verschiedene vorhandene Dipolmomente, wie im Falle der in Abbildung 2.1.1 dargestellten symmetrischen Streckschwingung von CO_2 , kompensieren, ist die Schwingung nicht IR-aktiv.

Das Potential zweier kovalent gebundener Atome oder auch das zweier molekularer Fragmente lässt sich sehr gut durch das Morse-Potential nähern, welches wiederum in erster Näherung harmonisch ist.³⁷ Das Modell des harmonischen Oszillators liefert dann die Relation $\omega_0^2 = \frac{S}{m_r}$ zwischen der Stärke der Bindung S , der reduzierten Masse der interagierenden Atome m_r und der Anregungsfrequenz der Schwingung $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$.³⁸ Jede Bindung besitzt also eine charakteristische Frequenz anhand derer sie identifiziert werden kann. Ein aus N Atomen bestehendes Molekül besitzt $3N$ Bewegungsfreiheitsgrade. Davon sind drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgrade (zwei bei linearen Molekülen), der Rest Schwingungsfreiheitsgrade. Jedes Molekül besitzt damit ein charakteristisches Frequenzspektrum, das aus der Summe der charakteristischen Anregungen resultiert. Bei IR-Messungen wird der charakteristische Frequenzbereich häufig *fingerprint*-Bereich genannt.

Wie trägt nun eine Schwingung zur dielektrischen Funktion eines Moleküldünnsfilms bei? Die Wechselwirkung von Strahlung mit dem Festkörper kann als Stoß von Photonen mit den an der Schwingung beteiligten Ladungszentren betrachtet werden. Die Bewegung der Ladungszentren in einer Richtung x folgt im Modell des klassischen harmonischen Oszillators der Differentialgleichung³⁵

$$m_r \ddot{x} + m_r \gamma \dot{x} + m_r \tilde{\omega}_0^2 x = q E_{\text{lokal}}. \quad (2.1.10)$$

Die Schwingung der Ladungszentren q mit der Resonanz der Anregung bei $\tilde{\omega}_0$ ist getrieben vom oben eingeführten lokalen Feld und gedämpft durch einen Faktor γ , der ihre endliche Anregungszeit berücksichtigt. Wirkt lokal ein elektrisches Wechselfeld $E_{\text{lokal}}(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ auf die Ladungszentren, so folgt als Lösung der Differentialgleichung für die Auslenkung der Ladungszentren

$$x(t) = \frac{q}{m_r} \frac{1}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_{\text{lokal}}(t). \quad (2.1.11)$$

Mit der Schwingung ist das Dipolmoment $p = qx$ verknüpft und mit Hilfe von Gleichung 2.1.7 und der CLAUSIUS-MOSOTTI-Relation 2.1.9 folgt der Beitrag der Schwingung zur dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{N_V q^2}{\varepsilon_0 m_r} \frac{1}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.1.12)$$

In der als LORENTZ-Oszillator bekannten Gleichung wurde die Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = \tilde{\omega}_0^2 - N_V q^2 / 3\varepsilon_0 m_r$ eingeführt. Die Verschiebung der Resonanz ist eine direkte Folge der Modifikation des einfallenden Felds nach der LORENTZ-Beziehung 2.1.8 durch das von umgebenen Ladungszentren hervorgerufene lokale Feld. Gleichung 2.1.12 lässt sich wie folgt in ihren Real- und Imaginärteil aufteilen:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\varepsilon(\omega)) &= \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{N_V q^2}{\varepsilon_0 m_r} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \\ \text{Im}(\varepsilon(\omega)) &= \varepsilon_2(\omega) = \frac{N_V q^2}{\varepsilon_0 m_r} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Abbildung 2.1.2 zeigt nun die dielektrische Antwort $\varepsilon(\omega)$ eines Dielektrikums auf einfallende Strahlung. Der Imaginärteil einer einzelnen Anregung ist nur nahe der Resonanz merklich von Null verschieden. Der Realteil einer Anregung strebt oberhalb der Resonanz auf den Vakuumwert $\varepsilon_1 = 1$ zu, während weit unterhalb der Resonanz ein konstanter Anteil verbleibt. Im realen Festkörper addiert sich eine Vielzahl von Anregungen auf zu einem Gesamtsignal. Im Bereich von sichtbarem Licht bis zu UV-Licht werden Elektronen im Festkörper zu Interbandübergängen angeregt. Bei diesen Anregungen sind es die Elektronenwolken, die harmonische Schwingungen um die Kerne ausführen. Die Gesamtzahl der elektronischen Anregungen führt im IR wie in Abbildung 2.1.2 dargestellt zum dielektrischen Hintergrund ε_∞ , der zum Signal der IR-Moden hinzuaddiert wird. Experimentell bestimmbare Größen eines Oszillators in IR-Spektren sind Resonanzfrequenz ω_0 , Halbwertsbreite γ und Amplitude der

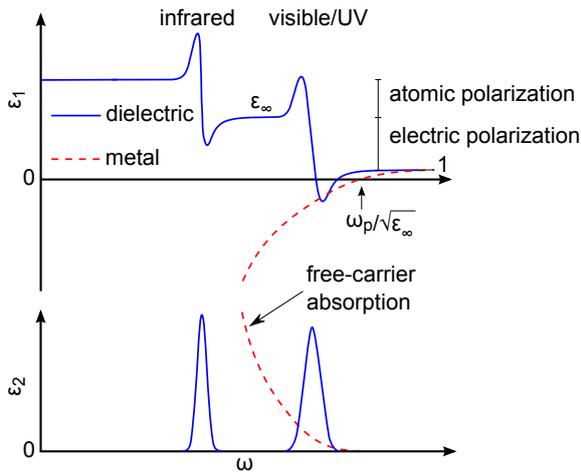


Abbildung 2.1.2: Frequenzabhängigkeit des Real- (ε_1) und Imaginärteils (ε_2) der dielektrischen Funktion eines Dielektrikums und eines Metalls vom infraroten bis zum ultravioletten Spektralbereich. ε_∞ bezeichnet den dielektrischen Hintergrund im Infrarot, der von höherenergetischen elektronischen Anregungen herrührt. Oberhalb $\omega_p/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ kann sich Licht in Metallen ausbreiten, unterhalb tritt Totalreflexion auf. Aus [27].

Schwingung A , zu welcher der Vorfaktor des zweiten Summanden in Gleichung 2.1.12 zusammengefasst wird.

Eine quantenmechanische Betrachtung liefert im Vergleich zur skizzierten klassischen Herleitung ein beinahe identisches Ergebnis der Rechnung mit der Ausnahme, dass im Zähler der Oszillatoranregung ein weiterer Faktor ω_0 auftritt.³⁴ Diese Modifikation führt auf die Gleichung

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j \omega_{0,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (2.1.14)$$

welche zur Modellierung von IR-Spektren in dieser Arbeit genutzt wurde.

Eine Ausnahme bilden vollständig amorphe Dünnschichten. Dort variieren aufgrund der unterschiedlichen lokalen Umgebungen von Molekül zu Molekül die Parameter der jeweiligen Bindungen. Ein bekannter Ansatz von BRENDL und BORMANN berücksichtigt diese Tatsache durch eine Faltung der Lorentzoszillatoren mit Gauß-verteilter Resonanzfrequenzen.³⁹ In dieser Arbeit soll jedoch der KIM- oder GAUSS-LORENTZ-Oszillator⁴⁰ nach [41]

$$\varepsilon_{\text{GL}}(\omega) = \frac{A^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\text{GL}}(\omega)} \quad \text{mit} \quad \gamma(\omega)_{\text{GL}} = \gamma \exp \left[-\frac{1}{1+s^2} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma} \right)^2 \right] \quad (2.1.15)$$

genutzt werden, der weniger Rechenleistung benötigt und bereits erfolgreich in der Diplomarbeit des Autors²⁷ sowie in [30, 42] zur Modellierung amorpher Dünnschichten eingesetzt wurde. Durch die Größe s lässt sich seine Form zwischen der eines reinen LORENTZ-Oszillators ($s \rightarrow \infty$) und der einer reinen GAUSS-Kurve ($s = 0$) variieren.

Schließlich, muss für starke elektronische Anregungen eine weitere Modifikation bei der Beschreibung der dielektrischen Funktion im IR beachtet werden. Am Beispiel der dielektrischen Funktion von Silizium in Abschnitt 3.3 ist zu beobachten, dass ihr höherenergetischer Anteil nicht zufriedenstellend durch eine Konstante ε_∞ modelliert werden kann. Der Ausläufer des elektronischen Bandübergangs beeinflusst im IR vor allem ε_1 durch einen näherungsweise konstanten Anstieg zu hohen Frequenzen,

während die Auswirkung auf ε_2 vernachlässigbar ist. Dies ist im Einklang mit dem Modell des LORENTZ-Oszillators, da auch dort der Imaginärteil abseits der Resonanz stark abfällt, während das Signal im Realteil weitläufig ist. Dieses Verhalten lässt sich durch die Annahmen eines vernachlässigbaren Dämpfungsterms ($\gamma \rightarrow 0$) und, dass bei einer Frequenz deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz gemessen wird ($\omega \ll \omega_0$), beschreiben. Hierdurch folgt aus dem LORENTZ-Oszillator nach Gleichung 2.1.14 der SELLMIEIER-Oszillator⁴³

$$\varepsilon_1 = \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad \varepsilon_2 \approx 0. \quad (2.1.16)$$

λ bezeichnet hier die Wellenlänge des Lichts $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$, über die Spektren im sichtbaren Bereich häufig aufgetragen werden.

2.1.2 Metalle

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die dielektrische Antwort von Nichtleitern auf einfallende IR-Strahlung abgeleitet wurde, soll nun das Verhalten von Metallen skizziert werden. In Metallen wechselwirken freie Elektronen in teilweise besetzten Bändern mit dem einfallenden Licht und werden zu Intrabandübergängen angeregt. DRUDE stellte für die aus der Wechselwirkung folgende Bewegung der Elektronen einen klassischen Zusammenhang auf,⁴⁴ der im Vergleich zu einer quantenmechanischen Betrachtung nach SOMMERFELD⁴⁵ nur durch Einführung der effektiven Masse m^* der Elektronen modifiziert werden muss. Durch die Einführung der effektiven Masse wird berücksichtigt, dass zur Leitfähigkeit nur Elektronen an der Fermi-Fläche wesentlich beitragen. DRUDE wandte Prinzipien der kinetischen Gastheorie an und behandelte die Elektronen als freies Elektronengas, um so das OHMSche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*} \vec{E} = n_e e \mu \vec{E} \quad (2.1.17)$$

mit der Stromdichte \vec{j} und der elektrischen Leitfähigkeit σ auf zwei Materialparameter zurückführen zu können. Diese Materialparameter sind die Elektronendichte n_e und die mittlere Stoßzeit der Elektronen mit Phononen, Verunreinigungen und Gitterfehlern τ . Mit e ist die Elementarladung bezeichnet. Zudem lässt sich hier durch die Abkürzung $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ die *Ladungsträgerbeweglichkeit* einführen.

In einer klassischen Beschreibung folgt die Beschleunigung von Elektronen im Leitungsband durch das periodische Feld einfallenden Lichts $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ einer Gleichung ähnlich der des klassischen harmonischen Oszillators (2.1.10) mit dem Unterschied, dass im freien Elektronengas keine rücktreibenden Kräfte auftreten und so $\omega_0 = 0$ gesetzt werden kann. Die folgende Differentialgleichung führt unter Einbezug der MAXWELL-Gleichungen für leitende Medien zur dielektrischen Funktion^{32,33}

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau}, \quad (2.1.18)$$

die auch DRUDE-Oszillator genannt wird. Hier wurden die DRUDE-Parameter Streurrate $\omega_\tau = 1/\tau$ und Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{N_V e^2}{\epsilon_0 m^*}}$ eingeführt. ϵ_∞ beschreibt abermals den konstanten Einfluss höherenergetischer Interbandübergänge.

Die Bedeutung von ω_p zeigt sich, wenn man den DRUDE-Oszillator in die Dispersionsrelation $\epsilon(\omega)\omega^2 = c^2 k^2$ einsetzt, welche mit dem Ansatz einer ebenen Welle $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}$ aus der Telegraphengleichung folgt.³² Dort bezeichnet \vec{k} den Wellenvektor, welcher die Ausbreitungsrichtung der Welle angibt. Bei Zimmertemperatur kann für Metalle mittlerer Reinheit die Streurrate für Frequenzen im sichtbaren Bereich vernachlässigt werden,³⁵ sodass für em-Wellen in Metallen die Dispersionsrelation

$$\epsilon_\infty \omega^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\epsilon_\infty \omega^2} \right) = c^2 k^2 \quad (2.1.19)$$

folgt. Für Frequenzen unterhalb der *Plasmakante* $\omega_p/\sqrt{\epsilon_\infty}$, die für gewöhnliche Metalle nicht unterhalb des sichtbaren Bereichs und für die meisten Metalle sogar darüber liegt, wird k imaginär. Wellen solcher Frequenzen können sich in Metallen nicht ausbreiten und werden an der Grenzfläche zu einem Metall totalreflektiert. Dennoch können diese Wellen gering in Metalle eindringen. Die charakteristische Tiefe im Metall, nach der eine em-Welle nach Gleichung 2.1.1 auf einen Faktor $1/e$ abgefallen ist, wird als Skintiefe $\delta_{\text{skin}} = \frac{c}{\omega \kappa}$ bezeichnet. Wellen mit Frequenzen oberhalb der Plasmakante breiten sich als *Plasmon-Polaritonen* in Metallen aus. Das spektrale Verhalten des DRUDE-Oszillators ist zusammen mit der dielektrischen Funktion von Dielektrika in Abbildung 2.1.2 dargestellt. An der Plasmakante folgt mit der obigen Näherung $\epsilon_{\text{Metall}} \approx 0$.

2.1.3 Grenzflächen

Das Verhalten von Licht an der Grenzfläche zweier Medien wird durch die optischen Parameter N der Materialien maßgeblich beeinflusst. Die Anteile der Amplitude einer em-Welle nach Gleichung 2.1.1, die an einer Grenzfläche reflektiert (r) oder transmittiert (t) werden, sind durch die FRESNELSchen Formeln

$$\begin{aligned} r_{ij,p} &= \frac{N_j \cos \Phi_i - N_i \cos \Phi_j}{N_j \cos \Phi_i + N_i \cos \Phi_j} & t_{ij,p} &= \frac{2N_i \cos \Phi_i}{N_j \cos \Phi_i + N_i \cos \Phi_j} \\ r_{ij,s} &= \frac{N_i \cos \Phi_i - N_j \cos \Phi_j}{N_i \cos \Phi_i + N_j \cos \Phi_j} & t_{ij,s} &= \frac{2N_i \cos \Phi_i}{N_i \cos \Phi_i + N_j \cos \Phi_j} \end{aligned} \quad (2.1.20)$$

gegeben.³² Die Anteile sind hier jeweils weiter aufgeteilt in einen Anteil, dessen elektrisches Feld parallel (p) zur Einfallsebene des Lichts oszilliert, welche durch die Normale zur Grenzfläche und der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle aufgespannt wird, und einen Anteil dessen Feld senkrecht (s) zur Einfallsebene schwingt. Man spricht von p- und s-polarisiertem Anteil des Lichts. Die Indizes i, j zählen die Materialschichten in einem Mehrschichtsystem wie beispielsweise dem in Abbildung 2.1.3 dargestellten. Die Φ_i bezeichnen die Einfallswinkel der Wellen auf

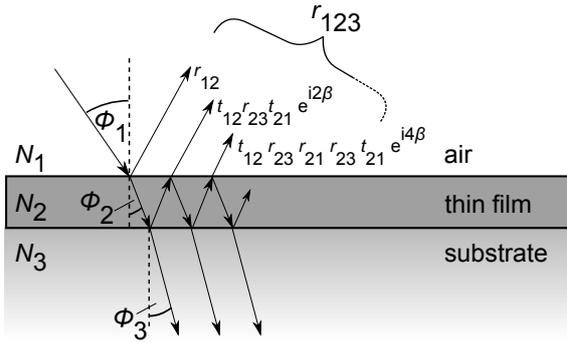


Abbildung 2.1.3: Reflexion an einem Dreischichtsystem. Die r und t beschreiben Fresnelkoeffizienten für Reflexion an beziehungsweise Transmission durch eine Grenzfläche. β berücksichtigt Phasenbeziehungen zwischen Wellen und Absorption im Medium. Aus [27].

die jeweilige Grenzfläche, die Φ_j die im Material gebrochenen Winkel. Sie werden jeweils zur Normalen der Grenzfläche angegeben.

In dieser Arbeit werden Dünnschichten organischer Halbleiter auf verschiedenen Substraten durch Reflexion von Licht auf den Proben untersucht. Die Dünnschichten sind lediglich schwach absorbierend, sodass Licht zusätzlich zu Reflexionen an der Dünnschichtoberfläche durch sie hindurch dringen und an der Grenzfläche zum Substrat zum Detektor hin reflektiert werden kann. Die genutzten Substrate sind entweder lichtundurchlässig oder so gewählt, dass in das Substrat transmittierte und an der Substratrückseite reflektierte Strahlen den Detektor nicht erreichen können (siehe Abschnitt 3.3). Für ein Dreischichtsystem aus Luft (1), schwach absorbierendem Dünnschicht (2) und Substrat (3) lässt sich der Reflexionskoeffizient des Systems

$$\begin{aligned}
 r_{123} &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + \dots \\
 &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{i2\beta} \left[1 + r_{21}r_{23}e^{i2\beta} + (r_{21}r_{23}e^{i2\beta})^2 + \dots \right] \\
 &= r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{i2\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2\beta}} \\
 &= \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\beta}}, \tag{2.1.21}
 \end{aligned}$$

wie er in Abbildung 2.1.3 eingezeichnet ist, durch Aufsummieren aller reflektierten Strahlen und der Beachtung von Interferenzeffekten zwischen diesen angeben. In der letzten Zeile wurden die aus Gleichung 2.1.20 folgenden Beziehungen $r_{21} = -r_{12}$ und $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$ angewendet. Durch die Faktoren $e^{i\beta}$ mit

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \Phi_1} \tag{2.1.22}$$

wird die Phasenänderung zwischen den an den Grenzflächen Luft-Dünnschicht und Dünnschicht-Substrat reflektierten Wellen sowie die Absorption im Dünnschicht der Dicke d beschrieben, wobei $\lambda = 2\pi c/\omega$ die Wellenlänge des einfallenden Lichts kennzeichnet.⁴⁶ Das *Reflexionsvermögen* $R_{123} = |r_{123}|^2 = I_r/I_0$ gibt schließlich das Verhältnis der an der Probe reflektierten Lichtintensität I_r zu der auf die Probe eingestrahlt Intensität I_0 an.

Für die Reflexion dünner nur leicht absorbierender Filme auf Metallsubstraten lassen sich die obigen Gleichungen weiter vereinfachen. Für dünne Filme, welche der

Bedingung $d \ll \lambda$ genügen, können Entwicklungen, welche die Größe β enthalten, wie die der Exponentialfunktion in Gleichung 2.1.21, $e^{i2\beta} = 1 + i2\beta + \dots$, nach der ersten Ordnung abgebrochen werden. Bei in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegt λ im Bereich $1,7 - 30 \mu\text{m}$, während die untersuchten organischen Dünnschichten eine Schichtdicke von 120 nm nicht überschreiten. Das Verhältnis des Reflexionsvermögens R_{LDS} eines Dreischichtsystems aus Luft (L), Dünnschicht (D) und Substrat (S) zu dem Reflexionsvermögen R_{LS} des unbeschichteten Substrats liefert in der *Dünnschichtnäherung* für die s-Richtung:⁴⁷

$$\frac{R_{\text{LDS},s}}{R_{\text{LS},s}} \approx 1 - \frac{8\pi d N_1 \cos \Phi_1}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\frac{\varepsilon_{\text{D}}}{\varepsilon_{\text{S}}} - 1}{\frac{\varepsilon_{\text{L}}}{\varepsilon_{\text{S}}} - 1} \right). \quad (2.1.23)$$

Für organische Dünnschichten auf Metallsubstraten lässt sich die Näherung $|\varepsilon_{\text{S}}| \gg |\varepsilon_{\text{D}}|$ anwenden und mit $\varepsilon_{\text{L}} \approx 1 \ll |\varepsilon_{\text{S}}|$ folgt $\frac{R_{\text{LDS},s}}{R_{\text{LS},s}} \approx 1$. Die Anregung von Schwingungen parallel zur Substratoberfläche im Dünnschicht durch s-polarisiertes Licht ist in diesem System stark unterdrückt. Die frei beweglichen Elektronen im Metall schirmen den Anteil des elektrischen Felds, der parallel zur Grenzfläche ausgerichtet ist, weitestgehend ab.⁴⁸ Andererseits führen die freien Elektronen im Metall zu einer Verstärkung der Oszillationen senkrecht zur Grenzfläche durch Ausbildung oberflächennaher Spiegelladungen, welche den Betrag des Dipolmoments $|\vec{p}| = |\vec{l}|q$ vergrößern. Diese Dipole werden durch p-polarisiertes Licht zum Schwingen angeregt. Innerhalb der Dünnschichtnäherung ergibt sich mit den schon für die s-Richtung getroffenen Annahmen für Einfallswinkel mit der Bedingung⁴⁹ $\cos^2 \Phi_1 > |\varepsilon_{\text{S}}|^{-1}$ die Relation⁴⁷

$$\begin{aligned} \frac{R_{\text{LDS},p}}{R_{\text{LS},p}} &\approx 1 - \frac{8\pi d N_1 \cos \Phi_1}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{S}}}{\varepsilon_{\text{L}} - \varepsilon_{\text{S}}} \left[\frac{1 - (\varepsilon_{\text{L}}/\varepsilon_{\text{D}}\varepsilon_{\text{S}})(\varepsilon_{\text{D}} + \varepsilon_{\text{S}}) \sin^2 \Phi_1}{1 - (1/\varepsilon_{\text{S}})(\varepsilon_{\text{L}} + \varepsilon_{\text{S}}) \sin^2 \Phi_1} \right] \right\} \\ &\approx 1 - \frac{8\pi d \sin^2 \Phi_1}{\lambda \cos \Phi_1} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon_{\text{D}}} \right). \end{aligned} \quad (2.1.24)$$

Zur Messung der optischen Eigenschaften des Dünnschicht sind nach der Gleichung großes Einfallswinkel vorteilhaft.

2.1.4 Polarisationszustände des Lichts und ihre Messung durch Ellipsometrie

Licht eines schwarzen Strahlers, wie das der Sonne, ist im Allgemeinen unpolarisiert. Die elektrischen Felder der Strahlen oszillieren nicht einheitlich. Mit Hilfe von optischen Elementen lassen sich die Oszillationsrichtungen der Wellen einschränken und bestimmte Phasenbeziehungen unter den Wellen erzeugen. Das Licht wird hierdurch polarisiert. Der Polarisationszustand einer sich nach Gleichung 2.1.1 in z-Richtung ausbreitenden em-Welle kann durch Überlagerung zweier elektrischer Felder

$$\vec{E}_x(z,t) + \vec{E}_y(z,t) = e^{i\left(\frac{z\omega(n+i\kappa)}{c} - \omega t\right)} \begin{pmatrix} |E_x| e^{i\delta_x} \\ |E_y| e^{i\delta_y} \end{pmatrix}, \quad (2.1.25)$$

die entlang der x - und y -Richtung oszillieren, dargestellt werden. Hierbei bezeichnen $|E_x|$ und $|E_y|$ die Amplituden der Felder und δ_x, δ_y ihre Phasen. Der als Vektor geschriebene Teil der Gleichung, also der Teil ohne die explizite Raum- und Zeitabhängigkeit, beschreibt den Polarisationszustand und wird auch JONES-Vektor genannt.⁵⁰ Der zeitliche Verlauf des Felds der Lichtwelle projiziert auf die xy -Ebene folgt im allgemeinen Fall einer Ellipse. Normalisiert man den Vektor anhand der gesamten Lichtintensität mittels $I = |E_x|^2 + |E_y|^2 = 1$, so lässt sich der Polarisationszustand durch zwei Winkel

$$\begin{aligned} \tan \Psi &= \frac{|E_x|}{|E_y|} \quad \text{und} \\ \Delta &= \delta_x - \delta_y \end{aligned} \quad (2.1.26)$$

beschreiben, welche die Amplituden- und die Phasenbeziehung zwischen beiden Wellen angeben. Ψ ist der Winkel innerhalb eines rechtwinkligen Dreiecks, das von E_x als Gegen- und E_y als Ankathete aufgespannt wird. Zusätzlich zum allgemeinen Fall der *elliptischen Polarisation* existieren zwei Spezialfälle. Beträgt die Phasenbeziehung $\Delta = 0$ oder $\Delta = \pi$, so beschreibt die Projektion in der xy -Ebene eine Gerade und man spricht von *linearer Polarisation*. Gilt $\Delta = \pm \frac{\pi}{2}$ und $|E_x| = |E_y|$ so folgt die Projektion einem Kreis im Uhrzeiger- (*links*-) beziehungsweise entgegen dem Uhrzeigersinn (*rechts-zirkulare Polarisation*). Eine Darstellung der Winkel ist in Abbildung 2.1.4 rechts gegeben. Die Richtungen x und y wurden dort durch die für die Messung des Polarisationszustandes im Laborsystem relevanten Richtungen p und s ersetzt.

Des Weiteren erklärt Abbildung 2.1.4 das Grundprinzip der *Ellipsometrie*, in welcher die Änderung des Polarisationszustandes des einfallenden Lichts durch Reflexion (oder Transmission) an einer Probe gemessen wird. Das einfallende Licht ist linear polarisiert und dessen elektrisches Feld schwingt in einem Winkel von 45° zur Einfallsebene. Die Amplituden in p - und s -Richtung sind also gleich. Nach der Reflexion ändert sich der Polarisationszustand im Allgemeinen zu elliptischer Polarisation, da die Reflexionskoeffizienten der Materialien für p - und s -polarisiertes Licht nach den FRESNEL-Gleichungen 2.1.20 verschieden sind. Die Änderung kann durch Ψ und Δ quantifiziert werden. Aus der Messung der beiden Größen können die optischen Parameter der einzelnen Schichten einer Probe und die Dicke der transparenten Schichten abgeleitet werden. Die FRESNEL-Gleichungen sind auf Systeme mit beliebiger Anzahl an Schichten erweiterbar, sodass prinzipiell Messungen an Proben mit beliebig vielen transparenten Dünnschichten möglich sind.⁵¹ Es gilt der häufig als ρ abgekürzte Zusammenhang⁵¹

$$\rho(N_1, N_2, \dots, d_2, \dots, \Phi_i) = \tan(\Psi) e^{-i\Delta} = \frac{r'_p}{r'_s} = \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) \cdot \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right)^{-1}, \quad (2.1.27)$$

wobei im Index der Felder i für *einfallend* und r für *reflektiert* steht. r'_p und r'_s bezeichnen die FRESNEL-Koeffizienten des gesamten Schichtsystems, die abhängig

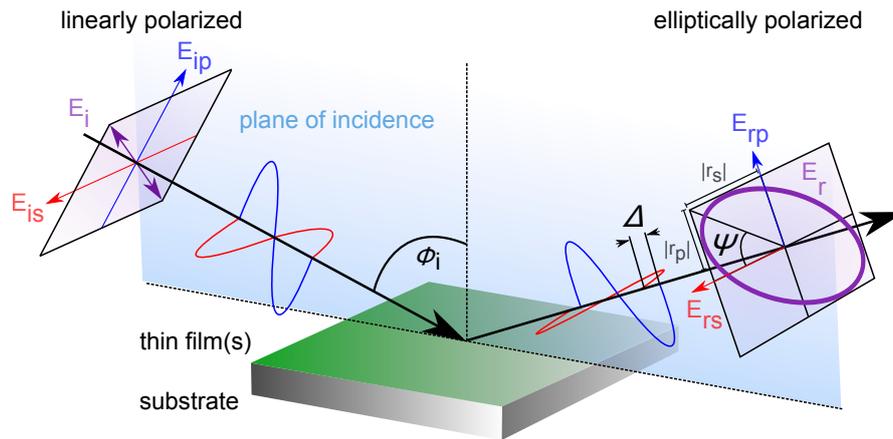


Abbildung 2.1.4: Ellipsometrie misst die Änderung des Polarisationszustandes von Licht nach Reflexion (oder Transmission) an einer Probe. Der Polarisationszustand ist durch die Winkel Ψ und Δ definiert (siehe Fließtext). Aus [27].

von den optischen Parametern der Dünnschichten (N_1, N_2, \dots) und ihren Schichtdicken d_i sowie vom Einfallswinkel des Lichts Φ_i auf die Probe sind.

2.1.5 Modellierung ellipsometrischer Spektren

Aus den ellipsometrischen Messgrößen (Ψ, Δ) kann direkt eine pseudo-dielektrische Funktion

$$\varepsilon_{\text{pseudo}} = \sin^2 \Phi_i \left[1 + \tan^2 \Phi_i \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (2.1.28)$$

der gesamten Probe ermittelt werden.⁵¹ Die pseudo-dielektrische Funktion entspricht der dielektrischen Funktion einer Probe, insofern es sich bei der Probe um eine einzelne homogene Schicht handelt, die optisch isotrop ist, deren Oberfläche als glatt und deren Dicke als halb-unendlich ausdehnt angenommen werden kann. Eine halb-unendliche Schichtdicke bedeutet hierbei, dass eine Grenzfläche zu Luft existiert, an der einfallende Strahlen zum Detektor des Ellipsometers reflektiert werden, Strahlen von der Substratrückseite allerdings nicht in den Detektor einfallen. Für alle anderen Systeme müssen die optischen Parameter durch Modellierung der (Ψ, Δ)-Spektren indirekt ermittelt werden. Das optische Modell einer Probe ist zusammengesetzt aus den dielektrischen Funktionen und den Dicken der einzelnen Schichten. In den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 wurde vorgestellt wie die dielektrischen Funktionen von leitenden und nichtleitenden Materialien physikalisch modelliert werden können. Mathematisch müssen auch die in Abschnitt 2.1.3 diskutierten Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen in die Modellierung mit einbezogen werden. Für im optischen Modell unbekannte Parameter, wie etwa die Schichtdicke eines Dünnschichtfilms oder Resonanzfrequenzen von Oszillatoren, werden sinnvolle Annahmen getroffen und das resultierende Modell des Gesamtsystems wird daraufhin mit der Messung verglichen.

Die Variablen werden daraufhin in einem *Fit* sukzessive an die Messung angepasst. In diesem Fit wird die mittlere quadratische Abweichung

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\Upsilon_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\Upsilon_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right]} \quad (2.1.29)$$

der modellierten Werte $(\Psi_i^{\text{mod}}, \Delta_i^{\text{mod}})$ von den experimentellen Werten $(\Psi_i^{\text{exp}}, \Delta_i^{\text{exp}})$ minimiert. Jeder einzelne Messwert wird hierbei zudem durch seine Standardabweichung bei der Messung Υ gewichtet. M bezeichnet die Anzahl der Fitparameter. Die zur Modellierung genutzte Software *WVASE 32* von *J.A. Woollam Co., Inc.* gibt zu jedem im Fit ermittelten Parameter einen Unsicherheitsbereich aus. Die Fehlergrenzen F sind definiert über $F_i = SCL_i \cdot \sqrt{MSE}$, wobei durch Einbezug der Größe *SCL* (*standard confidence limit*) die 90%-Vertrauensgrenze des Fitparameters angegeben wird.⁵² Die Fehler der letzten Stellen eines Messwerts werden in dieser Arbeit hinter dem Wert in Klammern angegeben.

Werden innerhalb eines Fits derselben Messwerte mehrere Parameter bestimmt, so können diese untereinander korreliert, das heißt möglicherweise nicht vollständig unabhängig voneinander bestimmbar, sein. Die Stärke der Korrelation zwischen zwei Fitparametern kann durch den *Korrelationskoeffizienten* angegeben werden, der ein dimensionsloses Maß zwischen -1 und $+1$ für den Grad des linearen Zusammenhangs der Fitparameter darstellt. Negative Werte kennzeichnen dabei eine *Antikorrelation*, also die Tatsache, dass die Erhöhung des einen Wertes zur Erniedrigung des zweiten Wertes führt. Lineare Unabhängigkeit der Parameter voneinander folgt für den Wert Null. Für Details zur Korrelation sei auf Literatur der Statistik wie [53] und auch auf Literatur speziell zu Ellipsometrie [52, 54, 55] verwiesen. Für diese Arbeit soll ausreichen, dass Paare von Fitparametern, die eine absolute Korrelation größer 0,92 aufweisen, als nicht unabhängig voneinander bestimmt betrachtet werden. Diese obere Grenze wurden von *J.A. Woollam Co., Inc.* empfohlen.

2.1.6 Optische Anisotropie

Bisher wurde die Dimensionalität der dielektrischen Funktion nicht weiter betrachtet. Im Falle isotroper Medien ist ε eine skalare Größe, jedoch gibt es eine Vielzahl an Festkörpern für welche die elektrische Flussdichte in Gleichung 2.1.6 nicht notwendigerweise in Richtung der elektrischen Feldstärke zeigt. In solchen anisotropen Medien ist die dielektrische Antwort des Materials abhängig von der Raumrichtung des eingestrahlten Felds. Existiert zwischen \vec{D} und \vec{E} ein linearer Zusammenhang, so lässt sich ε als eine 3×3 -Matrix einführen, die auf Diagonalform gebracht werden kann und nur noch die drei in jeweils x -, y - und z -Richtung relevanten Einträge, ε_x , ε_y und ε_z , enthält.⁵¹ Entsprechen sich zwei der Einträge, so wird das Material optisch *uniaxial* genannt. Sind alle drei verschieden wird es als *biaxial* bezeichnet. In dieser Arbeit sind neben isotropen Materialien optisch uniaxiale Medien von Bedeutung. Dort existiert eine Raumrichtung entlang derer sich im Material ausbreitendes Licht unabhängig von der Oszillationsrichtung seines E-Felds, das heißt unabhängig von

der jeweiligen Polarisation, immer dieselben optischen Parameter vorfindet. Diese Richtung verläuft in uniaxialen Medien parallel zur sogenannten *optischen Achse*, für deren genaue Definition auf Fachliteratur der Optik verwiesen sei.^{56,57} In einem uniaxialen Material, in dem $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ gelte, läge die optische Achse parallel zur z -Richtung.

Beispiele für optisch anisotrope Materialien sind die Mineralien Calcit und Cordierit. Im optisch uniaxialen Calcit (CaCO_3) tritt Doppelbrechung auf. Dort ist der reelle Brechungsindex n_i im sichtbaren Spektrum für verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich. Werden auf Calcit Lichtstrahlen in einer Richtung eingestrahlt, die nicht der optischen Achse entspricht, so werden sie in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen getrennt, die verschieden stark gebrochen werden und zudem unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Medium c/n_i erfahren. Der Strahl, dessen E-Feld innerhalb der aus Ausbreitungsrichtung und optischer Achse aufgespannten Ebene oszilliert, wird selbst bei senkrechtem Einfall gebrochen und *außerordentlicher Strahl* genannt. Der Strahl, dessen E-Feld senkrecht zu dieser Ebene ausgerichtet ist, heißt *ordentlicher Strahl*. Verantwortlich für die optische Anisotropie sind die nur in einer Ebene und damit nicht im Raum symmetrisch ausgerichteten CO_3 -Bindungen. In Cordierit ist die Lichtabsorption stark richtungsabhängig, sodass sich die Farbe eines Kristalls mit der Raumrichtung ändert.

P-polarisiertes Licht kann bei Reflexion an einer anisotropen Probe in s-polarisiertes konvertiert werden und umgekehrt.⁵⁸ Diese Tatsache lässt sich am Falle einer Verzögerungsplatte (im Englischen *retarder* oder *compensator*) veranschaulichen. Beispielsweise erzeugt ein $\lambda/4$ -Plättchen aus linear polarisiertem Licht zirkular polarisiertes. Ist das einfallende Licht rein p-polarisiert, so ist nach dem Durchgang durch das optische Bauelement trotzdem eine in s-Richtung oszillierende Komponente vorhanden. Um dies zu erreichen, wird von der Anisotropie des Brechungsindex im Bauelement Gebrauch gemacht und hierdurch eine Phasendifferenz $\Delta\delta = \frac{2\pi}{\lambda}|n_a - n_o|d$ zwischen den senkrecht aufeinander stehenden ordentlichen (o) und außerordentlichen (a) Strahlen erzeugt,^{51,56} die im $\lambda/4$ -Plättchen $\Delta\delta = \pi/2$ beträgt. d kennzeichnet die Dicke des Bauelements.

Trotz einer komplexeren zugrundeliegenden Theorie der dielektrischen Funktion optisch anisotroper Festkörper können die bisher für isotrope Systeme abgeleiteten Formeln weiterhin angewendet werden, wenn die optische Achse parallel oder senkrecht zur Einfallsebene liegt.⁵¹ Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an anisotropen Materialien entspricht die optische Achse immer der Normalen zur Substratoberfläche und ist damit parallel zur Einfallsebene ausgerichtet, sodass hier nicht weiter in die Tiefe der Beschreibung und Messung allgemeiner anisotroper Systeme gegangen werden soll.

2.2 Organische Halbleiter

In diesem Abschnitt soll ein knapper Überblick über das Forschungsgebiet organische Halbleiter gegeben werden. Zuerst wird vermittelt worauf die Leitfähigkeit der Materialien beruht. Daraufhin werden die Grundprinzipien einer organischen Solarzelle

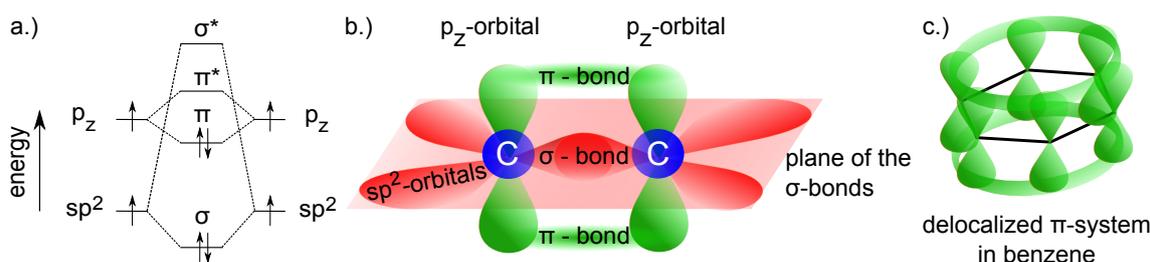


Abbildung 2.2.1: a.) Energieniveaus der Bindungselektronen einer Kohlenstoffdoppelbindung (C=C). b.) Bildung der C=C-Bindung durch sp^2 -Hybrid- und p_z -Orbitale. c.) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, die ursprünglich aus den p_z -Orbitalen der C-Atome stammen, erstreckt sich in Benzol (C₆H₆) über den gesamten Ring. Teils aus [27].

(OPV) und eines organischen Feldeffekttransistors (OFET) vorgestellt und relevante Gleichungen angegeben.

2.2.1 Konjugierte Bindungen und delokalisierte Elektronen

Organische Halbleiter basieren auf Molekülen der organischen Chemie. Für ihre grundlegenden Eigenschaften sind vorwiegend Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen (C) verantwortlich. In der äußeren C-Schale eines C-Atoms liegen vier Elektronen vor. Zwei in einem s- und zwei in einem p-Orbital. Bei Annäherung zweier C-Atome werden Orbitale verformt und so energetisch tiefer liegende Hybridorbitale gebildet, die zur Bindung der Atome führen. Für organische Halbleiter ist die sp^2 -Hybridisierung wesentlich. Hierbei wird in einem C-Atom unter Energieaufwand ein $2s$ -Elektron in den $2p$ -Zustand angehoben und durch Linearkombination dieses Elektrons mit zwei weiteren p-Elektronen folgen unter Einbezug der Orthogonalität und Normierbarkeit der Wellenfunktion drei sp^2 -Hybridorbitale.³⁷ Die drei sp^2 -Orbitale liegen in einer Ebene in 120° -Winkeln zueinander. Die beiden C-Atome bilden eine σ -Bindung durch Überlapp jeweils eines sp^2 -Orbitals. Die jeweils verbleibenden sp^2 -Orbitale gehen weitere Bindungen ein, in Ethen (C₂H₄) beispielsweise Bindungen mit Wasserstoffatomen. Das pro C-Atom verbleibende und senkrecht zur Ebene ausgerichtete p-Orbital ist in Form eines schwächeren Bindungszustandes auch an der Bindung beteiligt. Es bildet mit dem p-Orbital des zweiten C-Atoms eine π -Bindung. Bei der Berechnung der Linearkombinationen folgen für jedes Hybridorbital zwei Zustände, ein energetisch tiefer, bindender (σ , π , ...) und ein energetisch über den Atomorbitalen liegender und kein Potentialminimum aufweisender, antibindender Zustand (σ^* , π^* , ...), die proportional zum räumlichen Überlapp der Orbitale energetisch aufgespalten sind. Die vier an der C=C-Doppelbindung beteiligten Elektronen werden, wie in Abbildung 2.2.1 dargestellt, vom tiefsten Niveau nach oben aufgefüllt. Je zwei Elektronen unterschiedlichen Spins belegen den σ - und den π -Zustand und formen so eine *konjugierte Doppelbindung*.

Die elektrische Leitfähigkeit in organischen Halbleitern basiert auf *delokalisierten Elektronen* im Molekül. Ein einfaches Beispiel für ein System, das delokalisierte Elektronen enthält, ist Benzol (C₆H₆). Gedanklich lässt sich das Sechseck aus C-Atomen, das häufig auch als Ring bezeichnet wird, aus abwechselnden konjugierten Doppel-

bindungen und Einfachbindungen (σ -Bindungen) aufbauen. Dieser Gedankengang führt weiter auf zwei ununterscheidbare Systeme, je nachdem ob das Sechseck an einem Aufatom zuerst durch eine Doppel- oder Einfachbindung konstruiert wird. Die Wellenfunktionen der Elektronen in den π -Orbitalen müssen durch Linearkombinationen der beiden Möglichkeiten beschrieben werden und sind so nicht mehr innerhalb der Bindung lokalisiert, sondern über den gesamten Ring ausgedehnt. Ein weiteres Beispiel für ein solches System aus delokalisierten Elektronen sind Ketten von Kohlenwasserstoffen wie Butadien (C_4H_6). Dort wechseln sich Einfach- und Doppelbindungen gedanklich entlang einer Kette ab. Betrachtet man ausgedehnte Systeme delocalisierter Elektronen, also beispielsweise lange CH-Ketten oder eine Ebene aneinandergereihter Ringe, so lässt sich vermuten, dass geordnete Schichten solcher organischer Halbleiter anisotrope elektrische Eigenschaften aufweisen können, also etwa der Ladungstransport oder die Lichtabsorption in bestimmten Raumrichtungen bevorzugt ist.

Betrachtet man den Grundzustand der an einer C=C-Bindung beteiligten Elektronen, so ist das π -Orbital das höchste besetzte Orbital und wird entsprechend als *highest occupied molecular orbital* (HOMO) bezeichnet, das unbesetzte π^* -Orbital als *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO). In Festkörpern organischer Halbleiter sind die einzelnen Moleküle nur schwach durch VAN-DER-WAALS-Kräfte gebunden. Die Morphologie ist meist amorph oder polykristallin mit Kristalliten geringer Ausdehnung. Die π -Orbitale zwischen benachbarten Molekülen überlappen nur schwach, sodass die Ladungsträger auf einzelnen Molekülen lokalisiert vorliegen. Der Ladungstransport durch eine organische Halbleiterschicht wird in der Regel durch Hüpfen der Ladungsträger von Molekül zu Molekül über Potentialminima beschrieben und als *hopping transport* bezeichnet.⁵⁹ Die HOMO und LUMO der Einzelmoleküle liegen trotzdem jeweils energetisch nah beieinander, sodass oft Vergleiche zum Bändermodell aus der Festkörperphysik und Parallelen zu Valenz- und Leitungsband gezogen werden. Zur Beschreibung von Bauteilen werden oft Formeln benutzt, die für Systeme aus anorganischen Halbleitern abgeleitet wurden. Wenn nötig werden nachträglich Korrekturen eingeführt. So werden Materialien, die hohe Ladungsträgermobilitäten über die HOMO-Niveaus aufweisen, als p-Halbleiter bezeichnet, Materialien mit hoher Mobilität über die LUMO-Niveaus als n-Halbleiter und Materialien mit hoher Mobilität in beiden Niveaus als ambipolar. Für Schichten hoher Kristallinität wurde beobachtet, dass die Ladungsträgermobilität mit sinkender Temperatur ansteigt, eine Feststellung die auf einen bandartigen Transport hinweist. Beim *hopping transport* ungeordneter Schichten hingegen erhöht sich die Mobilität für steigende Temperaturen.⁶⁰ Ladungsträgermobilitäten, die mit aktuellen Materialien auch in Bauteilen wie Feldeffekttransistoren erreicht werden können, liegen bei Raumtemperatur im Bereich weniger $cm^2V^{-1}s^{-1}$ und sind damit vergleichbar mit der von amorphen Silizium, sodass diese Materialien bereits für reale Anwendungen interessant sind.^{60–63}

2.2.2 Organische Solarzellen

Solarzellen wandeln die Energie von Licht in elektrisch nutzbare Energie um. Die Vorgänge bei diesem Prozess sind in Abbildung 2.2.2a.) schematisch dargestellt. Durch

die Absorption von Photonen werden Elektronen aus dem HOMO-Niveau eines Materials ins LUMO-Niveau angehoben und positiv geladene Fehlstellen oder Löcher hinterlassen. Elektron und Loch sind über die COULOMB-Kraft aneinander gebunden und bilden ein Quasiteilchen, das Exziton. Aufgrund der teilweisen Abschirmung der COULOMB-Anziehung durch die Atome oder Moleküle im Festkörper wird die Bindungsenergie proportional zu einer quadratisch ansteigenden dielektrischen Funktion des Festkörpers abgeschwächt.³⁷ Dies führt zu einem entscheidenden Unterschied zwischen organischen und anorganischen Solarzellen. In anorganischen, beispielsweise auf Silizium ($\epsilon \approx 11,7$) basierenden, Solarzellen weisen WANNIER-MOTT-Exzitonen eine Bindungsenergie vergleichbar zu Raumtemperatur multipliziert mit der BOLTZMANN-Konstanten auf, sodass die Ladungsträger vergleichsweise leicht zu trennen sind. In organischen Solarzellen hingegen sind FRENKEL-Exzitonen aufgrund des niedrigen $\epsilon \approx 2-4$ mit einer Bindungsenergie im Bereich 0,3-1 eV stark gebunden und zudem räumlich lokalisiert.^{64,65} Die generelle Funktionalität einer organischen Solarzelle kann bereits durch einen Aufbau aus einer organischen Schicht zwischen zwei Elektroden gezeigt werden, allerdings weisen solche Zellen sehr niedrige Wirkungsgrade auf.⁶⁶⁻⁶⁸ Organische Solarzellen sind aufgrund der starken Exzitonenbindung meist aus zwei aktiven Materialien aufgebaut, von denen eines an der Grenzfläche der beiden Materialien als Elektronen-Donor und das andere als Akzeptor wirkt. An der Grenzfläche werden die dorthin diffundierten Exzitonen in freie Ladungsträger getrennt und können aufgrund der dortigen Energiebarriere auch nicht mehr in das jeweils andere Material zurückkehren. Hierdurch wird auch Rekombination tief im Material verhindert. Primäre Bedingung für die Dissoziation ist, dass der Unterschied der LUMO-Niveaus größer ist, als die Bindungsenergie der Exzitonen. Die Trennung der Ladungsträger findet über einen Zwischenzustand, den *charge transfer (CT) state*, statt, in welchem sich das Elektron im LUMO eines Akzeptormoleküls befindet, während das Loch im HOMO eines benachbarten Donor-Moleküls lokalisiert ist.⁶⁹⁻⁷¹ Im CT-Zustand können die Ladungsträger neben der Trennung auch paarweise rekombinieren.⁶⁵ Nach der Trennung driften die Ladungsträger durch die Elektron-Donor beziehungsweise Akzeptorschicht und werden an den Kontakten schließlich extrahiert. Der Drift wird durch ein internes elektrisches Feld veranlasst, das von den unterschiedlichen Fermi-niveaus der Elektroden herrührt.⁶⁵

Werden Donor- und Akzeptormaterial nacheinander prozessiert und bildet die Grenzfläche näherungsweise eine Ebene, so wird dies als *planarer Heteroübergang* bezeichnet. Da die Diffusionslängen der Exzitonen in einer Größenordnung von 10 nm liegen und damit sehr kurz sind,^{72,73} zeigen solche Bauteile eine geringe Effizienz.⁷⁴ Um Rekombination zu vermeiden, müssten die Filme sehr dünn gefertigt werden. Allerdings reicht die Dicke der Filme dann, trotz der hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter,⁶⁰ nicht mehr für eine effektive Lichtabsorption aus. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Konzept des *bulk Heteroübergangs* entwickelt, der eine nanoskalige Phasenseparation der beiden Materialien in einer Mischschicht aufweist.⁷⁵⁻⁷⁷ Der planare Heteroübergang eignet sich aufgrund seiner einfachen Struktur aber, um Grenzflächeneffekte zu studieren.

Abbildung 2.2.2b.) zeigt eine charakteristische Strom-Spannungs- (IV)-Kennlinie einer Solarzelle sowie deren erzeugte Leistung, welche aus dem negativen Produkt

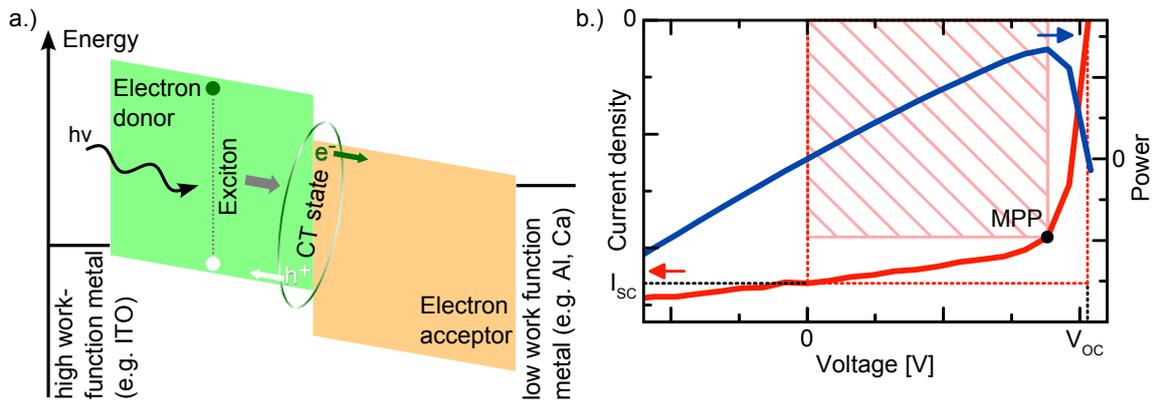


Abbildung 2.2.2: a.) Prinzip der Photonenabsorption, der Bildung von Exziton und CT-Zustand sowie der Ladungsträgerdissoziation in einer organischen Donor-Akzeptor-Solarzelle b.) IV-Kurve einer Solarzelle und erzeugte Leistung.

von Strom (I) und Spannung (U) gegeben ist. Wichtige Kenngrößen sind der Kurzschlussstrom I_{SC} bei $U = 0$ V und die Leerlaufspannung V_{OC} bei $I = 0$ A. Ihr Produkt ergibt die im Falle einer idealen Charakteristik maximal erzeugbare Leistung. Der Punkt, an dem real die größte Leistung abgegriffen werden kann, wird als *maximum power point* (MPP) bezeichnet. Das Verhältnis $FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$ zwischen idealer Leistung und real maximal erzeugbarer Leistung kennzeichnet die dritte wichtige Kenngröße, den *Füllfaktor* (FF). Der Wirkungsgrad η_W einer Zelle

$$\eta_W = \frac{-V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_{in}} = \frac{-V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.2.1)$$

wird über das Verhältnis der Leistung am MPP zur der eingestrahelten Leistung P_{in} angegeben.

2.2.3 Organische Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren (FET) sind elektrische Bauteile anhand derer elektrischer Stromfluss zwischen zwei Kontakten, *Source* (S) und *Drain* (D), durch einen leitenden Kanal über die an einem dritten Kontakt, dem *Gate* (G), angelegte Spannung zwischen einem An- und Aus-Zustand umgeschaltet werden kann. FETs sind vergleichbar mit Kondensatoren, wenn man den leitenden Kanal als die eine Platte betrachtet, während die Dichte der Ladungsträger im leitenden Kanal durch die an der zweiten Platte angelegte Spannung moduliert wird.⁷⁸ Zwischen beiden Platten befindet sich ein Isolator. Eine Struktur aus Metall-, Isolator- und Halbleiter- (*semiconductor*) Schicht wird auch als MIS-Struktur bezeichnet. Organische FETs (OFETs) übernehmen den Aufbau von Dünnschichttransistoren (TFT), der sich speziell für Materialien mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit bewährt hat, neben organischen Halbleitern auch insbesondere für amorphes hydriertes Silizium.⁷⁹ In TFTs sind Source und Drain wie in Abbildung 2.2.3b.) direkt mit dem Halbleiter, welcher den leitenden Kanal bilden kann, verbunden, indem sie strukturiert vor oder nach dem Auftragen des Halbleiters aufgebracht werden. In den in dieser Arbeit charakterisierten TFTs werden

Goldkontakte in quadratischer Form über eine Schattenmaske auf den Halbleiter aufgedampft (siehe auch Abbildung 6.2.1). Ein ausreichend niedriger Strom im Aus-Zustand eines solchen Bauteils ist nur dann garantiert wenn der Halbleiter im Normalzustand eine niedrige Leitfähigkeit aufweist.⁷⁸ Im Folgenden soll der Fokus auf der Beschreibung von n-Typ-TFTs und -OFETs liegen, bei denen ausschließlich Elektronen am Stromtransport beteiligt sind und die, wie für OFETs üblicherweise der Fall, im Akkumulationsregime betrieben werden. Eine detaillierte und trotzdem kompakte Einführung in die Grundlagen zu OFETs bieten beispielsweise [78] und [80]. Hier sollen die für die vorliegende Arbeit wichtigen Konzepte auf Basis dieser Veröffentlichungen kurz eingeführt werden.

In Abbildung 2.2.3a.) ist ein Energieniveaudiagramm einer MIS-Struktur gezeigt, die aufgrund flacher Bänder im Gleichgewicht als ideal bezeichnet wird. Flache Bänder liegen vor, wenn die Relation $|W_m| = |E_C| + E_g/2 - E_\delta$ erfüllt ist, wobei W_m die Austrittsarbeit des Metalls, E_C das Leitungsbandniveau des Halbleiters, E_g seine Bandlücke und E_δ die Differenz zwischen FERMI-Niveau und intrinsischem FERMI-Niveau bezeichnet.⁷⁸ Durch Anlegen einer Spannung an das Gate-Metall (V_G) wird an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche ein starkes elektrisches Feld generiert, das zu einer Bandverbiegung im Halbleiter nahe der Grenzfläche führt. Bei einer ausreichend hohen positiven Spannung verbiegen sich die Bänder so stark, dass das Leitungsband des Halbleiters unter das FERMI-Niveau abgesenkt wird, sodass an dieser Stelle Elektronen akkumuliert werden. Die durch diesen Feldeffekt in einem schmalen Kanal an der Grenzfläche angesammelten Elektronen zeigen die Eigenschaften eines entarteten FERMI-Gases und besitzen eine hohe Beweglichkeit. Durch eine zwischen Drain- und Source-Kontakt angelegte Spannung (V_D) können sie durch den Kanal bewegt werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.2.3c.) am Beispiel eines OFETs dargestellt. In OFETs verursacht das Anlegen einer Gate-Spannung eine Verschiebung der HOMO- und LUMO-Niveaus bezüglich der FERMI-Niveaus der Metallkontakte nahe der Gate-Isolator-Grenzfläche.⁸⁰ Ist die Verschiebung groß genug, so werden Elektronen von den Kontakten in die LUMO-Niveaus injiziert. Die im LUMO mobilen Elektronen bewegen sich für eine positive Spannung V_D am Drain-Kontakt von Source- zu Drain-Elektrode und führen so zu einem Stromfluss.

TFTs werden meist anhand einer der beiden folgenden Möglichkeiten elektrisch charakterisiert. Entweder wird V_G sukzessive verändert während V_D auf einem konstanten Wert liegt und damit *Transferkennlinien* aufgenommen oder man verändert V_D sukzessive, hält V_G konstant und zeichnet hierdurch *Ausgangskennlinien* auf. Folgend soll anhand eines simplen Modells skizziert werden, wie IV-Beziehungen der Kennlinien im Falle eines möglichst idealen TFTs abgeleitet werden können, für die im Falle nicht idealer Kontakte oder bei einer nicht vernachlässigbaren Konzentration an Ladungsträgerfallen im Kanal Modifikationen betrachtet werden müssen.⁸¹ Für Einschränkungen des Modells sei auf [78, 80] verwiesen. Die durch $V_G > 0$ an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche induzierten beweglichen Elektronen sind für $V_D = 0$ im Kanal gleichmäßig verteilt. Für positive V_D ist die Flächendichte der Ladungen q_{ind} an einer Position x im Kanal proportional zur Differenz $V_G - V(x)$. Für reale Transistoren wird üblicherweise zusätzlich zu dieser Abhängigkeit die Schwellenspannung V_T eingeführt, die berücksichtigt, dass die Spannung, ab der mobile

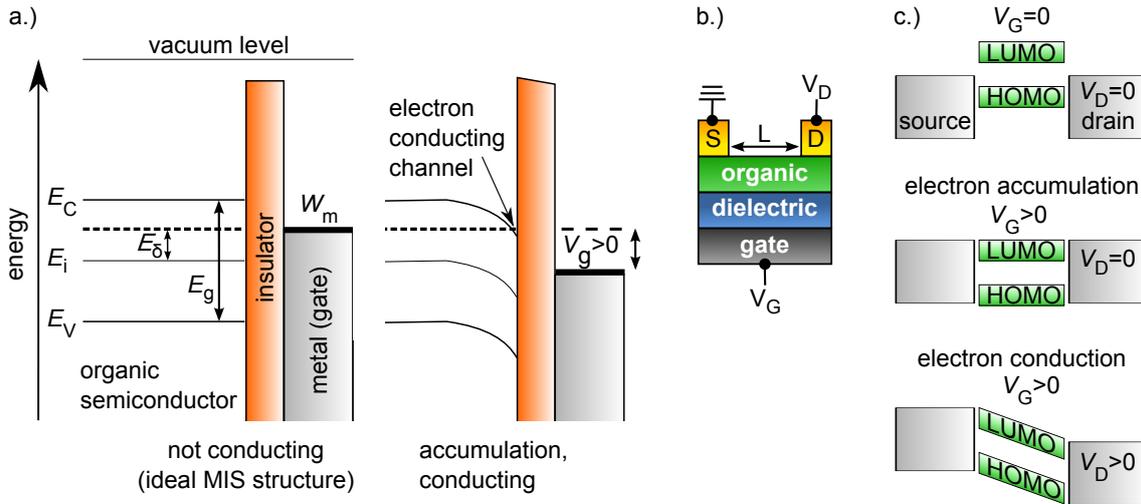


Abbildung 2.2.3: a.) Banddiagramm einer idealen Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur im Gleichgewicht (links) und für eine am Metall angelegte Spannung (rechts). Nach [78]. b.) Beispiel eines schematischen Aufbaus eines organischen Dünnschichttransistors (OFET) c.) Veranschaulichung der Funktionsweise eines OFETs durch ein idealisiertes Energieniveaudiagramm ohne angelegte Spannungen (oben), bei Elektronenakkumulation (Mitte) und bei Elektronenleitung (unten). Nach [80].

Ladungsträger im Kanal vorliegen, oft nicht dem idealen Wert $V_G = 0$ V entspricht, sondern um positive oder negative Werte verschoben sein kann. Ursachen hierfür sind beispielsweise eine unbeabsichtigte Dotierung des Kanals, ein Versatz des LUMO zum Metall-FERMI-Level und Fallenzustände für Ladungsträger. Mit der Kapazität über dem Isolator pro Fläche $C_{IS} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d_{IS}}$, der Teilchendichte der Ladungsträger im Kanal $N_e(x)$, der Elementarladung e und der Dicke des mit Ladungsträgern gefüllten Kanals d folgt:⁸⁰

$$q_{\text{ind}}(x) = N_e e d = C_{IS} (V_G - V_T - V(x)). \quad (2.2.2)$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und d_{IS} die Dicke der Isolatorschicht. Wird nun am Drain-Kontakt eine Spannung geringer $V_G - V_T$ angelegt, so fällt die Ladungsträgerkonzentration über die Kanallänge ab. Mit Hilfe des OHMSchen-Gesetzes und der Definition der elektrischen Leitfähigkeit σ nach Gleichung 2.1.17 kann die über Kontakte der Breite W in den Kanal der Länge L injizierte Stromdichte

$$j = \frac{I_D}{Wd} = \sigma E = N_e e \mu \frac{V_D}{L} \quad (2.2.3)$$

angegeben werden.⁸⁰ Im *linearen Regime* bei $V_D < V_G - V_T$ werden mehr Ladungsträger akkumuliert als abgeführt und für den Strom folgt mit 2.2.2 und 2.2.3:

$$I_{D, \text{lin}} = \frac{W}{L} \mu C_{IS} \left((V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right). \quad (2.2.4)$$

Im Bereich $V_D \ll V_G - V_T$ kann die quadratische Abhängigkeit vernachlässigt werden und es ist möglich, μ näherungsweise aus der Steigung der Transfer- oder Ausgangskennlinie

$$\left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D} = \frac{W}{L} C_{IS} V_D \mu \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G} = \frac{W}{L} C_{IS} (V_G - V_T) \mu \quad (2.2.5)$$

zu bestimmen. Es sei hier allerdings erwähnt, dass μ für organische Halbleiter meist keine konstante Größe ist, sondern einerseits abhängig von der Gate-Spannung ansteigen kann und andererseits durch den Einfluss nicht ohmscher Kontakte für höhere Gate-Spannungen beschränkt sein kann.^{80,81} Der Anstieg mit größer werdender Gate-Spannung lässt sich erklären, wenn nur ein Teil der induzierten Ladungsträger zum Stromfluss beiträgt, da sich die restlichen Ladungsträger in Fallenzuständen befinden und unbeweglich sind. Mit höherer Gate-Spannung erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration im Kanal und damit auch die Anzahl freier Ladungsträger im Vergleich zu der sich in Fallenzuständen befindenden. Wie nicht ohmsche Kontakte die Gate-Spannung beeinflussen können, ist in [81] erläutert. Dort wird gezeigt, dass der Ladungsträgerfluss in diesem Fall für hohe V_G nicht mehr vorrangig durch den Kanalwiderstand sondern durch die Kontaktwiderstände bestimmt wird. Zudem wird ein komplexeres Modell vorgestellt, wie die Ladungsträgermobilität für den Fall, dass sie nicht konstant ist, aus IV-Messungen abgeleitet werden kann

Ab $V_D = V_G - V_T$ herrscht zwischen dem Gate und dem Teil des Kanals nahe dem Drain keine Potentialdifferenz mehr und es werden nahe dem Drain keine Ladungsträger mehr akkumuliert. Der Kanal wird dort abgeschnürt (*pinch off*). Wenn für den FET gilt, dass die Ausdehnung dieser an Ladungsträgern verarmten Region wesentlich geringer als die Kanallänge bleibt, führt eine weitere Erhöhung von V_D nicht mehr zu höherem Stromfluss.⁸⁰ Die Ladungsträger werden durch vorherrschende hohe Feldstärken durch den abgeschnürten Kanal gezogen. $V_D = V_G - V_T$ eingesetzt in 2.2.4 führt zur IV-Charakteristik

$$I_{D, \text{sat}} = \frac{W}{2L} \mu C_{IS} (V_G - V_T)^2 \quad (2.2.6)$$

in *saturierten Regime*, aus welcher die Ladungsträgermobilität unter den genannten Einschränkungen auch extrahiert werden kann.^{80,81}

Die Umschaltfrequenz von FETs ist begrenzt in einen Maximalwert $f_{\text{max}} \sim \mu V_D / L^2$, wodurch μ und L zu wichtigen Bauteilparametern werden. Darüber hinaus sind auch V_T und das Verhältnis aus Stromstärke im An- (*On-*) und Aus- (*Off-*) Zustand $I_{\text{On/Off}}$ charakteristische Größen. Oft wird zudem der *subthreshold swing* ausgewertet, eine Größe, die angibt wie schnell sich der Strom mit Variation der Spannung beim Übergang von Aus- zu An-Zustand erhöht.⁸⁰

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Trotz dass der Fokus dieser Arbeit auf experimenteller IR-Spektroskopie liegt, führt ein Vergleich mit aus theoretischen Grundlagen berechneten Spektren oft zu einem

tieferen Verständnis der experimentellen Ergebnisse. Die Kombination von Experiment und Theorie kann darüber hinaus, wie beispielsweise in Kapitel 5 demonstriert wird, gänzlich neue Analysemethoden liefern. Eine Möglichkeit Schwingungsanregungen von Molekülen zu berechnen liefert die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT). Eine vollständige Einführung in dieses Themengebiet übersteigt den Rahmen dieser grundsätzlich experimentell ausgerichteten Arbeit, sodass hier nur die Grundlagen in sehr gekürzter Form beschrieben werden sollen. Zum weiteren Verständnis sei auf ausführlichere Literatur verwiesen.^{82–84} Ausschließlich in diesem Abschnitt werden atomare Einheiten genutzt, in denen $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ gilt.⁸⁴

Die Quantenmechanik lehrt, dass jegliche aus einem System extrahierbare Information in der Wellenfunktion ψ des Systems enthalten ist. Die Wellenfunktion einer Ansammlung von Teilchen, wie sie in einem Molekül auftreten, kann aus der SCHRÖDINGER-Gleichung (SG) berechnet werden. Im Folgenden wird die Ortsdarstellung $\hat{H}\psi = E\psi$ der SG mit der Energie E und dem HAMILTON-Operator \hat{H} betrachtet. Des Weiteren wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung angewandt, in welcher ausgenutzt wird, dass Elektronen aufgrund der stark unterschiedlichen Masse zu Nukleonen instantan auf Änderungen des Aufenthaltsorts der Nukleonen reagieren. Der Einfluss der Nukleonen wird beschrieben als COULOMB-Potential V , in dem sich die N_e Elektronen mit den Aufenthaltsorten \vec{r}_i bewegen. Der HAMILTON-Operator für die Elektronen

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i) + \sum_{i>j}^{N_e} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.3.1)$$

ist aus drei Teilen zusammengesetzt, der kinetischen Energie \hat{T} , der potentiellen Energie \hat{V} und der Elektron-Elektron-Interaktion \hat{U} , wobei \hat{T} und \hat{U} universal gültig sind und allein \hat{V} vom beobachteten System abhängt.

Die DFT bietet nun eine praktikable Möglichkeit aus dieser komplexen Vielteilchen-Gleichung Informationen herauszuziehen. Die Grundlagen hierzu lieferten HOHENBERG, KOHN und SHAM in [85] und [86]. Das erste HOHENBERG-KOHN-Theorem besagt, dass die Elektronendichte des Grundzustands (GS) $n_{e,0}(\vec{r})$ das Potential, welches die Elektronen spüren, bis auf eine Konstante eindeutig bestimmt und damit auch alle Systemeigenschaften einschließlich der Vielteilchenwellenfunktion. Das zweite Theorem besagt, dass Funktionale der Dichte $T[n_e]$ und $U[n_e]$ existieren, sodass die Energie $E[n_e] = T[n_e] + U[n_e] + \int V(\vec{r})n_e(\vec{r})d^3r$, die auch ein Funktional der Dichte ist, ihren minimalen Wert bei der GS-Dichte annimmt. Sowohl die GS-Wellenfunktion $\psi_0(\vec{r}) = \psi_0[n_{e,0}(\vec{r})]$ als auch jeder GS-Erwartungswert einer Observablen $O[n_{e,0}] = \langle \psi[n_{e,0}] | \hat{O} | \psi[n_{e,0}] \rangle$, wie insbesondere die GS-Energie, sind also Funktionale der GS-Dichte, die selbst auch eine Observable ist. Die Variablen der das System bestimmenden Größe wurden hierdurch von $3N_e$ auf 3 reduziert.

Um die GS-Dichte für ein ausgewähltes System mit spezifiziertem Potential zu erhalten, muss das Funktional $E[n_e]$ minimiert werden. Wären $T[n_e]$ und $U[n_e]$ bekannt, so würde dies zur exakten GS-Dichte führen. Für Vielelektronensysteme müssen allerdings Näherungen angewendet werden, um Wechselwirkungen zwischen

den Teilchen zu beschreiben. Zur Minimierung wird ein von KOHN und SHAM vorgeschlagenes Schema

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\delta E[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} + \frac{\delta V[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} = \frac{\delta T_S[n_e]}{\delta n_e(\vec{r})} + v_S \quad (2.3.2)$$

benutzt.^{82,86} Hierbei wird die kinetische Energie $T = T_S + T_C$ aufgeteilt in einen Teil T_S , der nicht wechselwirkende Teilchen beschreibt, und einen Rest T_C . Der Term $T_S[n_e]$ ist zwar nicht exakt bekannt, kann aber mit Hilfe von Ein-Teilchen-Orbitalen ϕ_i als Summe der individuellen kinetischen Energien der Teilchen $T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d^3r$ ausgedrückt werden. Des Weiteren ist ein Teil der Elektron-Elektron-Interaktion hier explizit durch die mit U_H bezeichnete HARTREE-Energie $U_H = \frac{1}{2} \int d^3r \int \frac{n_e(\vec{r})n_e(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$ angegeben. Im HARTREE-Potential bewegt sich jedes Elektron unabhängig voneinander und spürt nur das durchschnittliche elektrostatische Feld der restlichen Ladungen. Der Term E_{XC} enthält die verbleibenden Anteile $T - T_S$ und $U - U_H$. Eine praktische Bedeutung dieser Aufteilung ist, dass der Anteil des unbekanntes Funktionals E_{XC} an der Gesamtenergie für gewöhnlich wesentlich kleiner ist als derjenige der bekannten Terme T_S , U_H und V . Nichtsdestotrotz ist E_{XC} nicht vernachlässigbar, sodass Näherungen zu seiner Beschreibung genutzt werden müssen und eine Fülle von Funktionalen für die verschiedensten Spezialfälle existiert. Details zu diesen Näherungen übersteigen den Rahmen dieser Arbeit, sodass hier auf Spezialliteratur verwiesen sein.

Zur Bestimmung der Elektronendichte, dient nun die KOHN-SHAM-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3.3)$$

eines fiktiven Hilffsystems. Die Gleichung entspricht formal einer Ein-Teilchen-SG und enthält in v_S eine effektive Beschreibung der Terme aus Gleichung 2.3.2 Die Lösung dieser Eigenwertgleichung liefert Orbitale ϕ_i , welche die gesuchte Ladungsdichte des Systems

$$n_e(\vec{r}) \equiv n_{e,S}(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.3.4)$$

reproduziert,⁸² wobei f_i die Besetzung des i -ten Orbitals angibt. Die gefundenen Energiewerte ersetzen die Bestimmung von $E[n_e]$ in Abhängigkeit der n_e . Die Minimierung von $E[n_e]$ wird hiermit durch das Problem der Lösung von Ein-Teilchen-SG ersetzt, wobei die Minimierung von $E[n_e]$ oben aufgestellt wurde, um das Problem der Lösung einer Vielteilchen-SG zu ersetzen. Da U_H und E_{XC} beide von der Elektronendichte n_e abhängen, die wiederum aus den ϕ_i berechnet wird, welche ihrerseits von der Größe v_S abhängen, muss das Problem iterativ mit einem Startwert für n_e gelöst werden. Mit dem Startwert wird v_S berechnet und daraufhin werden die Differentialgleichungen 2.3.3 gelöst. So kann eine neue Dichte ermittelt und weitere Iterationen durchgeführt werden solange bis der Prozess gegen $n_{e,0}$ konvergiert. Die Größe $n_{e,0}$ liefert schließlich die GS-Energie.

Molekülorbitale $\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}$ werden durch Linearkombinationen eines Sets aus Ein-Elektron-Funktionen (Basisfunktionen) χ_{μ} mit Expansionskoeffizienten $c_{\mu i}$ aufgebaut. Die Basisfunktionen können in *Slater type orbitals* (STO), welche dem Verlauf atomarer Wellenfunktionen ähneln, und *Gaussian type orbitals* (GTO) eingeteilt werden. Häufig werden GTOs genutzt, da sie numerisch einfacher zu behandeln sind.⁸² Sie können in der Form $g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$ mit einer Konstante α , welche die radiale Ausdehnung der Funktion bestimmt, einer Konstante c zur Normalisierung und Exponenten n, m, l der Koordinaten x, y, z ausgedrückt werden.⁸⁷ Die Basisfunktionen sind dann Linearkombinationen dieser GAUSS-Funktionen.

Da DFT-Rechnungen die GS-Energie einer Atomkonfiguration liefern, können sie dazu dienen, die Geometrie eines Moleküls, also die Bindungslängen und -winkel, zu ermitteln, welche der Konfiguration mit kleinster Gesamtenergie entspricht. Um diese optimierte Konfiguration zu finden, wird die Anordnung der Atome untereinander so lange variiert, bis ein Minimum der Energie gefunden wurde. Aus den Kräften auf Atome einer optimierten Konfiguration bei Auslenkung aus der Ruhelage können schließlich Schwingungsspektren bestimmt werden. Aufgrund der Nichtbeachtung anharmonischer Effekte tendieren per DFT berechnete Schwingungsspektren allerdings dazu, systematisch zu hohe Anregungsfrequenzen zu liefern. Weitere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment liegen in der nur approximierten Elektron-Elektron-Wechselwirkung innerhalb der Funktionale und der Nutzung von Basissets endlicher Komplexität.⁸⁸ Generell sind diese Abweichungen einheitlich, sodass allgemeine Skalierungsfaktoren für Kombinationen aus gewähltem Funktional und Basissatz aus einem Vergleich der mittleren quadratischen Abweichung berechneter Schwingungsfrequenzen eines Satzes ausgewählter kleiner Moleküle zu gemessenen Frequenzen ermittelt werden.⁸⁸⁻⁹² Die Absicht dahinter ist, diese Skalierungsfaktoren für die jeweilige Funktional-Basissatz-Kombination allgemein, das heißt auch für beliebig komplexe Moleküle, zu nutzen. Zur theoretischen Beschreibung der IR-Absorption von Molekülen in Dünnschichten werden aufgrund des Rechenaufwands für gewöhnlich die an einem Einzelmolekül im Vakuum errechneten Schwingungsspektren betrachtet, sodass die umgebenden Moleküle im Dünnschicht zu weiteren Abweichungen zu den experimentellen Spektren führen können.

DFT-Rechnungen liefern neben den Resonanzen der Schwingungen auch ein Maß für ihre Intensität in Form des molaren Absorptionskoeffizienten A und die Richtung des dynamischen Dipolmoments. Zum visuellen Vergleich mit experimentellen Spektren werden die errechneten Resonanzen häufig in Form von Lorentzpeaks oder entsprechend zum Experiment passenden Formen dargestellt, wobei die Fläche unter dem Peak der errechneten Intensität entspricht.⁹³⁻⁹⁵ Die so verbreiterten errechneten Moden können entweder direkt mit relativen Transmissionsspektren verglichen werden²⁹ oder in der Form $\frac{A}{\nu} \sim \kappa$ als Verhältnis zur Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ mit dem Absorptionskoeffizienten κ , der aus der Modellierung von Ellipsometriespektren extrahierbar ist.⁹⁶

3 Experimentelle Methoden

Folgend werden die in dieser Arbeit genutzten Messaufbauten vorgestellt und ein Einblick in ihre Funktionsweise gegeben. Zuerst wird das *Infrared-Rotating-Compensator-Ellipsometer* (IR-RCE) zur Aufnahme der IR-Spektren besprochen. Daraufhin wird auf das *Atomic-Force-Microscope* (AFM) zur Aufnahme von Höhen- und Amplituden-Bildern von Dünnsfilmoberflächen sowie eines Kraft-Abstandskurven-Mappings eingegangen. Zwecks einer kompakten Darstellung werden viele Zusammenhänge nur angegeben, für ein tiefgreifenderes Verständnis aber geeignete Literatur genannt. Weiter wird darauf eingegangen, dass die an Umgebungsluft aufgenommenen Infrarot-Spektral-Ellipsometrie- (IRSE)-Spektren dünner, schwach absorbierender Filme im Standardaufbau des IR-RCE häufig von Signalen von H₂O- und CO₂-Molekülen aufgrund kurzzeitiger Schwankungen deren Gehalts in der Umgebungsluft überlagert sind. Dieses Problem wird kurz veranschaulicht und es wird gezeigt, wie es sich durch den Anbau einer Spülbox um den Strahlengang vermeiden ließ. Außerdem wird die optische Modellierung der dielektrischen Funktion von Silizium besprochen, die in einer früheren Arbeit des Autors entwickelt wurde, aber wesentlich für die Auswertung der Messungen in dieser Arbeit ist. Silizium erwies sich neben Gold als geeignetes Substrat für die IR-spektroskopische Untersuchung dünner Filme. Bei der Modellierung von Goldsubstraten ergaben sich innerhalb dieser Arbeit neue Erkenntnisse, sodass diese in einem eigenen Kapitel (4) vorgestellt werden.

3.1 Experimentelle Grundlagen der Ellipsometrie

Abbildung 3.1.1 zeigt den Aufbau des verwendeten IR-RCE von *J.A. Woollam Co., Inc.*. Die Änderung des Polarisationszustands des Lichts nach Reflexion an einer Probe, die wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben durch die Winkel (Ψ , Δ) angegeben wird, lässt sich aus einem vom Drehwinkel eines Kompensators abhängigen Intensitätssignal bestimmen. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des RCE vorgestellt und ihre Funktionsweise erläutert.

Licht aus einer Strahlquelle wird durch einen Drahtgitter-Polarisator in einen definierten Polarisationszustand versetzt, in dieser Arbeit immer in linear polarisiertes Licht, dessen E-Feld 45° zur Einfallsebene geneigt ist. Die Komponenten des E-Felds, die in Richtung der im Polarisator parallel angeordneten Metalldrähte oszillieren, werden totalreflektiert, sodass nur die senkrechten Anteile hindurch gelangen und die lineare Polarisation ergeben. Nach Reflexion an der Probe passiert das Licht eine Verzögerungsplatte oder Kompensator, dessen Eigenschaften in Abschnitt 2.1.6 dargelegt wurden. Seine Aufgabe wird zum Schluss des Abschnitts erläutert. Nach Durchqueren des Analysators, eines weiteren Polarisators, wird die Lichtintensität schließlich in einem Detektor aufgenommen. Der Detektor basiert auf deuteriertem

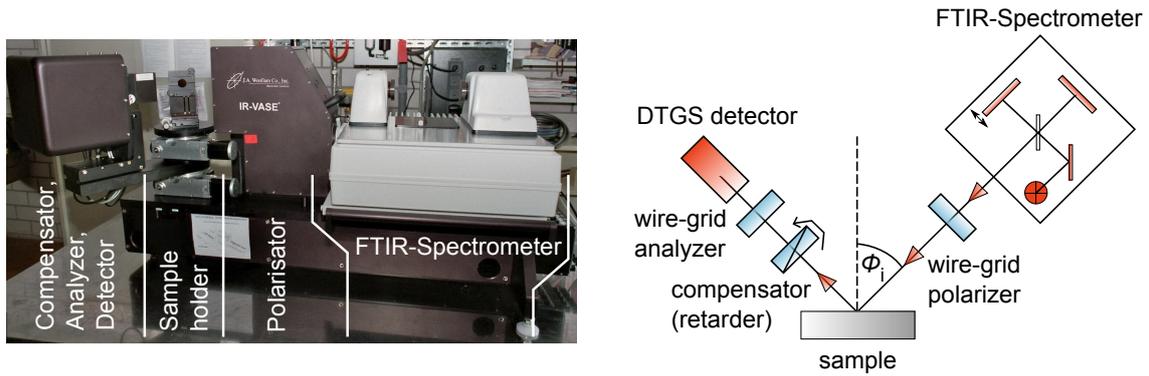


Abbildung 3.1.1: Foto (links) und schematischer Aufbau (rechts) des genutzten RC-Ellipsometers. Aus [27].

Triglycinsulfat, einem pyroelektrischen Material, das durch einfallende IR-Strahlung mikroskopisch eine Polarisationsänderung erfährt, die makroskopisch als Spannungsstoß detektiert werden kann. Der Spannungsstoß ist proportional zur Änderung der Strahlungsleistung mit der Zeit.

Die spektrale Polarisationsänderung durch die Probe wird mit Hilfe eines Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR)-Spektrometers aufgenommen. Um zu veranschaulichen, wie aus der Änderung des Intensitätssignals im Detektor die Größen (Ψ , Δ) gewonnen werden können, soll hier aber zuerst der Fall einer monochromatischen Strahlquelle betrachtet werden. Bereits in den Jahren 1887-1894 leitete DRUDE die grundsätzlichen Gleichungen zur Messung der optischen Parameter von Materialien durch die Messmethode, die heute Ellipsometrie genannt wird, ab und führte die ersten Messungen durch.² Dies gelang mittels des sehr intuitiven Konzept des Null-Ellipsometers, einem zum gezeigten RCE ähnlichen Aufbau mit monochromatischer Lichtquelle aus dem sichtbaren Spektrum, drehbarem Polarisator und Analysator sowie starrem Kompensator, der eine Phasendifferenz von $\Delta\delta = \pi/2$ erzeugt. Für isotrope Proben sowie für anisotrope, deren optische Achse parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche liegt, ist die Lichtintensität nach Reflexion an der Probe und Durchqueren aller optischen Elemente im Strahlengang

$$I = |E|^2 = \left| r_p \frac{1}{\sqrt{2}} \cos A [\cos(P - 45^\circ) + i \sin(P - 45^\circ)] + r_s \frac{1}{\sqrt{2}} \sin A [\cos(P - 45^\circ) - i \sin(P - 45^\circ)] \right|^2 \quad (3.1.1)$$

abhängig von den zu bestimmenden Fresnelkoeffizienten der Probe r_p und r_s sowie von den Drehwinkeln des Polarisators P und des Analysators A .⁵¹ Die Messungen gelangen DRUDE ohne elektronische Hilfe, da die Drehwinkel so eingestellt wurden, dass kein Licht auf einem Schirm hinter dem Analysator ankam, das resultierende Feld E und damit auch die Intensität also Null sind. Aus Gleichung 3.1.1 folgt dann mit Gleichung 2.1.27 der Zusammenhang

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{-i\Delta} = \tan(-A) e^{-i(-2P+90^\circ)}, \quad (3.1.2)$$

mit dessen Hilfe sich Ψ und Δ über die Beziehungen

$$\begin{aligned} \Psi &= -A \quad , \quad \Delta = -2P + 90^\circ & | & \quad A < 0 \\ \Psi &= A \quad , \quad \Delta = -2P - 90^\circ & | & \quad A > 0 \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

bestimmen lassen.

Im Gegensatz zum Null-Ellipsometer werden beim IR-RCE die Winkel A und P festgehalten und dafür der Kompensator um den Winkel C in beliebigen Schritten rotiert. Die Intensität am Detektor aufgetragen über C

$$I = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2C + \alpha_{2s} \sin 2C + \alpha_{4c} \cos 4C + \alpha_{4s} \sin 4C \quad (3.1.4)$$

ist ein periodisches Signal, dessen Parameter α_i sich mittels einer FOURIER-Analyse bestimmen lassen.^{97,98} Aus den α_i können die Größen (Ψ, Δ) schließlich ermittelt werden.⁹⁹ Aufgrund der Komplexität der Gleichungen sei für genaue Zusammenhänge auf die angegebene Literatur verwiesen und auf Anhang A.1, in dem explizite Formen der α_i und die Abhängigkeit der Winkel (Ψ, Δ) von den α_i angegeben sind.

Prinzipiell können die optischen Parameter durch Ellipsometrie auch ohne den Einsatz eines Kompensators ermittelt werden, beispielsweise in einem vergleichbaren Aufbau, in dem nur der Kompensator fehlt und das Intensitätssignal über dem Drehwinkel des Analysators aufgetragen wird.⁵¹ Die Messung durch ein solches *Rotating-Analyzer-Ellipsometer* (RAE) führt allerdings zu Einschränkungen, die hier nur angegeben werden sollen, für Details sei auf die Diplomarbeit des Autors²⁷ und auf [51] verwiesen. Der RCE-Aufbau bietet die Möglichkeit, auch Messungen an Proben durchzuführen, die Licht stark depolarisieren. Die Polarisationszustände müssen dann anstatt im JONES- im sogenannten STOKES-*Formalismus* beschrieben werden. Wird durch eine depolarisierende Probe ein entscheidender Anteil des auf sie auftreffenden polarisierten Lichts in unpolarisiertes umgewandelt und das Signal mittels eines RAEs gemessen, das Depolarisation nicht detektieren kann, führt dies möglicherweise zu Fehlern in der Bestimmung der optischen Eigenschaften der Probe. Das RAE kann nicht alle im STOKES-Formalismus wichtigen Größen bestimmen. Dies hat als weitere Folge, dass der Messbereich von Δ von dem vollen Spektrum über 360° auf den Bereich 0° - 180° reduziert wird und sich darüber hinaus der Messfehler für Δ an den Enden dieses Bereichs vergrößert. Der Kompensator ist also eine wichtige Komponente im Aufbau des RCEs, die im Vergleich zum RAE Messungen an einer größeren Probenvielfalt ermöglicht und das Messverfahren vereinfacht.

3.2 FTIR-Ellipsometrie

Nachdem im letzten Abschnitt experimentelle Grundlagen zum allgemeinen Aufbau von Ellipsometern besprochen wurden, soll hier erläutert werden wie (Ψ, Δ) -Spektren im infraroten Spektralbereich aufgenommen werden können.

Als Quelle für IR-Strahlung wird beim genutzten Gerät ein durch Widerstandsheizung zum Glühen gebrachter Stab aus Siliziumcarbid (SiC), auch *glow bar* oder Globar genannt, verwendet, dessen Frequenzspektrum sich unter Nutzung eines MICHELSON-Interferometers mittels einer FOURIER-Transformation spektral auflösen

lässt. Ein FTIR-Spektrometer enthält alle dazu nötigen Komponenten, von denen die meisten grundlegenden im schematischen Aufbau des Ellipsometers, in Abbildung 3.1.1 rechts, dargestellt sind. Das Licht des Globars fällt auf einen Strahlteiler und wird von dort zum Teil auf einen festen und zum Teil auf einen beweglichen Spiegel gesandt. Nach der Reflexion an den beiden Spiegeln fallen die Strahlen erneut auf den Strahlteiler, interferieren dort und verlassen schließlich das Spektrometer in Richtung des restlichen Aufbaus des Ellipsometers. Die im Spektrometer zurückgelegte Weglänge der Teilstrahlen unterscheidet sich abhängig von der Position des beweglichen Spiegels um den Gangunterschied δz . Für das Feld zweier überlagerter ebener Wellen nach Gleichung 2.1.1 aus je einem dieser Teilstrahlen ergibt sich mit $n \approx 1$, $\kappa \approx 0$ und der Einführung der Größe Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$:

$$\begin{aligned} E(\delta z, \nu, t) &= \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\nu z - \omega t)} + \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\nu(z + \delta z) - \omega t)} \\ &= \frac{E_0}{2} e^{i(2\pi\nu z - \omega t)} (1 + e^{i2\pi\nu\delta z}). \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Für die an einem Detektor messbare Intensität folgt hieraus:

$$\begin{aligned} I(\delta z, \nu) = |E|^2 &= \frac{E_0^2(\nu)}{4} (1 + e^{i2\pi\nu\delta z})(1 + e^{-i2\pi\nu\delta z}) \\ &= I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\delta z)). \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Das Signal für die Überlagerung der Teilstrahlen aller Wellen des Global-Spektrums lässt sich schließlich durch Integration über die Wellenzahlen angeben zu:

$$\begin{aligned} I(\delta z) &= \int_0^\infty I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\delta z)) d\nu \\ I(\delta z) &= \text{const} + \int_0^\infty I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta z) d\nu. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Der konstante Teil der Gleichung enthält für die spätere Messung keine relevante Information und wird im Spektrometer elektronisch herausgefiltert.¹⁰⁰ Übrig bleibt das durch ein IR-Spektrometer typischerweise aufgenommene Interferogramm, welches der FOURIER-Kosinus-Transformierten von $I(\nu)$ entspricht. Durch die Rücktransformation

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^\infty I(\delta z) \cos(2\pi\nu\delta z) d\delta z \quad (3.2.4)$$

wird das gesuchte Spektrum über der Wellenzahl erhalten.

Die δz werden mittels eines Helium-Neon-Lasers bestimmt, dessen Strahl wie die IR-Strahlung durch das Interferometer geleitet, aber separat in einer Fotodiode gemessen wird. Sie sind durch die Punkte destruktiver Interferenz der Laserstrahlen gegeben, zwischen denen der bewegliche Spiegel eine definierte Strecke zurückgelegt hat. Der Spiegelweg und damit auch das Intervall der Integration sind allerdings endlich. Misst man nun ein Interferogramm, welches die Absorption einer Schwingungsbande

enthält, so führt der abrupte Abbruch des Integrals der Fourier-Transformation zu nicht realen Nebenmaxima der Mode im FOURIER-transformierten Spektrum.¹⁰⁰ Um die nicht realen Nebenmaxima zu vermeiden, wird das Interferogramm mit einer um $\delta z = 0$ symmetrischen Gewichtungsfunktion, der Apodisationsfunktion, gefaltet, deren Maximalwert 1 beträgt und die mit größeren Werten δz abnimmt. Die Nutzung einer Dreiecksfunktion reduziert das Problem bereits sichtbar, häufig verwendet wird aber das komplexere *Blackman-Harris-3-Term-Fenster*.¹⁰⁰ Der Spiegelweg bestimmt des Weiteren die spektrale Auflösung des Interferometers zu $\delta\nu = (2\delta z_{\max})^{-1}$, wobei δz_{\max} die maximale Auslenkung des Spiegels beschreibt.¹⁰⁰

Für den Erhalt eines guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in den durchgeführten Messungen wurde über viele Spektren gemittelt. Im genutzten FTIR-RC-Ellipsometer lässt sich neben der in der IR-Spektroskopie üblichen Mittelung über Einzelspektren (*scans/spectrum*) über die Anzahl der aufzunehmenden *scans/spectrum* innerhalb eines Rotationszyklus des Kompensators (*spectra/revolution*) und über die Gesamtanzahl der Rotationen (*measurement cycles*) mitteln. Um den Einfluss von Schwankungen des Wasser- und CO₂-Gehalts der Luft im Strahlengang gering zu halten, wurde, wenn nicht anders angegeben, eine eher niedrige Anzahl der *scans/spectrum* von 20 gewählt und dafür über 25 *measurement cycles* mit je 15 *spectra/revolution* gemittelt. Zudem wurde über zwei Polarisatorausrichtungen von $\pm 45^\circ$ und zwei Analysatorausrichtungen gemittelt. Für diese Einstellungen beträgt die Messzeit eines (Ψ, Δ) -Spektrums bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} pro Einfallswinkel etwa 24 Stunden. Mit dem genutzten Ellipsometer lässt sich ein Messbereich von $350\text{-}5900 \text{ cm}^{-1}$ sinnvoll nutzen, wobei sich das Signal-Rausch-Verhältnis an den Rändern dieses Bereichs stark verschlechtert. Der IR-Strahl überdeckt bei senkrechtem Einfall eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 8 mm auf einer Probe und weitet sich mit ansteigendem Einfallswinkel entsprechend auf. Alle zu untersuchenden Proben wurden so hergestellt, dass der einfallende Strahl für die bei den Messungen angestrebten Einfallswinkel nicht über Probenrand hinausragt.

3.2.1 Einheiten der IR-Spektroskopie

In der IR-Spektroskopie wird Anstelle der in den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 2 genutzten Kreisfrequenz ω häufig die im letzten Abschnitt eingeführte Wellenzahl ν in der Einheit cm^{-1} verwendet, welche der inversen Wellenlänge $1/\lambda$ entspricht und zu welcher die Beziehung $\omega = 2\pi c/\lambda = 2\pi c\nu$ gilt. In dieser Arbeit werden IR-Spektren über ν aufgetragen.

3.2.2 Erweiterung des Aufbaus um eine Spülbox

Ein Teil des Strahlengangs verläuft durch Umgebungsluft und die Spektren einer zu messenden Probe sind beim vorgestellten Aufbau von geringen Signalen von in der Luft vorhandenen Wasser- und CO₂-Molekülen überlagert, obwohl das Prinzip der Ellipsometrie nach Gleichung 2.1.27 grundsätzlich auf einer relativen Messung beruht. Dass die Signale zu beobachtet sind, lässt sich durch einen Blick auf das Messprinzip des Ellipsometers erklären. Ψ und Δ werden, wie in Abschnitt

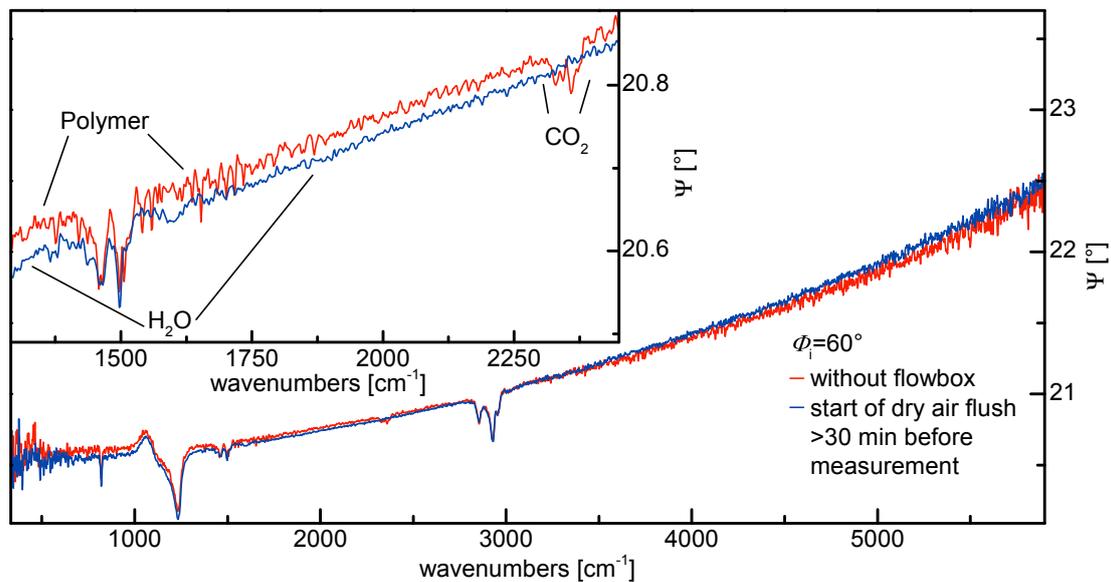


Abbildung 3.2.1: Ψ -Spektrum einer 83 nm dicken Polymerschicht auf Siliziumsubstrat. In der innen liegenden Abbildung sind neben den Polymermoden im Bereich um 1500 cm^{-1} Absorptionsspeaks von Wasser- und CO_2 -Molekülen in einen breiten Bereich um 1600 cm^{-1} beziehungsweise um 2350 cm^{-1} zu beobachten.

3.1 beschrieben, aus einer Messung der Abhängigkeit des Intensitätssignals von dem Drehwinkel des Kompensators ermittelt indem die FOURIER-Koeffizienten des periodischen Signals ausgewertet werden. Die Ermittlung eines (Ψ, Δ) -Spektrums benötigt dabei Messungen bei mehreren Drehwinkeln des Kompensators. Zwischen diesen Messungen kann sich der Gehalt an IR-aktiven Gasen in der Umgebungsluft ändern, sodass Signale in den Spektren auftreten.

Bei Messungen an schwach absorbierenden Dünnschichten, wie der in Abbildung 3.2.1 in rot dargestellten, können diese Einflüsse störend sein. Dort wurde ein 83 nm dicker Dünnschicht eines Polymers auf einem Siliziumsubstrat untersucht, der neben stärkeren Absorptionsspeaks um 3000 cm^{-1} auch um 1500 cm^{-1} schwächere Moden aufweist. Das starke Signal zwischen $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ stammt von der nativen Oxidschicht des Substrats. Neben den Moden des Polymers um 1500 cm^{-1} sind Signale von Rotations-Schwingungsübergängen von Wassermolekülen zu beobachten, die in einem breiten Bereich um 1600 cm^{-1} auftreten und bis in den Bereich der Polymermoden hineinreichen. Für schwächere Banden ist nicht klar zu sagen, ob diese auf Wasser oder auf den Polymerfilm zurückzuführen sind.

Um den Einfluss der Umgebungsluft zu vermindern, wurde innerhalb dieser Arbeit um das in der Fotografie von Abbildung 3.1.1 gezeigte Ellipsometer mit Ausnahme des FTIR-Spektrometers eine Box konstruiert, deren Anteil an leerem Volumen von etwa 450 dm^3 beständig mit 15 L/min trockener Luft gespült wird. Zusätzlich werden die optischen Elemente des Ellipsometers von insgesamt 9 L/min und das Spektrometer von $1,5\text{ L/min}$ gespült. Die blaue Kurve in Abbildung 3.2.1 zeigt, dass die Einflüsse der Umgebungsluft anhand dieser Spülbox effektiv vermieden werden können, wenn spätestens 30 Minuten vor der Messung begonnen wird, das Volumen

fortwährend mit trockener Luft zu spülen. Wasser besitzt auch Anregungen in einem breiten Bereich ab etwa 3500 cm^{-1} , der Einfluss von CO_2 zeigt sich hauptsächlich im Bereich um 2350 cm^{-1} . Beide Messungen wurden mit einer Auflösung 4 cm^{-1} und einem Einfallswinkel von $\Phi_i = 60^\circ$ aufgenommen und benötigten etwa 24 Stunden Messzeit. Die meisten Messungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung der Spülbox durchgeführt.

3.3 Optische Modellierung von Siliziumsubstraten

In dieser Arbeit werden Dünnschichten zur Messung häufig auf Siliziumsubstrate aufgebracht. Die optischen Parameter der Dünnschichten können dann, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, durch Modellierung der Spektren ermittelt werden. Hierfür muss allerdings ein Modell zur Beschreibung des Substrats bekannt sein oder entwickelt werden. Im Folgenden wird das in dieser Arbeit genutzte optische Modell kurz vorgestellt, das in der Diplomarbeit des Autors²⁷ in Übereinstimmung mit Literaturdaten entwickelt wurde.

Abbildung 3.3.1 zeigt (Ψ, Δ) -Spektren eines einseitig polierten Siliziumsubstrats, das mit einer dünnen Schicht von nativem Oxid bedeckt ist. Solche Substrate eignen sich sehr gut zur Beschichtung und anschließenden Messung der Spektren von Dünnschichten. Die Si-Spektren variieren ihre Werte über den gesamten Messbereich nur gering, zeigen keinen steilen Anstieg oder Abfall und abgesehen vom Bereich $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ keine Absorptionsbanden. Des Weiteren ist Silizium ein mechanisch und auch unter erhöhter Temperatur und Feuchte stabiles Material, sodass es sich als Trägermaterial für Degradationsexperimente gut eignet. Es ist allerdings wichtig, dass die Substratrückseite ausreichend rau ist, sodass an ihr reflektierte Strahlen so stark gestreut werden, dass sie nicht in den Detektor des Ellipsometers einfallen. Die Rauheit kommerzieller Wafer reicht hierfür meistens nicht aus, sodass die Rückseite der genutzten Substrate unter Schutz der polierten Vorderseite zusätzlich mit Hilfe eines Sandstrahlgebläses über etwa 15 min aufgeraut wurde. Die Korngrößen des genutzten Strahlguts lagen im Bereich $0,1\text{--}0,5\text{ mm}$ und der Arbeitsdruck bei 1 bar. Diese Methodik wurde innerhalb dieser Arbeit und in [30] erfolgreich eingesetzt und zeigt zur Diplomarbeit des Autors verbesserte Ergebnisse. Wird die Rückseite der Substrate nicht aufgeraut, so können Multiphononenabsorptionen von Silizium in den Spektren beobachtet werden, die Spektren von organischen Dünnschichten mit Dicken im Bereich 100 nm sichtbar überlagern.²⁷ Das Absorptionsvermögen der Multiphononen^{27,101–103} sowie der Einfluss von in Silizium vorhandenem Sauerstoff^{27,101} bestimmen den Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Silizium $\varepsilon_{2,\text{Si}}$, der in Abbildung 3.3.1 gezeigt ist. Durch die Aufrauung der Rückseite der Si-Substrate konnte verhindert werden, dass die IR-Absorption in Silizium in den Messungen dieser Arbeit zu beobachten ist. Die Si-Substrate wurden im optischen Modell als halb-unendlich ausgedehnt angenommen.

Der Realteil der dielektrischen Funktion von Silizium $\varepsilon_{1,\text{Si}}$ ist im IR, wie in Abbildung 3.3.1 zu sehen, über der Wellenzahl nicht konstant.^{27,104,105} Der Verlauf ist bedingt durch die starke Absorption der Bandübergänge im sichtbaren Bereich, deren Ausläufer noch im IR in ε_1 messbar sind. Wie in Abschnitt 2.1.1 erläutert wurde,

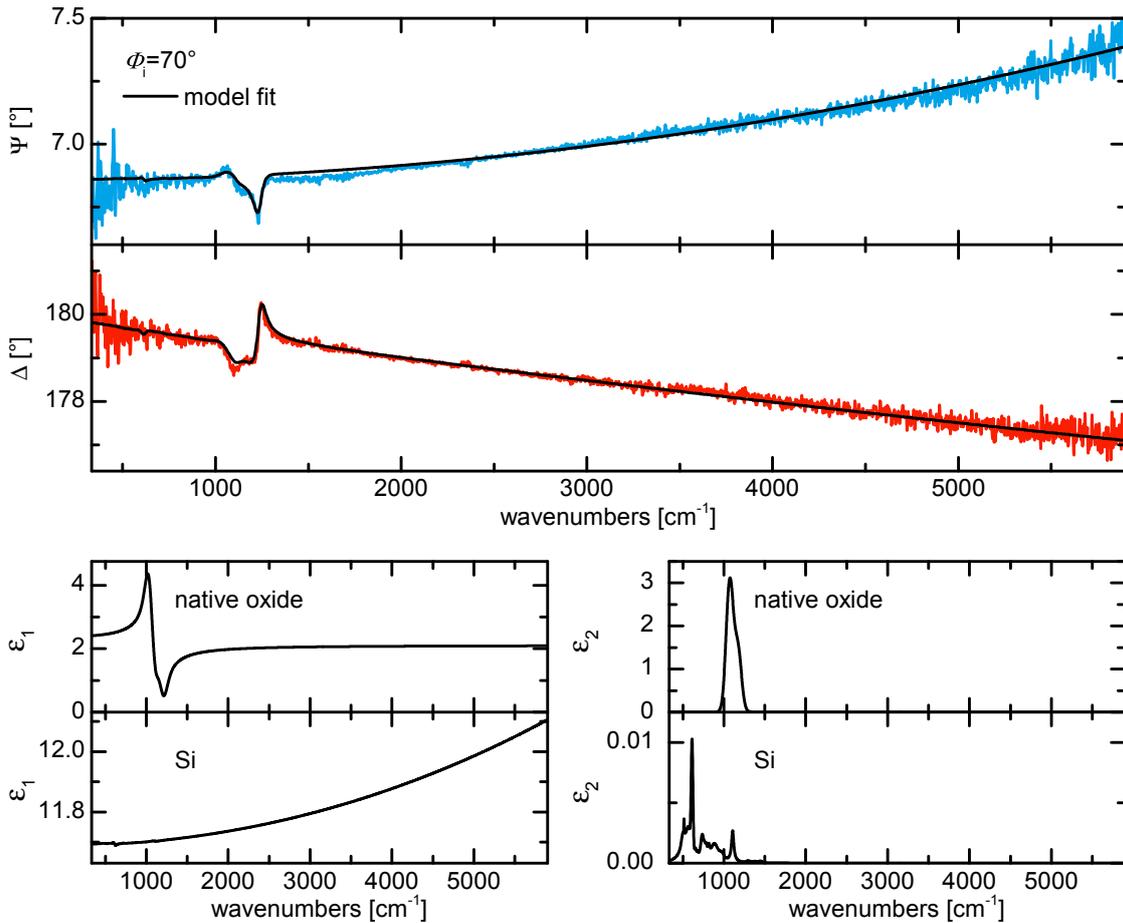


Abbildung 3.3.1: Oben: (Ψ, Δ) -Spektren eines einseitig polierten Siliziumsubstrats mit etwa 2 nm dickem nativem Oxid. Unten: Dielektrische Funktionen des nativen Oxids und von Silizium zur Modellierung der (Ψ, Δ) -Spektren.

fällt ϵ_2 um die Resonanz einer Schwingung sehr schnell ab, sodass die Ausläufer dort nicht zu beobachten sind. Ein solches spektrales Verhalten lässt sich mittels des SELLMIEIER-Oszillators nach Gleichung 2.1.16 beschreiben. Die beiden Parameter des Oszillators wurden durch einen Fit an die Messung aus Abbildung 3.3.1 im Bereich $2000\text{--}5900\text{ cm}^{-1}$ auf $\lambda_0 = 328(3)\text{ nm}$ und $A = 10,69(1)$ bestimmt. Gleichzeitig wurde die mittlere Schichtdicke der auf Siliziumoberflächen vorhandenen nativen Oxidschicht als Fitparameter freigegeben und zu $2(1)\text{ nm}$ ermittelt. Für die native Oxidschicht wurde im Fit $\epsilon_{\infty, \text{SiO}_x} = 2,1$ genutzt.¹⁰⁴

Das Absorptionsverhalten einer dünnen Schicht natürlichen Oxids stimmt mit dem einer dicken SiO_2 -Schicht nicht überein, da innerhalb der Schicht ein nicht-stöchiometrisches SiO_x vorliegt, wobei sich der Koeffizient x innerhalb der Schicht ändert.¹⁰⁶ Im Bereich $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ist die Absorption der asymmetrischen Streckschwingung von Si–O–Si-Bindungen zu beobachten.^{107–110} Das asymmetrische Signal der Anregung wurde mit Hilfe von zwei GAUSS-LORENTZ-Oszillatoren modelliert, die beide bei derselben Anregungsfrequenz liegen (GAUSS-LORENTZ-*Asymmetric-Doublet* nach [52, 111]). Die aus der Modellierung folgende dielektrische

Funktion des nativen Oxids ist in Abbildung 3.3.1 zusammen mit der von Silizium dargestellt.

Materialparameter einer Substanz sind real von Probe zu Probe nicht exakt identisch, aber durch geringe Variationen in den Parametern des hier vorgestellten optischen Modells ließen sich alle verwendeten Siliziumsubstrate beschreiben.

3.4 Rasterkraftmikroskopie

Anhand eines Rasterkraftmikroskops (AFM von *atomic force microscope*) können Oberflächen auf der Nanoskala in Rasterbildern aufgenommen werden. Hierzu wird eine an einer Blattfeder (*cantilever*) angebrachte Spitze mit wenigen Nanometern Durchmesser über die Oberfläche einer Probe bewegt und je nach Probe und Material der Spitze sowie abhängig von der Proben-Spitzen-Distanz zur Oberfläche hingezogen oder von ihr abgestoßen. Allgemein tritt eine anziehende Kraft aufgrund der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung und eine abstoßende Kraft aufgrund des PAULI-Prinzips bei Annäherung der Elektronenschalen auf. Dieser Zusammenhang ist im LENNARD-JONES- (LJ)-Potential beschrieben und ist der einfachste Fall eines Interaktionspotentials W_{int} hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe.^{35,112}

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden im *tapping mode* eines *MultiMode 4* von *Veeco Instruments* aufgenommen. Hierbei wird der Cantilever bei einer festen Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Befindet sich die Spitze in der Nähe der Probenoberfläche wird das Potential der harmonischen Schwingungsanregung W_h von W_{int} überlagert und die Kraftkonstante der Schwingung damit zu einer effektiven Konstante $k_{\text{eff}} \sim \frac{d^2}{dz_d^2}(W_h + W_{\text{int}}(z_d))$, wobei z_d den Abstand der Spitze zur Oberfläche beschreibt.¹¹³ Die harmonische Schwingung des Cantilevers wird also gestört und die Interaktion führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Systems zu kleineren Werten. Wird die Anregungsfrequenz des Cantilevers auf der vor Annäherung eingestellten Frequenz festgehalten, ist die Annäherung an die Probe durch einen Abfall in der Amplitude der Schwingung bemerkbar. Entsprechend können Höhenänderungen auf der Probe beim Verfahren des Cantilevers über Änderungen in der Amplitude detektiert werden. Die Auslenkung des Cantilevers wird über die Reflexion eines Laserstrahls an der Oberseite des Cantilevers und die Messung des Strahls in einer Vier-Quadranten-Photodiode registriert. Die Probe befindet sich auf einem über Piezoelemente beweglichen Halter. Während der Messung des Oberflächenprofils wird die Distanz zwischen Probe und Spitze über ein Feedback-System zwischen Photodiodensignal und Probenbewegung konstant gehalten, indem der Probenhalter in Richtung z_d fortwährend so verfahren wird, dass Änderungen in der Amplitude ausgeglichen werden. Die Änderungen in z_d mit dem Abrastern der Oberfläche werden schließlich aufgezeichnet. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.4.1 dargestellt.

Des Weiteren werden in dieser Arbeit auch Bilder der Amplitudenänderung über dem Raster gezeigt. Da flache Gebiete in diesen Bildern, unabhängig ihrer absoluten Höhe, alle mit vergleichbaren Werten gespeichert werden und nur Stellen, an denen

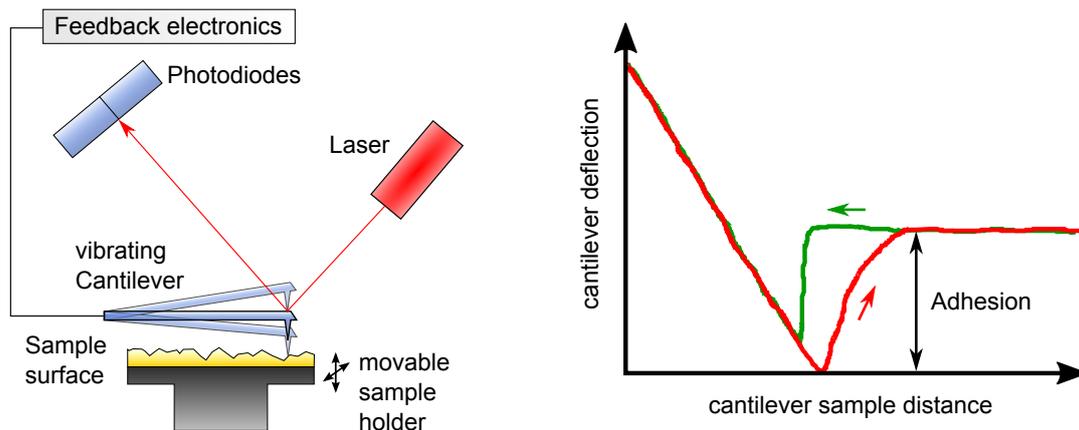


Abbildung 3.4.1: Links: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Modifiziert aus [27]. Rechts: Schema einer Kraft-Abstands-Kurve.

Höhenänderungen auftreten, im späteren Bild einen Kontrast erzeugen, eignen sich diese Aufnahmen zur qualitativen Abbildung von Proben, die viele abgestufte Plateaus und ein ausgedehntes Höhenprofil ausweisen. Bei Höhenbildern sind die Stufen solcher Proben aufgrund des limitierten Kontrasts einer gewählten Farbcodierung der Höhenmesswerte häufig schlechter zu erkennen.

Die Höhen- und Amplitudenbilder wurden mit einem Raster von 512×512 Datenpunkten unter Verwendung einer Silizium-Spitze mit einem Spitzenradius kleiner 10 nm aufgenommen. Die Resonanzfrequenzen der Cantilever lagen um 300 kHz und die Frequenz zum Rastern einer Zeile lag immer im Bereich $0,5\text{-}2 \text{ Hz}$. Die Messungen wurden mit der freien Software Gwyddion ausgewertet.¹¹⁴

Für eine Probe wurde ein Kraft-Abstandskurven-Mapping aufgezeichnet. Hierbei wird der Cantilever nicht zum Schwingen angeregt, sondern in jedem Punkt des Rasters die Spitze mit der Probe durch Verringerung von z_d durch das entsprechende Piezoelement langsam in Kontakt gebracht und dann wieder auf einen Abstand verfahren, bei dem keine Interaktion mit der Probe mehr auftritt. Eine kontinuierliche Annäherung der Spitze beim Heranfahren, wie durch das LJ-Potential vorgegeben, wird durch die Steifigkeit des Cantilevers verhindert. Sobald die anziehende Kraft groß genug ist, um die Steifigkeit zu überwinden, stellt die Spitze über eine Verbiegung des Cantilevers lawinenartig Kontakt mit der Probe her, da die anziehende Kraft mit geringer werdenden Abstand immer größer wird. Ab dem Kontakt dominiert bei weiterem Verfahren des Cantilevers die abstoßende Kraft und der Cantilever wird in die entgegengesetzte Richtung verbogen. Beim Zurückfahren entspricht der Punkt, an dem sich die Spitze von der Probe löst, nicht dem Punkt, bei dem sich die Spitze der Probe lawinenartig genähert hat. Der Kontakt zwischen Spitze und Probe hält durch zusätzliche Adhäsionskräfte länger an. Die Adhäsionskraft lässt sich, wie in Abbildung 3.4.1 gezeigt, aus der Differenz zwischen der Auslenkung des Cantilevers beim Lösen von der Probe und dem nicht ausgelenkten Zustand bestimmen. Die Differenz der Auslenkung in Nanometern multipliziert mit der Kraftkonstante des Cantilevers ergibt schließlich eine Kraft in Nanonewton.

4 Korrelation der Oberflächenmorphologie von Goldfilmen zu ihrer optischen Leitfähigkeit

In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Goldfilme auf diversen Trägermaterialien als Substrat für die in den Kapiteln 7 und 8 untersuchten organischen Dünnschichten verwendet, um den in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen signalverstärkenden Effekt durch die freien Elektronen in Goldfilmen bei IR-Messungen auszunutzen. Sollen die optischen Eigenschaften eines Dünnschicht auf einem Goldsubstrat mittels IRSE untersucht werden, so müssen die optischen Parameter des Substrats mit Hilfe von Literaturdaten modelliert oder in einer Messung am reinen Substrat ermittelt werden. Da bekannte Literaturdaten deutlich voneinander abweichen, wurden in dieser Arbeit Messungen an Goldfilmen durchgeführt, die auf verschiedene Substrate aufgedampft wurden, und mit den Resultaten ein Modell entwickelt, welches die Gründe für die Abweichungen in den Literaturdaten anhand von sich unterscheiden Morphologien der Filmoberflächen erklären kann. Dabei folgt dieses Kapitel weitestgehend einer vom Autor der Arbeit publizierten Veröffentlichung.¹¹⁵

Werden Spektren rauer, polykristalliner Goldfilme anhand des einfachen DRUDE-Modells aus Gleichung 2.1.18 beschrieben und dabei DRUDE-Parameter ermittelt, so sind die erhaltenen Größen effektive Parameter, die von denen eines ideal glatten Films (oft als *bulk*-Gold bezeichnet) abweichen. Die verschiedenen rauen Oberflächen agieren optisch als effektive Medien (EM), die granulare Goldfilme mit verschiedenen Volumenanteilen an Goldkörnern und Hohlräumen beschreiben. Die Volumenanteile lassen sich in einer optischen Modellierung der Filme mittels eines EM-Modells bestimmen, in das zur Beschreibung der Goldkörner *bulk*-Werte eingehen.

Die optischen Eigenschaften von Metallen wie Gold beruhen im IR fast ausschließlich auf dem Verhalten von freien Ladungsträgern, welche aufgrund ihrer Delokalisation von Streuung an rauen Oberflächen stark beeinflusst sind. Der andere neben der Streurate ω_τ wichtige Parameter ist die Plasmafrequenz ω_p , welche von der mittleren Dichte der Elektronen abhängt und damit vom metallischen Volumenanteil einer granularen Goldschicht. Schließlich wurden anhand des Modells auch DRUDE-Parameter für ideal glatte Goldfilme abgeleitet ($\omega_p = 7,37(40) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\tau = 221(1) \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 9,6(3)$).

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung ist es, dass durch die hier aufgedeckten Zusammenhänge erklärt werden kann warum, beispielsweise für Goldoberflächen *top-down*-prozessierter Nanopartikel, die für gewöhnlich nicht glatt sind, experimentell

Plasmafrequenzen und Streuraten beobachtet wurden, die stark von den Literaturwerten für *bulk*-Gold abweichen.¹¹⁶ Die Zusammenhänge können in Simulationen für erste Abschätzungen effektiver DRUDE-Parameter von granularen Goldoberflächen dienen. Des Weiteren liefern die Zusammenhänge Abschätzungen für die Ausbreitungslänge von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen, die in potentiellen auf Plasmonen basierenden integrierten Schaltkreisen von Bedeutung sind.¹¹⁷ Hierauf soll zum Ende des Kapitels eingegangen werden.

4.1 Motivation

In den Jahren 1961-1966 wurden umfassende Studien zur dielektrischen Funktion von Gold veröffentlicht,¹¹⁸⁻¹²² die zusammen mit den optischen Parametern anderer Metalle 1983 und 1985 in zwei häufig zitierten Veröffentlichungen von ORDAL ET AL. zusammengefasst wurden.^{123,124} ORDAL ET AL. geben auch DRUDE-Parameter an, welche an die Daten angefügt wurden. Des Weiteren wurden die 1965 von DOLD ET AL. publizierten¹¹⁹ und hauptsächlich im IR gemessenen Daten in der häufig zitierten Datensammlung von PALIK wiederveröffentlicht.¹⁰⁵ Abbildung 4.1.1 zeigt neben dielektrischen Funktionen, die aus Messdaten an innerhalb dieser Arbeit hergestellten Goldproben ermittelt sind, einen Vergleich der in der Literatur zu findenden dielektrischen Funktionen von Gold. Für die logarithmische Darstellung wurde der Realteil der dielektrischen Funktion mit -1 multipliziert. Die dargestellten Daten aus den Jahren bis 1966 stammen aus den Sammlungen von ORDAL und PALIK, da die Originalpublikationen für den Autor nicht zugänglich waren. Hervorzuheben ist der Datensatz von BENNETT,¹¹⁸ der später im Kapitel erneut aufgegriffen werden wird. Die verschiedenen Datensätze variieren selbst auf der logarithmischen Skala deutlich voneinander. Neben den bisher erwähnten Quellen ist auch ein 2012 veröffentlichter Datensatz von OLMON ET AL. gezeigt.³ OLMON ET AL. vermuten systematische Fehler in der Bestimmung der dielektrischen Funktion als Ursache für die Diskrepanz zwischen den älteren Messungen. Sie schreiben, dass mit Hilfe ihres Datensatzes verschiedene, unterschiedlich hergestellte Goldproben beschrieben werden konnten. In dieser Arbeit wird jedoch gezeigt, dass die Variation der Literaturdaten durch Abweichungen in der Beschaffenheit der Goldoberflächen erklärt werden kann.

Genaue IR-Daten von Goldfilmen sind über diese Arbeit hinaus von großem Interesse, da Gold aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit, seiner ausgezeichneten Eignung zur Plasmonenerzeugung und seiner hohen chemischen Stabilität zunehmend in neuen optoelektronischen⁶ und auf Plasmonen basierenden^{5,125} Geräten Einsatz findet. Gerade für die vorzeitige Modellierung von bestimmten Gerätefunktionalitäten, die heute aufgrund einer schlechten Datengrundlage oft noch nicht zufriedenstellend gelingt,⁴ sind genaue Daten unabdingbar. IRSE-Messungen eignen sich sehr gut zur Bestimmung der dielektrischen Funktion oder frequenzabhängigen optischen Leitfähigkeit von Metallen, da Plasmafrequenz und Streuraten weitgehend unabhängig voneinander bestimmt werden können. Diese Trennung ist in gewöhnlichen Leitfähigkeitsmessungen nicht möglich.

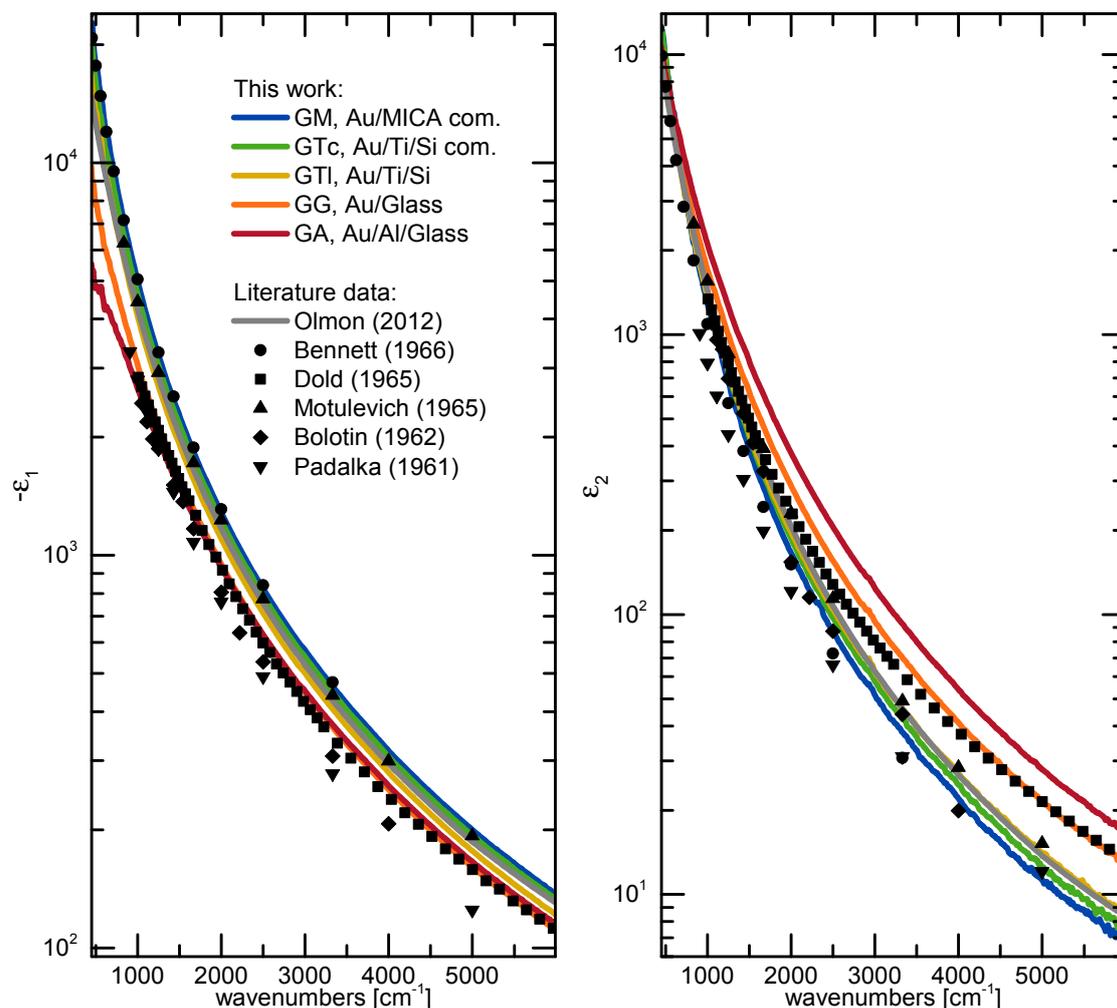


Abbildung 4.1.1: Dielektrische Funktion von Gold gemessen an dünnen Goldfilmen auf verschiedenen Substraten im Vergleich mit Literaturdaten.^{3,105,118–123} Aufgrund der logarithmischen Skalierung ist der negative Realteil dargestellt. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

4.2 Experimentelle Details

Durch Vakuumverdampfung wurden Goldfilme auf drei verschiedenen Substraten abgeschieden und zusätzlich kommerziell erhältliche Goldfilme untersucht. Hergestellt wurden ein 200 nm dicker Film auf 4 nm Titan auf einer polierten Silizium $\langle 100 \rangle$ Oberfläche (GTI), ein 230 nm dicker Film auf Glas (Schott Borofloat 33) (GG) und ein 182 nm dicker Film auf 10 nm Aluminium auf Glas (GA). Die Goldfilme wurden bei einem Druck kleiner $5 \cdot 10^{-6}$ mbar mit einer Rate von 0,2 nm/s aufgedampft, der Aluminium- und der Titanfilm mit einer Rate von 0,1 nm/s. Während der Bedampfung in Richtung der Oberflächennormalen wurden die Substrate rotiert. Die untersuchten kommerziell erhältlichen Goldfilme (Georg Albert PVD-Coating)

sind ein 300 nm dicker Film auf MICA^a (GM) und ein 200 nm dicker Film auf 5 nm Titan auf Silizium (GTc). Die in Abbildung 4.1.1 gezeigten dielektrischen Funktionen wurden anhand von Gleichung 2.1.28 direkt aus IRSE-Daten der Proben errechnet. Die IRSE-Spektren wurden bei zwei Einfallswinkeln $\Phi_i = (50^\circ, 65^\circ)$ und mit einer Auflösung von 16 cm^{-1} aufgenommen und sind in den Abbildungen A.3.1 und A.3.2 im Anhang dargestellt. Dort ist zudem demonstriert, dass sich das in diesem Kapitel entwickelte Modell auch auf bei kleineren Einfallswinkeln gemessene Daten anwenden lässt.

4.3 Variation der Drude-Parameter mit der Oberflächenmorphologie

Die dielektrischen Funktionen der eigenen Proben unterscheiden sich deutlich voneinander und decken fast die gesamte Variation in den dielektrischen Funktionen der Literaturdaten ab. Die direkte Berechnung der dielektrischen Funktion aus IRSE-Daten entspricht nur dann der dielektrischen Funktion der Goldfilme insofern die Filme in Näherung als optisch isotrop und perfekt flach und die Filmdicken als halb-unendlich ausgedehnt angenommen werden können (siehe auch Abschnitt 2.1.5). Diese Annahmen müssen überprüft werden. Die in Abschnitt 2.1.2 eingeführte Skintiefe für Licht im mittleren IR beträgt für alle Proben der hier referenzierten Literatur unter 30 nm. Die Transmission von Licht am höherenergetischen Ende des Messspektrums bei 6000 cm^{-1} durch einen 30 nm dicken Goldfilm beträgt bei Einfallswinkeln von $\Phi_i = (50^\circ, 65^\circ)$ allerdings immer noch über 2 % beziehungsweise 4 %. Für diese Berechnung wurde eine dielektrische Funktion für Gold angenommen, die sich aus den schon aufgeführten und später im Text hergeleiteten DRUDE-Parametern eines idealen Goldfilms nach Gleichung 2.1.18 berechnen lässt. Für den dünnsten untersuchten Goldfilm von 182 nm ergeben sich für die berechnete Transmission für beide Winkel jedoch Werte, die über das gesamte Spektrum unterhalb von $5 \cdot 10^{-8}$ liegen. Daher gilt die Näherung eines unendlich dicken Films, das heißt eines Films, der keine Reflexionen von der Rückseite der Schicht in den Detektor lenkt, sehr gut. Jedoch wird im Folgenden gezeigt werden, dass die Näherung perfekt flacher Filme und zu einem gewissen Maße auch die Annahme optischer Isotropie in drei Dimensionen zu den Abweichungen unter den dielektrischen Funktionen der gemessenen Proben führt und vermutlich auch zu den Abweichungen der Literaturdaten untereinander. Die Messungen zeigten allerdings keine Abhängigkeit auf verschiedene Orientierungen der Proben um ihre Oberflächennormalen. Entlang der Filmoberfläche herrscht also optische Isotropie vor.

In Abbildung 4.3.1 ist dargestellt wie die anhand des DRUDE-Modells nach Gleichung 2.1.18 berechnete dielektrische Funktion mit verschiedenen DRUDE-Parametern ω_p und ω_τ variieren kann. Im logarithmischen Plot des Realteils lassen sich beide Einflüsse gut trennen. Ein größerer ω_τ -Wert führt zu einer geringeren Steigung der Kurve im Bereich von Wellenzahlen kleiner 2000 cm^{-1} . Ein geringerer ω_p -Wert führt im gesamten Spektrum zu kleineren Werten für $-\varepsilon_1$. Bezogen auf die Steigung im

^aAuch bekannt als Glimmer, eine Gruppe von Schichtsilikaten.

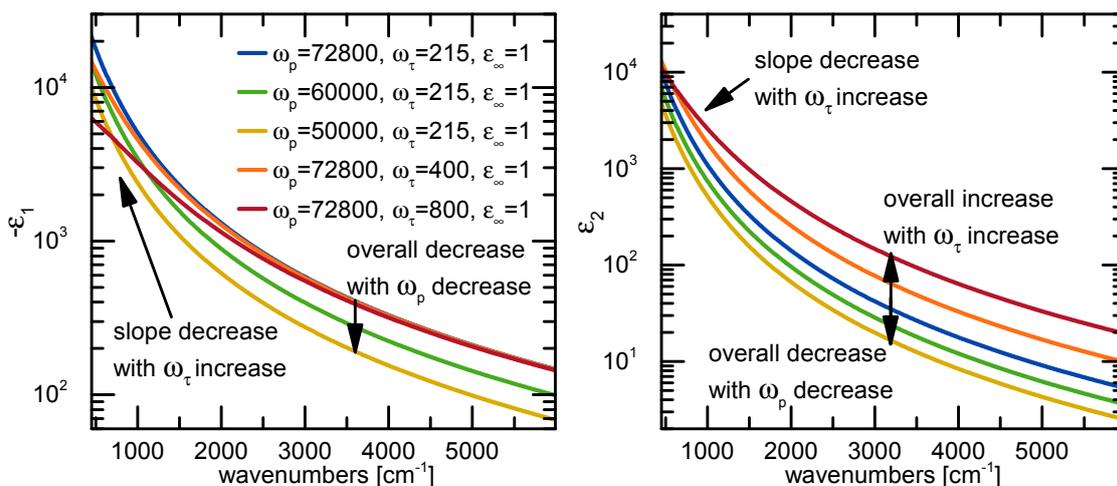


Abbildung 4.3.1: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion eines Materials mit DRUDE-Verhalten im mittleren IR berechnet nach Gleichung 2.1.18 für verschiedene DRUDE-Parameter ω_p, ω_τ in cm^{-1} . Aufgrund der logarithmischen Skalierung ist der negative Realteil dargestellt. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

Bereich kleiner Wellenzahlen lässt sich für den Imaginärteil dasselbe folgern wie für den Realteil, jedoch ändern beide Größen die Werte des Imaginärteils über das gesamte betrachtete Spektrum sichtbar. Während größere ω_τ -Werte insgesamt größere Werte des Imaginärteils zur Konsequenz haben, folgt aus größeren ω_p -Werten der gegenteilige Effekt.

Bei einem idealen Goldfilm führt die glatte Oberfläche zu einer geringen Streuung der Elektronen und damit zu einem niedrigen ω_τ , während die Streuung für nicht ideale Filme mit der Häufigkeit von Gitterdefekten, Kristallkorgrenzen und Verunreinigungen ansteigt. Die effektive Plasmafrequenz einer Metalloberfläche verringert sich mit ansteigender Oberflächenrauheit. Dies lässt sich verstehen, indem man eine raue Probe gedanklich aus zwei Teilen aufbaut: eine Oberflächenschicht, die aus einer Mischung aus *bulk*-Material und Hohlräumen (oder leerem Volumen) besteht und darunter die ideale *bulk*-Schicht. Die Oberflächenschicht kann durch den analytischen Ansatz zur Berechnung der dielektrischen Funktion inhomogener Medien von BRUGGEMAN beschrieben werden.¹²⁶ BRUGGEMAN stellte die Gleichung

$$F \frac{\epsilon_g - \epsilon_b}{\epsilon_g + (D - 1)\epsilon_b} + (1 - F) \frac{\epsilon_v - \epsilon_b}{\epsilon_v + (D - 1)\epsilon_b} = 0 \quad (4.3.1)$$

auf, welche die dielektrische Antwort einer 2D-Mischung eines Mediums mit kreisförmigen Einschlüssen eines zweiten Mediums oder die 3D-Mischung eines Mediums mit kugelförmigen Einschlüssen eines zweiten Mediums beschreibt. Dabei ist D die Dimension des Bruggeman-Mediums mit der dielektrischen Funktion ϵ_b . Weiter ist ϵ_g die dielektrische Funktion von *bulk*-Gold, ϵ_v die dielektrische Funktion der Hohlräume und F der Volumenanteil von Gold in der Mischung, der im Folgenden als *Füllfaktor* bezeichnet wird. Da unklar ist, ob eine solche Oberflächenschicht als

2D oder 3D-Medium behandelt werden sollte, werden im Folgenden beide Fälle in Betracht gezogen. Im Modell wird eine zufällige Anordnung von kugelförmigen Partikeln im 3D-Fall beziehungsweise von zylinderförmigen Partikeln im 2D-Fall angenommen. Diese Annahme passt zur beobachteten optischen Isotropie entlang der Oberfläche, welche auch aufgrund der Bedampfung in Richtung der Oberflächennormalen der sich beim Aufdampfvorgang rotierenden isotropen Substrate zu vermuten ist. Im Falle von anisotropen Systemen sollten differenziertere Modelle genutzt werden.^{127,128}

In der Literatur findet sich eine Beschreibung der Abhängigkeit der Plasmafrequenz rauher Kupferfilme von dem Füllfaktor des eben dargestellten Bruggeman-Mediums für den 2D-Fall.¹²⁹ In diesem Absatz wird der dortigen Berechnung gefolgt und darüber hinaus das entsprechende Ergebnis für den 3D-Fall angegeben. Gleichung 4.3.1 lässt sich mit $D = 2$ wie folgt nach ε_b umstellen:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_g \left[\left(1 - \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_g}\right) \left(F - \frac{1}{2}\right) \pm \sqrt{\left(1 - \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_g}\right)^2 \left(F - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_g}} \right]. \quad (4.3.2)$$

Hierbei muss das Vorzeichen der Wurzel so gewählt werden, dass $\text{Im}(\varepsilon_b) \geq 0$ erfüllt ist. Abgesehen von Werten für F nahe der Perkolationschwelle eines geschlossenen Films, die in 2D für eine zufällige Partikelverteilung bei $F = 1/2$ liegt, gilt das positive Vorzeichen. Da der dünnste der untersuchten Goldfilme eine Dicke von 180 nm aufweist, wird im Folgenden nur der Fall weitab der Perkolationschwelle betrachtet. Für die Hohlräume gilt $\varepsilon_v \approx 1$ und mit $1/\varepsilon_g \approx 0$, einer im mittleren IR für Metalle gültigen Näherung, folgt:

$$\varepsilon_b = (2F - 1)\varepsilon_g. \quad (4.3.3)$$

Zusätzlich muss für die Oberflächenschicht eine mittlere Dicke d bezogen auf den Metallanteil pro Einheitsfläche betrachtet werden. Für d im Nanometerbereich kann

$$d \cdot \text{Im}(\varepsilon_{\text{eff}}) = d/F \cdot \text{Im}(\varepsilon_b) \quad (4.3.4)$$

angenommen werden. Hier beschreibt ε_{eff} die effektive dielektrische Antwort der rauhen Oberflächenschicht. Wird die Messung an einer rauhen Metalloberfläche mit dem einfachen DRUDE-Modell gefittet, so sind die erhaltenen Parameter $\omega_{p,\text{eff}}$ und $\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ effektive Parameter, deren Verhalten mit der Rauheit der Oberfläche folgend besprochen wird. Auf den Fitparameter ω_τ wird am Ende des Kapitels eingegangen.

Mit den Gleichungen 4.3.3, 4.3.4 und dem DRUDE-Modell aus Gleichung 2.1.18 folgt der Zusammenhang

$$\omega_{p,\text{eff } 2D} = \sqrt{2 - \frac{1}{F}} \cdot \omega_p \quad (4.3.5)$$

mit der aus einer DRUDE-Modellierung ermittelbaren Größe $\omega_{p,\text{eff}}$, dem in einer BRUGGEMAN-Modellierung bestimmaren Füllfaktor F und dem *bulk*-Wert ω_p . Bei

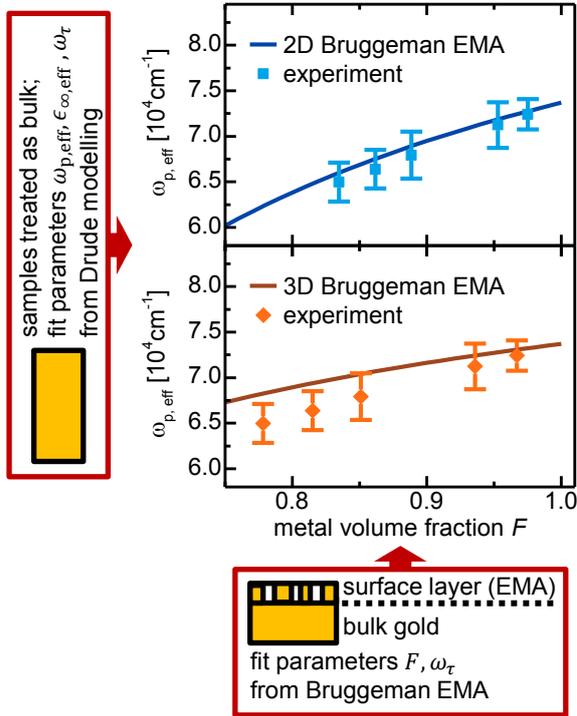


Abbildung 4.3.2: Effektive Plasmafrequenzen $\omega_{p, \text{eff}}$, wie sie aus DRUDE-Modellierungen von Spektren fünf rauer oder granularer Goldfilme erhalten wurden, aufgetragen über dem metallischen Volumenanteil F einer Oberflächenschicht aus *bulk*-Gold und Hohlräumen. F folgt aus der Modellierung der Spektren als Zweischichtsystem, das aus *bulk*-Gold und einem effektiven 2D- oder 3D-BRUGGEMAN-Medium als Oberflächenschicht zusammengesetzt ist. Die aus experimentellen Daten ermittelten $\omega_{p, \text{eff}}$ stimmen besser mit denen aus einer Berechnung einer 2D-Oberflächenschicht nach Gleichung 4.3.5 überein als mit für den 3D-Fall nach Gleichung 4.3.6 berechneten Werten. Bei der DRUDE-Modellierung im 2D-Fall wurden *bulk*-Parameter genutzt, um das dielektrische Verhalten in Richtung der Normalen zur Substratebene zu beschreiben. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

einer Betrachtung der Oberflächenschicht als 3D-Struktur führen die Überlegungen zu:

$$\omega_{p, \text{eff} 3\text{D}} = \sqrt{\frac{3}{2} - \frac{1}{2F}} \cdot \omega_p. \quad (4.3.6)$$

Die Kurven in Abbildung 4.3.2 zeigen, wie die Plasmafrequenz von Gold nach den obigen theoretischen Überlegungen vom *bulk*-Wert mit ansteigender Rauheit in Form von Hohlräumen in einer Oberflächenschicht abfällt. Als *bulk*-Wert, also für einen Füllfaktor von $F = 1$, wurde $\omega_p = 7,37 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ gesetzt. Bevor erklärt wird wie die experimentellen Werte in der Abbildung erhalten wurden, soll zuerst darauf eingegangen werden, wie die DRUDE-Parameter für *bulk*-Gold ermittelt wurden.

Drude-Parameter von *bulk*-Gold

Den bisherigen Erklärungen folgend ist für *bulk*-Gold ein großer Wert für ω_p und ein geringer für ω_{τ} zu erwarten. DRUDE-Fits nach Gleichung 2.1.18 sowohl aller Literatur- als auch der eigenen Daten liefern für den Datensatz von BENNETT¹¹⁸ den größten ω_p - und geringsten ω_{τ} -Wert. Aus dem Fit der BENNETT-Daten in Abbildung 4.3.3a.) folgt $\omega_p = 7,37(40) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\tau} = 221(1) \text{ cm}^{-1}$. Hierbei wurde, wie in der Literatur üblich, $\epsilon_{\infty} = 1$ gesetzt.^{3,123,124} Die Näherung ist dadurch gerechtfertigt, dass für die dielektrische Antwort im mittleren IR auch bei höheren Wellenzahlen noch $|\text{Re}(\epsilon(\omega))| \gg 1$ gilt. Die dielektrische Antwort wird dort noch hauptsächlich durch den Einfluss von Intradbandübergängen bestimmt und der Einfluss von In-

terbandübergängen spielt eine untergeordnete Rolle. Jedoch weisen Messungen an den hier untersuchten Proben, wie die in Abbildung 4.3.3b.) gezeigte, eine messbare Abhängigkeit von ε_∞ auf, wenn der Parameter neben ω_p und ω_τ als Fitparameter freigegeben ist. Ein Unterschied zu den meisten Daten der angegebenen Literatur ist die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen genutzte vergleichsweise hohe Auflösung von 16 cm^{-1} . Des Weiteren reichen die hier aufgenommenen Spektren speziell im Vergleich mit den BENNETT-Daten, die bis 3333 cm^{-1} aufgenommen wurden, in einen Bereich höherer Wellenzahlen bis 6000 cm^{-1} . Die Differenz der Fits des Ψ -Spektrums in Abbildung 4.3.3b.) für den Fall, dass $\varepsilon_\infty = 1$ gesetzt ist, und für den Fall, dass ε_∞ als freier Fitparameter behandelt wird, ist nur leicht größer als $0,02^\circ$, einem Wert der laut *J.A. Woollam Co., Inc.* der experimentell erreichbaren Genauigkeit des IR-VASE-Ellipsometers im Ψ -Spektrum entspricht. Die beobachtete Sensitivität der Ψ -Daten auf ε_∞ wird allerdings dadurch bekräftigt, dass sie auch für die weiteren in dieser Arbeit untersuchten Proben beobachtet werden kann (siehe Abbildung A.3.3 im Anhang). Zudem verhalten sich die durch DRUDE-Fits an die Daten ermittelten $\varepsilon_{\infty, \text{eff}}$ -Werte zueinander in einer Weise, wie sie von BITTAR ET AL.¹³⁰ berechnet wurde. Für die Berechnung eines effektiven $\varepsilon_{\infty, \text{eff}}(F)$, das aus einer Mischschicht eines Metalls und eines Isolators resultiert, muss nach dieser Publikation innerhalb eines Bruggeman-EM-Modells eine zusätzliche Grenzflächenpolarisation im heterogenen Medium beachtet werden. Für den Verlauf von $\varepsilon_{\infty, \text{eff}}(F)$ mit $\varepsilon_{\infty, \text{Metall}} > \varepsilon_{\infty, \text{Isolator}}$ wird gezeigt, dass er für hohe Füllfaktoren annähernd linear mit abfallendem Füllfaktor abnimmt, ab mittleren Füllfaktoren wieder zunimmt und an der Perkolationschwelle ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Da die hier ermittelten Füllfaktoren, wie später im Text beschrieben, einen Wert von $0,778(1)$ nicht unterschreiten, soll an dieser Stelle nicht weiter auf diese komplexe Beschreibung eingegangen und nur festgehalten werden, dass $\varepsilon_{\infty, \text{eff}}$ nach der Berechnung von BITTAR ET AL. für hohe Füllfaktoren annähernd linear mit abfallendem Füllfaktor abnimmt. Eine Übersicht der an den Proben ermittelten $\varepsilon_{\infty, \text{eff}}$ geben Tabelle 4.1 und Abbildung 4.3.4, die nach Abschluss der Ermittlung der *bulk*-Parameter besprochen werden sollen.

Die in Abschnitt 2.1.2 eingeführte Plasmakante bei $\omega = \omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty}$, welche für Gold bei etwa $2,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($2,9 \text{ eV}$) liegt,^{105,131} ist ein Hinweis darauf, dass ε_∞ bei einer *bulk*-Plasmafrequenz von $\omega_p = 7,37 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($9,14 \text{ eV}$) eher bei einem Wert von 10 als bei 1 liegen sollte. PINCHUK ET AL.¹³² errechneten aus den von JOHNSON ET AL.¹³¹ veröffentlichten Golddaten im sichtbaren Spektralbereich den Anteil der Interbandübergänge und den der freien Elektronen. Der Anteil der Interbandübergänge am Realteil der dielektrischen Funktion besitzt dort bei $1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($1,5 \text{ eV}$), dem niederenergetischen Ende der dort dargestellten Daten, einen Wert von 9,6. Werden die BENNETT-Daten in Abbildung 4.3.3 mit einem festen Wert $\varepsilon_\infty = 9,6$ erneut anhand des DRUDE-Modells gefittet, so ändert sich das Fitergebnis für ω_p und ω_τ lediglich innerhalb der Fehlergrenzen des Fits. Die Daten, welche nur bis zu einer oberen Grenze von 3300 cm^{-1} reichen, sind nicht sensitiv auf geringe Änderungen von ε_∞ . Im Gegensatz dazu sind die Ψ -Daten der in dieser Arbeit mit einer vergleichsweise hohen Auflösung und bis hin zu 6000 cm^{-1} gemessenen Proben vor allem im Bereich über 3000 cm^{-1} , welcher wie bereits genannt in Abbildung A.3.3 im

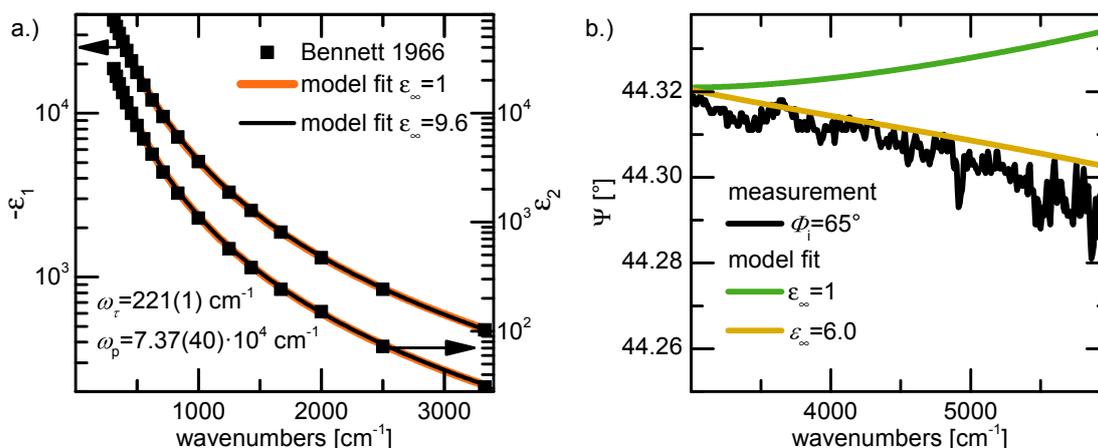


Abbildung 4.3.3: a.) Aus dem Datensatz von BENNETT¹¹⁸ abgeleitete DRUDE-Parameter. Fits an die Daten mit festgesetzten Werten des dielektrischen Hintergrunds von $\epsilon_\infty = 1$ und $\epsilon_\infty = 9,6$ führen innerhalb der Fehlergrenzen zu identischen Werten für ω_p und ω_τ . b.) Ellipsometriedaten an den in dieser Arbeit untersuchten Proben sind sensitiv auf den DRUDE-Parameter ϵ_∞ . Während in der Literatur gewöhnlich $\epsilon_\infty = 1$ gesetzt wird,^{3,123,124} kann das hier im höheren Wellenzahlenbereich gezeigte Ψ -Spektrum von Probe GA deutlich besser durch einen Wert $\epsilon_\infty = 6.0(2)$ beschrieben werden. Die an den restlichen Proben ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

Anhang dargestellt ist, sensitiv auf unter den Proben variierende Werte von $\epsilon_{\infty, \text{eff}}$. Im Folgenden werden für *bulk*-Gold die aus den BENNETT-Daten erhaltenen Parameter $\omega_p = 7,37(40) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_\tau = 221(1) \text{ cm}^{-1}$ sowie $\epsilon_\infty = 9,6$ genutzt.

Ermittlung effektiver Drude-Parameter durch Modellierung der Probenspektren

Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenfassung der durch optische Modellierung der Probenspektren erhaltenen Größen. Die zudem aus AFM-Messungen erhaltenen Werte für die mittleren Durchmesser der Körner auf den Probenoberflächen d_{grain} und für die RMS-Rauheiten sollen später zusammen mit Details zur Ermittlung der Streuraten ω_τ besprochen werden. Zum Erhalt der Größen wurden an den Messspektren jeder Probe jeweils vier optische Modellierungen durchgeführt.

Zum einen wurden die Probenspektren durch DRUDE-Fits nach Gleichung 2.1.18 beschrieben und daraus jeweils Werte für $\omega_{p, \text{eff}}$, $\epsilon_{\infty, \text{eff}}$ und ω_τ extrahiert. Neben einer einfachen DRUDE-Modellierung, bei welcher die Proben als isotrope Medien (3D-Fall) betrachtet werden, wurden auch DRUDE-Parameter für die Betrachtung der Proben als anisotrope Medien ermittelt. Die Anisotropie berücksichtigt den Fall, dass die von einer glatten Fläche abweichenden Oberflächenmorphologien der Proben nur in Richtung parallel zur Oberfläche zu effektiven Parametern durch die DRUDE-Modellierung führen. Sollen DRUDE-Parameter einer solchen 2D-Oberflächenschicht einer Probe ermittelt werden, müssen zur Beschreibung der dielektrischen Antwort der Probe in Richtung der Oberflächennormalen *bulk*-Parameter verwendet werden.

Sample	$\omega_{p,\text{eff}}$ [10^4 cm^{-1}]	$\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ (2D)	$\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ (3D)	F (2D) [%]	F (3D) [%]	ω_{τ} [cm^{-1}]	d_{grain} [nm]	RMS [nm]
GM	7.24(17)	9.0(9)	9.0(9)	97.5(1)	96.7(1)	261(2)	169(37)	0.8(4)
GTc	7.12(25)	8.6(3)	8.5(3)	95.3(1)	93.6(1)	313(2)	82(14)	1.5(1)
GTl	6.79(26)	7.0(3)	6.9(3)	88.8(1)	85.1(1)	384(4)	56(5)	2.2(3)
GA	6.64(21)	6.0(2)	5.8(2)	86.2(1)	81.5(1)	863(2)	47(12)	1.0(1)
GG	6.50(21)	5.8(2)	5.5(2)	83.5(1)	77.8(1)	672(2)	52(7)	1.6(2)

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der aus granularen Goldfilmen extrahierten Größen. Aus DRUDE-Fits an ellipsometrischen Messdaten von granularen Goldfilmen folgen effektive Werte für die Plasmafrequenz $\omega_{p,\text{eff}}$ und den dielektrischen Hintergrund $\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ sowie die Streurrate ω_{τ} . Die metallischen Volumenanteile der granularen Oberflächen F ergeben sich, indem die Messdaten der Proben anhand eines 2D- oder 3D-Bruggeman-Effektiv-Medien-Modells als Mischung aus *bulk*-Gold und Hohlräumen gefittet werden. Der mittlere Korndurchmesser der Kristallite auf der Oberfläche d_{grain} und die RMS-Rauheit wurden in AFM-Messungen bestimmt.

Um die effektiven Parameter für den 2D-Fall zu erhalten, wurde die dielektrische Funktion jeder Probe daher lediglich parallel zur Oberfläche angefüttet. Die Schicht wurde in der Modellierung als optisch uniaxiale Schicht implementiert, deren optische Achse entlang der Oberflächennormalen ausgerichtet ist. Die Modellierungen der Oberflächen für den 2D- und den 3D-Fall führen zu innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbaren Werten für $\omega_{p,\text{eff}}$, die für 2D oder 3D ermittelten $\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ sind allerdings verschieden.

Zum anderen wurden die Probenspektren auch jeweils sowohl durch ein 2D- als auch durch ein 3D-Bruggeman-EM-Modell beschrieben. Diese Modellierung wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Modellierung der Goldoberflächen als effektive Medien

Werden die IRSE-Spektren der Proben durch ein Zweischichtsystem, das aus *bulk*-Gold und einer Oberflächenschicht besteht, modelliert, kann der metallische Volumenanteil der Oberflächenschicht F , die aus einer EM-Mischung aus *bulk*-Gold und Hohlräumen zusammengesetzt ist, als Fitparameter ermittelt werden. Dies kann sowohl für den 2D- als auch den 3D-Fall von Gleichung 4.3.1 unter Verwendung der ermittelten *bulk*-Gold Daten durchgeführt werden. Als Höhe der Oberflächenschichten wurde $d = 12(2)$ nm genutzt. Dieser Wert wurde aus AFM-Messungen abgeleitet, indem die maximalen Höhenunterschiede auf den Oberflächen aller Proben gemittelt wurden. Die AFM-Messungen werden später in diesem Kapitel detailliert besprochen.

Verlauf der effektiven optischen Parameter mit dem Füllfaktor des effektiven Mediums

Zusammenfassend wurden die $\omega_{p,\text{eff}}$ -Werte der Ordinate in Abbildung 4.3.2 durch einfache DRUDE-Fits nach Gleichung 2.1.18 an die IRSE-Messungen der fünf verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten Proben ermittelt, während die Füllfaktoren

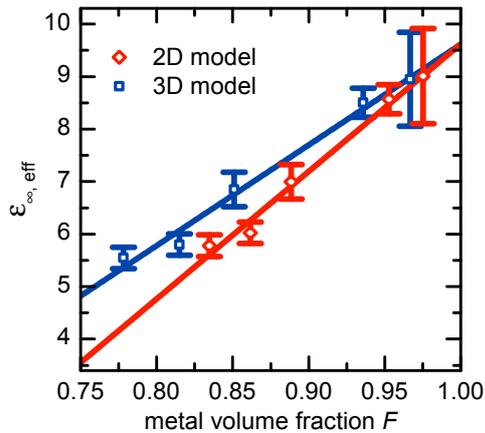


Abbildung 4.3.4: Effektive Werte für den dielektrischen Hintergrund $\epsilon_{\infty, \text{eff}}$, wie sie aus DRUDE-Modellierungen von fünf Spektren granularer Goldfilme erhalten wurden, aufgetragen über dem metallischen Volumenanteil F einer Oberflächenschicht aus *bulk*-Gold und Hohlräumen. F folgt aus der Modellierung der Spektren als Zweischichtsystem, das aus *bulk*-Gold und einem effektiven 2D- oder 3D-BRUGGEMAN-Medium als Oberflächenschicht zusammengesetzt ist. Für hohe F kann ein linearer Verlauf angenommen werden. Lineare Fits für die Betrachtung der Oberflächenschicht als 2D- und 3D-Medium enden für einen glatten Film ($F = 1$) bei $\epsilon_{\infty, \text{bulk}} = 9,6$. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

F auf der Abszisse durch die beschriebene Modellierung der Messwerte mittels des EM-Modells erhalten wurden. Vergleicht man nun den Verlauf der experimentell erhaltenen $\omega_{p, \text{eff}}$ -Werte mit den theoretischen Verläufen für ein 2D- und 3D-Medium nach den Gleichungen 4.3.5 beziehungsweise 4.3.6 fällt auf, dass die Daten aus der 2D-Modellierung der Oberflächenschicht besser mit dem entsprechenden theoretischen Verlauf übereinstimmen als die Daten für das 3D Modell. Die Proben sind vermutlich nicht vollständig isotrop, sondern besitzen eine uniaxiale Anisotropie, welche durch die 2D-Beschreibung modelliert werden kann. Auf den sehr dünnen aber lateral weit ausgedehnten granularen Oberflächen der Proben wechseln sich über die laterale Ausdehnung Stellen, an denen sich Gold befindet, und Stellen, die Hohlräume bilden, häufig ab, während entlang der Höhenachse vermutlich nur eine Grenzfläche existiert.

Nun soll noch gezeigt werden, dass die Wahl von $\epsilon_{\infty, \text{bulk}} = 9,6$ mit den Ergebnissen der Modellierung konsistent ist. In Abbildung 4.3.4 ist $\epsilon_{\infty, \text{eff}}$ über dem Füllfaktor aufgetragen. Alle Wertepaare wurden in derselben Weise bestimmt wie die $\omega_{p, \text{eff}}$ -Werte aus Abbildung 4.3.2. Die linearen Fits an die Datenpunkte bestätigen das für hohe Füllfaktoren erwartete lineare Verhalten von $\epsilon_{\infty, \text{eff}}(F)$. Bei einem Füllfaktor von $F = 1$ schneiden sowohl der Fit für das 2D- als auch das 3D-Modell den Wert 9,6. Hierdurch ist Konsistenz des Modells bezüglich der Annahme $\epsilon_{\infty, \text{bulk}} = 9,6$ gezeigt.

Die Ergebnisse bis zu diesem Punkt können aus physikalischer Sicht so verstanden werden, dass das lokale elektrische Feld auf der Metalloberfläche durch das Auftreten der Hohlräume depolarisiert wird und hierdurch die effektiven Parameter $\omega_{p, \text{eff}}$ und $\epsilon_{\infty, \text{eff}}$, die durch einen einfachen DRUDE-Fit der Messung einer rauen oder granularen Metalloberfläche erhaltenen werden, im Vergleich zu *bulk*-Werten erniedrigt sind.

Variation der Streurrate mit der Oberflächenmorphologie

Schließlich lässt sich die Frage stellen, ob die DRUDE-Modellierung auch zu effektiven Werten für ω_{τ} führt, welche in Beziehung zum Füllfaktor der Oberflächenschicht

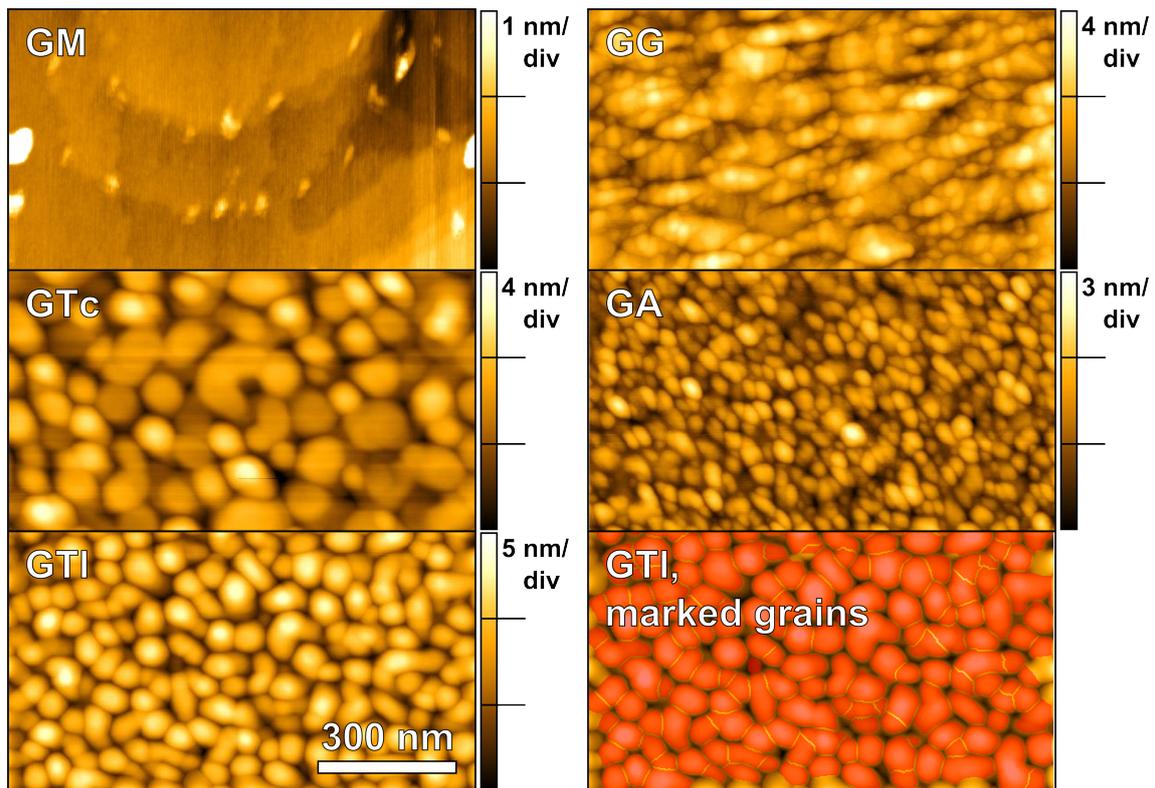


Abbildung 4.3.5: Ausschnitte von AFM-Höhenbildern von kommerziell erworbenen Goldfilmen auf MICA (GM) und auf Titan auf Silizium (GTc) sowie von im Labor aufgedampften Filmen auf Titan auf Silizium (GTI), auf Glas (GG) und auf Aluminium auf Glas (GA). Die kompletten Bilder sind in den Abbildungen A.3.4 und A.3.5 im Anhang gezeigt. Weiter ist eine Abbildung von GTI dargestellt, bei der Körner anhand des *watershed*-Algorithmus¹³³ markierten wurden. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

stehen. Die IRSE-Spektren können durch die erläuterte EM-Modellierung nur beschrieben werden, wenn ω_τ als freier Fitparameter behandelt wird. Eine Variation des Füllfaktors reicht also zwar aus, um die Abschwächung von ω_p und ε_∞ durch das EM zu modellieren, ω_τ muss aber weiterhin für die Beschreibung jeder Messung einzeln angepasst werden. Weiter folgen für die Fälle der einfachen DRUDE-Modellierung und der EM-Modellierung innerhalb der in Tabelle 4.1 angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für ω_τ . Vergleicht man die Fitwerte von ω_τ , $\omega_{p,\text{eff}}$ und $\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ der verschiedenen Proben in Tabelle 4.1, fällt darüber hinaus beim Vergleich der Proben GA und GG auf, dass ω_τ nicht dem Trend folgt, mit abnehmendem Füllfaktor anzusteigen, während $\omega_{p,\text{eff}}$ und $\varepsilon_{\infty,\text{eff}}$ monoton mit F abnehmen. Dies sind Hinweise darauf, dass für die Variation der Streurrate unter den Proben ein anderer physikalischer Grund entscheidend ist als die unterschiedlichen Füllfaktoren in den Oberflächen der Proben.

Die in Abbildung 4.3.5 dargestellten AFM-Messungen lassen auf die zu Grunde liegende physikalische Ursache schließen. Die Größe der Kristallite (Korngröße) auf der Oberfläche variiert deutlich unter den Goldproben und hiermit auch die Anzahl

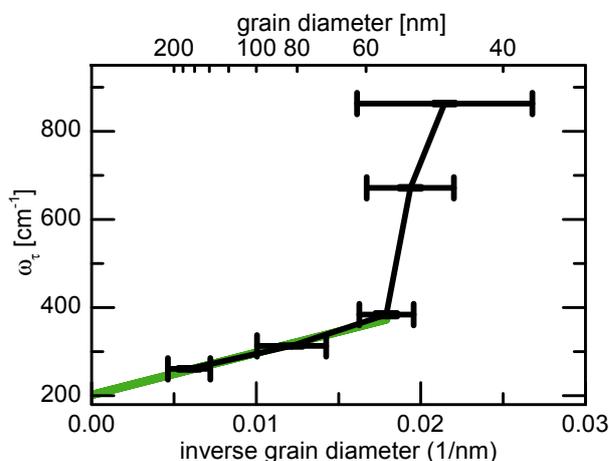


Abbildung 4.3.6: Durch DRUDE-Modellierung von IR-Ellipsometriedaten an dünnen Goldfilmen ermittelte Streuraten ω_τ aufgetragen über den Durchmessern der Kristallite auf den Filmoberflächen d_{grain} , die aus AFM-Messungen erhalten wurden. Eine Extrapolation von $d_{\text{grain}} \rightarrow \infty$ für die drei Datenpunkte mit kleinsten Streuraten liefert eine Abschätzung für die Streuraten $\omega_{\tau,0} = 202(14) \text{ cm}^{-1}$ eines ideal glatten Films. Bei den zwei Datenpunkten mit den größten Streuraten übersteigt die mittlere freie Weglänge der Elektronen vermutlich die Ausdehnung der Kristallite, sodass die Elektronenstreuung an Korngrenzen stark ansteigt. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

an Korngrenzen, an denen ein angeregtes Elektron innerhalb der mittleren freien Weglänge von *bulk*-Gold streuen kann. Die Variation der Korngrößen ist nicht dasselbe wie eine Variation der Füllfaktoren. Zwei Proben mit identischen Füllfaktoren aber einer unterschiedlichen Anzahl an Korngrenzen sind leicht vorstellbar. Ein einfacher Ansatz, Körner in AFM-Aufnahmen zu markieren und damit ihre Anzahl auf der gemessenen Fläche zu ermitteln, ist es, einen Höhenschwellwert zu definieren und alle benachbarten Pixel oberhalb dieses Schwellwerts als ein Korn zu identifizieren. Allerdings funktioniert dieser Ansatz nur dann gut, wenn die Körner auf einer möglichst planen Fläche vorliegen. Bereits die geringen Unebenheiten unterhalb der Körner in den Messungen sorgen für ein nicht zufriedenstellendes Ergebnis. Einen Steigungs- oder Krümmungsschwellwert zu nutzen funktioniert auch auf nicht planen Untergründen, verschlechtert allerdings drastisch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Um diese Einschränkungen zu umgehen, wurde der sogenannte *watershed*-Algorithmus genutzt, der auf unebenen Substraten anwendbar ist und gleichzeitig das Messrauschen nicht verstärkt.¹³³ Die Funktionsweise des Algorithmus ist in Anhang A.3 erklärt. Lediglich für Probe GM, die Körner sehr großer lateraler Ausdehnung aufweist, konnte der Algorithmus nicht erfolgreich eingesetzt werden. Allerdings kann für die Messungen an dieser Probe das Rauschen in Ableitungen der Höhenbilder deutlich von hohen Steigungswerten unterschieden werden, sodass dort ein Steigungsschwellwert genutzt werden kann, um Korngrenzen zu markieren. In allen Aufnahmen wurden Körner, welche den Bildrand berühren, nicht markiert.

Für alle Proben wurden AFM-Bilder mit $1 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ Seitenlänge aufgenommen, die in den Abbildungen A.3.4 und A.3.5 im Anhang zu sehen sind. Darüber hinaus wurden für Probe GM auch Bilder mit einer Seitenlänge von $10 \mu\text{m}$ gemessen, um die Statistik für die großen Körner zu erhöhen. Anhand der markierten Kornflächen

wurden mittlere Korndurchmesser extrahiert, indem die Flächen als Kreise genähert wurden. Die Fehlergrenzen der Korndurchmesser resultieren aus Abweichungen unter den Bildern unterschiedlicher Seitenlängen. Abbildung 4.3.6 zeigt die aus den IRSE-Messungen gewonnen ω_τ -Werte (siehe Tabelle 4.1) aufgetragen über den extrahierten Korndurchmessern und den inversen Korndurchmessern. Für kleine Korndurchmesser dominiert Streuung an Korngrenzen die Streurrate. Für Korngrößen größer derer von Probe GTI von 56(5) nm kann das Verhalten der Streurrate so interpretiert werden, dass nicht alle Elektronen an Korngrenzen gestreut werden, da ab hier die laterale Ausdehnung der Körner größer wird als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Infolgedessen fällt ω_τ weniger stark mit größer werdenden Korngrenzen ab. Trägt man die drei Messpunkte mit Korndurchmesser größer 50 nm über dem inversen Korndurchmesser auf und führt einen linearen Fit über deren Verlauf durch, so führt dieser beim inversen Korndurchmesser von Null zu einer Streurrate von $\omega_{\tau,0} = 202(14) \text{ cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die aus den BENNETT-Daten ermittelte Streurrate von $\omega_\tau = 221(1) \text{ cm}^{-1}$ schon sehr nahe an der Streurrate einer ideal glatten Probe ohne Korngrenzen über die Probenausdehnung liegt. Die Rauheit von Proben wird häufig über das quadratische Mittel (RMS, von *root mean square*) von aus AFM-Messungen erhaltenen Höhenbildern quantifiziert. In den hier durchgeführten Messungen konnte jedoch keine systematische Abhängigkeit der ω_τ -, ω_p -, oder ε_∞ -Werte mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten RMS-Werten der Höhenbilder gefunden werden.

Multi-Sample-Analyse

Grundsätzlich ist es auch möglich, die DRUDE-Parameter von *bulk*-Gold ausschließlich aus den Abweichungen unter den hier gemessenen Proben zu ermitteln, also ohne Messungen einer idealen *bulk*-Probe zu nutzen. Auch hier wird die beschriebene BRUGGEMAN-EM-Modellierung verwendet. In einer *multi-sample*-Analyse werden der Füllfaktor und die Streurrate an die Messung jeder einzelnen Probe angefitet, während gleichzeitig die Plasmafrequenz und der dielektrische Hintergrund so gefittet werden, dass diese im Ergebnis für alle Messungen identisch sind. Unglücklicherweise führt dieser Ansatz zu einer hohen Korrelation zwischen einigen Fitparametern nahe ± 1 (siehe auch Abschnitt 2.1.5). Daher wurde der oben beschriebene Weg zur Ermittlung der *bulk*-Parameter verfolgt. Nichtsdestotrotz bekräftigt die Tatsache, dass die Fitparameter der *multi-sample*-Analyse bei physikalisch sinnvollen Werten konvergieren, den in dieser Arbeit dargestellten Ansatz, raue oder granulare Metallfilme als BRUGGEMAN-EM-Medien zu beschreiben, und den Befund, dass durch eine einfache DRUDE-Modellierung effektive Parameter erhalten werden. Weiter sollen die Ergebnisse der *multi-sample*-Analyse trotzdem genannt werden. Für ein 2D-BRUGGEMAN-EM-Modell folgt $\omega_p = 82(20) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_\infty = 10,5(6)$, für den 3D-Fall $\omega_p = 84(21) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_\infty = 11,5(8)$. Die weiteren Werte sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Sample	F (2D) [%]	F (3D) [%]	ω_τ [cm^{-1}]
GM	84(3)	75(4)	279(7)
GTc	82(3)	73(4)	335(8)
GTI	77(3)	66(4)	413(9)
GA	75(3)	63(3)	935(23)
GG	72(3)	60(3)	731(18)

Tabelle 4.2: Aus einer *multi-sample*-Analyse der Proben extrahierte Füllfaktoren F und Streuraten ω_τ .

4.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass für das optische Verhalten von Goldfilmen im IR die Oberflächenmorphologie der Filme entscheidend ist. Wird die dielektrische Antwort eines rauhen oder granularen Goldfilms anhand des einfachen DRUDE-Modells beschrieben, so sind die erhaltene Plasmafrequenz und der dielektrische Hintergrund effektive Parameter, die sich von den *bulk*-Parametern unterscheiden. Eine raue Oberfläche lässt sich als Effektiv-Medien-Mischung von *bulk*-Gold und Hohlräumen beschreiben. Physikalisch wird das elektrische Feld auf der Metalloberfläche durch das Auftreten der Hohlräume depolarisiert. Dies führt zu einer reduzierten Plasmafrequenz und einem geringeren dielektrischen Hintergrund wenn der Film durch das einfache DRUDE-Modell beschrieben und die Oberflächenmorphologie nicht beachtet wird. Des Weiteren wird die Streurrate, vor allem im Bereich, in welchem die Körner kleiner sind als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, durch Streuung an Korngrenzen dominiert und unterscheidet sich hierdurch vom *bulk*-Wert.

Diese Erkenntnisse haben eine entscheidende Bedeutung für potentielle auf Plasmonen basierende integrierte Schaltkreise, die Vorteile wie hohe Betriebsgeschwindigkeiten und geringe Dimensionen versprechen.¹¹⁷ Dort ist die Ausbreitungslänge des Oberflächen-Plasmon-Polaritons¹³⁴ $\delta_{\text{SPP}} \approx \text{Re}(\varepsilon_{\text{metal}})^2 / (2\pi\nu \cdot \text{Im}(\varepsilon_{\text{metal}}))$ ein kritischer Parameter, der durch die dielektrische Funktion des genutzten Metalls bestimmt ist. In Tabelle 4.3 wurde δ_{SPP} für die dielektrischen Eigenschaften der hier gemessenen Proben errechnet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Ausbreitungslänge stark mit der Qualität der Oberfläche der genutzten Strukturen variiert.

Im Zusammenhang mit den hier vorgestellten Ergebnissen stellt sich die Frage, welche optischen Parameter einen *bulk*-Gold-Film beschreiben. In dieser Untersuchung wurden die folgenden DRUDE-Parameter für *bulk*-Gold abgeleitet: $\omega_p = 7,37(40) \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_\tau = 221(1) \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_\infty = 9,6(3)$.

wavenumbers [cm^{-1}]	δ_{SPP} [mm]				
	GM	GTc	GTI	GG	GA
450	156.0	121.6	96.3	35.0	10.2
6000	0.7	0.6	0.5	0.3	0.2

Tabelle 4.3: Ausbreitungslängen von Oberflächen-Plasmon-Polaritonen δ_{SPP} berechnet für die dielektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit gemessenen Proben.

5 Orientierungsbestimmung von Molekülen in Dünnschichten am Beispiel von Merocyanin als Teil einer organischen Solarzelle

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie mittlere Orientierungen von Molekülen in Dünnschichten zerstörungsfrei bestimmt werden können. Das Verfahren basiert auf einem Vergleich der experimentell ermittelten dielektrischen Funktion eines Dünnschichtfilms im IR zu DFT-Rechnungen an Einzelmolekülen. Einige der hier vorgestellten Prinzipien finden auch bei den Untersuchungen in Kapitel 6 Anwendung. Vorarbeiten zur Entwicklung des Verfahrens wurden in der Diplomarbeit des Autors dieser Arbeit durchgeführt,²⁷ zusätzliche Messungen sowie ein großer Teil der Datenauswertung und Interpretation sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden. Von PÖLCKING wurde aufbauend auf den Ergebnissen aus [27] ein computerbasierter Vergleich experimentell ermittelter dielektrischer Funktionen zu berechneten Spektren entwickelt.⁴² Die daraus folgende Methode zur Orientierungsbestimmung wurde in [93] auch vom Autor dieser Arbeit veröffentlicht.

Weiter wird in diesem Kapitel die Funktionalität der Methode an Merocyanin-Dünnschichten demonstriert, in welchen sich unter Wärmeeinfluss die mittlere Orientierung der Moleküle ändert. Die Ergebnisse wurden als Teil einer weiteren Publikation von OJALA ET AL. veröffentlicht,¹³⁵ an der auch der Autor dieser Arbeit beteiligt ist. Dort wurden die Ergebnisse genutzt, um zu zeigen, dass eine Orientierungsänderung der Moleküle zu einer erhöhten Ladungsträgerdissoziation an der Grenzfläche der Filme zu einer Buckminster-Fulleren- (C_{60} -)Schicht führt, die wiederum in einem stark erhöhten Füllfaktor einer auf diesem Schichtsystem basierenden Solarzelle resultiert. Der computerbasierte Vergleich von experimentell ermittelten dielektrischen Funktionen zu berechneten Spektren wurde hier abermals von PÖLCKING durchgeführt, die Ermittlung der dielektrischen Funktionen vom Autor dieser Arbeit. Dieses Kapitel folgt lose den beiden genannten Veröffentlichungen.

5.1 Motivation

In [135] wird gezeigt, dass organische Solarzellen, die auf einem planaren Heteroübergang des Donor-Akzeptor-Systems ID583, ein Merocyanin, und C_{60} basieren, ihren Füllfaktor von etwa 37 % auf etwa 70% nach einem Ausheilschritt bei 80 °C für 5 min auf einer Heizplatte vergrößern. Diese Veränderung ist irreversibel. Niedrigere und höhere Temperaturen zeigten keine deutliche Veränderung des Füllfaktors

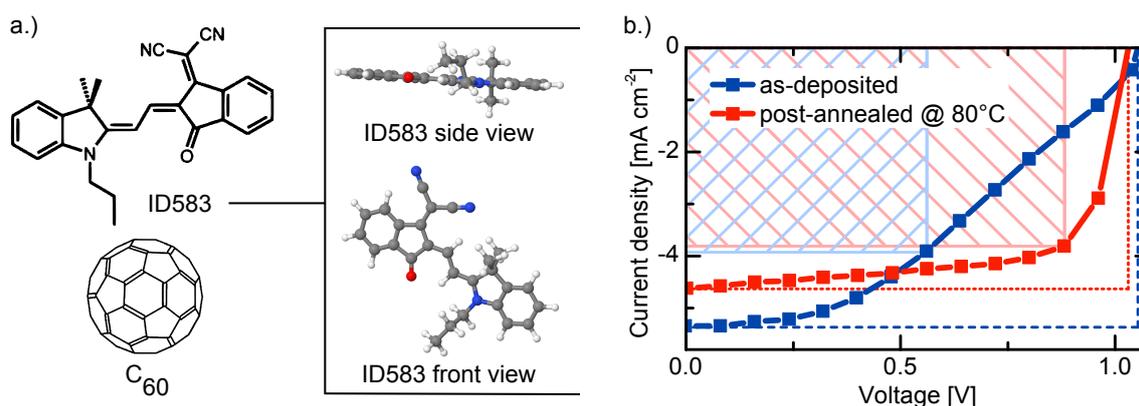


Abbildung 5.1.1: a.) Molekülstrukturen des Merocyanins ID583 und von Buckminster-Fulleren (C₆₀). b.) IV-Plot einer auf einem planaren Heteroübergang von ID583 und C₆₀ basierenden Solarzelle vor und nach einem Ausheilschritt bei 80 °C. Die Berechnung der Füllfaktoren, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist angedeutet. Mit freundlicher Genehmigung von [135]. Copyright 2012 Wiley VCH.

zu vorherigen Temperaturschritten. Das Donor-Akzeptor-System, dessen Molekülstrukturen in Abbildung 5.1.1a.) dargestellt sind, wurde von OJALA ET AL. auf mit Indiumzinnoxid (ITO) und einem 5 nm dicken MoO₃-Film beschichtetem Glas abgeschieden. Darauf wurden 5 nm Bphen, eine weitere organische Schicht, und schließlich 100 nm Silber zur Kontaktierung aufgedampft. Der MoO₃-Film dient zur Anpassung der Austrittsarbeit der ITO-Elektrode und damit zu einer verbesserten Ladungsträgerextraktion. Der Bphen-Film agiert als Blockade für diffundierende Exzitonen, während die Elektronen diese Schicht über Fallenzustände passieren.^{136,137} Details zum Schichtaufbau gehen allerdings über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, sodass hierfür auf die genannten Quellen verwiesen sei.

In dem in Abbildung 5.1.1b.) gezeigten IV-Plot wird der niedrige Füllfaktor der nicht ausgeheilten Solarzelle durch die mit ansteigender Spannung stetig, und nicht wie im Idealfall bei erhöhter Spannung abrupt, abfallende Stromdichte verursacht. Spannung und Strom am MPP unterscheiden sich stark von Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom. Nach dem Ausheilen ändert sich die Leerlaufspannung kaum und der Kurzschlussstrom verringert sich sogar leicht aufgrund schwächerer Absorption der ID583-Filme.¹³⁵ Jedoch ergibt sich durch den bei höherer Spannung einsetzenden Knick und die wesentlich größere Steigung der Kurve nach dem Knick ein deutlich erhöhter Füllfaktor. In der aktuellen Literatur werden vorwiegend drei Gründe für einen niedrigen Füllfaktor organischer Solarzellen aufgeführt: Ungleiche Ladungsträgermobilitäten des Donor-Akzeptor-Systems und ein hoher Serienwiderstand,^{138,139} ein niedriges effektives elektrisches Feld am Heteroübergang¹⁴⁰ oder Akkumulation von Ladungen durch Ladungsträgerfallen an der Grenzfläche zu den Elektroden.¹⁴¹ Darüber hinaus sagen theoretische Untersuchungen voraus, dass auch die Orientierung der Moleküle am Heteroübergang eine entscheidende Rolle an der Exzitonendissoziation und damit auch für den Füllfaktor spielt.^{142,143} An der Grenzfläche wird abhängig von der Ausrichtung der Dipolmomente der Moleküle zum äußeren elektrischen Feld die Ladungstrennung entweder unterstützt oder behindert.¹⁴⁴

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, führt die Absorption eines Photons in einer organischen Solarzelle zu einem stark gebundenen Elektron-Loch-Paar und die Dissoziation in freie Ladungsträger findet über den Zwischenzustand eines CT-Komplexes statt. Die Rekombination gebundener Elektron-Loch-Paare auf CT-Komplexen ist allerdings sehr wahrscheinlich und wird als einer der Hauptverlustmechanismen in organischen Solarzellen genannt.^{70,145,146} Es ist vorstellbar, dass je nach Orientierung der stark polaren Moleküle innerhalb des CT-Komplexes die Ladungstrennung begünstigt oder beeinträchtigt wird. In [135] wird zur Beschreibung einer vom elektrischen Feld abhängigen Ladungsträgerdissoziation über einen CT-Zustand ein analytisches Modell genutzt, mit dem experimentelle IV-Kurven von Solarzellen verschiedener Schichtdicken des ID583-Dünnschichtes modelliert werden. Das Modell liefert Werte für die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgertrennung aus dem CT-Zustand, die deutlich mit dem Anstieg der Schichtdicke abnehmen. Da sich auch das interne Feld, das zur Trennung der Ladungsträger beiträgt, mit ansteigender Schichtdicke verringert, wird dies als deutlicher Hinweis darauf gesehen, dass der Photostrom von der Rekombination gebundener Ladungsträgerpaare stark beeinflusst ist. Ein hoher Serienwiderstand als Grund für niedrige Füllfaktoren von dort untersuchten Proben wird durch weitere Messungen ausgeschlossen.

Um eine mögliche Orientierung der Moleküle in den Dünnschichten zu untersuchen wurden in [135] Röntgenbeugungsexperimente an ID583-Dünnschichten nach der Herstellung und nach dem Ausheilprozess durchgeführt. Hierbei wurde keine Ordnung der Filme festgestellt. Allerdings können organische Dünnschichten verschiedene Grade an Ordnung besitzen.⁹³ Obwohl keine kohärenten Röntgenbeugungsreflexionen gemessen werden konnten, ist es also weiterhin interessant, die ID583-Dünnschichten mit anderen Methoden auf eine potentielle Ordnung hin zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wurden ID583-Dünnschichten mittels IRSE untersucht. Es wird gezeigt, dass die Moleküle im Dünnschicht eine mittlere Orientierung besitzen, die sich nach einem Ausheilschritt bei 80 °C deutlich ändert. Die Filme besitzen vor und nach dem Ausheilprozess eine optisch uniaxiale Anisotropie, bei welcher die optische Achse der Normalen der Substratebene entspricht.

5.2 Experimentelle Details

Von den Kooperationspartnern in [135] wurden vakuumverdampfte ID583-Dünnschichten auf mit Molybdän(VI)-oxid (MoO_3) beschichteten und einseitig polierten Siliziumsubstraten mit rauer Rückseite zur Verfügung gestellt. Die ID583-Filme wurden in einem Hochvakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar mit einer Rate von 0,1 nm/s aufgedampft, die MoO_3 -Filme unter denselben Bedingungen mit einer Rate von 0,08 nm/s. Die MoO_3 -Beschichtung wurde aufgebracht, um Unterschiede im Wachstum der ID583-Filme gegenüber dem Schichtsystem der Solarzelle möglichst gering zu halten. Die einseitige Polierung soll bei den IR-Messungen störende Reflexionen von der Substratrückseite unterdrücken.²⁷ An einer nicht ausgeheilten Probe (P1) und an einer Probe nach Ausheilen bei 80 °C für 5 min (P2) wurden IRSE-Messungen bei Einfallswinkeln $\Phi_i = (60^\circ, 75^\circ)$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Abbildung 5.2.1 zeigt die Messungen an P1 bei $\Phi_i = (60^\circ)$ zusammen mit einem Fit sowie die aus dem

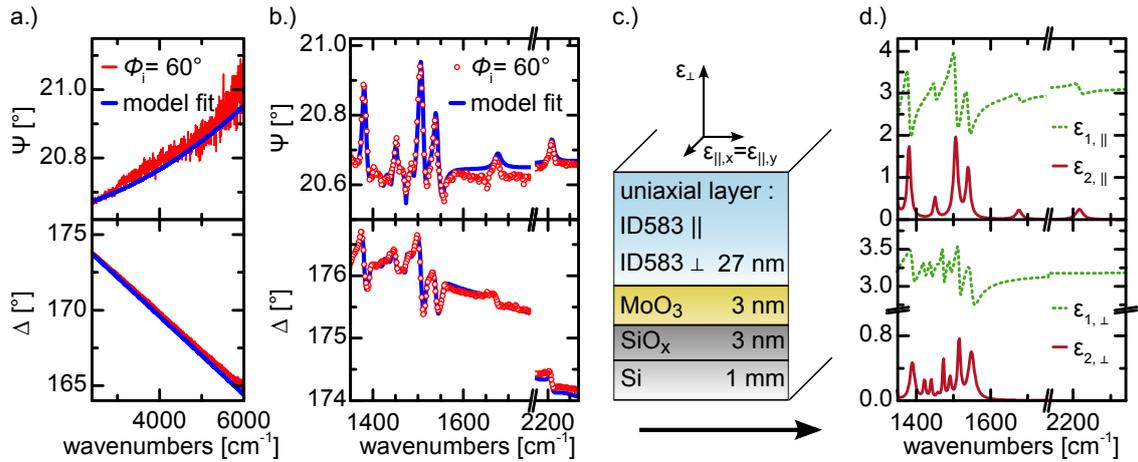


Abbildung 5.2.1: a.) Ellipsometriemessung bei $\Phi_i = 60^\circ$ an einem ID583-Dünnsfilm und Fit im nicht absorbierenden Bereich des Materials, der für die Schichtdickenbestimmung genutzt wurde. b.) Messung und Fit im Fingerprintbereich von ID583 oberhalb des Einflusses der MoO₃-Schicht. Die Fits in a.) und b.) wurden gleichzeitig auch an Spektren für $\Phi_i = 75^\circ$ angefitet (siehe Abbildung A.4.1). c.) Optische Modellierung der Probe: Der ID583-Film wurde als optisch uniaxial beschrieben und besitzt eine senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtete optische Achse. d.) Durch die Modellierung erhaltene anisotrope dielektrische Funktion der ID583-Filme.

Fit erhaltene dielektrische Funktion der nicht ausgeheilten ID583-Dünnsfilme. Die zusätzlichen Messungen bei $\Phi_i = (75^\circ)$ sind in Abbildung A.4.1 im Anhang dargestellt. Die Messungen an P2 sind in Abbildung 5.5.1 dargestellt, zuerst soll jedoch der Fitprozess am Beispiel von P1 besprochen werden.

Die optische Modellierung von Siliziumsubstraten wurde in der Diplomarbeit der Autors eingehend untersucht. Die für mehrere Kapitel dieser Arbeit wichtigen Details sind in Abschnitt 3.3 angegeben. Die Schichtdicke des auf den Siliziumsubstraten vorhandenen nativen Siliziumoxids wurde mittels des dort angegebenen Modells am unbeschichteten Substrat auf $d_{\text{SiO}_x} = 3(1)$ nm bestimmt. Vom Kooperationspartner wurden MoO₃-Filme mit einer nominellen Schichtdicke von 3 nm und daraufhin ID583-Filme mit einer nominellen Dicke von 28 nm auf die Substrate aufgedampft. Die nominelle Dicke der MoO₃-Filme wurde im Modell direkt übernommen. Die Dicke solch dünner Filme, die sich unterhalb eines Materials befinden, das, wie im Folgenden bestimmt, ein sehr ähnliches ϵ_∞ aufweist, lies sich mittels der optischen Modellierung nicht in einem Fehlerbereich kleiner der nominellen Dicke bestimmen. Für den dielektrischen Hintergrund wurde $\epsilon_{\infty, \text{MoO}_3} = 3$ verwendet.^{29,95} Falls die nominelle Dicke der MoO₃-Filme nicht der tatsächlichen Dicke entspricht, kann dies ausschließlich zu einem Fehler in der Bestimmung von ϵ_∞ und der Schichtdicken der ID583-Filme führen. Im nicht absorbierenden Bereich des organischen Films in Abbildung 5.2.1 a.) von 2400 cm⁻¹ bis 5900 cm⁻¹ wurde die Filmstärke durch einen gleichzeitigen Fit der Spektren beider Einfallswinkel (für $\Phi_i = 75^\circ$ siehe Abbildung A.4.1 im Anhang) zusammen mit ϵ_∞ als weiterem freien Parameter auf $d_{\text{ID583}} = 27(1)$ nm bestimmt. Zusätzlich folgt $\epsilon_{\infty, \text{ID583}} = 3.2(8)$. Da die ermittelte Schichtdicke sehr gut mit der nominellen Schichtdicke übereinstimmt, werden mögliche

Abweichungen der tatsächlichen Dicke des MoO₃-Films gegenüber der nominellen Dicke als vernachlässigbar klein angenommen. Auch alle weiteren Fits optischer Daten in diesem Kapitel wurden gleichzeitig an den Spektren beider Einfallswinkel bestimmt. Zusätzlich erwähnt sei, dass bei den Messungen im Bereich um 2350 cm⁻¹ ein störendes Signal von CO₂ aus der Umgebungsluft auftrat, sodass dieser Bereich nicht in den Fit miteinbezogen wurde. Wie solche Signale in späteren Messungen vermieden werden konnten, wurde in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

Die beiden Parameter Schichtdicke und dielektrischer Hintergrund sind bei einem solchen Fit meist stark korreliert, können aber mit Hilfe eines Eindeutigkeits-tests innerhalb dort bestimmter Fehlergrenzen angegeben werden.¹⁴⁷ Hierbei werden ϵ_∞ feste äquidistante Werte in einem bestimmten Intervall zugewiesen und für den jeweiligen Wert ein Fit der Schichtdicke durchgeführt. Daraufhin wird der erhaltene MSE aus den Fits über den ϵ_∞ -Werten aufgetragen. Der ϵ_∞ -Wert des Materials folgt aus dem Wert bei minimalem MSE. Der Fehler schließt alle Werte ein, bei denen der MSE höchstens 10% vom minimalen MSE abweicht. Die bestimmte Schichtdicke und ihr Fehler folgen aus in den Fits zu den ϵ_∞ -Werten zugehörigen Werten. Im Anhang A.2 ist der hier durchgeführte Eindeutigkeits-test gezeigt.

5.3 Optische Anisotropie der Dünnschichten

Die Analyse der ID583-Filme im Fingerprintbereich wurde auf Wellenzahlen größer 1350 cm⁻¹ beschränkt, um den Bereich zu vermeiden, in dem optische Phononen in MoO₃ angeregt werden und das Spektrum von ID583 überlagern.^{29,148} Die Absorptionsbanden von ID583 in den IRSE-Spektren von 1350 cm⁻¹ bis 2260 cm⁻¹ aus Abbildung 5.2.1 b.) lassen sich nur modellieren, wenn der ID583-Dünnschicht als optisch anisotrop angenommen wird und eine uniaxiale Anisotropie besitzt, bei welcher die optische Achse der Normalen der Substratebene entspricht.

Aus der Modellierung lässt sich ableiten, dass Schwingungen parallel zur Substratoberfläche als nach oben gerichtete Peaks im Ψ -Spektrum erscheinen. Schwingungen senkrecht zur Substratoberfläche treten als nach unten gerichtete Peaks auf. Dies ist eine nicht triviale Folge der Fresnelkoeffizienten des durch Gleichung 2.1.21 beschriebenen Mehrschichtsystems r_{123} für die hier vorliegenden Parameter über den Zusammenhang $\tan(\Psi) = |r_{123,p}/r_{123,s}|$. Dass die Beobachtung nur für bestimmte Parameter gilt wird unter anderem daran deutlich, dass sich für einen Einfallswinkel oberhalb des Brewsterwinkels des Si-Substrates von $\Phi_B = 73,7^\circ$ diese Ausrichtungen genau umkehren, wie es für den zweiten Einfallswinkel $\Phi_1 = 75^\circ$ in Abbildung A.4.1 im Anhang zu sehen ist. Aus einer optischen Modellierung folgt, dass diese Beobachtung auch für Schichtdicken des organischen Films > 200 nm nicht mehr gilt.

Betrachtet man in einer optischen Modellierung allgemein Mehrschichtsysteme, die aus einem dünnen organischen und optisch uniaxialen Film (ϵ_∞ im Bereich 2-3) auf einem Si-Substrat bestehen, lässt sich innerhalb der für (Φ_1, d) genannten Grenzen zeigen, dass die Beobachtungen der Peakorientierungen eine Gemeinsamkeit dieser Systeme darstellen. Die organischen Dünnschichten in Kapitel 6 und auch Pentacen- und Guanin-Dünnschichten, zu denen Messungen in der Literatur veröffentlicht wurden,^{149,150} verhalten sich vergleichbar. Die nach oben und unten ausgerichteten Peaks in den

Ψ -Spektren dieser Medien können durch optisch uniaxiale Modelle beschrieben werden. ID583 bildet wie Pentacen und auch das in Kapitel 6 untersuchte Material ein triklinisches Kristallsystem,^{135,149,151} das optisch biaxial ist.⁵⁷ SCHUBERT ET AL. schreiben in [149], dass die von ihnen gefundene optisch uniaxiale Anisotropie der Pentacen-Dünnschichten auf eine zufällige Orientierung von Pentacen-Kristalliten um die Normale zur Substratoberfläche hinweist. Dies führt möglicherweise auch für die in dieser Arbeit untersuchten anisotropen Dünnschichten auf ein effektiv optisch uniaxiales Verhalten. Für die optisch uniaxialen Dünnschichten aus Kapitel 6 sind dort die in AFM-Messungen aufgenommenen Kristallite in Abbildung 6.4.5 zu sehen.

Aus der Modellierung der Spektren folgen zwei dielektrische Funktionen, welche die optischen Eigenschaften parallel (\tilde{p}) und senkrecht (\tilde{s}) zur Substratoberfläche beschreiben. Die Werte für ε_∞ wurden beim Fit für beide Richtungen gekoppelt, da zwei einzelne Werte sehr starke Korrelation aufwiesen und damit nicht unabhängig bestimmt werden konnten. Die Moden der beiden Richtungen \tilde{p} und \tilde{s} wurden durch 15 LORENTZ-Oszillatoren nach Gleichung 2.1.14 beschrieben. Der Fit wurde gegenüber der Veröffentlichung in [135] leicht verbessert, an den grundlegenden Ergebnissen dieses Kapitels ändert dies aber nichts. Abbildung 5.2.1 c.) zeigt das modellierte Schichtsystem. In d.) sind die beiden erhaltenen dielektrischen Funktionen dargestellt.

Jede Mode konnte bei der Modellierung nur entweder der \tilde{p} - oder der \tilde{s} -Richtung zugeordnet werden, obwohl davon auszugehen ist, dass das dynamische Dipolmoment der meisten Moden nicht exakt parallel zu einer dieser Richtungen liegt, sondern Anteile in beiden Richtungen besitzt. In der Diplomarbeit des Autors wurde in einer optischen Modellierung demonstriert, dass auch eine Kombination von \tilde{p} - und \tilde{s} -Anteil bei geeigneter Parameterwahl zu einem einzelnen Peak führen kann.²⁷ Die Modellierung ist also nicht eindeutig. Weiter wurde in [27] durch einen Vergleich mit relativen Transmissionsspektren p-polarisierten Lichts bei verschiedenen Einfallswinkeln gezeigt, dass Moden, die in beiden Richtungen ausgeprägte Anteile besitzen, in IRSE-Spektren stark unterdrückt sein können. In relativen Transmissionsspektren wird das Verhältnis der Transmission durch ein mit dem Dünnschicht beschichtetem Substrat und der Transmission des reinen Substrats (Referenzspektrum) spektral aufgetragen. Da die Fits an (Ψ, Δ)-Spektren beim Versuch, jede Mode sowohl mit einem \tilde{p} - als auch einem \tilde{s} -Anteil zu modellieren, nicht konvergieren, wurde die genannte Einschränkung beim Fit gewählt. Jede Mode ist als effektive Mode zu betrachten, deren dominierender Anteil in die zugeordnete Richtung zeigt.

Eine Kombination von IRSE-Spektren und relativen Transmissionsspektren p-polarisierten Lichts bei verschiedenen Einfallswinkeln, könnte die Ermittlung einer dielektrischen Funktion gegebenenfalls verbessern. Insofern das Substrat IR-transparent ist und das Messen eines dafür nötigen Referenzspektrums des unbeschichteten Substrats nicht zu anderen Problemen führt, könnte es gelingen für jede Mode einen \tilde{p} - und einen \tilde{s} -Anteil zu ermitteln. Bei den vorliegenden Proben war dies aufgrund der rauen Rückseite der Substrate, welche das in Abschnitt 3.3 angesprochene Problem der Absorption von Multiphononen und Sauerstoff in Silizium vermeiden soll, nicht möglich. Genau diese Absorptionen würden im Falle eines beidseitig polierten Si-Substrats aber auch den Fit relativer Transmissionsspektren erschweren.²⁷

5.4 Orientierung der Moleküle in den Dünnschichten

Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, lassen sich IR-Spektren von Molekülen auch anhand von DFT-Berechnungen theoretisch ermitteln. Abbildung 5.4.1 zeigt einen Vergleich des am Einzelmolekül berechneten molaren Absorptionskoeffizienten mit dem Absorptionskoeffizienten des Dünnschicht, der sich aus der im letzten Abschnitt besprochenen dielektrischen Funktion über Gleichung 2.1.4 errechnen lässt. Die DFT-Rechnung wurde vom Kooperationspartner unter Nutzung des Funktionals BP86 mit SV(P)-Basissatz durchgeführt.^{152,153} Für dieses Funktional liegen berechnete Skalierungsfaktoren sehr nahe bei 1,^{89,92} sodass die errechneten Resonanzfrequenzen der Moden nicht skaliert wurden. Die berechneten Moden sind durch LORENTZ-Peaks mit einer Halbwertsbreite von 4 cm^{-1} dargestellt. Die Fläche unter der jeweiligen Oszillatorkurve entspricht dabei der berechneten Intensität der Mode. Beim Vergleich mit dem experimentellen Spektrum ist zu beachten, dass die DFT-Rechnung, wie sie hier dargestellt ist, keine Richtungsinformation zu den Moden enthält, während die experimentellen Moden wie beschrieben in \tilde{p} - oder \tilde{s} -Richtung zeigen. Abgesehen von den Intensitätsverhältnissen mancher Moden im Bereich 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} sowie von einer generellen Verschiebung in den Wellenzahlen vor allem höherenergetischer Moden lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung feststellen. Die Verschiebung der Moden ist eine bekannte Eigenschaft von DFT-Rechnungen⁸⁸ und wurde in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die abweichenden Intensitätsverhältnisse können verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist die Modellierung der Moden der experimentellen Spektren, insbesondere die Einteilung in reine \tilde{p} - und \tilde{s} -Moden, wie oben besprochen nicht eindeutig. Treten wie hier viele unterschiedlich orientierte Moden sehr nah nebeneinander auf, kann dies zu Fehlern in der Modellierung führen. Des Weiteren ist zu vermuten, dass auch das am Einzelmolekül berechnete Spektrum die im Dünnschicht vorliegenden Umstände nicht vollständig beschreibt. Insbesondere die Beeinflussung der Moleküle untereinander könnte zu einer von der dielektrischen Antwort des Einzelmoleküls abweichenden Antwort im Dünnschicht führen. Angemerkt werden muss auch, dass die kleinsten berechneten Peaks, bei dem in den IRSE-Spektren vorliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis, nicht beobachtet werden können.

Zwei klar von anderen Banden getrennte Schwingungen, eine CO- und eine CN-Streckschwingung bei experimentell 1678 cm^{-1} beziehungsweise 2208 cm^{-1} , konnten berechneten Moden bei 1702 cm^{-1} und 2245 cm^{-1} zugeordnet werden. Weiter wurde eine Anregung bei experimentell 1549 cm^{-1} , die einer Kopplung aus CH- und CC-Deformationsschwingungen (CH-CC-Mode) zugeschrieben werden kann, einer berechneten Mode bei 1595 cm^{-1} zugewiesen. Streckschwingungen werden im Folgenden auch mit ν , Deformationsschwingungen mit δ bezeichnet. Die berechneten atomaren Verschiebungsvektoren der Schwingungen sind in Abbildung 5.4.2 mit Hilfe der freien Software JMOL visualisiert.¹⁵⁴ Die gezeigten Verschiebungsvektoren stellen die Schwingungen qualitativ dar, entsprechen in ihrem Betrag aber nicht der tatsächlichen Auslenkung. IR-Schwingungsmoden größerer Moleküle sind häufig eine Kopplung mehrerer atomarer Verschiebungen,^{27,95} wie am Beispiel der CO-Schwingung zu sehen ist. Die Benennung der Moden in dieser Arbeit bezieht sich

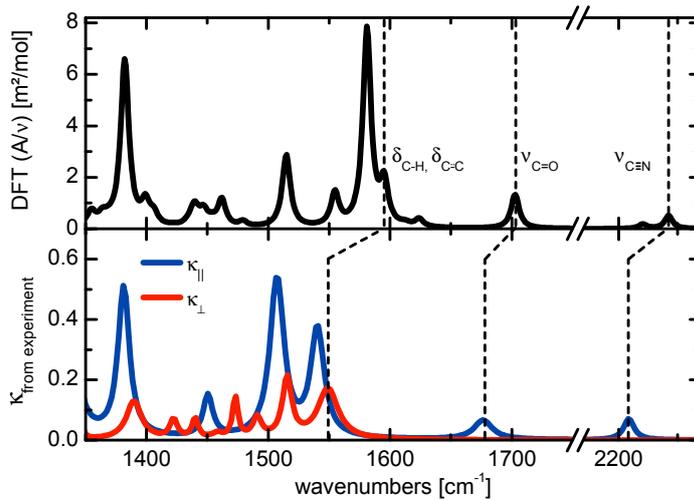


Abbildung 5.4.1: Vergleich des an einem einzelnen ID583-Molekül mittels DFT berechneten molaren Absorptionskoeffizienten A mit dem aus der dielektrischen Funktion aus Abbildung 5.2.1 d.) bestimmten Absorptionskoeffizienten κ des ID583-Dünnschichtfilms. Die markierten Moden wurden einander zugeordnet.

auf die jeweils dominanten Verschiebungen. Weiter ist in der Abbildung das aus den berechneten Verschiebungen resultierende dynamische Dipolmoment qualitativ gezeigt, das für jede der drei Moden in eine andere Raumrichtung weist. Wird IR-Licht auf das Molekül eingestrahlt, reagiert also jede Mode unterschiedlich je nach Richtung in welcher das elektrische Feld des einfallenden Lichts oszilliert. Die CH-CC-Mode wurde experimentell der \tilde{s} -Richtung zugewiesen, die CO- und CN-Moden der \tilde{p} -Richtung. Aus dem Vergleich von experimenteller \tilde{p} - oder \tilde{s} -Richtung und der mittels DFT-berechneten Richtung des dynamischen Dipolmoments lässt sich auf die Orientierung der Moleküle im Dünnschicht schließen. Diese Idee wurde in ihren Grundzügen in der Diplomarbeit des Autors²⁷ an einem anderen Material erarbeitet und in Form eines computerbasierten Vergleichs von experimentellen und berechneten Spektren von PÖLKLING⁴² weiterentwickelt. Die resultierende Methode zur Orientierungsbestimmung soll im Folgenden am Beispiel von ID583-Filmen kurz vorgestellt werden.

Die über ein Absorptionsband integrierte Intensität A ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments der Anregung.³⁶ Es gilt $A \sim |\vec{D} \cdot \vec{E}(\tau_j)|^2 = |D \cdot E \cdot \cos \angle(\vec{D}, \vec{E}_{\tau_j})|^2$ mit dem dynamischen Dipolmoment einer Schwingung \vec{D} , das hier aus DFT-Rechnungen folgt, und dem Feld \vec{E} des bei der Messung einfallenden Lichts. Die τ_j beschreiben hier Winkel zwischen dem elektrischen Feld und der Substratoberfläche. Wie stark eine Mode das einfallende Licht absorbiert ist also abhängig vom Überlapp der beiden Vektoren.

PÖLKLING berechnete in einer Simulation zwei von mehreren τ_j abhängige Sätze von Absorptionspeaks der drei zugeordneten Moden ($\delta_{CH,CC}$, ν_{CO} , ν_{CN}), einen experimentellen Satz $A_m^{\text{exp}}(\tau_j)$ und einen aus den DFT-Rechnungen folgenden $A_m^{\text{DFT}}(\tau_j)$. Die Größen $A_m^{\text{exp}}(\tau_j)$ entsprechen den Flächen unter den jeweiligen Peaks. Für Details sei auf [42] verwiesen, die Vorgehensweise soll aber im Folgenden veranschaulicht werden. Die experimentellen Größen können aus der dielektrischen Funktion aus Abbildung 5.2.1 errechnet werden, welche aus den IRSE-Spektren ermittelt wurde. Die Absorption von Moden die hauptsächlich in \tilde{p} -Richtung ausgerichtet sind sinkt mit steigendem Einfallswinkel, während die von in \tilde{s} -Richtung ausgerichteten Moden

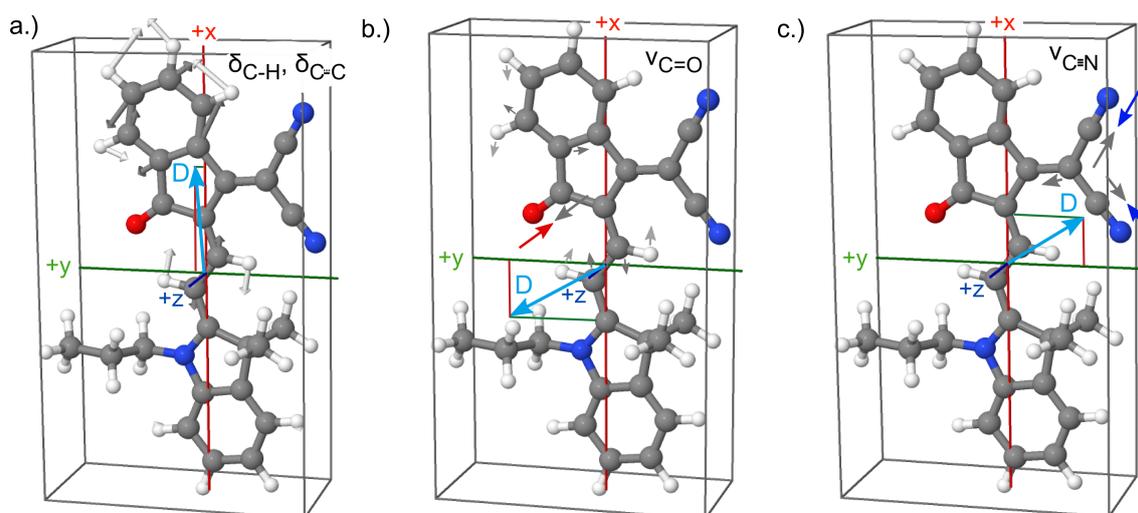


Abbildung 5.4.2: Qualitative Darstellung atomarer Verschiebungen von mittels DFT berechneten Schwingungsmoden einer a.) CH- und CC-Deformationsschwingung bei berechneten 1595 cm^{-1} , einer b.) CO-Streckschwingung bei 1702 cm^{-1} und einer c.) CN-Streckschwingung bei 2245 cm^{-1} . D zeigt die Richtung des aus den atomaren Verschiebungen resultierenden dynamischen Dipolmoments an.

ansteigt. Einen Beitrag zu einem Fehler liefert hier sicherlich die Tatsache, dass in den Ellipsometriemessungen die Moden nur entweder komplett der \tilde{p} - oder \tilde{s} -Richtung zugeordnet werden konnten. Die aus den DFT-Rechnungen folgenden Größen Λ_m^{DFT} können nicht direkt abgeleitet werden, da die Orientierung der Moleküle in den Dünnschichten bezüglich der Einfallsebene des Lichts als Information fehlt. Um die relativen Orientierungen zu spezifizieren, sind vier unabhängige Koordinaten nötig. Wird die Normale der Substratoberfläche als Bezugsrichtung gewählt, so kann jede Orientierung eines internen Koordinatensystems eines ID583-Moleküls zur Substratoberfläche sowie die Richtung des einfallenden elektrischen Felds anhand der vier in Abbildung 5.4.3a.) gegebenen Winkel $(\theta, \eta, \sigma, \tau)$ dargestellt werden. Für die hier vorliegenden polykristallinen Dünnschichten mit einer optischen Achse, welche der Substratnormalen entspricht, kann über den Winkel σ gemittelt werden, sodass in der Simulation eine mittlere Orientierung der Moleküle bestimmt wird, die nur noch von den Winkeln (θ, η) abhängt. Die Abhängigkeit der Peak-Intensitäten Λ_m^{DFT} der einzelnen Moden m von der Orientierung der Moleküle kann so wie folgt geschrieben werden:

$$\Lambda_m^{\text{DFT}}(\{\theta, \eta\}, \{\tau_j\}) \sim \Lambda_{m,0}^{\text{DFT}} \cdot |\vec{D}_m(\{\theta, \eta\}) \cdot \vec{E}(\{\tau\})|^2.$$

$\Lambda_{m,0}^{\text{DFT}}$ ist die aus den DFT-Rechnungen ermittelte Intensität der Absorptionspeaks ohne den Einfluss der Orientierung. DFT-Berechnungen sind in der Bestimmung der Peak-Intensitäten wesentlich fehleranfälliger als in der Bestimmung der Resonanzfrequenz.⁹³ Um zu verhindern, dass diese Fehler einen Einfluss auf den Vergleich zwischen Experiment und DFT-Rechnung haben, wurden die $\Lambda_m^{\text{exp}}(\tau_j)$ und die $\Lambda_m^{\text{DFT}}(\{\theta, \eta\}, \{\tau_j\})$ unabhängig voneinander auf die jeweils größte Peak-Intensität für die genutzten τ_j normiert. Welche mittlere Orientierung im Dünnschicht vorliegt wurde

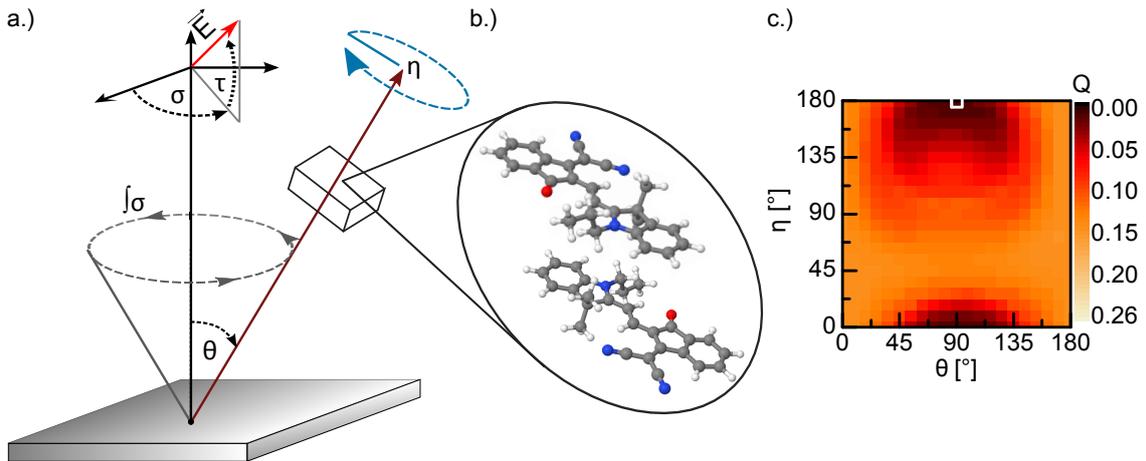


Abbildung 5.4.3: a.) Jede Orientierung einer ID583-Einheitszelle zur Substratoberfläche sowie die Richtung des einfallenden elektrischen Felds kann anhand der vier dargestellten Winkel ($\theta, \eta, \sigma, \tau$) angegeben werden. Aufgrund der uniaxialen Anisotropie der ID583-Dünnschichten kann in einer Orientierungsbestimmung über σ gemittelt werden. b.) In einer ID583-Einheitszelle befinden sich immer zwei Moleküle.¹³⁵ c.) Bei Variation der Orientierung der Einheitszelle in einem Vergleich von aus experimentellen Spektren ermittelten Absorptionspeaks von ID583-Dünnschichten mit DFT-Rechnungen erhaltene Bewertung Q für die Übereinstimmung des Vergleichs. Der Punkt des niedrigsten Q und damit der besten Übereinstimmung ist markiert. Aus dem dort gegebenen Winkelpaar ($\eta = 180^\circ, \theta = 90^\circ$) folgt die Molekülorientierung.

schließlich über die mittlere quadratische Abweichung Q der Größen voneinander ausgewertet:

$$Q(\{\theta, \eta\}, \{\sigma\}) = \frac{1}{N_m N_\tau} \sum_{m=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_\tau} [A_m^{\text{DFT}}(\{\theta, \eta\}, \{\tau_j\}) - A_m^{\text{exp}}\{\tau_j\}]^2.$$

Die Größe Q liegt dabei zwischen 0 und 1, wobei $Q = 0$ eine perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und DFT-Rechnung bedeutet. N_m und N_τ ist die Gesamtzahl der Moden beziehungsweise der simulierten Einfallswinkel.

Ein simpler Vergleich der Zuordnung im experimentell ermittelten Spektrum des Absorptionskoeffizienten in Abbildung 5.4.1 der $\delta_{\text{CH}, \text{CC}}$ -Mode zur \tilde{s} -Richtung und der ν_{CO} - sowie der ν_{CN} -Mode zur \tilde{p} -Richtung mit den in Abbildung 5.4.2 dargestellten Richtungen des jeweiligen dynamischen Dipolmoments führt zu der Schlussfolgerung, dass die Moleküle im Dünnschicht entlang der langen Molekülachse aufgerichtet vorliegen. Die in Abbildung 5.4.3c.) dargestellte Berechnung von Q in Abhängigkeit der beiden in 9° -Schritten variierten Winkel (η, θ) führt zum selben Ergebnis. Die Orientierung ($\eta = 180^\circ, \theta = 90^\circ$), welche die beste Übereinstimmung von Experiment und DFT-Rechnung liefert, ist dort mit einem weiß umrandeten Kästchen markiert. Bei der Berechnung wurde zusätzlich beachtet, dass sich, wie in Abbildung 5.4.3b.) qualitativ gezeigt, immer zwei ID583-Moleküle in einer Einheitszelle befinden, die zu einander eine Inversionssymmetrie besitzen.¹³⁵ Die Kristallstruktur wurde in [135] an langsam aus Lösung gezüchteten ID583-Kristallen bestimmt. Aufgrund der Symmetrie der

Struktur genügt es, die Orientierung der Moleküle innerhalb einer Hemisphäre zu variieren.

5.5 Änderung der Molekülorientierung durch Wärmeeinfluss

Die IRSE-Spektren der ausgeheilten Probe P2 in Abbildung 5.5.1a.) und b.) und auch die aus diesen ermittelte dielektrische Funktion in c.) unterscheiden sich deutlich von denen des nicht ausgeheilten Films. Beispielsweise weisen die Moden bei 1678 cm^{-1} und 2208 cm^{-1} in den Ψ -Spektren hier nach unten statt wie bei dem nicht ausgeheilten Film nach oben. Die vor dem Ausheilen der \tilde{p} -Richtung zugeordneten Peaks sind jetzt der \tilde{s} -Richtung zuzuordnen. Wie in Abbildung 5.5.3 bei einem Vergleich der aus den IRSE-Messungen ermittelten Absorptionskoeffizienten von Probe P1 und P2 gezeigt, ändert sich für die restlichen Peaks die Richtung, in welche die Mode hauptsächlich absorbiert, nicht. Jedoch steigt die Intensität der meisten \tilde{s} -Moden an und die der \tilde{p} -Moden fällt ab. Aus dem Ergebnis der computerbasierten Orientierungsbestimmung im Konturplot in Abbildung 5.5.2 ($\eta = 126^\circ$, $\theta=90^\circ$) lässt sich folgern, dass die Moleküle nach dem Ausheilschritt im Mittel entlang ihrer langen Achse um etwa 54° zur Substratnormalen geneigt vorliegen. Es ist zu vermuten, dass dadurch eine höhere Packungsdichte erreicht werden kann. Diese Annahme wird durch AFM-Messungen in [135] unterstützt, die für Proben nach Erwärmung eine geringere Oberflächenrauheit zeigen als für nicht erwärmte Proben. Die Abgrenzung zwischen Bereichen sehr guter und schlechterer Übereinstimmung zwischen Experiment und DFT-Rechnung im Konturplot ist wesentlich deutlicher als dies für den nicht ausgeheilten Film der Fall ist. Die Skalen der Plots in den Abbildungen 5.4.3c.) und 5.5.2 sind gleich gewählt. Diese Beobachtung kann als Hinweis darauf gesehen werden, dass die mittlere Orientierung nach dem Ausheilen des Films stärker ausgeprägt ist. Die Schichtdicke des ausgeheilten Films wurde im Fit auf $34(1)\text{ nm}$ und der dielektrische Hintergrund auf $\varepsilon_\infty = 2.6(4)$ bestimmt. Die Änderung des dielektrischen Hintergrunds im Vergleich zum nicht ausgeheilten Film mit $\varepsilon_\infty = 3.2(8)$ passt zur Feststellung in [135], dass sich die Absorption der Filme im sichtbaren Spektrum nach dem Ausheilen verringert.

5.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass sich mittlere Molekülorientierungen in dünnen organischen Filmen anhand eines Vergleichs der aus experimentellen IRSE-Spektren ermittelten dielektrischen Funktion der Filme und per DFT berechneter Schwingungsanregungen ableiten lassen. Aus IRSE-Spektren polykristalliner organischer Filme, die optisch eine uniaxiale Anisotropie zeigen, kann ermittelt werden, ob eine IR-aktive Mode hauptsächlich parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche oszilliert. Es kann also bestimmt werden, in welche Richtung das dynamische Dipolmoment vorwiegend ausgerichtet ist. Eine gemessene Mode lässt sich einer Mode im berechneten Spektrum zuordnen, insofern diese spektral klar von anderen Moden getrennt ist. Die Orientierungsinformation aus dem Experiment kann daraufhin mit dem berechneten

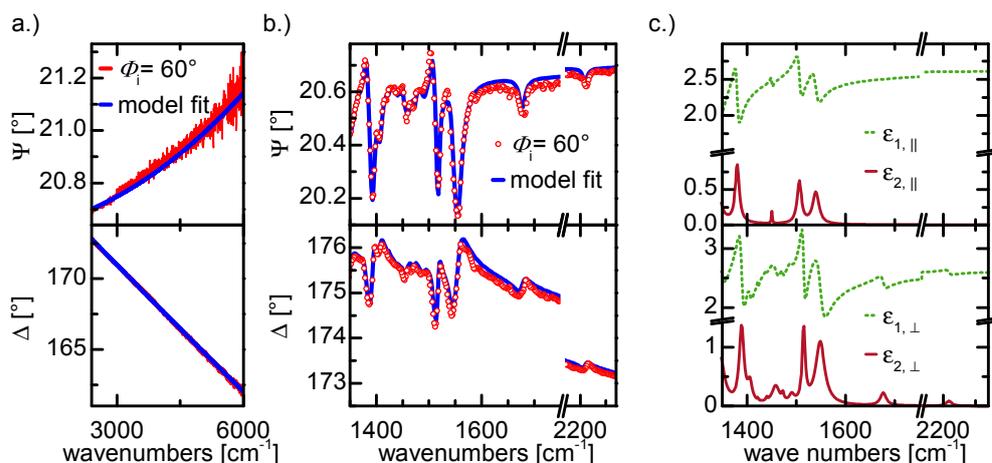


Abbildung 5.5.1: a.) Ellipsometriemessung bei $\Phi_i = 60^\circ$ an einem ID583-Dünnsfilm nach Erwärmung auf 80°C sowie Fit im nicht absorbierenden Bereich des Materials. b.) Messung und Fit im Fingerprintbereich. Die Fits in a.) und b.) wurden gleichzeitig auch an Spektren für $\Phi_i = 75^\circ$ angefitet (siehe Abbildung A.4.2). c.) Durch Modellierung erhaltene anisotrope dielektrische Funktion der ausgeheilten ID583-Filme.

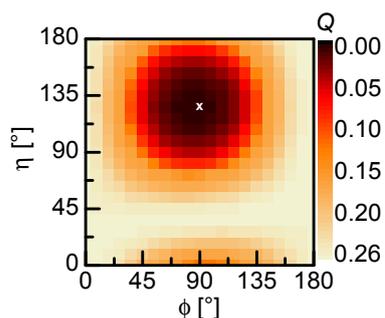


Abbildung 5.5.2: Bei Variation der Orientierung der Einheitszelle in einem Vergleich von aus experimentellen Spektren ermitteltem Absorptionspeaks von ausgeheilten ID583-Dünnsfilmen mit DFT-Rechnungen erhaltene Bewertung Q für die Übereinstimmung des Vergleichs. Der Punkt der besten Übereinstimmung ($\eta = 126^\circ$, $\theta = 90^\circ$), der auf die Molekülorientierung führt, ist markiert. Für eine Definition der Winkel siehe Abbildung 5.4.3.

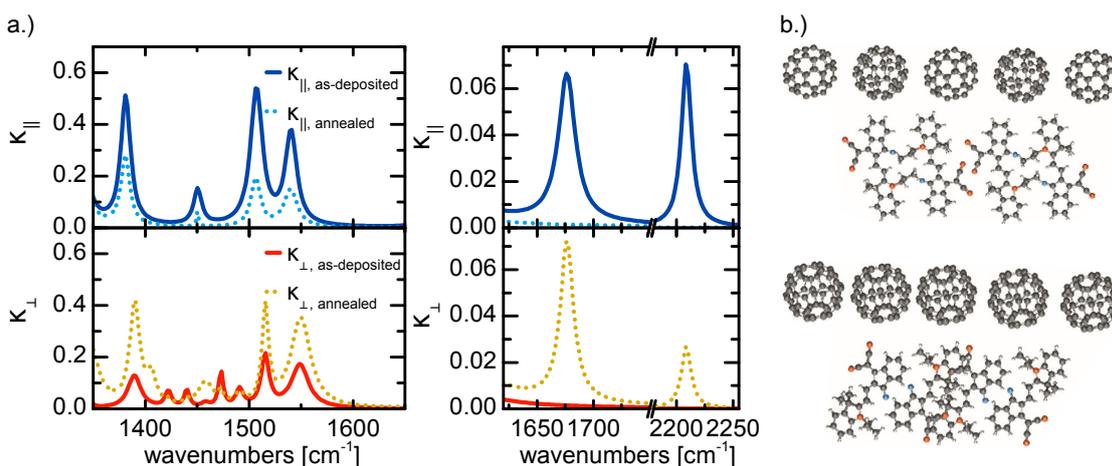


Abbildung 5.5.3: a.) Vergleich der aus den Ellipsometriemessungen ermittelten Absorptionskoeffizienten eines ID583-Dünnsfilms direkt nach der Herstellung sowie eines durch Erwärmung auf 80°C ausgeheilten Films. b.) Darstellung der $C_{60}/\text{ID583}$ -Grenzfläche vor (oben) und nach (unten) dem Ausheilschritt. Mit freundlicher Genehmigung von [135]. Copyright 2012 Wiley VCH.

dynamischen Dipolmoment der zugeordneten Mode verglichen werden. Ein einfacher Vergleich der parallelen oder senkrechten Richtung aus dem Experiment zur Richtung des dynamischen Dipolmoments liefert bereits eine Vorstellung über die mittlere Orientierung der Moleküle im Dünnschicht.

In dem vorgestellten computerbasierten Vergleich lässt sich diese Orientierung weiter quantifizieren. Hierbei wird in einer Simulation die Orientierung der Einheitszelle des Materials über viele mögliche Ausrichtungen variiert und berechnet, wie sich die Intensität von Absorptionsspektren bestimmter, für die Simulation ausgewählter DFT-Moden im Bezug der Orientierung der Einheitszelle zur Richtung des einfallenden Lichts verändert. Die jeweils vom Einfallswinkel des Lichts abhängigen Intensitäten der DFT-Moden werden mit den Intensitäten der zugeordneten experimentellen Moden verglichen und es wird ein Faktor für die Güte der Übereinstimmung errechnet. Die Ausrichtung der Einheitszelle, welche die beste Übereinstimmung liefert, gibt schließlich die mittlere Orientierung der Moleküle im Dünnschicht an.

Die Methode wurde in diesem Kapitel am Beispiel von auf MoO_3 aufgebrachten ID583-Filmen vorgestellt. Nach der Herstellung liegen die länglichen Moleküle entlang ihrer langen Achse im Dünnschicht aufgerichtet vor. Weiter wurde gezeigt, dass sich die mittlere Orientierung nach dem Erhitzen einer Probe für 5 min auf 80°C deutlich ändert. Die Moleküle neigen sich durch den Ausheilschritt im Mittel um etwa 54° zur Substratnormalen. Hierdurch kann eine Erklärung für die Erhöhung des Füllfaktors einer auf einem planaren Heteroübergang von ID583 und C_{60} basierenden Solarzelle von etwa 37% auf etwa 70% geliefert werden. Basierend auf der hier vorgestellten Orientierungsänderung wurden in [135] die in Abbildung 5.5.3b.) gezeigten Modellgrenzflächen von ID583 und C_{60} vor und nach dem Ausheilschritt simuliert. ID583 besitzt ein sogenanntes Donor-Akzeptor-Molekülgerüst, das zu einem großen permanenten Dipolmoment führt (7.1 D entlang der langen und 5.5 D entlang der kurzen Achse).¹³⁵ Durch optische Anregung wird die Elektronendichte noch weiter zum Akzeptorteil des Moleküls hin verschoben, sodass die Dipolmomente im angeregten Zustand nochmals größer sind.¹⁵⁵ Aufgrund der ausgedehnten Ladungsverteilung ist es sehr wahrscheinlich, dass die relative Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche großen Einfluss auf die Bildung und Dissoziation der Elektron-Loch-Paare an der Grenzfläche nimmt. Berechnungen der Dissoziationswahrscheinlichkeit der Elektron-Loch-Paare in [135] an den beiden oben erwähnten simulierten Grenzflächensituationen führen zu einer wahrscheinlicheren Dissoziation für die Grenzfläche der geneigten Moleküle als für diejenige der aufrecht stehenden Moleküle.

Insgesamt wurde in dieser Untersuchung demonstriert, wie Prozesse auf molekularer Ebene mit der Performanz einer auf den Molekülen aufbauenden Solarzelle korrelieren können.

6 Degradation von n-halbleitenden Naphthalindiimid-Dünnsfilmen und -Transistoren durch Wärme und Feuchte

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Wärme und relativer Feuchte (rF) bei der Lagerung von Dünnsfilmen des in Abbildung 6.0.1a.) gezeigten luftstabilen Naphthalindiimids (NDI), im Folgenden NDI-F genannt, in 65 °C und geringer Luftfeuchte von < 5% rF (65/0) sowie in 65 °C und 85% rF (65/85) über mehrere Stunden bis hin zu 20 Tagen mittels IRSE untersucht. Der Fokus des Kapitels soll wieder auf den IR-Messungen liegen. Ergänzend wurden die Filme aber auch mittels AFM analysiert und der Einfluss der klimatischen Bedingungen auf elektrische Kennlinien von NDI-F-Transistoren untersucht. Unter beiden Lagerungsbedingungen sind Morphologieänderungen der polykristallinen Dünnsfilme detektierbar, während die chemische Zusammensetzung der Einzelmoleküle stabil bleibt. Die Dünnsfilme kristallisieren bei der Lagerung weiter aus, ein Effekt der vor allem bei (65/85) deutlich hervortritt. In Transistormessungen ist in beiden Fällen ein Abfall des On/Off-Verhältnisses des Stroms beobachtbar, der nach 20 Tagen bei (65/0) sehr moderat, bei (65/85) mit einem Abfall über fünf Größenordnungen jedoch sehr deutlich ausfällt. Der deutliche Abfall liegt vermutlich in einem nach der Degradation nicht mehr über die gesamte Fläche vorhandenen Kanal begründet. Die bei (65/85) auskristallisierten Dünnsfilme bedecken, wie in AFM-Aufnahmen zu beobachten ist, das Substrat nicht mehr vollständig. Außerdem wird eine unbeabsichtigte Dotierung der Transistoren bei (65/85) deutlich verstärkt, während sie bei (65/0) abgebaut wird. Es wird vermutet, dass dieses Verhalten auf den Einfluss von Wassermolekülen zurückzuführen ist.

6.1 Motivation und Ergebnisse aus Vorarbeiten

Diverse Umwelteinflüsse können starke Auswirkungen auf die Eigenschaften organischer Halbleiter haben. In Kapitel 5 wurde aufgezeigt, dass Wärme gezielt zur Verbesserung der Leistung einer organischen Solarzelle genutzt werden kann. Unkontrollierte Umwelteinflüsse führen aber in der Regel zu einer Degradation der Funktionalität. Die Degradation organischer Halbleiter durch unkontrollierte Umwelteinflüsse ist bisher jedoch nur in sehr geringem Maße erforscht. In der Einleitung dieser Arbeit wurden einige wenige Untersuchungen aufgeführt.

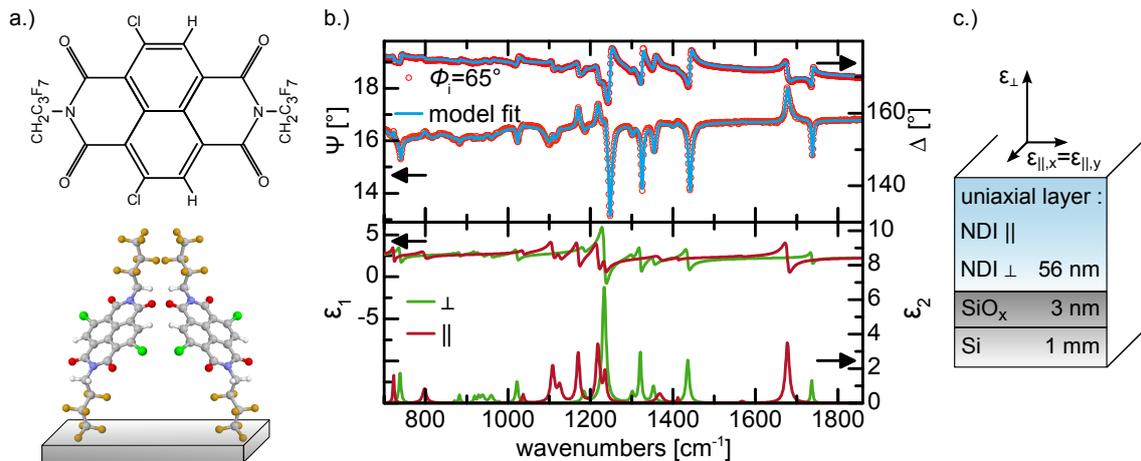


Abbildung 6.0.1: a.) Oben: Valenzstrichformel des kleinen Moleküls NDI-F. Unten: Orientierung von NDI-F-Molekülen auf Siliziumoberflächen, wie sie in [27, 93] unter Mitarbeit des Autors bestimmt wurde. An jedem Punkt im Kristallgitter befinden sich zwei zueinander spiegelsymmetrische Moleküle.¹⁵¹ b.) Ellipsometriemessung und Fit aus [27] an einem 56 nm dicken NDI-F-Film auf Silizium sowie daraus ermittelte anisotrope dielektrische Funktion. c.) Optische Modellierung der in b.) gezeigten Spektren, die im dort dargestellten Fit resultiert. Die Dünnschichten besitzen eine uniaxiale Anisotropie mit optischer Achse senkrecht zur Substratoberfläche.

Dieses Kapitel hat zum Ziel, den speziell als luftstabil ausgewiesenen Halbleiter NDI-F und auch NDI-F-Transistoren auf ihre Stabilität gegenüber extremen Umweltbedingungen zu untersuchen. Die extremen Bedingungen können auch als erste Schätzung für die Stabilität unter normalen Umweltbedingungen aber sehr langen Zeiträumen dienen. Luftstabil heißt hierbei, dass sich die elektrischen Kennwerte der Transistoren bei einer Lagerung unter Umgebungsbedingungen im Zeitraum einiger Tage nur unwesentlich ändern. Gegebenenfalls ist aber eine stärkere Änderung zu einer Herstellung und Charakterisierung innerhalb einer Stickstoffatmosphäre zu erkennen.^{151,156} In [27] wurde vom Autor mittels IRSE gezeigt, dass NDI-F-Dünnschichten bei Lagerung bei Umgebungstemperatur und unter einem Druck geringer 300 mbar und damit geringer Luftfeuchte über einen Zeitraum von mindestens elf Monaten stabil sind. Spektren der Dünnschichten, die innerhalb dieses Zeitraums gemessen wurden, erwiesen sich innerhalb der experimentellen Genauigkeit als identisch. Im Molekül dienen Fluoroalkylketten als Barriere für die Diffusion von Oxidationsmitteln und Feuchte aus der Umgebung.¹⁵¹

Das in [151] publizierte Material ist in n-Typ-Dünnschichttransistoren sehr leistungsfähig und weist in bei Umgebungsbedingungen vermessenen Transistoren mit einer *bottom-gate-top-contact*-Struktur und SiO₂ als Gateoxid eine Ladungsträgermobilität von $\mu = 0.75(13) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sowie ein On/Off-Verhältnis von $38(17) \cdot 10^5$ auf. Die Mobilität ist vergleichbar mit der von auf amorphem Silizium (a-Si) basierenden TFTs und es ist abzusehen, obwohl das On/Off-Verhältnis noch etwas unter dem Wert von a-Si (10^7) liegt,⁶³ dass NDI-F oder eine Weiterentwicklung des Materials in zukünftigen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden kann. Insofern ist es interessant, den Alterungsprozess von NDI-F-Dünnschichten und die dadurch folgenden

Auswirkungen auf das Verhalten als Transistormaterial zu untersuchen. Des Weiteren sollen die hier durchgeführten Analysen auch allgemein Möglichkeiten aufzeigen, wie die Degradation organischer Dünnschichten studiert werden kann.

Die Dielektrische Funktion von NDI-F Dünnschichten auf Silizium aus Vorarbeiten

In [27, 93] wurden NDI-F-Dünnschichten direkt nach der Herstellung vom Autor dieser Arbeit mittels IRSE und AFM-Messungen untersucht. Abbildung 6.0.1b.) zeigt einen Ausschnitt einer dort durchgeführten Messung an einem 56 nm dicken NDI-F-Film auf Silizium und der aus den Spektren ermittelten dielektrischen Funktion. Die Modellierung der Spektren erfolgte hierbei vergleichbar zu der in Kapitel 5 vorgestellten Vorgehensweise. Dem in Abbildung 6.0.1c.) dargestellten optischen Modell folgend sind auch NDI-F-Dünnschichten polykristallin und besitzen eine uniaxiale Anisotropie mit optischer Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Schwingungen die hauptsächlich parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind erscheinen auch hier als nach oben gerichtete Peaks im Ψ -Spektrum, während Schwingungen senkrecht zur Substratoberfläche als nach unten gerichtete Peaks auftreten. Alle Schwingungsanregungen wurden wieder durch LORENTZ-Oszillatoren nach Gleichung 2.1.14 modelliert. Für den dielektrischen Hintergrund wurde $\varepsilon_\infty = 2,4$ bestimmt. Die Kristallite sind vermutlich auch hier gegeneinander um die Normale zur Substratoberfläche beliebig rotiert. Mittels der in Kapitel 5 beschriebenen Methode zur Bestimmung der Molekülorientierung konnte auch für NDI-F-Moleküle eine Vorzugsorientierung auf den Si-Substraten bestimmt werden. Die zwei Moleküle enthaltende Einheitszelle¹⁵¹ ist so orientiert, dass die Moleküle entlang der langen Molekülachse aufgerichtet vorliegen.^{27,42,93} Dies ist in Abbildung 6.0.1a.) unten dargestellt. Die Kristallite besitzen, wie in AFM-Messungen in Abbildung 6.4.5 zu sehen ist, Ausdehnungen von mehreren hundert Nanometern. Die AFM-Messungen werden in Abschnitt 6.4 detailliert besprochen.

6.2 Experimentelle Details

Um an jeweils denselben Proben sowohl IR- als auch Transistormessungen durchführen zu können, wurde zusammen mit BASF SE, dem Kooperationspartner bei dieser Untersuchung, das in Abbildung 6.2.1 dargestellte Probenlayout geplant. Als Substrate dienen mit 300 nm thermisch gewachsenem SiO_2 bedeckte 3×3 cm große Si-Substrate von 500 μm Dicke, mit rauer Rückseite und $\langle 100 \rangle$ -Oberfläche. Die Si-Schicht der Proben ist mittels Bor p-dotiert, besitzt laut Hersteller einen Widerstand von 1-100 Ωcm und wird als Gate-Kontakt genutzt. Auf die Substrate wurden nach jeweils 15 Minuten Reinigung im Ultraschallbad mittels Aceton gefolgt von Isopropanol von BASF SE NDI-F-Dünnschichten mit einer nominellen Dicke von 40 nm aufgedampft. Der Druck beim Aufdampfen betrug $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und die Aufdampftrate 0,3 $\text{\AA}/\text{s}$. Über eine Schattenmaske wurden schließlich auf einem Teil der Probe 50 nm hohe quadratische Goldkontakte von $W = 200 \mu\text{m}$ Kantenlänge aufgedampft, die als Source- und Drain-Kontakte dienen und in $L = 100 \mu\text{m}$ Abständen voneinander entfernt sind, sodass sich ein Verhältnis $W/L = 2$ im leitfähigen Kanal ergibt.

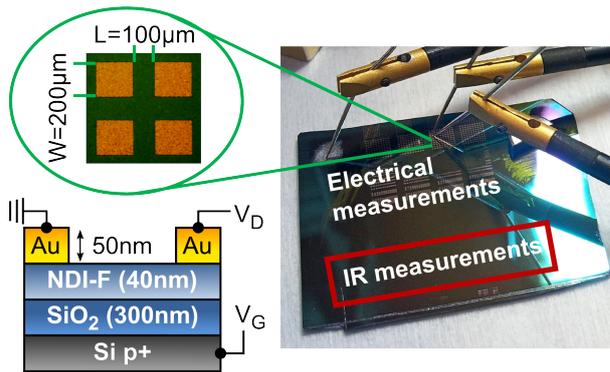


Abbildung 6.2.1: Probe für Degradationsmessungen vor einer elektrischen Charakterisierung (Foto) und Schichtaufbau der untersuchten Proben (links unten). Es wurden an jeder Probe sowohl IR- als auch elektrische Messungen durchgeführt. Links oben ist eine Mikroskopaufnahme der Kontaktstrukturen gezeigt und die Kanallänge L und -weite W angegeben.

Die elektrische Charakterisierung der Transistoren erfolgte im Dunklen und bei Umgebungsbedingungen mittels des Halbleiter-Parameter-Analyse-Systems *Agilent 4155C*. Hierbei werden je zwei Goldkontakte anhand von spitzen Nadeln kontaktiert, sodass an diese elektrische Spannungen angelegt werden können. Der Bereich aus beiden Kontakten und organischer Schicht in der Mitte wurde vor der Kontaktierung vom Rest der Schicht elektrisch isoliert, indem um den Bereich herum der Dünnsfilm mit einer Nadel abgekratzt wurde. Für jede Messung wurde ein neues paar Kontakte genutzt. Das Si-Gate wurde kontaktiert, indem an einer Stelle der Probe sowohl die NDI-F-Schicht als auch das Gate-Oxid weggekratzt wurden. Eine Kontaktierung an der Seite der Probe zeigt vergleichbare Ergebnisse, der Kontakt ist allerdings mechanisch weitaus weniger stabil. Durch die Kontaktierung können Spannungsbereiche am Drain und Gate in bestimmten Intervallen durchgeföhren werden, im Folgenden analog zum englischen Wort *Sweep* genannt, und Ströme zwischen den Kontakten gemessen werden. Die durchgeföhrete elektrische Charakterisierung wird in Abschnitt 6.5 vorgestellt. Das genutzte Gerät weist bei etwa 20 V und 40 V in einigen Messungen schmale Peaks im Strom auf, die auf das Umschalten des Messbereichs zurückzuführen sind.

Die Hälfte jeder Probe wurde nicht mit Goldkontakten bedampft, sodass dieser Teil mittels des großflächigen IR-Strahls untersucht werden konnte. In [27] wurde vom Autor gezeigt, dass sich NDI-F-Spektren, die bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurden, unabhängig von der Wahl des Winkels mit dem oben vorgestellten optischen Modell beschreiben lassen, sodass die Messungen hier auf einen Winkel $\Phi_i = 60^\circ$ beschränkt wurden. Für diesen Winkel sind die (Ψ, Δ) -Spektren einfacher auszuwerten als für höhere oder niedrigere Winkel. Bei höheren Winkeln erhöht sich die Steigung der Basislinien der Spektren. Bei niedrigeren Winkeln steigt die Steilheit der starken SiO_2 -Absorptionsbande im Bereich $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ an und darüber hinaus reduziert sich der optische Weg des IR-Lichts durch die NDI-F-Schicht. In beiden Fällen sind die NDI-F-Moden schwieriger auszumachen als bei $\Phi_i = 60^\circ$. Niedrigere und höhere Einfallswinkel würden also eine Interpretation der Spektren erschweren. Die Auflösung der Messungen beträgt 4 cm^{-1} . Zusätzlich zu den IR-Messungen und zur elektrischen Charakterisierung wurden an jeder Probe vor dem ersten und nach dem letzten Degradationsschritt AFM-Bilder aufgenommen.

Dem Autor sind keine Standardbedingungen zur Untersuchung von Degradationsprozessen organischer Transistoren durch Umgebungseinflüsse bekannt. Das Fehlen

solcher Standards liegt vermutlich darin begründet, dass solche Tests bisher noch nicht häufig durchgeführt wurden. Die beiden Bedingungen (65/0) und (65/85) wurden entsprechend zu den veröffentlichten Standards für Lebensdauertests von organischen Solarzellen ISOS-D-2 beziehungsweise ISOS-D-3 gewählt.¹⁵⁷ Nach IR- und AFM-Messungen sowie einer elektrischen Charakterisierung von zwei Proben direkt nach der Herstellung wurde eine Probe in (65/0) und die andere in (65/85) für die Zeiträume 1 Stunde (1 h), 4 h, 1 Tag (1 d), 6 d, 12 d, 20 d gelagert. Nach jedem Degradationsschritt wurde die jeweilige Probe für mindestens 4 h bei Umgebungstemperatur und geringer Feuchte in der Spülbox des Ellipsometers aufbewahrt, um für die folgenden Messungen einen über die Messzeit stabilen Zustand zu erreichen. Nach Ablauf der Ellipsometermesszeit von 24 h wurde die jeweilige Probe elektrisch charakterisiert. Die Wartezeit und die Reihenfolge der Messungen wurden so gewählt, da Proben, die direkt nach einem Degradationsschritt elektrisch vermessen wurden, sich nicht durchgängig stabil verhielten. Die Probe bei der Bedingung (65/0) wurde in einem Trockenschrank (*Binder FD 115*) gelagert, der mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,7^\circ$ spezifiziert ist, die Probe bei der Bedingung (65/85) in einer Klimakammer (*Binder MKF 115*) mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 1,3^\circ$, während die relative Feuchte im Bereich $< 2,5\%$ schwankt. Die Luftfeuchte wurde hierbei mit Hilfe von deionisiertem Wasser erzeugt.

6.3 Optische Modellierung der Dünnschicht

IRSE-Spektren von NDI-F-Dünnschichten auf den hier genutzten SiO_2/Si -Substraten können unter Nutzung des für NDI-F-Filme auf Silizium in Abschnitt 6.1 und in [27, 93] vorgestellten Modells beschrieben werden, indem lediglich die Schicht des nativen Oxids durch die eines 300 nm dicken thermischen Oxids ersetzt wird. Die Schichtdicke einer NDI-F-Schicht wird im nicht absorbierenden Teil des Spektrums über 2000 cm^{-1} angefügt. Die Details zu einem solchen Fit wurden in Kapitel 5 besprochen. Die Schichtdicke des in Abbildung 6.3.1 gezeigten und für die Lagerung (65/85) genutzten Films wurde auf 38(2) nm bestimmt und passt damit zum nominellen Wert von 40 nm. Der Vergleich zwischen Modellierung und Experiment in a.) und b.) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die NDI-F-Dünnschichten wachsen auf der SiO_2 -Schicht also vergleichbar zu dem in Abschnitt 6.1 vorgestellten Wachstum auf Silizium auf. Es sei darauf hingewiesen, dass die dort genutzten Si-Substrate von einer dünnen Schicht nativem Oxid (SiO_x) bedeckt sind.

Abbildung 6.3.1c.) zeigt die aus Messungen an einem unbeschichteten SiO_2/Si -Substrat ermittelte dielektrische Funktion der SiO_2 -Schicht, die hier im Modell benutzt wird. Die drei deutlich zu erkennenden Peakstrukturen in den Bereichen $350\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, $800\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ und $1000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ sind alle auf Schwingungen innerhalb von Si-O-Si-Brücken im amorphen SiO_2 zurückzuführen.¹⁵⁸ Diese Schwingungen wurden in der Literatur ausgiebig behandelt,^{107–110,158} sodass an dieser Stelle nicht auf weitere Details eingegangen werden soll. Die Moden wurden durch GAUSS-LORENTZ-Oszillatoren nach Gleichung 2.1.15 beschrieben. Für den dielektrischen Hintergrund wurde $\epsilon_{\infty, \text{SiO}_2} = 2,1$ genutzt.¹⁰⁴ Der Einfluss der beiden stärkeren Peaks ist in der Messung des mit NDI-F beschichteten Substrats in Abbildung 6.3.1a.)

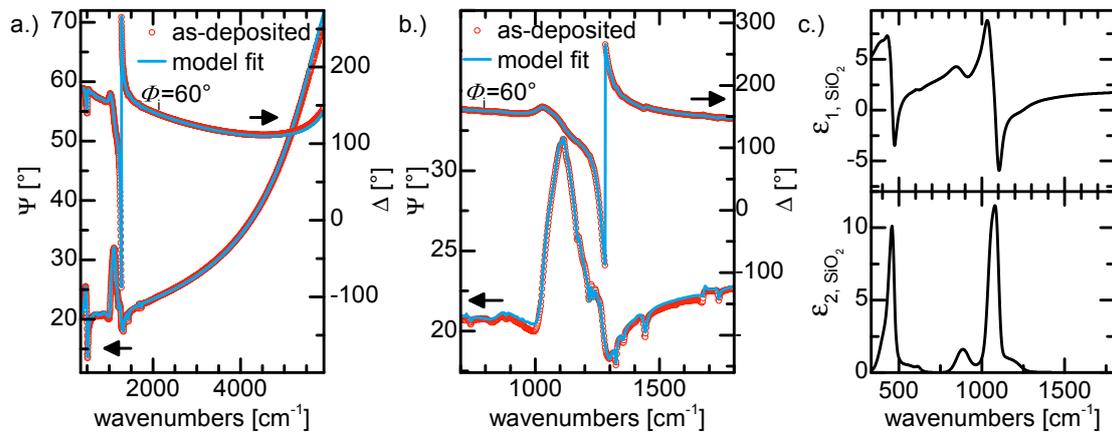


Abbildung 6.3.1: a.) IR-Ellipsometriemessung und Fit von NDI-F auf SiO_2/Si b.) Vergrößerung des absorbierenden Bereichs c.) Im optischen Modell genutzte dielektrische Funktion von SiO_2 .

deutlich zu beobachten. Zudem sind die Auswirkungen von innerhalb der SiO_2 -Schicht interferierenden IR-Strahlen in dem Anstieg der Spektren zu höheren Wellenzahlen zu erkennen.

6.4 Morphologieänderungen der Dünnschicht

Im Folgenden werden zunächst die im IR messbaren Änderungen der bei (65/85) gelagerten Probe (P85) diskutiert, im Anschluss daran dann die Änderungen der bei (65/0) gelagerten Probe (P0). In Abbildung 6.4.1a.) sind (Ψ, Δ) -Spektren von P85 nach den verschiedenen Lagerungszyklen sowie die Spektren eines unbeschichteten Substrats dargestellt. Es sind keine wesentlichen über die Skala des gesamten Messbereichs ausgedehnten Änderungen unter den Zeitabschnitten zu erkennen. Ein Fit der Schichtdicke innerhalb des vorgestellten Modells im nicht absorbierenden Bereich über 2000 cm^{-1} führt zu dem Ergebnis, dass die Filme während der Lagerung ihre Dicke nicht ändern. Minimale und über den Zeitverlauf nicht systematische Änderungen unter den Spektren bei hohen Wellenzahlen sind vermutlich auf geringe Abweichungen des Einfallswinkels des Lichts $< 0.1^\circ$ im Messaufbau zurückzuführen. Da bei degradierten NDI-F-Schichten in der gesamten Untersuchung dieses Kapitels keine Änderungen unter 700 cm^{-1} zu erkennen waren, wird im Folgenden nur der darüberliegende Bereich besprochen und die experimentellen Spektren erst ab dort gezeigt. Bei unbeschichteten Substraten wurden unter den genannten Lagerungsbedingungen keine Änderungen in den Spektren festgestellt. Der Vergleich mit den Spektren des unbeschichteten Substrats macht deutlich, dass der Verlauf der Spektren vorrangig durch die starken Absorptionsbanden der SiO_2 -Schicht des Substrats bestimmt ist.

Basislinienkorrektur der Ψ -Spektren

Um kleine Änderungen in der NDI-F-Schicht detektieren zu können, ist es hilfreich, das Signal dieser Schicht vom Signal des Substrats zu trennen, also eine Basislinienkorrektur durchzuführen. Ein einfacher Ansatz, dies zu erreichen, ist es, im besprochenen optischen Modell die LORENTZ-Oszillatoren zu entfernen, die NDI-F-Schicht also als nicht absorbierendes Medium zu beschreiben, das lediglich über seine Schichtdicke und ε_∞ definiert ist, und das aus diesem Modell berechnete Spektrum von der Messung zu subtrahieren. Da die Signale der Absorptionsbanden im Ψ -Spektrum meist als Peaks in Form von LORENTZ-Oszillatoren zu erkennen und damit einfach identifizierbar sind, während sie im Δ -Spektrum häufig als Doppelstruktur eines nach oben und eines nach unten gerichteten Peaks auftreten, werden im Folgenden zuerst nur die Ψ -Spektren näher analysiert. Die Änderung in den Δ -Spektren wird später implizit in die Analyse mit einbezogen. Die Doppelstruktur der Peaks in den Δ -Spektren erschwert das einfache Verständnis insbesondere bei nicht isotropen Schichten und energetisch nahe zueinander liegenden Banden, bei denen sich die Peakstrukturen überlagern. Vergleichbar zu dem in Kapitel 5 vorgestellten Verhalten in Ψ ändert sich auch das Signal einer Mode in Δ je nachdem in welche Raumrichtung die Mode angeregt werden kann. Abbildung 6.4.1b.) zeigt neben der Messung der Probe direkt nach der Herstellung den Fit der Probe ohne Einbezug der Lorentzoszillatoren („*physical without peaks*“- (PWP)-Modell) sowie einen weiteren Fit der später erläutert wird. Des Weiteren ist auch die angesprochene Differenz von Messung und PWP-Modell dargestellt. Das PWP-Modell passt in dem dargestellten Bereich nicht gut genug zur Messung, um die angestrebte Differenz, die im Idealfall lediglich aus einer Basislinie um den Wert 0 und den NDI-F-Absorptionspeaks zusammengesetzt ist, befriedigend darstellen zu können. Dieses Problem ließe sich lösen, indem dem optischen Modell der SiO_2 -Schicht weitere Oszillatoren hinzugefügt werden. Jedoch lassen sich dann die Modellierungen der SiO_2 -Schicht einer mit NDI-F beschichteten Probe und die Modellierung eines unbeschichteten Substrats nicht mehr in Einklang bringen. Die Modellierung wäre nicht mehr physikalisch. Es lässt sich nicht klar sagen, ob die Abweichungen in einer an den problematischen Stellen unzureichenden Modellierung der SiO_2 - oder der NDI-F-Schicht begründet liegen, ob sie auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind oder ob weitere Effekte wie ein Einfluss der Oberflächen oder der Grenzfläche eine Rolle spielen.

Mittels einer nicht physikalischen Methode lässt sich eine Basislinie, welche das Spektrum bis auf die NDI-F-Absorptionspeaks und das Messrauschen beschreibt, sehr gut wie folgt ermitteln. Der von EILERS vorgestellte Algorithmus¹⁵⁹ minimiert Abweichungen $S = \sum_i \frac{1}{2}(y_i - z_i)^2$ von Punkten z_i der zu ermittelnden Basislinie zu Punkten y_i der Messkurve mittels der Methode der kleinsten Quadrate. Zusätzlich bestimmt ein zweiter Term $R = \sum_i ((z_i - z_{i-1}) - (z_{i-1} - z_{i-2}))^2$ die Glätte der Basislinie. Insgesamt wird der Term $S + \xi R$ minimiert. Über den Parameter ξ lässt sich festlegen, wie stark die zu fittende Basislinie großen Änderungen der y_i über wenige Punkte i im Messspektrum folgen soll. Für ein ξ nahe 0 folgen die z_i dem Messspektrum möglichst perfekt und es wird auch das Messrauschen angefitet. Für große ξ folgen die z_i nur dem Trend der Messkurve über große Wellenzahlenbereiche, kleine Strukturen wie die Absorptionspeaks einer dünnen organischen Schicht werden

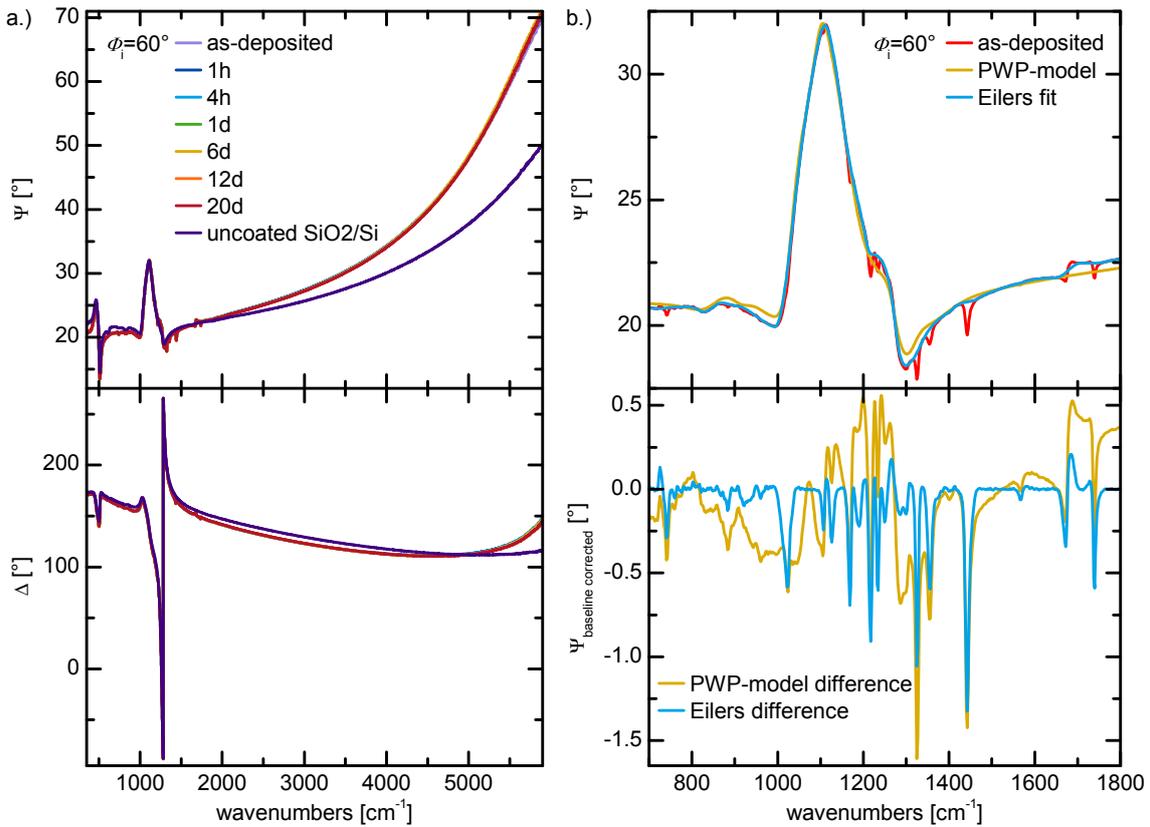


Abbildung 6.4.1: a.) (Ψ, Δ) -Spektren einer bei 65°C und 85% rF gelagerten NDI-F/SiO₂/Si-Probe nach verschiedenen Lagerungszyklen sowie Spektren eines unbeschichteten Substrats. b.) Oben: Vergleich des Ψ -Spektrums der Probe direkt nach der Herstellung mit der physikalischen Modellierung des Spektrums der Probe ohne Einbezug der NDI-F-Absorptionspeaks (*PWP-model*) und zusätzlich mit einem im Fließtext vorgestellten nicht-physikalischen EILERS-Fit. Unten: Differenzen des experimentellen Ψ -Spektrums mit den genannten Fits.

nicht mitgefittet. Die Wahl eines großen ξ sorgt bereits für einen recht guten Fit der Basislinie, der hier allerdings nicht gezeigt werden soll, da er an den spitz zulaufenden Stellen der großen SiO₂-Absorptionsbande noch ungenügend ist und daher ein anderes Vorgehen gewählt wurde. Die Fit-Prozedur kann um die Möglichkeit erweitert werden, Bereiche von NDI-F-Peaks im Spektrum auszulassen. Wird diese Erweiterung mit der Wahl eines kleinen ξ kombiniert, das gerade groß genug ist, um das Messrauschen nicht anzufitten, ergibt sich der in Abbildung 6.4.1b.) dargestellte EILERS-Fit. Es wurde $\xi = 10$ gewählt. Die y_i , welche beim Fitten ausgelassen wurden, ließen sich leicht anhand der dielektrischen Funktion von NDI-F auswählen. In der Differenz des Messspektrums und des EILERS-Fits sind die NDI-F-Moden deutlich zu erkennen, sodass Änderungen der Moden während der Lagerung der Proben nachverfolgt werden können. Der große Vorteil der Differenzspektren ist, dass auch kleine Änderungen von Moden, welche sich in Bereichen steiler Flanken der Basislinie befinden, untersucht werden können. Alle EILERS-Fits wurden in der Software MATLAB¹⁶⁰ mittels eines in [116] entwickelten Skripts durchgeführt.

Interpretation der basislinienkorrigierten Ψ -Spektren

Abbildung 6.4.2 zeigt nun zusätzlich zu Änderungen in den Ψ -Spektren der NDI-F-Moden während der Lagerung (65/85) in verschiedenen Spektralbereichen die basislinienkorrigierten Spektren sowie für eine einfache Zuordnung der Moden die dielektrische Funktion von NDI-F. Der Bereich der starken SiO_2 -Absorptionsbande ist gesondert in Abbildung 6.4.3 dargestellt. Dort konnte der größte Gewinn durch die Basislinienkorrektur erzielt werden. Auch wenn die Ψ -Achse des nicht korrigierten Spektrums deutlich gestreckt werden würde, wäre es nicht möglich, die geringen Änderungen einiger Moden zu erkennen. Anregungen von CH-Streckschwingungen, die im Bereich um 3000 cm^{-1} liegen, sollen in dieser Untersuchung nicht analysiert werden. Die hohen CH-Moden der dünnen Schicht sind für die Filme auf dem SiO_2/Si -Substrat kaum vom Messrauschen zu unterscheiden, sodass auch Änderungen derer nicht beobachtet werden konnten. Daher wurde auch die dielektrische Funktion von NDI-F in diesem Bereich nicht gezeigt.

Wird die Ungenauigkeit durch das Messrauschen vor allem im Bereich der Spektren kleiner 825 cm^{-1} und bei sehr kleinen Peaks wie dem bei 1571 cm^{-1} beachtet, sind alle sichtbaren Änderungen systematisch über die zeitliche Abfolge der Lagerung. Deutlich erkennbar sind Änderungen in den Spektren nur nach Lagerzeiten von 1h und 4h gegenüber der Schicht direkt nach der Herstellung und gegenüber länger gelagerten Schichten. Auffällig ist, dass Änderungen nur bei solchen Peaks auftreten, die im optischen Modell als parallele Moden klassifiziert wurden. Dass sich die Signale aller paralleler NDI-F-Moden ändern, ist ein deutlicher Hinweis auf eine Morphologieänderung innerhalb der organischen Schicht. Dass sich gleichzeitig das Signal keiner senkrechten Mode messbar ändert, führt weiter zu der Schlussfolgerung, dass sich die mittlere Orientierung der Moleküle nicht grundlegend ändern kann. Eine mögliche Interpretation ist, dass sich die Kristallite der polykristallinen Schicht vergrößern. Dies wäre möglich, indem sich unter einigen der um die Substratnormale beliebig rotierten Kristallite die Orientierung der Moleküle parallel zur Substratebene angleicht. Die extremen klimatischen Bedingungen könnten die nötige Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche ermöglichen.

Änderungen der dielektrischen Funktionen von NDI-F-Dünnschichten durch Wärme und Feuchte

Es ist auffällig, dass bei den hier durchgeführten Messungen von NDI-F auf einem SiO_2/Si -Substrat nicht alle parallelen Peaks im Ψ -Spektrum nach oben gerichtet sind, wie es auf Si-Substraten in [27, 93] und in Abbildung 6.0.1 der Fall ist, sondern auch wie bei 1571 cm^{-1} und 1678 cm^{-1} Doppelstrukturen auftreten können. Fehler in der Interpretation der Spektren hierdurch und gegebenenfalls auch durch die Anwendung des EILERS-Fits können nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, eine Modellierung der Spektren mit dem Ziel, Änderungen der dielektrischen Funktionen der Proben mit der Lagerungszeit zu ermitteln, den korrigierten Messspektren gegenüberzustellen. Aus dieser Modellierung folgen die über verschiedene Spektralbereiche dargestellten Imaginärteile der dielektrischen Funktionen in Abbildung 6.4.4a.). Aufgrund der schon angesprochenen Diskrepanz

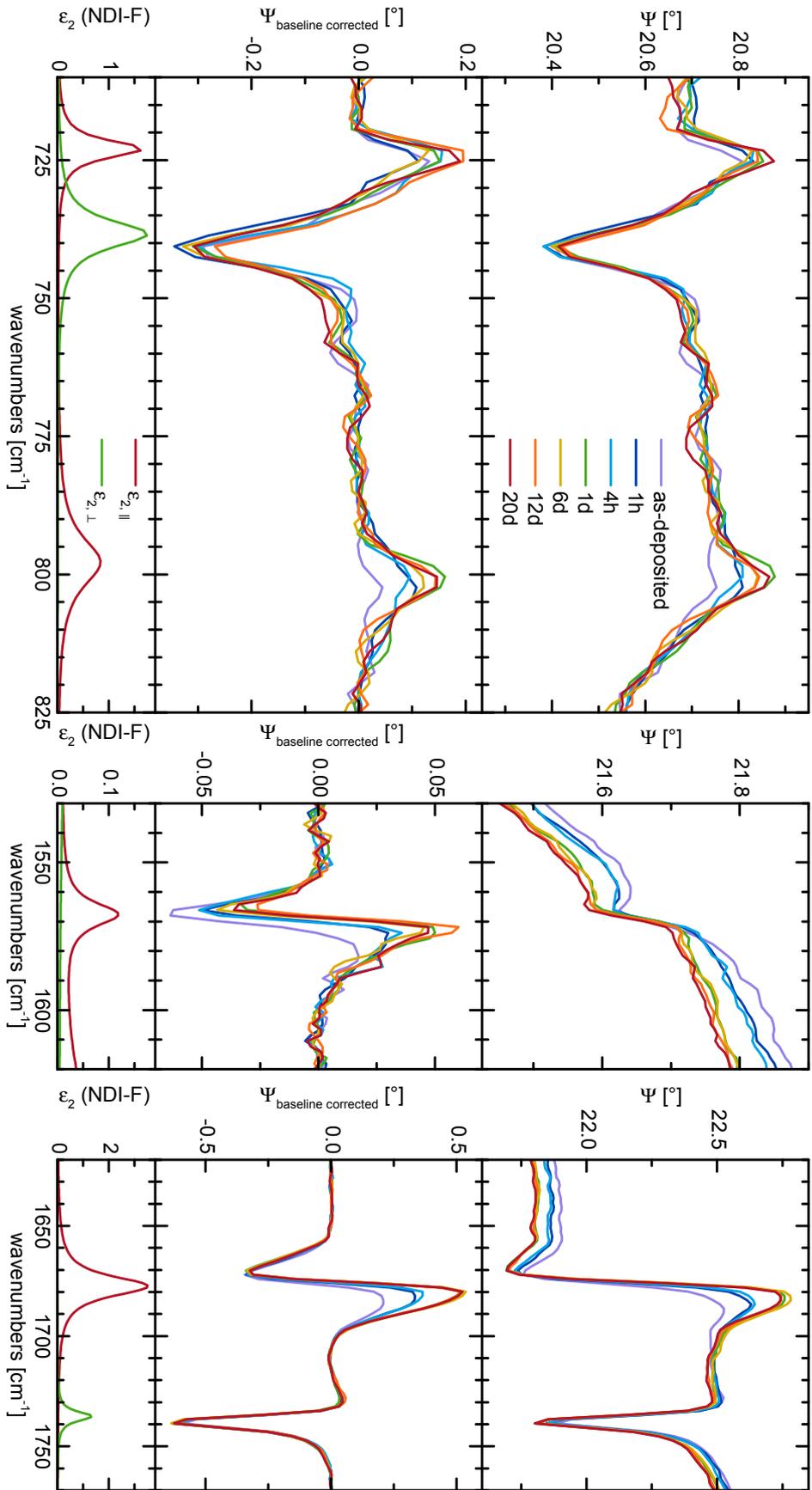


Abbildung 6.4.2: Zeile 1: Änderungen von Moden eines 38(2) nm dicken NDI-F-Dünnschicht auf SiO_2/Si in Ψ -Spektren während der Lagerung in 65°C und 85% rF über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen. Zeile 2: Mittels eines EILERS-Fits (Abbildung 6.4.1) der Basislinie korrigierte Differenzspektren. Zeile 3: Dielektrische Funktion von NDI-F für eine einfache Zuordnung der Moden.

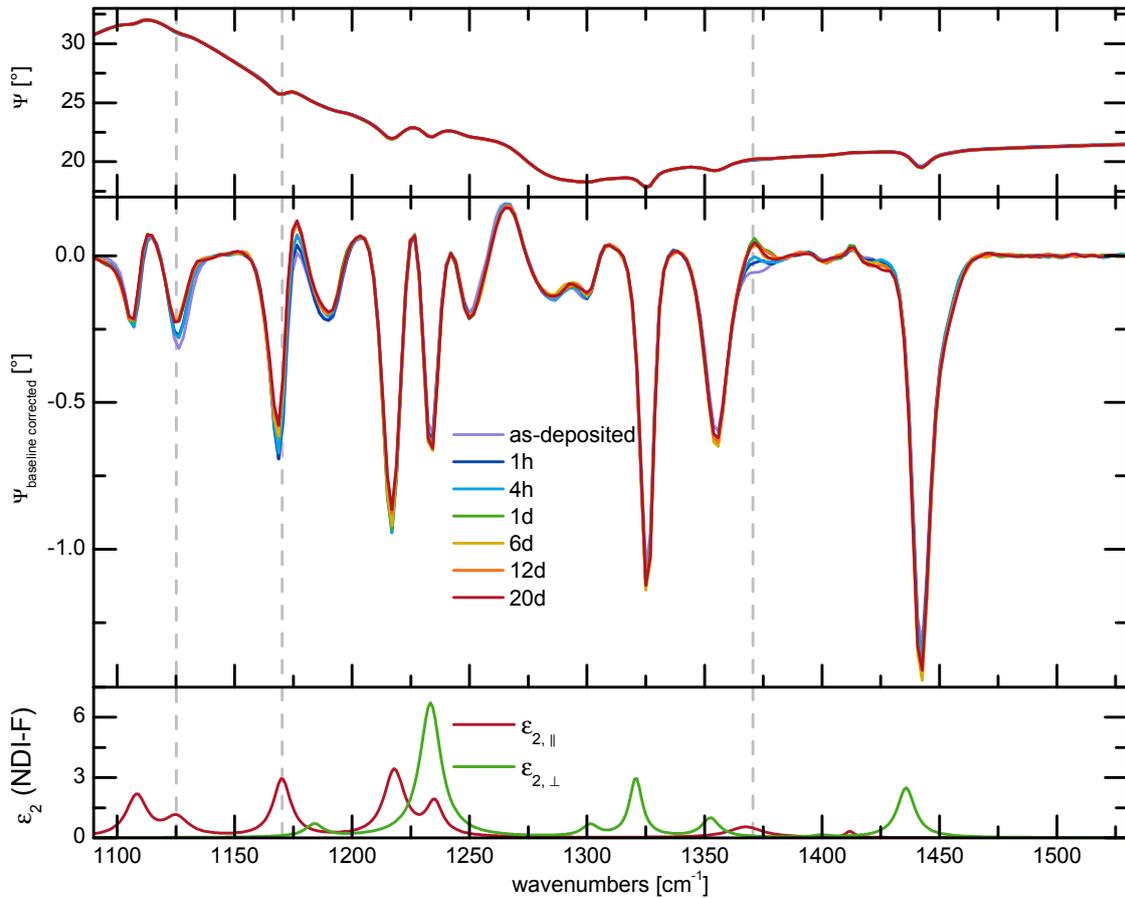


Abbildung 6.4.3: Zeile 1: Änderungen von Moden eines 38(2) nm dicken NDI-F-Dünnschicht auf SiO_2/Si in Ψ -Spektren während der Lagerung in 65°C und 85% rF über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen. Zeile 2: Mittels eines EILERS-Fits der Basislinie korrigierte Differenzspektren. Zeile 3: Dielektrische Funktion von NDI-F für eine einfache Zuordnung der Moden. SiO_2 besitzt im Bereich $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ eine starke Absorptionsmode.

zwischen physikalischem Fit der Basislinie und den Messungen im Bereich der starken SiO_2 -Absorptionsbande ließen sich die NDI-F-Peaks zwischen $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ nicht zufriedenstellend fitten, sodass dieser Bereich bei der Modellierung der Peakänderungen nicht betrachtet wurde.

Beim Fitten der Änderungen der Moden konnte bei keiner Mode eine Verschiebung der Anregungsfrequenz größer der Hälfte der Messauflösung festgestellt werden. Die Anregungsfrequenzen ändern sich also während der Lagerung nicht beobachtbar. Daher wurde sie für alle Messungen zu den unterschiedlichen Lagerungszeiten und für die Spektren direkt nach der Herstellung der Proben im Modell gleichzeitig ermittelt, indem sie als Fitparameter gekoppelt wurden. Weiter konnten auch bei den gefitteten Halbwertsbreiten der Peaks keine signifikanten Änderungen beobachtet werden, sodass auch diese im Fit gekoppelt wurden, um die Anzahl der freien Parameter möglichst gering zu halten. Die beiden Beobachtungen sind im Einklang mit den in den oben besprochenen Ψ -Spektren sichtbaren Änderungen. Im endgültigen Fit

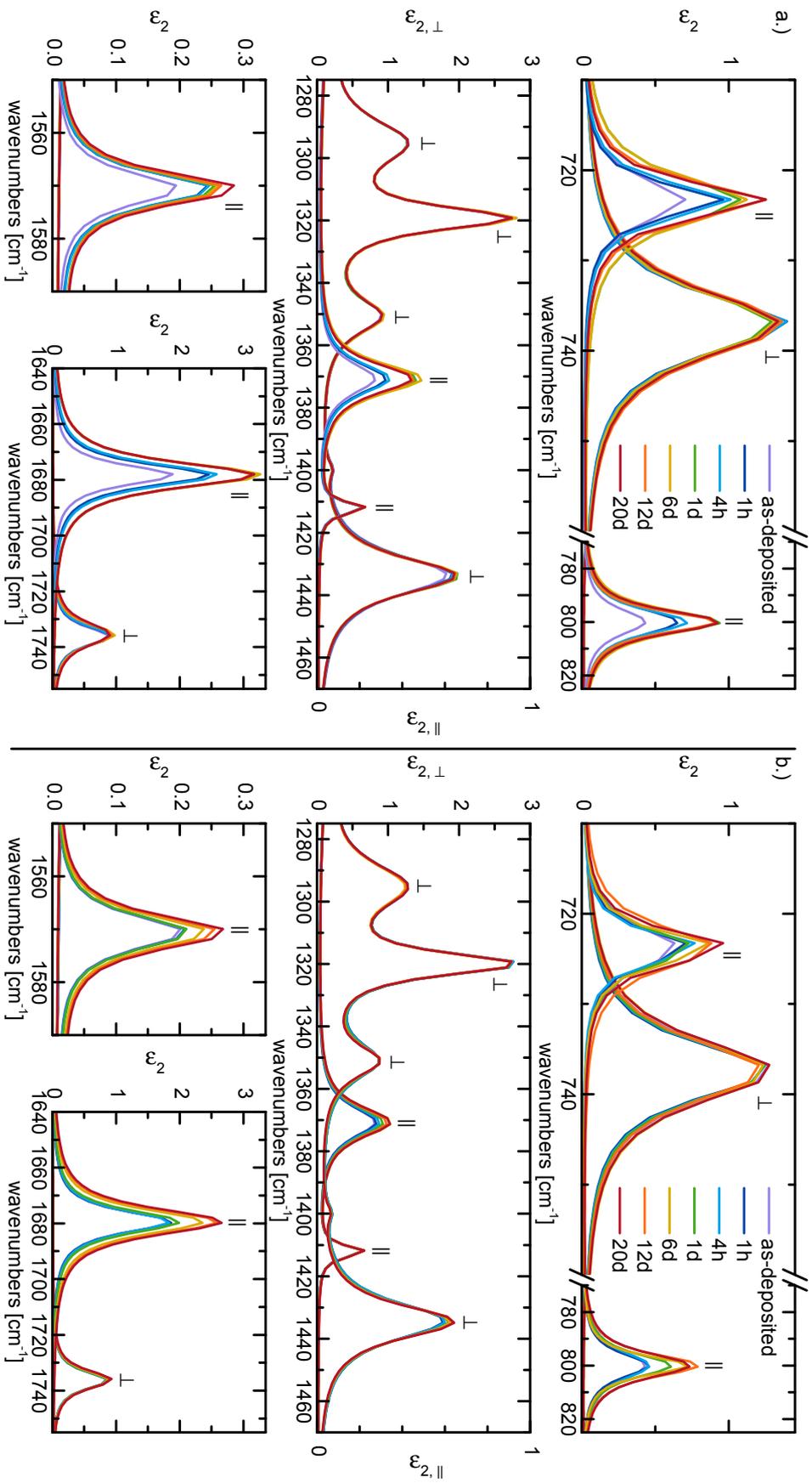


Abbildung 6.4.4: Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von NDI-F-Dünnschichten bei Lagerung in a.) 65 °C und 85% rF und b.) 65 °C und < 5% rF. Die Zuordnung jeder Mode zur vorwiegenden Schwingungsrichtung, parallel (||) oder senkrecht (⊥) zur Substratoberfläche, ist markiert.

wurden also nur die Amplituden der Peaks als ungekoppelte Fitparameter gewählt. Das Modell wurde wie bei allen IRSE-Messungen in dieser Arbeit gleichzeitig an die Ψ - und Δ -Spektren angefitet, sodass die Änderungen der dielektrischen Funktion auf den Änderungen beider Spektren beruhen. Wie auch in den basislinienkorrigierten Messungen zu erkennen war, treten systematische Änderungen mit der Lagerzeit ausschließlich bei parallelen Peaks auf, während sich die senkrechten Moden allenfalls geringfügig und nicht systematisch ändern. Die Änderungen der senkrechten Peaks liegen im Bereich des Fitfehlers, sodass sie in den Abbildungen als Maß für diesen genommen werden können. Die Amplitude und damit auch die Absorption fast aller parallelen Moden steigt systemisch mit der Lagerungszeit an. Bei der schwächsten parallelen Mode im gezeigten Spektrum bei 1412 cm^{-1} kann in der dielektrischen Funktion passend zum Verhalten im basislinienkorrigierten Spektrum keine Änderung festgestellt werden. Vermutlich ist die Absorption der Mode zu gering, um beim vorliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis Änderungen auflösen zu können.

Die Änderungen in der aus den (Ψ , Δ)-Spektren modellierten dielektrischen Funktion führen, wie oben auch aus den basislinienkorrigierten Ψ -Spektren abgeleitet, zur möglichen Interpretation, dass sich die Kristallite der NDI-F-Schicht vergrößern.

Nun soll noch kurz auf die in IR-Spektren messbaren Änderungen von der bei (65/0) gelagerten Probe P0 eingegangen werden. Die in Abbildung 6.4.4b.) gezeigten Änderungen der dielektrischen Funktion von Probe P0 während der Lagerung sind ähnlich zu den bei Probe P85 beobachteten Änderungen. Auch hier steigt das Signal der parallelen Peaks systematisch mit der Lagerungszeit an, während sich die Signale der senkrechten Moden nur innerhalb des Fehlerbereichs ändern. Die beobachtbaren Änderungen sind jedoch deutlich geringer als die bei Probe P85 und die Zeiträume, in denen deutliche Änderungen stattfinden, verschieben sich. Während ausgeprägte Änderungen bei Probe P85 innerhalb der ersten 24 Stunden der Lagerung auftreten, vollzieht sich die potentielle Morphologieänderung bei Probe P0 langsamer und es sind noch im Bereich von 6-12 Tagen Änderungen in den IR-Spektren beobachtbar. Die Schichtdicke des NDI-F-Films der Probe wurde bei der Modellierung auf $42(2)\text{ nm}$ bestimmt und während der Lagerung konnte keine Änderung dieses Werts festgestellt werden. Die beiden Abbildungen A.5.1 und A.5.2 im Anhang zeigen für Probe P0 zur Vervollständigung die gemessenen und die basislinienkorrigierten Ψ -Spektren, die auch hier zur selben Interpretation führen. Weiter sind in Abbildung A.5.3 im Anhang die Änderungen der Realteile der dielektrischen Funktionen der Proben P85 und P0 dargestellt.

Morphologieänderungen in AFM-Messungen

Um mögliche Morphologieänderungen der Proben mittels eines weiteren Messverfahren zu untersuchen, wurden an beiden Proben direkt nach der Herstellung und nach dem Abschluss der jeweiligen Lagerung nach 20 Tagen AFM-Messungen durchgeführt. Abbildung 6.4.5 zeigt für die Proben charakteristische Höhenbilder sowie Bilder der Änderung der im *tapping mode* eingestellten Amplitude. In der Messung direkt nach der Herstellung sind die in Abschnitt 6.1 erwähnten Kristallite mit mehreren hundert Nanometern Ausdehnung zu erkennen. Beim Aufdampfvorgang bilden sich Inseln von NDI-F, die über Terrassen gestuft sind. Hier zeigt sich der

Vorteil des Amplitudenbilds, da dort alle Flächen unabhängig ihrer absoluten Höhe dieselbe Farbcodierung besitzen und nur Stellen, an denen Höhenänderungen auftreten, einen Kontrast erzeugen. Hierdurch sind die einzelnen Stufen besser zu erkennen als im (absoluten) Höhenbild. Die Amplitudenbilder sollen nur diesem Zweck dienen und es wurde auf eine Skala verzichtet. In der innen liegenden Abbildung der Höhenbilder, die einen Schnitt durch die Probe entlang der dargestellten Pfeilrichtung zeigt, entspricht jede Stufe einer Monolage von aufrecht entlang der langen Molekülachse stehenden NDI-F-Molekülen. Die Moleküle besitzen entlang dieser Achse, wie anderweitig bestimmt,¹⁵¹ eine Ausdehnung von 1.9 nm. Der Schnitt ist charakteristisch für weitere im Bild untersuchte Schnitte. Das Wachstum von Terrasseninseln beim Aufdampfvorgang kann durch eine energetische Barriere für auf der Probenoberfläche diffundierende Moleküle an Stufenkanten erklärt werden. Für diffundierende Atome ist die sogenannte *Ehrlich-Schwöbel-Barriere* (ESB) bereits gut untersucht.^{161,162} Auch dort bilden sich im Falle einer aktiven ESB Inseln mit gestuften Terrassen, wobei die Terrassenhöhe jeweils einer Monolage entspricht.¹⁶³ Das Wachstum von Molekülschichten ist komplexer, da Moleküle meist anisotrop sind und weitere Freiheitsgrade bei der Diffusion besitzen. Allerdings konnte auch für Moleküle die Existenz der ESB nachgewiesen werden.¹⁶⁴

Die AFM-Messungen der 20 Tage in (65/0) gelagerten Probe zeigen im Vergleich zur Messung der Probe direkt nach der Herstellung und passend zur Interpretation der IR-Ergebnisse größere Kristallite an der Oberfläche. Weiter ist eine Abgrenzung einzelner Inseln voneinander weniger deutlich zu erkennen. Die klimatischen Bedingungen ermöglichen die Diffusion von Molekülen auf der Oberfläche. Im Querschnittsprofil sind wieder Terrassen von der Dicke einer Monolage zu erkennen, zusätzlich tritt aber auch eine höhere Kante von 8 nm auf. Dies ist auch in anderen Teilen der Aufnahme der Fall. Moleküle scheinen unter den klimatischen Bedingungen also über Kanten diffundieren zu können.

Die Aufnahmen der Probe nach 20 Tagen in (65/85), von der eine charakteristische gezeigt ist, unterscheiden sich deutlich von den bisher besprochenen Aufnahmen. Terrassen von der Höhe einer Monolage sind nur noch selten zu finden. Im dargestellten Bild sind lediglich links unten drei solcher Stufen zu beobachten. Die Größe der Kristallite ist deutlich angewachsen und die meisten zu erkennenden Stufen sind sehr hoch. Die Ausdehnung der großen Stufe im Querschnitt beträgt beispielsweise 49 nm. Diese Höhe übersteigt die in den IR-Messungen bestimmte mittlere Höhe des Films von 38(2) nm deutlich. Die tiefsten Stellen im Bild zeigen möglicherweise die Substratoberfläche. Dies ist anhand von Höhenbildern allein allerdings nicht eindeutig zu klären. Die Rauheit der Oberfläche der einzelnen Kristallite unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen der tiefsten Stellen im Bild und auch nicht von der Rauheit einer zusätzlich gemessenen SiO₂-Oberfläche. Das unterschiedliche Rauschen der Flächen im Amplitudenbild könnte aber ein Hinweis auf zwei verschiedene Materialien sein. Um diese Frage zu klären, wurden Messungen an einem externen AFM, *Cypher S* der Firma *Asylum Research* mit *AC240TS* Cantilever, durchgeführt. Das Gerät erlaubt es, ein Mapping von Kraft-Abstandskurven über die Rasterpunkte der Messung aufzunehmen. Aus den Kurven kann, wie in Abschnitt 3.4 besprochen, die Adhäsionskraft bestimmt werden, die am aktuellen Rasterpunkt nötig ist, um den

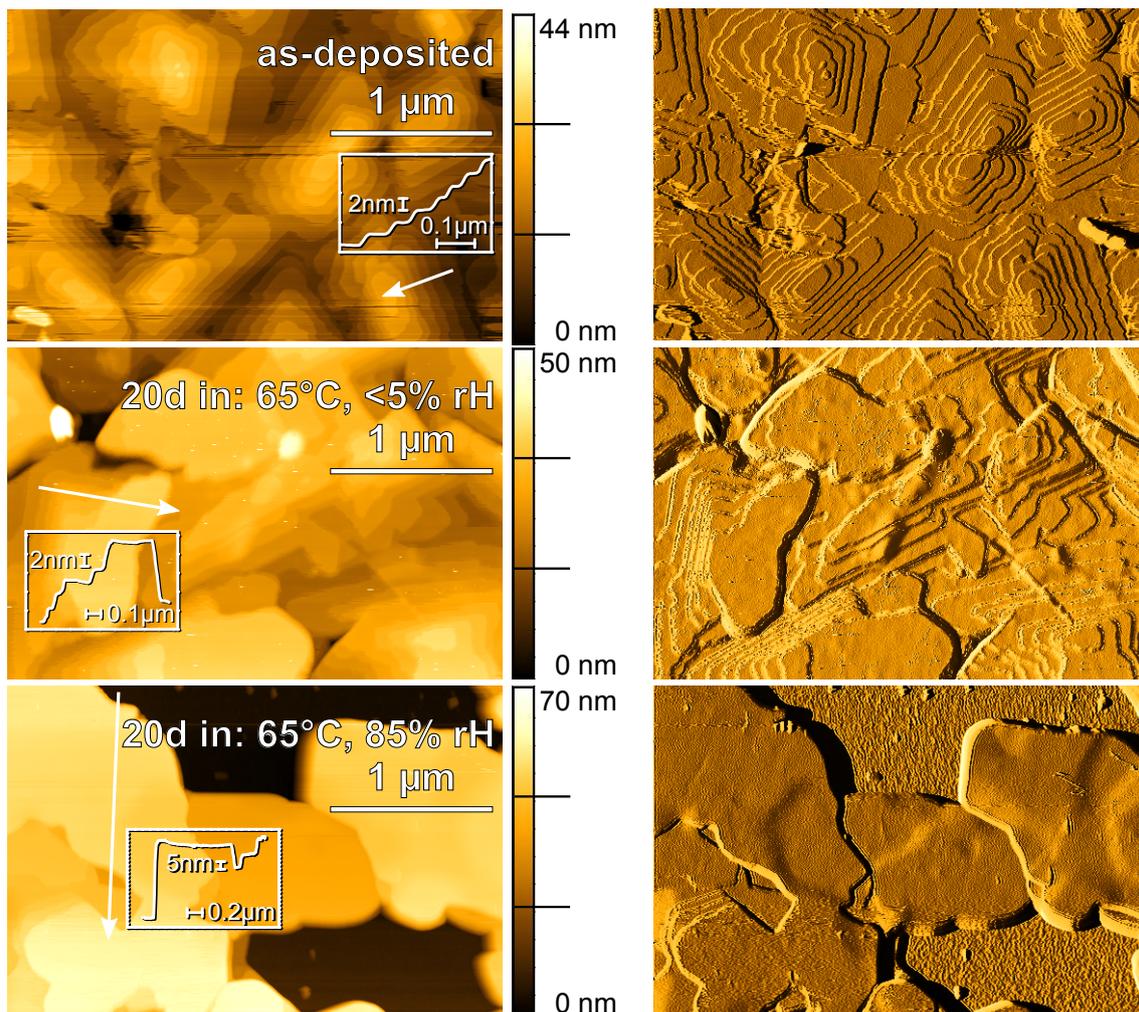


Abbildung 6.4.5: Höhen- (links) und Amplitudenbild (rechts) von NDI-F-Dünnschichten auf SiO_2/Si direkt nach der Herstellung eines Films sowie nach Lagerung von 20 Tagen bei einerseits 65°C , $< 5\%$ rH und andererseits 65°C , 85% rH. Zu jedem Höhenbild ist ein Querschnitt entlang der Pfeilrichtung gezeigt.

Kontakt zwischen AFM-Spitze und Probe zu lösen. Abbildung 6.4.6 zeigt ein solches Mapping der Adhäsionskraft über 64×64 Pixel sowie das zugehörige Höhenbild und zwei Kraft-Abstands-Kurven, von denen eine über dem Dünnschicht und eine über der potentiell entnetzten Stelle aufgenommen wurde. Die Adhäsion an der potentiell entnetzten Stelle ist etwa 60 % größer als im Rest der Aufnahme. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf zwei verschiedene Materialien und damit auf die Entnetzung der Probe.

Aus IR-Messungen konnte geschlossen werden, dass sich die mittlere Schichtdicke bei der Lagerung nicht ändert, die Moleküle von der Probe also nicht abdampfen. Die Entnetzung des NDI-F-Films vom Substrat muss durch Diffusion der Moleküle von tiefer zu höher gelegenen Flächen stattfinden, um das dargestellte Bild zu erzeugen. Organische Dünnschichten können durchlässig für die in der hohen Feuchte zahlreich vorhandenen Wassermoleküle sein^{30,80} und es können sich, wie im nächsten Abschnitt dargelegt wird, Wassermoleküle an einer SiO_2 -Schicht anlagern. Eine solche „nasse“

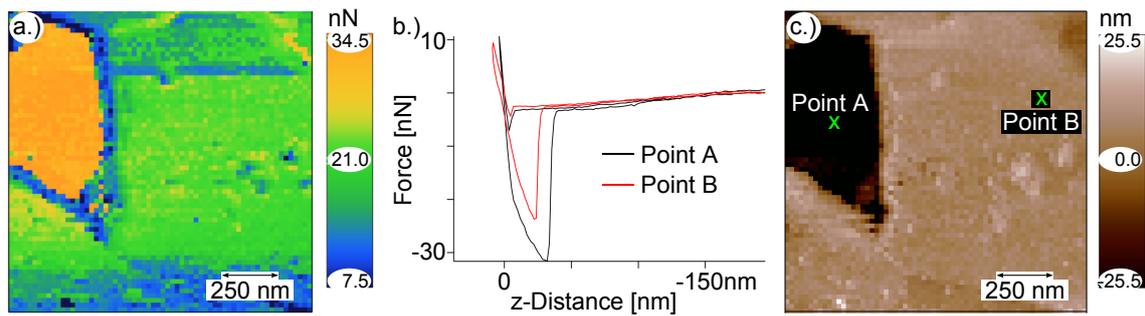


Abbildung 6.4.6: a.) Adhäsionskraft der Oberfläche eines 20 Tage bei 65 °C, 85% rF gelagerten NDI-F-Dünnsfilms, die aus einem Mapping von Kraft-Abstands-Kurven abgeleitet wurde. b.) Kraft-Abstandskurven an zwei Stellen A und B des Mappings c.) Zum Adhäsionsbild zugehöriges Höhenbild, welches die Lage der Stellen A und B zeigt.

Substratoberfläche könnte dafür sorgen, dass die Diffusion von Molekülen über Stufenkanten nach oben bevorzugt wird, um die Kontaktfläche des NDI-F-Films zur „nassen“ Oberfläche zu minimieren.

Insgesamt kann eine Verbindung zwischen den IR- und den AFM-Messungen gezogen werden. Die Interpretation aus den IR-Messungen, dass sich die Kristallite der Proben vergrößern, kann in den AFM-Messungen beobachtet werden. Unglücklicherweise stand die genutzte Klimakammer dem Autor dieser Arbeit nur in einem begrenzten Zeitraum zur Verfügung, sodass AFM-Messungen nicht noch ein Mal in mehreren Zeitabständen aufgenommen werden konnten, um die zeitliche Entwicklung der Kristallite mit den Ergebnissen aus den IR-Messungen korrelieren zu können.

6.5 Degradation von Transistoren

In diesem Abschnitt soll die elektrische Charakterisierung der Transistoren vorgestellt werden, die sich auf den bei (65/85) und (65/0) gelagerten Proben befinden. Details zum Aufbau der Transistoren wurden in Abschnitt 6.2 besprochen.

Die Transistoren zeigen ein vom stetigen Betrieb abweichendes Anfangsverhalten. Der steile Anstieg des Ladungsträgerflusses von Off-Strom zu On-Strom ist beim ersten Sweep deutlich weiter im negativen Spannungsbereich als bei weiteren durchgeführten Sweeps. Da es für die Untersuchung der Degradation unter den klimatischen Bedingungen notwendig ist, die Transistoren unter an den jeweiligen Zeitpunkten stabilen, das heißt bei mehreren Messungen reproduzierbaren, Konditionen zu untersuchen, wird im Folgenden der erste Sweep des jeweils untersuchten Transistors nicht betrachtet. Zu jedem Messzeitpunkt während der Lagerung wurden drei Transistoren vermessen. In Abbildung 6.5.1 ist jeweils eine Transferkennlinie eines für diesen Messzeitpunkt charakteristischen Transistors gezeigt. Charakteristisch heißt hierbei, dass mindestens zwei der Transistoren ein vergleichbares Verhalten zeigten. Der jeweilige Fehler der aus den Kennlinien extrahierten Größen resultiert aus den Unterschieden der vermessenen Transistoren. Die Kennlinien wurden im linearen Regime bei einer Drain-Spannung von $V_D = 5$ V mit einer Auflösung von 1 V aufgenommen. Die Stromstärke wurde in jedem Messpunkt über eine Zeit von 200 ms bestimmt und

zwischen zwei Messpunkten wurde 100 ms gewartet. Längere Mess- und Wartezeiten lieferten abgesehen vom Signal-zu-Rauschverhältnis ein vergleichbares Verhalten. Zusätzlich wurde auch der saturierte Bereich bei $V_D = 60$ V untersucht. Diese Messungen sollen allerdings nur in Abbildung A.5.4 im Anhang gezeigt werden, da sie zur selben Interpretation wie die hier besprochenen Messungen führen. Ergänzend sind in den Abbildungen A.5.7 und A.5.8 im Anhang auch Ausgangskennlinien von bei den Bedingungen (65/85) und (65/0) gelagerten Transistoren zu finden, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine zusätzliche Erkenntnisse lieferten.

Vor der Diskussion der dargestellten Messungen soll kurz eine Begrifflichkeit besprochen werden. In dem in Abschnitt 2.2.3 besprochenen Modell zur Charakterisierung von TFTs, das für gewöhnlich auch zur Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren genutzt wird, beschreibt die Schwellenspannung (V_{th}) den Beginn der Ausbildung des leitfähigen Kanals.⁷⁸ Diese wird im linearen Regime häufig anhand eines linearen Fits des Verlaufs der Strom-Spannungs-Kennlinie im leitenden Bereich des Transistors durchgeführt, wobei der Nulldurchgang des Fits V_{th} bestimmt. Für die degradierten Transistoren ist ein solcher linearer Fit nicht mehr eindeutig durchführbar. V_{th} variiert stark mit dem für den Fit genutzten Bereich. Als Beispiel ist die Transferkennlinie eines für 4 h in (65/85) gelagerten Transistors in Abbildung A.5.5 im Anhang dargestellt. Des Weiteren wurde anderweitig gezeigt, dass V_{th} bei organischen Transistoren abhängig von der Temperatur variieren kann.¹⁶⁵ Dort wurde an Stelle von V_{th} eine Anschaltspannung V_{on} als die Spannung definiert, bei welcher keine Bandverbiegung im Halbleiter existiert. Für V_{on} wurde dort Unabhängigkeit von der Temperatur nachgewiesen. Unterhalb von V_{on} ändert sich der Strom im Kanal mit variierender Spannung nicht, während er dicht oberhalb von V_{on} exponentiell ansteigt. Im Folgenden soll V_{on} analog zu dieser Definition verwendet werden. V_{on} lässt sich aus logarithmischen Plots von Transferkennlinien, an der Stelle, an der die Kennlinie durch einen Knick vom Off-Strom zum On-Strom wechselt, ablesen.

Das an einem externen Standort (INNOVATIONLAB GMBH) zur Aufnahme der Kennlinien genutzte Gerät wies bei geringen Strömen, wie sie hier für den Off-Strom der Transistoren vorliegen, ein problematisches Verhalten bei der Messung in Vorwärtsrichtung vom negativen zum positiven Gate-Spannungsbereich auf. Dieses Problem konnte vom Autor eindeutig auf den Einfluss von im Gerät genutzten Kabeln zurückgeführt werden. Beim Start fast jedes Sweeps fällt der Strom über einen geringen Gate-Spannungsbereich von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ A auf den tatsächlichen Strom ab. Dies geschieht auch wenn kein Transistor kontaktiert ist, die Messnadeln also keinen Kontakt zu einer Probe haben. Werden die zur Messung der Transistoren nötigen aber problematischen Kabel kurzzeitig vom Anschluss an die Messstation getrennt und ein Sweep durchgeführt, dessen Last lediglich der verbleibende Kabelweg und gegebenenfalls interne Widerstände in der Messstation darstellen, lässt sich ein Rauschen um $4 \cdot 10^{-14}$ A messen. Das Problem konnte auch durch wiederholte Durchführungen der Sweeps oder längere Zeitkonstanten nicht gelöst werden. Die Reproduzierbarkeit der Kurven ist aber spätestens dann gegeben, sobald der Kanal beginnt, leitend zu werden, und der Strom im Transistor stark ansteigt. Die in Abbildung 6.5.1 dargestellten Kennlinien wurden fast alle aufgrund des Problems wie folgt zweigeteilt. Der Sweep in Vorwärtsrichtung ist erst ab kurz vor Eintritt

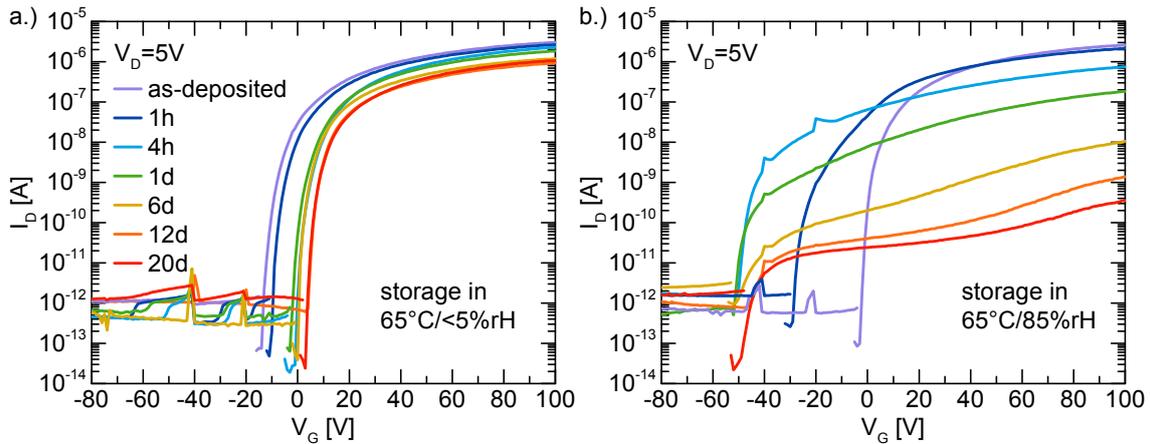


Abbildung 6.5.1: Transferkennlinien von NDI-F-Transistoren, die bei a.) 65°C und $<5\%$ rF und b.) 65°C und 85% rF im Dunklen gelagert wurden. Die Messungen fanden im Dunklen unter Umgebungsbedingungen statt. Die Kennlinien sind aus Vorwärts- und Rückwärts-Sweep zusammengesetzt (siehe Fließtext).

des exponentiellen Anstiegs im Strom gezeigt, um den Bereich auszusparen, in welchem die Störung das Transistorverhalten überlagert. Um das Verhalten im Off-Bereich dennoch zeigen zu können, ist für diesen Bereich ein Sweep gezeigt, der von positiven zu negativen Spannungen durchgeführt wurde und der im gesamten Bereich reproduzierbar gemessen werden konnte.

Es ist zu beobachten, dass V_{on} für die Transistoren direkt nach der Herstellung und für die meisten in den unterschiedlichen Bedingungen gelagerten Transistoren im negativen Spannungsbereich liegt. Im Kanal befinden sich auch ohne angelegte Spannung bereits mobile Ladungsträger, sodass sich die Transistoren dort schon im An-Zustand befinden und nur durch Anlegen einer negativen Spannung in den Aus-Zustand geschaltet werden können. V_{on} verhält sich mit Fortschritt der Lagerung in den beiden Fällen ($65/0$) und ($65/85$) gegenteilig. Für ($65/0$) sinkt der Betrag von V_{on} in einem Fehlerbereich von 1 V systematisch mit der Lagerung bis V_{on} nach 6 Tagen Lagerung bei $0(1)\text{ V}$ und nach 12 und 20 Tagen Lagerung schließlich bei $3(2)V_{\text{on}}$ liegt. Für ($65/85$) verschiebt sich V_{on} innerhalb der ersten Stunden der Lagerung systematisch weiter in den negativen Spannungsbereich, bis nach 4 Stunden ein Wert von $-50(5)\text{ V}$ erreicht ist, der sich auch im Verlauf der Lagerung bis zu 20 Tagen innerhalb des Fehlerbereichs nicht mehr ändert.

Weiter ist auffällig, dass der On-Strom der Transistoren für ($65/0$) nur leicht sinkt, während der Abfall für ($65/85$) sehr ausgeprägt ist. Hierbei ist zu beachten, dass der On-Strom aufgrund der Verschiebung von V_{on} während der Lagerung bei entsprechend verschobenen Spannungswerten abgelesen werden sollte. Für eine quantitative Auswertung wurde der Verlauf des On/Off-Verhältnisses des Stroms wie folgt ermittelt. Die Variation des Off-Stroms ist für beide Fälle nicht systematisch, sodass dieser für jeden Zeitpunkt auf 10^{-12} A festgesetzt wurde, wobei die gemessenen Werte zwischen $4 \cdot 10^{-13}\text{ A}$ und $3 \cdot 10^{-12}\text{ A}$ schwanken. Der On-Strom wurde jeweils an der Position $V_G = V_{\text{on}} + 80\text{ V}$ bestimmt, sodass das Intervall der Gate-Spannung zwischen der Stelle des exponentiellen Anstiegs des Stroms zu der

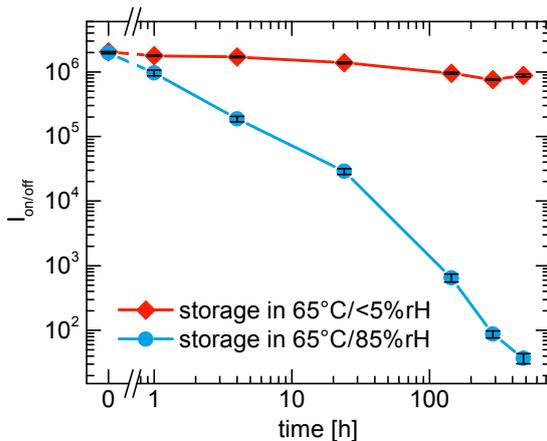


Abbildung 6.5.2: Verlauf des On/Off-Verhältnisses des Drain-Stroms mit der Lagerung von NDI-F-Transistoren unter den angegebenen Bedingungen. Messungen fanden im Dunklen unter Umgebungsbedingungen statt.

Position, an welcher der On-Strom abgelesen wird, für jeden Messzeitpunkt gleich ist. Die Verläufe der On/Off-Verhältnisse mit den Lagerungszeiten bei (65/0) und (65/85) sind in Abbildung 6.5.2 dargestellt. Das On/Off-Verhältnis fällt bei (65/85) über den Zeitraum von 20 Tagen um fast fünf Größenordnungen von $1,97(7) \cdot 10^6$ auf $37(7)$ ab. Bei (65/0) fällt es moderat von $2,05(2) \cdot 10^6$ auf $0,88(4) \cdot 10^6$.

Als weitere Kenngröße von Transistoren wird häufig die Ladungsträgermobilität genannt. Sie lässt sich grundsätzlich aus den Transferkennlinien mit Hilfe von Gleichung 2.2.5 bestimmen. Den Verlauf für die Lagerung (65/85) zu ermitteln, ist allerdings nicht sinnvoll, da die mögliche Entnetzung des Kanals der Annahme eines isotropen Kanals im Modell nicht mehr gerecht wird. Auch sei wie in Abschnitt 2.2.3 darauf hingewiesen, dass die Ladungsträgermobilität in OFETs im Allgemeinen spannungsabhängig ist und differenziertere Modelle zu ihrer Extraktion aus IV-Kurven genutzt werden sollten.⁸¹ In Abbildung A.5.6 im Anhang ist gezeigt, dass die Ableitung von I_D nach V_G auch für die hier untersuchten Transistoren direkt nach der Herstellung keine konstante Größe ist. Dies ändert sich auch nicht während der Lagerung in (65/0). Da sich innerhalb dieser Untersuchungen aus der Ermittlung der Ladungsträgermobilität nichts über die Degradationsvorgänge lernen lässt, soll hier auf eine explizite Darstellung verzichtet werden.

Ein vorstellbarer Grund für den starken Abfall des On-Stroms bei Lagerung (65/85) im Gegensatz zu (65/0) könnte die in Abschnitt 6.4 besprochene Entnetzung des NDI-F-Films vom Substrat sein. Bei einer auftretenden Entnetzung ist es denkbar, dass sich mobile Ladungsträger nicht mehr entlang eines vorwiegend geraden Pfades durch den Kanal bewegen können. Die Ladungsträger müssten einem Weg entlang aneinander angrenzender Materialinseln folgen.

Ein Grund für den An-Zustand der Transistoren ohne angelegte Gate-Spannung und für die Veränderung von V_{on} ist aus den in Abschnitt 6.4 besprochenen IR- und AFM-Messungen nicht abzuleiten. Im IR konnte kein Auftreten neuer Moden beobachtet werden, die auf chemische Verunreinigungen hätten hindeuten können, welche das Material gegebenenfalls hätten dotieren können. Dass sich der Off-Strom während der Lagerung nicht systematisch ändert, ist ein Hinweis darauf, dass sich die unbeabsichtigte Dotierung des Materials auf den Bereich der Grenzfläche zum Gateoxid beschränkt.¹⁶⁶ Die Beobachtung, dass sich V_{on} mit der Lagerung in (65/0)

und (65/85) genau gegenteilig verändert, ist ein starkes Indiz dafür, dass der Einfluss von Feuchte die wesentliche Rolle für die Verschiebung spielt. Im Folgenden sollen Möglichkeiten diskutiert werden, wie Feuchte das Auftreten mobiler Ladungsträger im Kanal beeinflussen kann. Diese Vorgänge konnten im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter aufgeklärt werden. Hierfür sind ergänzende Messungen am untersuchten System notwendig. Möglichkeiten hierfür werden in Abschnitt 6.6 aufgeführt.

Bevor der Einfluss von Feuchte im Zusammenhang mit der SiO_2 -Grenzfläche diskutiert wird, soll an dieser Stelle erwähnt sein, dass häufig sogenannte *self-assembled monolayers* (SAMs) genutzt werden, um Grenzflächen zu beeinflussen, beispielsweise um das Dünnschichtwachstum oder Benetzung und Adhäsion von Grenzflächen zu kontrollieren oder auch um die Ladungsträgerinjektion von Elektroden in organische Dünnschichten zu verbessern.^{167–171} Die aus flüssiger Phase oder Gasphase abgeschiedenen Moleküle bilden eine geordnete Schicht, indem sie mit Hilfe von Ankergruppen, oft Thiole oder Silane, durch Chemisorption angebunden werden. Für NDI-F-Transistoren wurde für den Zeitpunkt direkt nach der Herstellung der Einfluss eines häufig genutzten SAMs, Octadecyltrimethoxysilan (OTMS),¹⁶⁷ das zwischen der SiO_2 -Schicht und dem Halbleiter aufgebracht war, getestet.¹⁷² Dabei konnte kein leistungssteigernder Einfluss gezeigt werden. Vielmehr war der Einsatz von OTMS abhängig vom konkreten Herstellungsprozess auch kontraproduktiv. Aufgrund dieser Feststellung und, um das zu untersuchende System vor allem im Hinblick auf IR-Messungen einfach zu halten, wurde in den Untersuchungen dieser Arbeit auf SAMs verzichtet. Auch ein SAM könnte sich mit der Lagerung in den verschiedenen klimatischen Bedingungen ändern. In einem zweiten Schritt könnte es, wie später begründet wird, aber sinnvoll sein, auf den hier durchgeführten Untersuchungen aufbauend, die Degradation von NDI-F-Transistoren mit SAMs zu untersuchen.

Bei Umgebungsbedingungen sind, wie in Abbildung 6.5.3 dargestellt, Silanol-Gruppen (Si-OH) an der Oberfläche von SiO_2 angelagert, an welche über Wasserstoffbrückenbindungen Wassermoleküle aus der Umgebung binden.¹⁷³ Selbst im Vakuum verbleibt noch eine Schicht Wassermoleküle von etwas weniger als einer Monolage, die nur durch zusätzliches Heizen auf etwa 200 °C entfernt werden kann.^{173,174} Durch Heizen auf weit höhere Temperaturen können Silanole in Siloxane (Si-O-Si-Brücken) umgewandelt werden, während dabei Wasser frei wird.¹⁷³ Dieser Prozess ist allerdings reversibel, sobald die Temperatur wieder absinkt. Es ist also davon auszugehen, dass sich vor der Bedampfung der Substrate mit NDI-F bereits ein dünner Wasserfilm auf der teilweise mit Silanol-Gruppen bedeckten Substratoberfläche befand. Weiter können organische Dünnschichten wie oben erwähnt durchlässig für Wassermoleküle sein,^{30,80} sodass sich die Anzahl der Wassermoleküle an der Grenzfläche mit dem Erwärmen der Proben in trockener Umgebung verringern könnte, während sie in feuchter Umgebung zunähme.

Es ist denkbar, dass eine ähnlich orientierte Anlagerung aller Wassermoleküle, die ein Dipolmoment von etwa 1,9 D besitzen,^{175,176} zu einem makroskopisch wirksamen Dipolmoment führen könnte. Dabei wäre hauptsächlich der Sauerstoff der Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an den Wasserstoff der Silanol-Gruppen gebunden. Insofern sich dadurch, wie in Abbildung 6.5.3 dargestellt, ein von Null verschiedenes, über alle Wassermoleküle gemittelt Dipolmoment ausbilde, würde

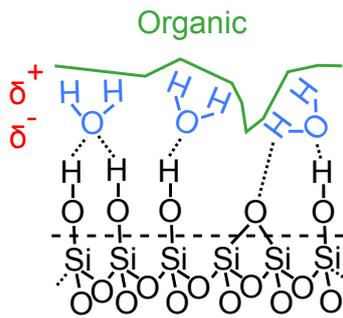


Abbildung 6.5.3: Mögliche Anlagerung von Wassermolekülen zwischen der NDI-F/SiO₂-Grenzfläche, die in einem permanenten Oberflächendipol resultieren und so das Oberflächenpotential verändern könnte.

dies zu einem Oberflächenpotential führen, dass einen Einfluss auf das elektrische Verhalten der Transistoren hätte. Vergleichbar hierzu wurde in [177] für Pentacen-p-Typ-Transistoren gezeigt, dass polare SAMs auf einem SiO₂-Gate-Oxid durch das elektrische Feld innerhalb der SAMs das Oberflächenpotential modifizieren und hierdurch den gleichen Effekt verursachen wie das Anlegen einer Gate-Spannung. Dort konnte V_{on} in einem Bereich von 50 V durch SAMs verschiedener Polarität und mit Dipolmomenten von 0,5 D bis -1 D variiert werden. Der dort genutzte Transistoraufbau ist bis auf das Einbringen des SAMs vergleichbar mit dem in dieser Arbeit genutzten Aufbau. Auch dort wurde der Halbleiter auf ein SiO₂/Si-Substrat mit 300 nm Oxiddicke aufgebracht und daraufhin aufgedampfte Goldkontakte als Source und Drain genutzt. Eine ähnliche Untersuchung zu SAMs für p- und n-Typ-Transistoren ist in [178] zu finden. Im Mittel geordnet auf SiO₂ angelagerte Wassermoleküle könnten also vergleichbar zu diesen Untersuchungen die Größe V_{on} beeinflussen und den Grund für die beobachteten Verschiebungen darstellen. Eine Verstärkung des makroskopisch wirksamen Dipols durch zusätzliche Anlagerung von Wassermolekülen während der Lagerung in hoher Feuchte würde aufgrund der Ausrichtung des Dipols mit positivem Ende zum organischen Film zu einer Verschiebung von V_{on} in die Richtung negativer Spannungen führen. Eine Abschwächung des Dipols während der Lagerung in erhöhter Temperatur und geringer Feuchte hätte entsprechend eine Verschiebung von V_{on} in die Richtung positiver Spannungen zur Folge. Andererseits wird auch vermutet, dass Wassermoleküle als Löcherfallen agieren können.^{19,179} So könnten in den vorgestellten Untersuchungen Löcher an der SiO₂-Grenzfläche gefangen werden und Verschiebungen von V_{on} verursachen, indem durch die gefangenen Löcher mobile Elektronen aus den Kontakten angezogen würden. Die Mechanismen eines solchen Einfangens von Löchern durch Wassermoleküle wurden bisher allerdings nicht aufgedeckt.

Um die genauen Vorgänge aufzuklären und die beschriebenen Ideen zu überprüfen, sind weitere Untersuchungen nötig. Zum einen könnte durch Kelvin-Sonde-Messungen überprüft werden, ob sich das Potential einer reinen SiO₂-Oberfläche mit der Lagerung einer Probe in hoher Feuchte ändert. Hierdurch könnte eine Modifikation des Oberflächenpotentials belegt und quantifiziert werden. Des Weiteren wäre das generelle Auftreten der Verschiebung von V_{on} nach den obigen Erklärungen unabhängig vom genutzten n-Halbleiter. Es könnte also überprüft werden, ob ein vergleichbares Verhalten auch für andere luftstabile Materialien auftritt. Weiter könnte ein SAM zwischen die NDI-F-SiO₂-Grenzfläche eingefügt werden, das sich an Stelle der Silanol-Gruppen anlagert und das Anbinden von Wassermolekülen verhindert.

Insofern sich das SAM während der Lagerung in den verschiedenen klimatischen Bedingungen nicht verändert, könnte die Verschiebung von V_{on} hierdurch verhindert und die Vermutung, dass sie aufgrund von Wasseranlagerung auftritt, bekräftigt werden.

Nach den geäußerten Vermutungen soll noch kurz auf ein weiteres Detail der Messungen eingegangen werden. In Abbildung 6.5.1 ist zu sehen, dass V_{on} für die Transistoren auf P0 und P85 auch direkt nach der Herstellung mit $V_{\text{on,P0}} = -14(2)$ V beziehungsweise $V_{\text{on,P85}} = -3(2)$ V variiert. Der Grund hierfür kann darin liegen, dass sich die Anzahl der Wassermoleküle auf den SiO_2 -Oberflächen beider Proben vor der Bedampfung unterscheidet.

Schließlich soll die Frage gestellt werden, wie permanent die beobachteten Veränderungen sind. Die degradierten Proben P0 und P85 wurden nach der Lagerung von 20 Tagen unter den genannten Bedingungen für weitere 20 Tage in einem Exsikkator bei einem Druck < 300 mbar gelagert und während dieser Zeit erneut nach 6 und 20 Tagen an Luft und im Dunklen elektrisch vermessen. Für Probe P85 konnten nach dieser Lagerung keine signifikanten Änderungen festgestellt werden, während sich V_{on} bei Probe P0 innerhalb der 20 Tage um $-5(1)$ V wieder etwas zurück in den negativen Bereich verschiebt. Möglicherweise lagern sich innerhalb der Zeit wieder mehr Wassermoleküle an der Grenzfläche zwischen Organik und SiO_2 an. Im Strom konnte auch für P0 keine signifikante Änderung mehr beobachtet werden. Zu guter Letzt wurde überprüft, ob die potentielle Anlagerung der Wassermoleküle bei P85 durch Lagerung in trockener Wärme bei (65/0) rückgängig gemacht werden kann. P85 wurde für weitere 20 Tage im Ofen bei (65/0) gelagert und nach sechs Tagen sowie am Ende der Lagerung elektrisch charakterisiert. Nach sechs Tagen ist eine leichte Verschiebung von V_{on} um $+5(2)$ V beobachtbar. Ein Teil der potentiell angelagerten Wassermoleküle kann also möglicherweise durch trockene Lagerung wieder entfernt werden. Allerdings zeigt sich nach den vollen 20 Tagen Lagerung im Ofen keine Verschiebung mehr. Der Strom ändert sich auch hier nicht signifikant. Unter den untersuchten Bedingungen können die für P85 beobachteten Degradationen also allenfalls minimal rückgängig gemacht werden.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden IRSE- und AFM-Messungen sowie Transistorkennlinien an jeweils denselben Proben mit Naphthalindiimid als aktivem Material aufgenommen, um die Einflüsse einer Lagerung der Proben von bis zu 20 Tagen bei hoher Temperatur von 65°C und hoher oder geringer Feuchte von 85% rF (nach ISOS-D-3)¹⁵⁷ beziehungsweise $< 5\%$ rF (ISOS-D-2)¹⁵⁷ zu studieren.

Innerhalb der Untersuchungen wurde ein Zusammenhang zwischen IR- und AFM-Messungen festgestellt. Die IR-Signale aller vorwiegend parallel zur Substratoberfläche oszillierenden Moden steigen für beide Lagerungsbedingungen systematisch mit der Zeit an, während sich die Signale der senkrechten Moden nicht nachweisbar ändern. Diese Beobachtung lässt sich so interpretieren, dass sich die Kristallite des organischen Materials mit der Lagerungszeit ausdehnen. Die Signaländerungen sind für die Bedingung (65/85) in hoher Feuchte größer als für die Bedingung (65/0) in niedriger

Feuchte. Des Weiteren können ausgeprägte Änderungen bei (65/85) nur innerhalb der ersten 24 Stunden ausgemacht werden, während bei (65/0) auch nach 6-12 Tagen noch Änderungen auftreten. In AFM-Messungen konnte das Anwachsen der Kristallite direkt beobachtet werden. Bei (65/85) tritt zusätzlich eine Entnetzung des aktiven Materials vom SiO_2/Si -Substrat auf. Die Entnetzung könnte in einer Minimierung der Oberfläche des NDI-F-Films zur Substratoberfläche begründet liegen, wenn auf dem Film durch die Lagerung in hoher Feuchte zusätzliche Wassermoleküle gebunden werden.

Des Weiteren wurde am Beispiel der IR-Messungen gezeigt, wie geringe Signaländerungen schwach absorbierender organischer Moden auch auf den steilen Kanten der spektral ausgedehnten SiO_2 -Peaks mit Hilfe des besprochenen EILERS-Fits sichtbar gemacht und ausgewertet werden können.

Ein in Transferkennlinien der bei (65/85) gelagerten Transistoren auszumachen-der Abfall des On-Stroms über fünf Größenordnungen könnte mit der vermuteten Entnetzung des aktiven Materials erklärt werden. Weiter wurden Hinweise diskutiert, dass die Anlagerung oder das Entfernen von Wassermolekülen an der SiO_2 -Organik-Grenzfläche zu einer Verschiebung des durch die Größe V_{on} charakterisierten exponentiellen Ladungsträgeranstiegs im Kanal führen könnte. Für die Lagerung einer Probe bei (65/85) verschiebt sich V_{on} innerhalb der ersten vier Stunden von $-3(2)$ V auf einen Wert von $-50(5)$ V. Für die Lagerung einer anderen Probe bei (65/0) verlagert sich V_{on} innerhalb von 12 Tagen in die entgegengesetzte Richtung von $-14(2)$ V zu $3(2)$ V. Es wurde die Idee entwickelt, dass eine ähnlich orientierte Anlagerung aller Wassermoleküle zu einem makroskopisch wirksamen Dipolmoment führen könnte, welches das Oberflächenpotential modifizieren und hierdurch eine Bandverbiegung an der Grenzfläche bewirken würde. Durch diesen Vorgang ließe sich die Beobachtung begründen, dass sich auch ohne am Gate-Kontakt angelegte Spannung mobile Ladungsträger im leitenden Kanal befinden. Die Verschiebung von V_{on} würde mit der Menge der Wassermoleküle an der Grenzfläche, die sich bei der Lagerung (65/0) verringert und bei (65/85) vergrößert, skalieren. Eine andere angesprochene Erklärung der Beobachtungen wäre, dass Wassermoleküle an der Grenzfläche als Fallen für positive Ladungsträger agieren könnten und hierdurch mobile negative Ladungsträger über die Kontakte in den leitenden Kanal gezogen würden. Der Grund für die voneinander abweichenden V_{on} -Werte der beiden Proben direkt nach der Herstellung kann in einer unterschiedlichen Anzahl von Wassermolekülen auf den SiO_2 -Oberflächen vor dem Aufbringen des Halbleiters liegen. Um alle Beobachtungen in den in dieser Arbeit als Ergänzung zu den IR-Messungen durchgeführten Untersuchungen an Transistoren erklären zu können, bedarf es weiterer Analysen. Hierzu wurden im vorherigen Abschnitt einige Ideen aufgeführt.

Insgesamt konnten für die Untersuchung der Änderungen der Proben bei Lagerung in den unterschiedlichen klimatischen Bedingungen Korrelationen zwischen den drei unterschiedlichen Messmethoden festgestellt werden.

7 Degradation von p-halbleitenden Polytriarylammin-Dünnfilmen durch Wärmeeinfluss

Analog zu den Untersuchungen an NDI-F-Dünnfilmen in Kapitel 6 sollen im Folgenden für Dünnfilme des p-Halbleiters Polytriarylammin (PTAA) Analysen zum Einfluss von Umweltbedingungen vorgestellt werden. Ein Vergleich von IRSE-Messungen an PTAA-Dünnfilmen und DFT-Rechnungen an einem PTAA-Pentamer führt zu der Schlussfolgerung, dass PTAA-Dünnfilme während einer mehrtägigen Lagerung unter 65 °C und geringer Feuchte < 5% rF oxidieren. In den IR-Spektren sind Schwingungsbanden von Formyl- und Carboxylgruppen identifizierbar. Starke Signale treten ab einer Lagerung von 1-6 Tagen auf.

7.1 Motivation

PTAA gilt als luftstabiles Polymer, das als p-Halbleiter in OFETs Ladungsträgermobilitäten von bis zu $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweist.¹⁸⁰ Dieser Wert übersteigt den oft zum Vergleich herangezogenen Wert von a-Si zwar nicht,⁶³ jedoch besitzt PTAA als Polymer andere Vorteile wie die Möglichkeit der flüssigen und damit potenziell kostengünstigen Prozessierung bei Umgebungsbedingungen. Wie im nächsten Kapitel vorgestellt wird, konnten bereits homogene PTAA-Dünnfilme auf flexiblen Substraten gedruckt werden. Des Weiteren wurden auf PTAA aufbauende Materialien publiziert, die in OFETs eine verbesserte Leistung zeigen.^{181,182} Dort wird vermutet, dass die modifizierten Strukturen zu einer gewissen Ordnung im Dünnfilm und dadurch zu einem größeren Überlapp der π -Orbitale und einem verbesserten intermolekularen Ladungstransport führen. Die in Abbildung 7.1.1 dargestellte Monomereinheit des Polymers PTAA ist aus drei über ein zentrales Stickstoffatom miteinander verbundenen Phenylgruppen aufgebaut, von denen zwei das Polymer fortsetzen, während an den dritten Benzolrest drei Methylgruppen gebunden sind. Im Polymer liegt eine Variation der Kettenlänge vor, wodurch eine breite Verteilung von möglichen Molekülmassen (Herstellerangabe von *Sigma-Aldrich*: $7 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$; vgl. auch [183]), Größen und Formen entsteht.

Vom Autor dieser Arbeit wurde bereits gezeigt, dass PTAA amorphe Dünnfilme bildet, welche bei trockener Lagerung in einem Exsikkator unter einem Vakuum von 300 mbar über einem Zeitraum von mindestens zehn Monaten stabil sind.²⁷ In IR-Spektren konnten keine Veränderungen der Schwingungsmoden oder das Auftreten neuer Moden beobachtet werden. Im Anschluss an diese Messungen wurde in einer vom Autor betreuten Masterarbeit von SENDNER mittels IRSE der Einfluss von

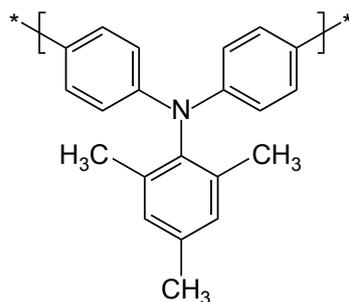


Abbildung 7.1.1: Valenzstrichformel einer Monomereinheit des Polymers Polytriarylammin (PTAA).

erhöhter Temperatur von 65 °C und geringer sowie hoher Luftfeuchte von < 5% rF beziehungsweise 85% rF auf PTAA-Dünnschichten über einen Zeitraum von 10-60 Tagen untersucht.³⁰ Diese Messungen zeigten bereits Hinweise auf eine Oxidation der Filme, waren jedoch von dem Problem betroffen, dass während der Lagerung als Behälter dienende Petrischalen unter den Bedingungen degradierten und Signale in IR-Spektren lieferten. Diese Signale überlagerten messbare Änderungen der dielektrischen Funktion von PTAA-Filmen. Da die Glasschalen degradierten, ist zu vermuten, dass darüber hinaus auch die dort genutzten, mit Gold beschichteten Glas-Substrate von demselben Problem betroffen waren. Weiter konnte dort beobachtet werden, dass die größten messbaren Änderungen in den Spektren im Zeitraum zwischen dem ersten Messzeitpunkt direkt nach der Herstellung und dem zweiten Messpunkt nach zehn Tagen stattfinden. Die genannten Erkenntnisse wurden unter Mitarbeit des Autors in [184] veröffentlicht. An diese Messungen soll in der vorliegenden Arbeit angeknüpft werden, wobei die Untersuchungszeiträume der Experimente kürzer gewählt wurden, um die auftretenden Effekte detailliert studieren zu können. Zudem wurde auf den Einsatz von Behältern während der Lagerung verzichtet. Darüber hinaus sollen DFT-Rechnungen in Abschnitt 7.4 dazu dienen, ein genaueres Bild darüber zu entwickeln, an welcher Stelle im Polymer eine Oxidation stattfindet.

Leider stand die Klimakammer zur Untersuchung der Stabilität von Dünnschichten unter hoher Feuchte nur in einem begrenztem Zeitraum zur Verfügung und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nur zur Untersuchung der in Kapitel 6 vorgestellten NDI-F-Dünnschichten genutzt.

7.2 Experimentelle Details

PTAA-Dünnschichten wurden aus Lösung hergestellt und per Rotationsbeschichtung (*spin coating*) auf Silizium- und Goldsubstrate aufgebracht. Um an Filmen messen zu können, die dick genug sind, um deutliche IR-Signale zu erhalten, wurden geeignete Parameterkombinationen gesucht. Als erfolgreich erwies sich eine Lösung von drei Gewichtsprozent (3 %wt) PTAA in Pulverform (*Sigma-Aldrich*) im Lösungsmittel Mesitylen (C₉H₁₂), die vor der Beschichtung mindestens sechs Stunden mithilfe eines Magnetrührers vermischt wurde. Höhere PTAA-Anteile führten zu nicht vollständig gelösten Rückständen in der Flüssigkeit. Die Lösung wurde mithilfe einer zuvor durch das Lösungsmittel gereinigten Pipette auf die Substrate aufgetragen, welche daraufhin zuerst für 30 s mit 500 Umdrehungen pro Minute (rpm) und danach für 60 s mit 2000 rpm rotiert wurden, um möglichst homogene Filme zu produzieren. Dabei

ist wichtig, dass die Lösung das Substrat vor der Rotation vollständig bedeckt. Für ein Substrat von 9 cm^2 Fläche sind etwa $1,1\text{ mL}$ Lösung ausreichend. Die Siliziumsubstrate wurden vor der Beschichtung für jeweils 15 min in Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin mit Stickstoff trocken geblasen. Details zu den in dieser Arbeit genutzten Si-Substraten und zu ihrer optischen Modellierung wurden in Abschnitt 3.3 besprochen. Als Goldsubstrate wurden, um die erwähnten gegebenenfalls problematischen Glassubstrate zu vermeiden, in diesen Untersuchungen die in Kapitel 4 vorgestellten Goldfilme auf mit Titan beschichtetem Silizium (GT1) verwendet. Die PTAA-Filme wurden möglichst schnell nach der Herstellung der Goldsubstrate aufgebracht, um eine Verunreinigung der Substrate zu vermeiden. Im Folgenden werden IRSE-Messungen von einem PTAA-Film auf einem Si-Substrat und einem Film auf Gold vorgestellt. Die Messungen wurden jeweils direkt nach der Herstellung mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einem Einfallswinkel von $\Phi_i = 70^\circ$ durchgeführt und daraufhin jeweils nach Lagerung für 1 h , 4 h , 1 d , 6 d , 12 d , und 20 d in in einem Trockenschrank (Binder FD 115) bei 65°C und geringer Feuchte $< 5\% \text{ rF}$ (nach ISOS-D2,¹⁵⁷ siehe auch Kapitel 6) wiederholt. Zusätzlich wurden die gleichen Messungen an unbeschichteten Substraten durchgeführt.

7.3 Infrarotellipsometrie-Messungen an degradierten Dünnschichten

Die dielektrische Funktion von PTAA-Dünnschichten wurde bereits in der Diplomarbeit des Autors²⁷ untersucht und ist darüber hinaus unter Mitarbeit des Autors in [184] veröffentlicht. Für die in Abbildung 7.3.1 gezeigten Spektren des Films auf Silizium während der verschiedenen Lagerungszeiträume wurden optische Modelle erstellt. Dabei wurden die Schichtdicke d und der dielektrische Hintergrund ε_∞ im nicht absorbierenden Bereich von $2000\text{-}5900\text{ cm}^{-1}$ als freie Parameter in dem Fit eines Spektrums jeweils gleichzeitig ermittelt. In den Zeiträumen zwischen 6 , 12 und 20 Tagen tritt vor allem im Bereich hoher Wellenzahlen eine systematische Änderung der Spektren auf. Diese kann entweder mit einer Änderung in d oder in ε_∞ erklärt und modelliert werden. Ein unbeschichtetes Siliziumsubstrat zeigte über dieselben Lagerungszeiträume keine spektralen Änderungen. Eine Änderung von d in der optischen Modellierung passt deutlicher besser zu den gemessenen Spektren als eine Änderung in ε_∞ . Auch quantitativ ist der MSE nach Gleichung 2.1.29 für eine Schichtdickenänderung geringer als der für eine Änderung in ε_∞ . Für die endgültigen Fits der Messungen zu den verschiedenen Lagerungszeitpunkten wurde der Fitparameter ε_∞ für alle Messungen gekoppelt, während die d variieren konnten. Durch die Kopplung ist die Korrelation zwischen d und ε_∞ gering, so dass Eindeutigkeits-tests wie in Kapitel 5 nicht nötig sind. In Übereinstimmung im Fehlerbereich mit [27] wurden $\varepsilon_\infty = 2,7(1)$ sowie eine Anfangsschichtdicke von $51(1)\text{ nm}$ bestimmt. Die mittlere Schichtdicke im Fit verringert sich nach einer Lagerung von 6 , 12 und 20 Tagen minimal auf $50(1)\text{ nm}$ beziehungsweise $49(1)\text{ nm}$ und $48(1)\text{ nm}$. Diese Fits sind auch in Abbildung 7.3.1 gezeigt. Sie beinhalten zusätzlich Änderungen an den Schwingungsmoden die, wie folgend besprochen wird, an dem PTAA-Film

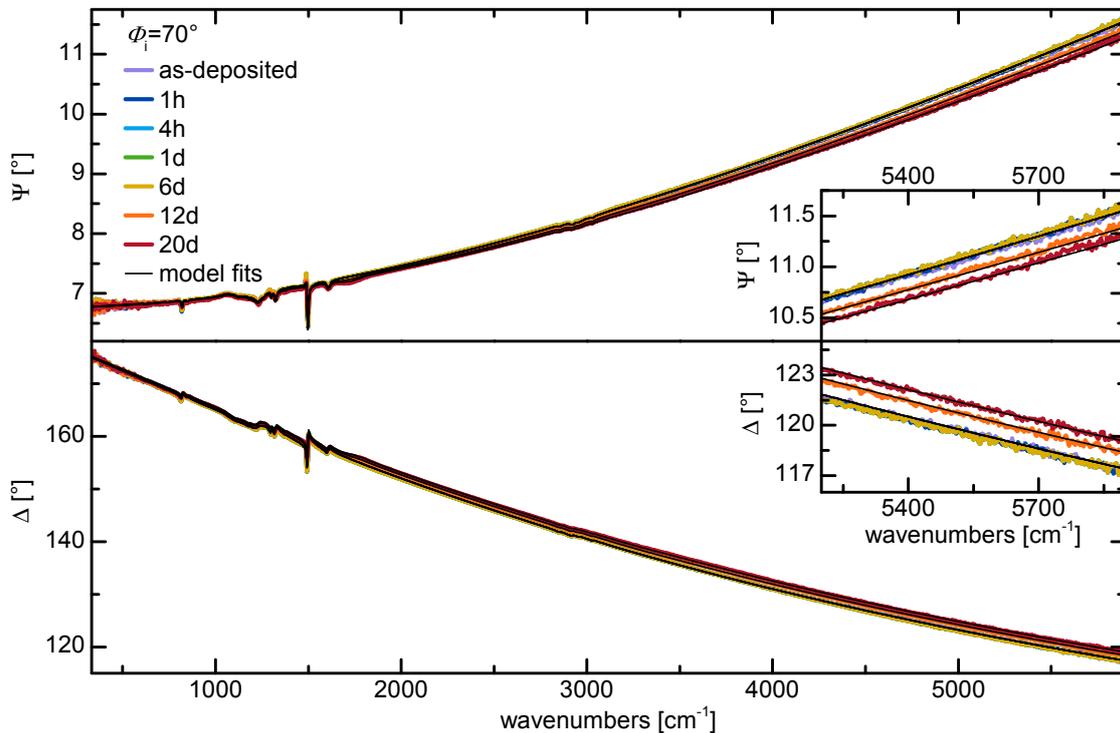


Abbildung 7.3.1: Ellipsometriemessungen und optische Modellierung an einem 51(1) nm dicken PTAA-Film auf Silizium, der über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF gelagert wurde. Messungen bis zu 6 Tagen sind weitestgehend überlagert.

auf Gold bestimmt wurden. Die Änderungen von Moden der Filme auf den beiden Substraten entsprechen sich weitestgehend. In den Abbildungen A.6.1 und A.6.2 im Anhang ist der Fingerprintbereich und der Bereich der CH-Streckschwingungen vergrößert dargestellt. Geringfügige Abweichungen der gemessenen Moden des Films auf Silizium zu dem an Gold erstellten Modell sind dort kurz diskutiert. Die Schichtdickenänderung könnte in einer geringfügigen Umordnung der Polymere durch den Temperatureinfluss begründet liegen, der Film konnte aber zu jedem Zeitpunkt durch ein isotropes optisches Modell beschrieben werden und ist also amorph. Eine weitere nicht auszuschließende Erklärung wäre, dass ein geringer Teil des Dünnschicht unter dem Temperatureinfluss von der Probe abdampft.

In Abbildung 7.3.2 sind IRSE-Messungen an dem PTAA-Film auf Gold direkt nach der Herstellung und nach einer Lagerung von 20 Tagen zusammen mit Messungen an einem unbeschichteten Goldsubstrat dargestellt. Die gezeigten Fits basieren auf einer Modellierung, die in Abschnitt 7.5 vorgestellt werden wird. Auf dem Goldsubstrat sind über die Lagerung von 20 Tagen auftretende, sehr schwache Peaks zu messen, die, wie in der innen liegenden Abbildung vermerkt, molekularen Schwingungsbanden zugeordnet werden können.³⁸ Vermutlich lagern sich Moleküle aus der Umgebungsluft an den Goldfilm an. Falls die Moden auf der PTAA-Probe auch auftreten, sind sie, wie aus der Abbildung folgt, von den wesentlich stärkeren PTAA-Moden überlagert und werden in der weiteren Analyse dahingehend vernachlässigt. Dies ist vor allem

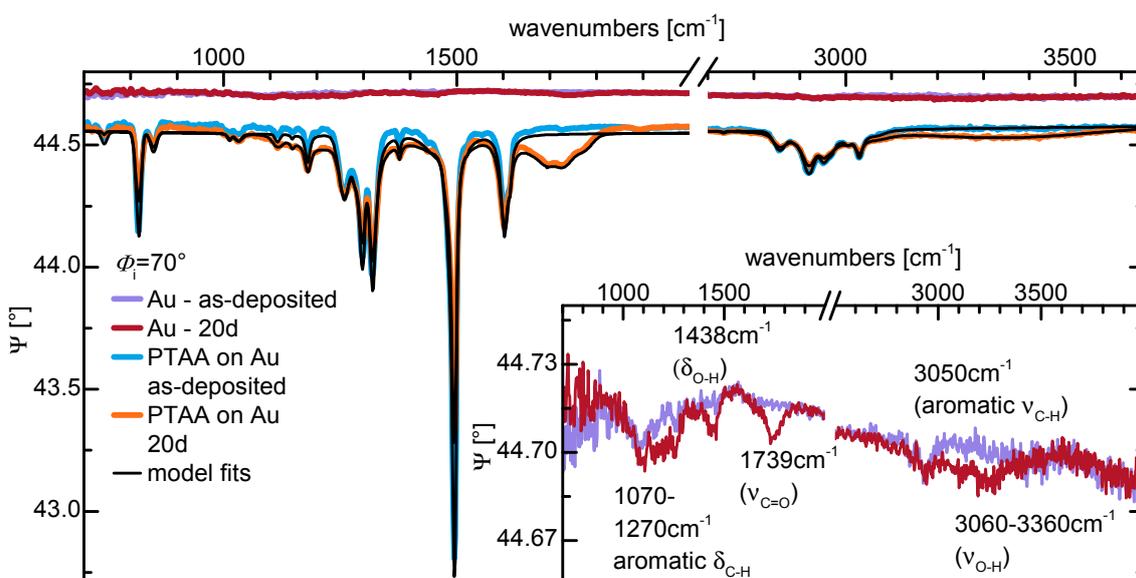


Abbildung 7.3.2: Ellipsometriemessung und optische Modellierung an einem 54(1) nm dicken PTAA-Film auf Gold und Messungen an einem unbeschichteten Goldsubstrat sowie Messungen beider Proben nach Lagerung von 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF. Die innen liegende Abbildung zeigt die minimalen spektralen Änderungen des Goldfilms, die in der äußeren Abbildung nicht zu erkennen sind, vergrößert. δ bezeichnet Biege- und ν Streckerschwingungen der vermerkten Atome.³⁸

auch dadurch gerechtfertigt, dass sich das Signal des PTAA-Films selbst weitaus stärker verändert.

Die Veränderung der PTAA-Moden ist in Abbildung 7.3.3, welche den Verlauf des IR-Signals des Films über den gesamten Lagerungszeitraum in den Bereichen der Absorptionsmoden zeigt, deutlicher zu erkennen. Die meisten PTAA-Moden nehmen spätestens nach einer Lagerung von 4 Stunden systematisch mit der Lagerungszeit in ihrer Intensität ab, während in den Bereichen 1000-1500 cm^{-1} und 2900-3800 cm^{-1} sehr breite systematisch anwachsende und im Bereich 1550-1850 cm^{-1} etwas schmalere aber immer noch ausgedehnte neue Signale zu beobachten sind. Im Zeitraum von der Herstellung bis zu einer Lagerung von 4 Stunden sind beim vorliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis keine Änderungen beobachtbar. Die beiden stärksten neu auftretenden Signale im Bereich 1550-1850 cm^{-1} bei 1692 cm^{-1} und 1729 cm^{-1} weisen auf Schwingungsbanden von C=O-Bindungen hin³⁸ und damit, da diese in PTAA nicht vorhanden sind, auf eine Oxidation des Materials. Der Bereich 2900-3800 cm^{-1} ist typisch für Streckerschwingungen von O-H-Bindungen. Für die Signale im Bereich 1000-1500 cm^{-1} können O-H-Biegeschwingungen und C-O-Streckerschwingungen verantwortlich sein.³⁸ Spätestens nach einer Lagerung von 6 Tagen wird die Veränderung der Moden mit der Zeit schwächer. Möglicherweise gehen die zugrundeliegenden Vorgänge langsam in Sättigung. Für die Mode bei 1602(1) cm^{-1} ist keine signifikante Änderung der Amplitude beobachtbar. Sie ist beinahe so stark wie die Mode bei 1296(1) cm^{-1} , die sichtbare Änderungen aufweist. Diese Beobachtung soll in Abschnitt 7.5 weiter untersucht werden. Die Δ -Spektren

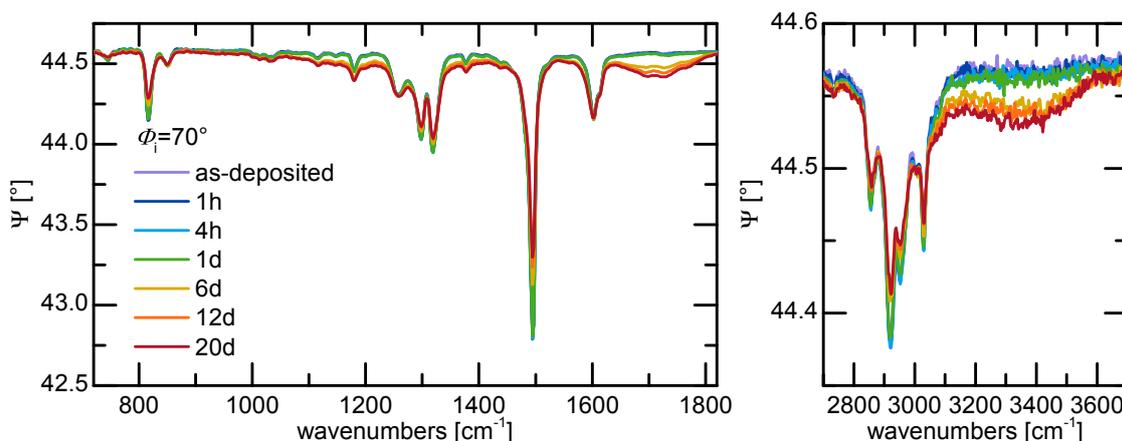


Abbildung 7.3.3: Fingerprintbereich und Bereich der CH-Moden einer Ellipsometriemessung an dem auch in Abbildung 7.3.2 gezeigten 54(1) nm dicken PTAA-Film auf Gold und Messungen nach Lagerung über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF.

der Messungen wurden hier nicht explizit betrachtet, zeigen in Abbildung A.6.3 im Anhang aber auch entsprechende Änderungen in den Moden sowie das Auftreten der neuen Moden. Sie sind implizit in der Modellierung der Messungen in Abschnitt 7.5 berücksichtigt.

7.4 Dichtefunktionaltheorieberechnungen der Schwingungsanregungen

Die bisherigen Beobachtungen weisen auf eine Oxidation von PTAA-Dünnschichten während der Lagerung bei 65 °C und geringer Feuchte hin. Es kann Gewinn bringend sein, zu untersuchen, welche Bindungen des Polymers oxidieren und in welcher Form dies stattfindet, um mit diesen Informationen gegebenenfalls Modifikationen des Materials entwickeln zu können, die vor einer Oxidation besser geschützt sind. Um eine Idee von den Vorgängen bei der Oxidation zu bekommen, werden im Folgenden IR-Spektren von reinem PTAA und möglichen oxidierten Formen mittels DFT berechnet und mit den Messungen verglichen. Das Polymer PTAA ist aus vielen Monomereinheiten aufgebaut. Aus einer einfachen Abschätzung unter Nutzung des Mittelwerts der oben angegebenen Masse von 8500 g/mol folgt mit der Masse einer Monomereinheit $[C_6H_4N(C_6H_2(CH_3)_3)C_6H_4]$ von 287 g/mol eine mittlere Anzahl von 30 Monomereinheiten.

Vor der Berechnung der Schwingungsfrequenzen muss zunächst eine Optimierung der Geometrie des simulierten Moleküls durchgeführt werden. Die Geometrieoptimierung einer Kette von 30 Monomereinheiten ist sehr rechenintensiv und war innerhalb der in dieser Arbeit gegebenen Rahmenbedingungen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde zunächst die Geometrie des Monomers optimiert und daraufhin die Kettenlänge sukzessive bis auf fünf erhöht. Verschiedene Ausgangsgeometrien führen dabei vor allem im Falle mehrerer Monomereinheiten zu etwas unterschied-

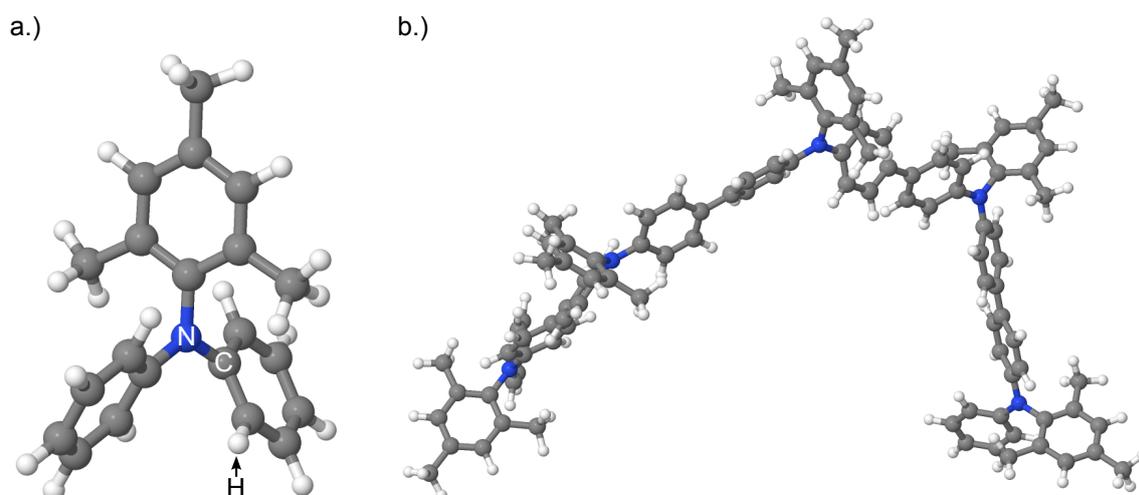


Abbildung 7.4.1: Per DFT-Rechnungen optimierte Strukturen eines Triarylamin-Monomers (a.) und eines PTAA-Pentamers (b.) dargestellt durch die Software Jmol.¹⁵⁴

lichen optimierten Geometrien. Es existieren also auch lokale Minima, sodass für jede Kettenlänge für mehrere Ausgangsgeometrien optimierte Geometrien errechnet wurden. Abbildung 7.4.1 zeigt die optimierte Geometrie des Monomers und eines Pentamers, während in Abbildung 7.4.2 berechnete IR-Spektren für verschiedene Kettenlängen von 1-5 Monomereinheiten dargestellt sind. Die per DFT berechneten Intensitäten der Moden wurden anhand von Lorentzpeaks mit einer Halbwertsbreite von 4 cm^{-1} visualisiert. Die Peaks sind für den Vergleich unter den Kettenlängen auf die stärkste berechnete Mode bei 1464 cm^{-1} normiert. Die Absorptionsfrequenzen der Moden in per DFT ermittelten Spektren werden häufig mittels eines Faktors skaliert, der auf der Feststellung beruht, dass die berechneten Frequenzen meist höhere Werte besitzen als experimentell beobachtet werden. Diese Eigenschaft der DFT-Rechnungen wurde in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die Frequenzen wurden mit dem in [185] vorgeschlagenen Faktor 0,9619 skaliert. Die Rechnungen wurden unter Nutzung des häufig verwendeten Funktionals^{82,88,185-187} B3LYP und des Basissatzes 6-311G(d,p) parallel auf 14 Prozessoren (2,6 GHz, 2x AMD Opteron 6212) mit einem Hauptspeicherlimit von 24 GB in der Software *Gaussian09* durchgeführt. Der Basissatz 6-311G(d,p) wurde gewählt, da er auf der einen Seite eine hohe Komplexität besitzt und auf der anderen Seite eine weitere Erhöhung der Komplexität nach [185] zu einer nur minimalen Verbesserung in der Errechnung der Schwingungsfrequenzen führt.

Der größte Unterschied in den Spektren ist beim Übergang von Monomer zu Dimer sichtbar. Die Verhältnisse der Intensitäten der Peaks zur stärksten Mode des Spektrums bei 1464 cm^{-1} ändern sich vor allem bei 734 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} und 1572 cm^{-1} deutlich. Zusätzlich sind bei diesen Moden Verschiebungen um einige wenige Wellenzahlen hin zu größeren Werten zu erkennen. Bei den Schwingungen handelt es sich um eine Wippschwingung (*wagging*) der CH-Moden, eine Biegeschwingung der aromatischen CH-Bindungen und eine Streckschwingung der aromatischen CC-Bindungen. Des Weiteren erscheint ab dem Dimer eine Mode bei 808 cm^{-1} , die im Monomer nicht existiert. Hierbei handelt es sich auch um eine Wippschwingung der CH-Moden. Der

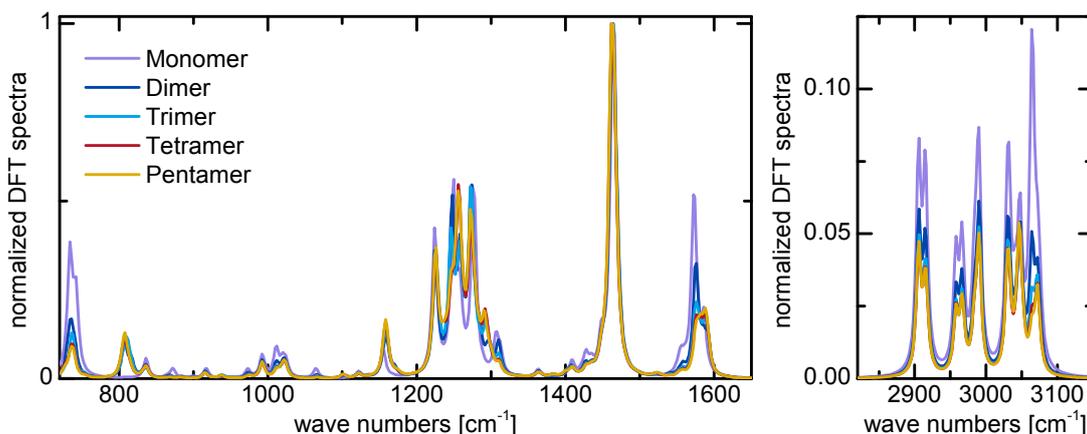


Abbildung 7.4.2: Per DFT berechnete IR-Spektren des Polymers PTAA für verschiedene Kettenlängen. Die berechneten Intensitäten wurden auf die stärkste Mode bei 1464 cm^{-1} normiert und sind als LORENTZ-Peaks mit einer Halbwertsbreite von 4 cm^{-1} visualisiert.

Unterschied zwischen den Schwingungen bei 734 cm^{-1} und 808 cm^{-1} liegt darin, dass bei der ersteren hauptsächlich die CH-Bindungen der endständigen Phenylgruppen schwingen, während bei der zweiten Schwingung die CH-Bindungen von über die Kette direkt mit weiteren Phenylgruppen verbundenen Phenylgruppen oszillieren. Die beiden Banden bei 734 cm^{-1} und 1572 cm^{-1} ändern ihr Absorptionsverhalten bis zum Tetramer noch sichtbar, während beim Vergleich zwischen Tetramer und Pentamer fast keine Unterschiede zwischen den Spektren mehr zu erkennen sind. Da auch die Strukturoptimierung eines Pentamers zusammen mit der folgenden Berechnung des IR-Spektrums bereits etwa drei Wochen Rechenzeit in Anspruch nahm, wurden größere Kettenlängen im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet. Betrachtet man die relativen Intensitätsverhältnisse der Moden untereinander und vergleicht dies bezüglich berechnete und experimentell ermittelte Spektren, wie sie in Abbildung 7.5.1 dargestellt sind, ist zu erkennen, dass das Pentamerspektrum die Messung bereits sehr gut beschreibt. Weiter lässt sich feststellen, dass der Übergang von Monomer zum Dimer für eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten mindestens nötig ist. Die eben erwähnte Abbildung wird im nächsten Abschnitt detailliert besprochen. Das Ergebnis ist vor allem insofern sehr gut, da relative Peak-Intensitäten bei einem Vergleich zwischen Experiment und Rechnung häufig voneinander abweichen. Dieses Problem ist hier nur bei dem berechneten Peak bei 808 cm^{-1} und bei dem Vergleich zwischen gemessenen und berechneten CH-Moden in Abbildung 7.5.2, der auch im nächsten Abschnitt detailliert besprochen wird, zu beobachten. Wie oben erwähnt tritt die Mode bei 808 cm^{-1} erst ab dem Dimer auf. Möglicherweise würde sich ihre berechnete Intensität relativ zu den anderen Moden bei größerer Kettenlänge noch ändern.

7.5 Oxidation der Dünnschichten durch Wärmeeinfluss

Die Abbildungen 7.5.1 und 7.5.2 zeigen einen Vergleich des durch Modellierung der experimentellen IRSE-Spektren ermittelten Absorptionskoeffizienten κ mit dem Verhältnis des per DFT berechneten molaren Absorptionskoeffizienten A des Pentamers durch die Wellenzahl ν . Zu beachten ist hier, dass zwischen den Größen nur eine Proportionalität $\kappa \sim \frac{A}{\nu}$ gilt.⁹⁶ Des Weiteren sind drei berechnete Verläufe von $\frac{A}{\nu}$ für verschiedene mögliche Oxidationszustände des Pentamers dargestellt. Die Bindungen im Polymer, die sich vermutlich mit dem geringsten Energieaufwand oxidieren lassen, sind die drei Methylgruppen an den endständigen Phenylgruppen. In einer Rechnung wurde die mittlere Methylgruppe, in Abbildung 7.4.1a.) oben, der Monomereinheit in der Mitte des Pentamers durch eine Formylgruppe ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$, auch Aldehydgruppe) ersetzt und in einer weiteren Rechnung durch eine Carboxygruppe ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$). Es ist jeweils das Kohlenstoffatom wie zuvor auch bei der Methylgruppe an die Phenylgruppe gebunden. Die mittlere Methylgruppe der Monomereinheit wurde gewählt, da sie vermutlich der Umgebung am stärksten ausgesetzt ist, und die Monomereinheit in der Mitte des Pentamers, da im Dünnschicht real vorliegenden Ketten aller Voraussicht nach wesentlich länger als ein Pentamer sind, wobei die Oxidation bei langen Ketten an jeder Monomereinheit ähnlich wahrscheinlich sein sollte. Ein möglicher Spezialfall der Oxidation einer endständigen Monomereinheit, der gegebenenfalls zu einem etwas abweichenden Spektrum führen könnte, sollte vermieden werden. Zu beachten gilt hierbei auch, dass sich Polymerketten häufig nicht gerade fortsetzen, sondern sich, wie auch für die Geometrie des berechneten PTAA-Pentamers in Abbildung 7.4.1 zu erkennen, in zufällige Raumrichtungen winden können. In einer dritten Rechnung wurden beide funktionelle Gruppen an das Pentamer angefügt. In diesem Fall an die Monomereinheiten zwei und vier, um auch hier eine gewisse Mittelung zu erreichen, welche den realen Fall des langkettigen Polymers bestmöglich beschreibt.

Die optische Modellierung der PTAA-Dünnschichten auf Gold zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten wurde wie folgt durchgeführt. Der Wert des dielektrischen Hintergrunds organischer Dünnschichten ist im Vergleich zur dielektrischen Funktion von Metallen im Infrarot sehr klein und damit schwer zu ermitteln. Hier wurde der Wert $\epsilon_\infty = 2,7(1)$ genutzt, der für PTAA auf Silizium bestimmt wurde. Im Bereich oberhalb der meisten IR-aktiven Moden von $2000-5900 \text{ cm}^{-1}$ wurde die Schichtdicke des Films für alle Lagerungszeiten durch einen Fit der IRSE-Spektren bestimmt. Wie für PTAA auf Silizium ist zu beobachten, dass die gefittete Schichtdicke für den Film direkt nach der Herstellung von $54(1) \text{ nm}$ nach 6, 12 und 20 Tagen Lagerungszeit auf $53(1) \text{ nm}$, $52(1) \text{ nm}$ und $51(1) \text{ nm}$ abnimmt. Auch hier wird vermutet, dass sich die Polymere durch den Wärmeeinfluss leicht umordnen oder zu einem geringen Teil von der Probe abdampfen. Der Film konnte aber für alle Zeitpunkte durch ein isotropes Modell beschrieben werden. Die Schichtdickenänderung des Dünnschicht zeigt sich vor allem in den Änderungen der Δ -Spektren im Bereich höherer Wellenzahlen in Abbildung A.6.3 im Anhang. Die Peaks in den IRSE-Spektren wurden, da es sich bei PTAA um ein amorphes Material handelt, anhand von GAUSS-LORENTZ-Oszillatoren nach Gleichung 2.1.15 beschrieben. Über die Lagerungszeiträume konnten keine energeti-

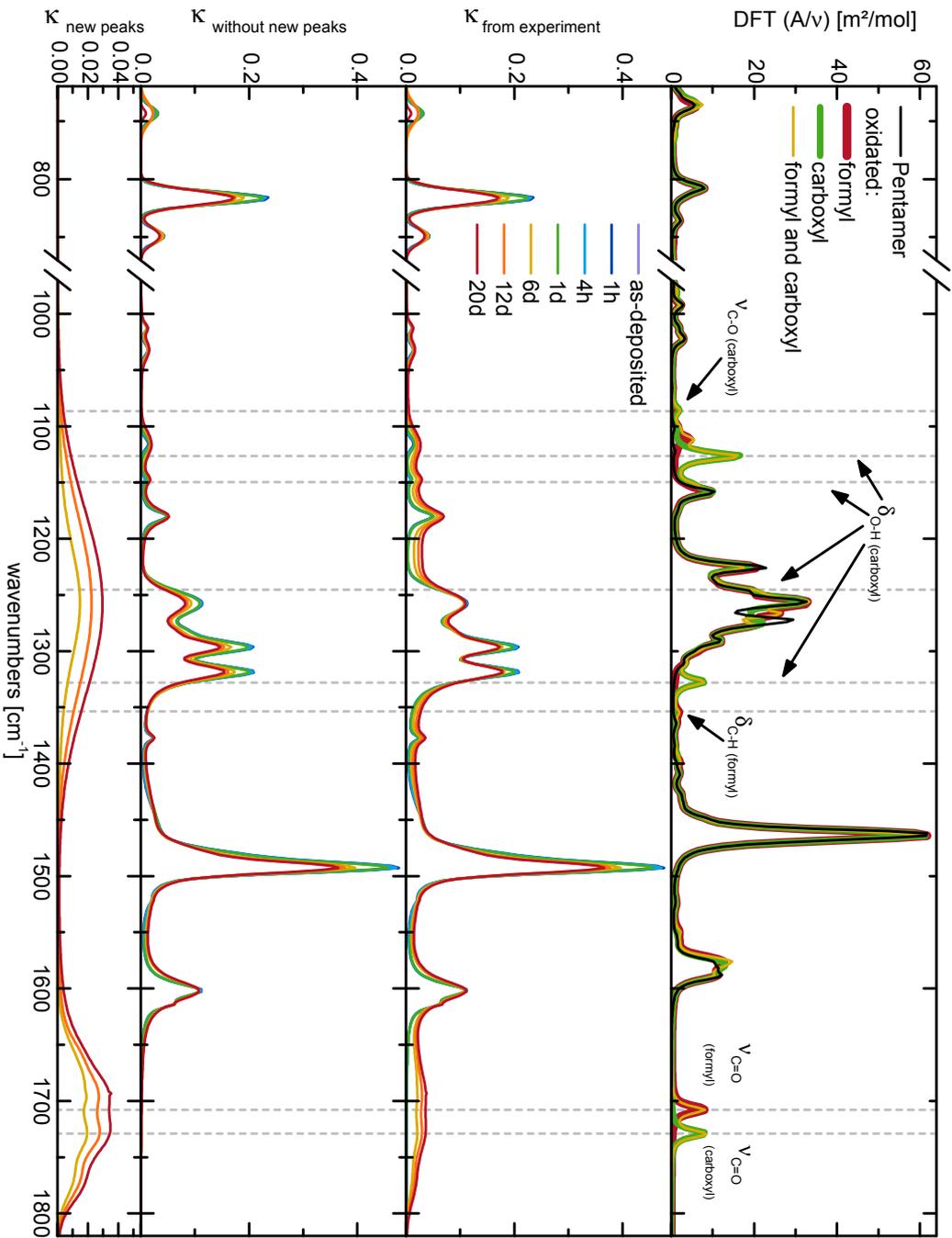


Abbildung 7.5.1: Per DFT berechnete Verläufe des molaren Absorptionskoeffizienten A eines PTAA-Pentamers sowie von drei verschiedenen oxidierten Formen im Vergleich mit den experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten κ von PTAA-Filmen auf Gold bei Lagerung in 65°C über die angegebenen Zeiträume. In den beiden unteren Zeilen wurden die experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten aufgeteilt in PTAA-Moden und während der Lagerung neu auftretende Moden. Durch Oxidation in den Rechnungen auftretende Moden sind markiert.

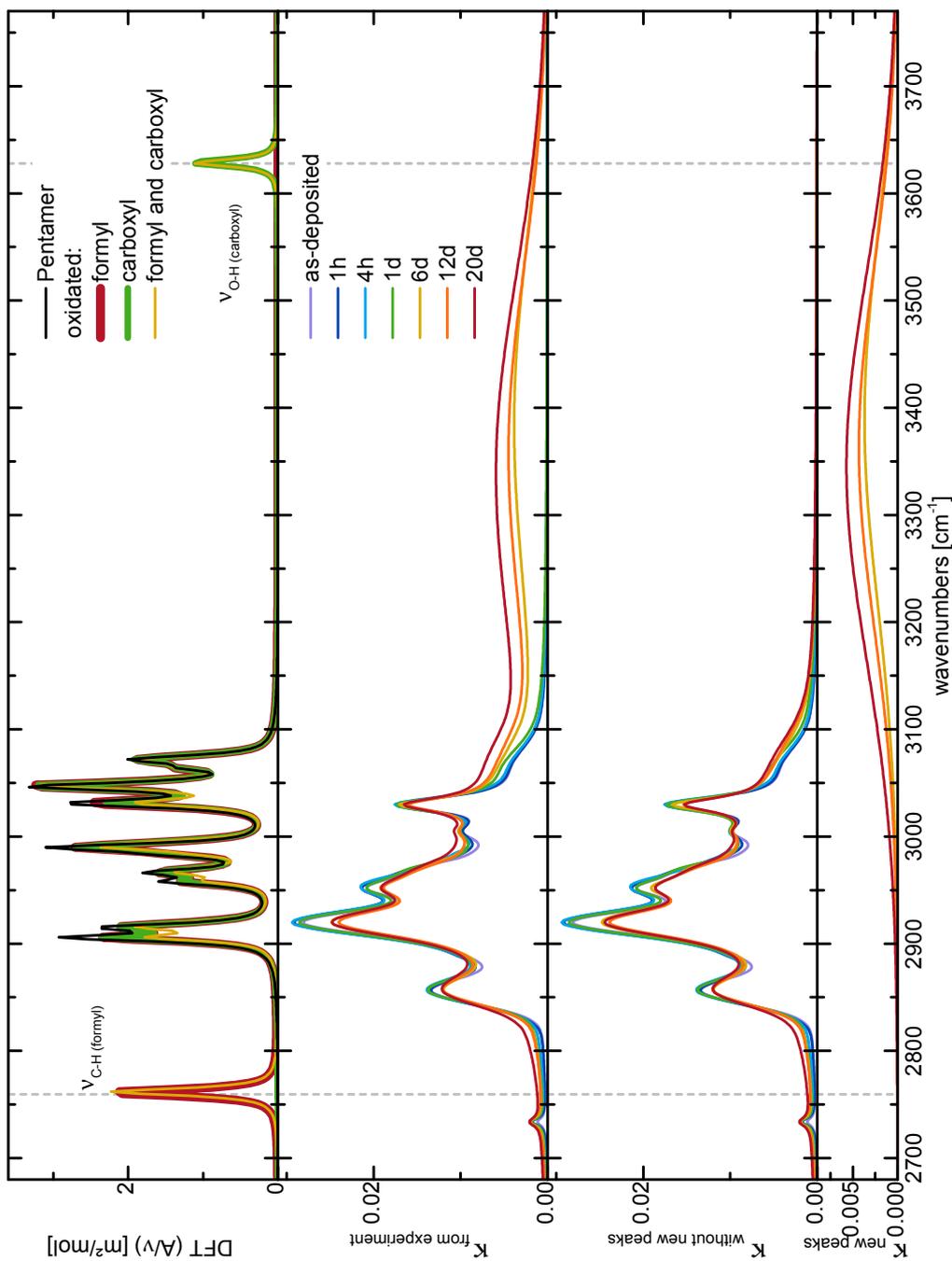


Abbildung 7.5.2: Per DFT berechnete Verläufe des molaren Absorptionskoeffizienten A eines PTAA-Pentamers sowie von drei verschiedenen oxidierten Formen im Vergleich mit den experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten κ von PTAA-Filmen auf Gold bei Lagerung in 65°C über die angegebenen Zeiträume. In den beiden unteren Zeilen wurden die experimentell ermittelten Absorptionskoeffizienten aufgeteilt in PTAA-Moden und während der Lagerung neu auftretende Moden. Durch Oxidation in den Rechnungen auftretende Moden sind markiert. Auf die Moden zu Abbildung 7.5.1 geringeren Maßstab in jeder Zeile sei hingewiesen.

schen Verschiebungen von Peaks beobachtet werden, sodass die Resonanzfrequenzen über die Zeiträume in den Fits jeweils gekoppelt wurden. Amplituden und Breiten waren für jeden Zeitpunkt unabhängige Parameter. Die Übereinstimmung zwischen Messungen und Fits ist sehr gut und in Abbildung 7.3.2 für die Ψ -Spektren der Probe direkt nach der Herstellung und nach 20 Tagen Lagerung gezeigt sowie in Abbildung A.6.4 im Anhang für den gesamten Messbereich für (Ψ, Δ) veranschaulicht. Die während der Lagerung neu auftretenden Moden wurden durch zusätzliche GAUSS-LORENTZ-Oszillatoren modelliert.

κ ist in den Abbildungen 7.5.1 und 7.5.2 in den unteren beiden Zeilen auch getrennt in die Anteile der PTAA-Moden und die Anteile der neu auftretenden Moden dargestellt. Dort ist klar zu erkennen, dass die Signalstärken der meisten stärkeren Oszillatoren mit der Lagerungszeit abnehmen. Bei den schwächeren Oszillatoren ist es möglich, dass eine Abnahme unter der Messgrenze liegt. Bei Betrachtung von κ der PTAA-Moden, also unter Ausschluss der neuen Moden, ist auffällig, dass sich die Amplitude des mittelstarken Peaks bei $1601(1) \text{ cm}^{-1}$ nicht messbar ändert. Das Signal ist der in Abschnitt 7.4 erwähnten Streckschwingung der aromatischen CC-Bindungen zuzuordnen. Im Bereich über 3000 cm^{-1} sind im nicht oxidierten PTAA nur noch Streckschwingungen der aromatischen CH-Bindungen zu finden. Im berechneten Spektrum addieren sich hier 52 Moden zu drei in der Abbildung sichtbaren Peaks, während in der Messung ein deutlicher Peak und ein breiter Untergrund auszumachen sind. Die Diskrepanz beruht hier vermutlich auf einer Kombination von geringer Kettenlänge des gerechneten Polymers im Vergleich zu real vorliegenden Polymeren und der Tatsache, dass ein gerechnetes Polymer fester Kettenlänge mit einem Dünnschicht verglichen wird, in dem eine Vielzahl von Polymeren verschiedener Kettenlängen vorliegen. Eine Variation der Kettenlängen und der Orientierungen vieler Polymere sowie unterschiedliche lokale Umgebungen in einem ungeordneten Dünnschicht können zu starken Verbreiterungen der Schwingungsmoden führen.³⁹ Die Abnahme der aromatischen CH-Moden über 3000 cm^{-1} mit der Lagerungszeit ist vergleichbar schwach. Eine genaue Interpretation ist dadurch erschwert, dass die Moden von einem breiten während der Lagerung neu auftretenden und fortwährend anwachsenden Signal überlagert sind.

Folgte man der Annahme, dass PTAA an den Methylgruppen oxidiert und die Phenylgruppen auch nach der Oxidation unverändert vorliegen, machen die besprochenen Beobachtungen Sinn. Alle Moden, bei denen Methylgruppen an der Schwingung beteiligt sind, das gilt insbesondere für die stärksten Moden im experimentellen Spektrum bei $1493(1) \text{ cm}^{-1}$, $1319(1) \text{ cm}^{-1}$, $1296(1) \text{ cm}^{-1}$ und $1257(1) \text{ cm}^{-1}$, nähmen in ihrer Intensität ab, da Methylgruppen durch funktionelle Gruppen, die Sauerstoff enthalten, ersetzt werden würden. Moden, bei denen nur Bindungen innerhalb der Phenylgruppen schwingen, wie bei $1601(1) \text{ cm}^{-1}$ und über 3000 cm^{-1} wären nicht oder ausschließlich durch eine veränderte Umgebung und damit eher schwach beeinflusst. Bei der Wippschwingung der CH-Moden im experimentellen Spektrum bei $816(1) \text{ cm}^{-1}$ (berechnet bei 808 cm^{-1}) ist eine Änderung des Signals erkennbar, obwohl hier, folgte man der angesprochenen Überlegung, auch keine Änderungen auftreten sollten. Allerdings ist die Schwingung mit einer Mode von geringer Intensität gekoppelt, bei welcher Methylgruppen oszillieren. Weiter wäre die Wippschwingung

der CH-Moden im Vergleich zur Streckerschwingung bei 1601 cm^{-1} durch eine veränderte Umgebung stärker beeinflusst, da sich die oszillierenden Atome im Gegensatz zur Streckerschwingung hier aus der Ebene der Phenylgruppe herausbewegen.

Die Abnahme der Intensitäten der eben besprochenen Moden ist in den berechneten Spektren der verschiedenen oxidierten Formen von PTAA im Vergleich zu den aus dem Experiment folgenden Änderungen sehr schwach. Vermutlich oxidieren die Polymere im Dünnschicht an mehr Stellen als es hier durch die Ersetzung von einem beziehungsweise zwei Atomen durch Oxidationsprodukte berechnet wurde. In den berechneten Spektren ist vor allem im Bereich hoher Wellenzahlen über 2800 cm^{-1} zu erkennen, dass die Signale der Moden abnehmen wenn zwei Methylgruppen im Falle der Formyl-Carboxyl-Kombination oxidieren und nicht nur eine.

Das Auftreten neuer Moden kann durch die gerechnete Kombination aus Oxidation einer Methylgruppe zu einer Formylgruppe und einer anderen Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe erklärt werden. Im Bereich $1550 - 1850\text{ cm}^{-1}$ entwickelt sich im experimentellen Spektrum ein breites Signal, das durch zwei stärkere und zwei schwächere Oszillatoren modelliert wurde. Die Resonanzfrequenz der berechneten C=O-Schwingung der Carboxylgruppe bei 1730 cm^{-1} entspricht exakt der Resonanz einer der beiden starken Moden im experimentellen Spektrum, während die Resonanz der berechneten C=O-Schwingung der Formylgruppe bei 1708 cm^{-1} sieben Wellenzahlen über der Resonanz des zweiten starken experimentellen Peaks liegt. Die oben geschilderten Unterschiede zwischen Rechnung am Einzelmolekül und Dünnschicht führen vermutlich auch hier zu einer starken Verbreiterung der Moden, die durch die beiden schwachen Oszillatoren im optischen Modell beschrieben werden kann.

Für den Bereich $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ zeigt die DFT-Rechnung des oxidierten Pentamers, wie in Abbildung 7.5.1 dargestellt, das Auftreten von C–O-Streck- und O–H-Biegeschwingungen der Carboxylgruppen sowie von C–H-Biegeschwingungen der Formylgruppen. Diese Moden könnten, wie im Vergleich mit Literaturdaten in Abschnitt 7.3 vermutet, in Summe für das experimentell beobachtete, mit der Lagerungszeit anwachsende und insgesamt breite Signal in diesem Bereich verantwortlich sein. Vermutlich treten real allerdings mehrere Oxidationsreaktionen auf, von denen in dieser Untersuchung eine mögliche gefunden wurde.

Im Bereich über 3000 cm^{-1} tritt in der Rechnung nur eine schmale O–H-Streckerschwingung der Carboxylgruppe bei 3628 cm^{-1} auf, während experimentell eine sehr breite Absorption im Bereich $2900 - 3800\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde. Anderweitig beobachtete O–H-Streckerschwingungen von Carboxylgruppen sind jedoch vergleichbar breit und liegen bei niedrigeren Wellenzahlen als hier berechnet,³⁸ sodass auch hier eine Zuordnung vorstellbar ist. Auch sei auf den wesentlich geringeren Maßstab der Darstellung des Bereichs höherer Wellenzahlen in Abbildung 7.5.2 im Vergleich zur Darstellung des Fingerprintbereichs in Abbildung 7.5.1 hingewiesen. Bei 2762 cm^{-1} wurde eine C–H-Streckerschwingung der Formylgruppe berechnet. Eine Zuordnung zur experimentell beobachteten Mode bei 2735 cm^{-1} ist unwahrscheinlich, da diese Mode schon im Spektrum der Probe direkt nach der Herstellung auftritt. Im Falle, dass die PTAA-Lösung vor der Beschichtung des Substrats bereits zu einem geringen Teil oxidiert war, sollte die wesentlich stärkere, in der Rechnung bei 1708 cm^{-1} auftretende C=O-Formyl-Schwingung auch bereits im Spektrum der Probe direkt nach

der Herstellung zu erkennen sein. Es ist wahrscheinlicher, dass die Formylbande bei berechneten 2762 cm^{-1} im gemessenen Spektrum so stark verbreitert ist, dass sie unter den Ausläufern der C–H-Streckschwingungen von PTAA nicht zu erkennen ist. Gründe für eine mögliche Verbreiterung der oxidierten Moden wurden bereits genannt. Es sei hier auch darauf hingewiesen, dass DFT-Rechnungen dazu tendieren, Anregungsenergien wesentlich verlässlicher zu berechnen als Oszillatorstärken.⁹³ Die berechnete Intensität der Formylbande könnte gegebenenfalls zu groß bestimmt sein. Warum die experimentell beobachtete Mode bei 2735 cm^{-1} in den berechneten Spektren nicht auftritt ist ungeklärt. Die sehr schwache Bande tritt auch bei den in Kapitel 8 untersuchten PTAA-Proben und in den Experimenten von SENDNER³⁰ auf. Möglicherweise ist die Mode auf eine sehr geringe Verunreinigung des Dünnsfilms zurückzuführen.

7.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden PTAA-Dünnsfilme auf ihre Stabilität gegenüber Lagerung von wenigen Stunden bis zu 20 Tagen in erhöhter Temperatur von 65 °C und niedriger Feuchte $< 5\% \text{ rF}$ (nach ISOS-D-2)¹⁵⁷ untersucht. PTAA-Filme gelten als luftstabil, das heißt, dass es möglich ist, Bauteile wie Transistoren mit PTAA als aktivem Material an Umgebungsluft zu charakterisieren und dass die ermittelte IV-Charakteristik über einen gewissen aber bisher unbestimmten Zeitraum stabil bleibt.¹⁸⁰ In IRSE-Spektren zeigen PTAA-Filme auf Gold oder Silizium nach einer Lagerung ab spätestens sechs Tagen bei den genannten Bedingungen allerdings Hinweise auf eine Oxidation der PTAA-Polymere. Die Signale der oxidierten Banden nehmen des Weiteren im Verlauf bis 20 Tagen zu, wobei die Zunahme mit voranschreitender Lagerungszeit geringer wird.

In einem Vergleich des aus IRSE-Messungen ermittelten Absorptionskoeffizienten κ mit per DFT berechneten molaren Absorptionskoeffizienten A einzelner Polymere wurde untersucht, welche Bindungen im Polymer oxidieren. Dafür wurde zuerst ermittelt, aus wie vielen Monomereinheiten das Polymer in der Rechnung mindestens aufgebaut sein sollte, um ein zum experimentellen Absorptionskoeffizienten vergleichbaren Verlauf zu erhalten. In diesem Vergleich wurden die berechneten Intensitäten der Schwingungsmoden auf die Intensität der stärksten Anregung normiert. Der Schritt vom Monomer zum Dimer zeigte die größten Änderungen. Der Schritt von der Erhöhung der Monomereinheiten von vier auf fünf zeigte keine wesentlichen Änderungen des berechneten Absorptionskoeffizienten mehr. Der für ein PTAA-Pentamer berechnete spektrale Verlauf molaren des Absorptionskoeffizienten stimmt sehr gut mit dem experimentell aus IRSE-Messungen an Dünnsfilmen ermittelten Absorptionskoeffizienten überein. Zu beachten ist allerdings, dass zwischen den Größen nur eine Proportionalität $\kappa \sim \frac{A}{\nu}$ gilt.⁹⁶ Verbleibende Abweichungen, die vermutlich auf eine real größere und vor allem variierende Kettenlänge der Polymere und auf die Umgebung der Polymere im Dünnsfilm zurückzuführen sind, wurden diskutiert. Der Vergleich von Experiment und Rechnungen an oxidierten Formen des PTAA-Pentamers lässt vermuten, dass während der Lagerung Methylgruppen im Polymer durch Formyl- und Carboxylgruppen ersetzt werden. PTAA-Polymere

könnten möglicherweise durch eine Modifikation dieser Gruppen vor einer Oxidation geschützt werden.

In folgenden Experimenten könnte ermittelt werden, ob sich die Oxidation von PTAA negativ auf die Eigenschaften elektrischer Bauteile auswirkt. Hierbei sollte beachtet werden, dass eine höhere Feuchte auch einen Einfluss auf PTAA-Filme haben könnte. Hinweise dafür wurden in der vom Autor betreuten Arbeit von SENDNER gefunden.³⁰ Ist die Möglichkeit der Nutzung einer Klimakammer, wie der in Kapitel 6 verwendeten, gegeben, könnte auch ein Einfluss von Feuchtigkeit auf die Filme detailliert untersucht werden. Hierbei sollte darauf geachtet werden, dass neben PTAA nicht Materialien genutzt werden, die in den gegebenen Bedingungen degradieren. In [30] wurde dieses Problem für Glassubstrate festgestellt.

8 Verunreinigungen in gedruckten Dünnsfilmen

In diesem Kapitel werden IRSE-Messungen an gedruckten Dünnsfilmen des in Kapitel 7 vorgestellten organischen Halbleiters PTAA besprochen. In einem Vergleich mit per Rotationsbeschichtung produzierten Filmen fällt auf, dass aus im Flexodruck genutzten flexiblen Druckplatten durch die hier verwendeten Lösungsmittel Stoffe herausgelöst werden, welche in den Dünnsfilmen anhand der IRSE-Spektren nachgewiesen werden können. Durch Tiefdruck unter Verwendung eines metallischen Druckzylinders hergestellte Filme zeigen diese Verunreinigungen nicht.

8.1 Motivation und experimentelle Details

Viele Materialien der organischen Elektronik lassen sich flüssig prozessieren und können so in Druckverfahren auf Substrate aufgebracht werden.¹⁸⁸ Es gibt bereits Beispiele von vollständig gedruckten Transistoren^{189,190} und gedruckten organischen Einkristallfilmen.¹⁹¹ Druckverfahren bieten die Möglichkeit eines hohen Produktionsdurchsatzes und die Option einer großflächigen Beschichtung. Bauteile der organischen Elektronik könnten hierdurch kostengünstig gefertigt und, beispielsweise organische LEDs oder Solarzellen, auf ausgedehnten Flächen produziert werden. Eine erfolgreiche Prozessierung erfordert allerdings die Bestimmung vieler Prozessparameter und die Evaluierung der verschiedenen Druckmethoden.

Im Labormaßstab lassen sich homogene PTAA-Dünnsfilme, die auch als aktives Material in OFETs gute Ergebnisse liefern, leicht per Rotationsbeschichtung herstellen.¹⁸⁰ Um im Vergleich dazu den Druckprozess zu studieren, wurden in Zusammenarbeit mit der TU DARMSTADT (S. GANZ) mittels der in Abbildung 8.1.1 gezeigten Flexodruckmaschine (IGT-F1) im Reinraum der InnovationLab GmbH PTAA-Dünnsfilme hergestellt. Hierzu wurden analog zu den PTAA-Filmen in Kapitel 7 Lösungen von 3%wt PTAA in Mesitylen angesetzt. Für einen Abdruck wurden 0,5 mL Fluid mit Hilfe einer gereinigten Spritze auf die Rasterwalze (*anilox cylinder*) der Druckmaschine aufgetragen. Diese Menge war nötig, damit alle in der Walze befindlichen Nöpfchen möglichst vollständig mit Fluid befüllt werden. Durch Rotation der Walze in nächster Nähe zu einer Rakel (*doctor blade*), die überschüssiges Fluid abstreift, verteilt die Maschine das Fluid gleichmäßig in alle Nöpfchen. Daraufhin wird das Fluid von der Rasterwalze auf ein Druckklischee (*printing plate*), durch Anpressen des Druckformzylinders (*plate cylinder*) an die Rasterwalze über die sogenannte *Aniloxkraft*, übertragen. Das Druckklischee ist ein flexibles Fotopolymer, das grundsätzlich strukturiert werden kann, in den hier durchgeführten Versuchen aber glatt war. Schließlich überträgt das Klischee das Fluid auf das Substrat, indem

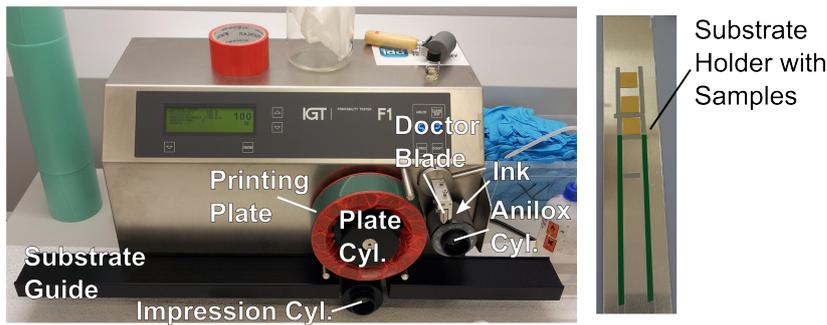


Abbildung 8.1.1: Zum Drucken von Dünnschichten genutzte Flexodruckmaschine IGT-F1. Die Funktionsweise ist im Fließtext erklärt.

ein Substrathalter (*substrate holder*) auf einer Führung (*substrate guide*) durch den auf einen Gegendruckzylinder (*impression cylinder*) mit der *Druckkraft* pressenden Druckformzylinder befördert wird. Eine weitere Eigenschaft des weichen Klischees ist, dass eine Vielzahl von Substraten bedruckt werden kann. Hier wurden die in Kapitel 4 vorgestellten Goldsubstrate GTc (200 nm Au/5 nm Ti/Si) bedruckt. Die Geschwindigkeit des Substrathalters betrug 1 m/s, die Aniloxkraft 100 N und die Druckkraft 300 N. Des Weiteren wurden aus derselben Lösung Vergleichsproben durch Rotationsbeschichtung (30 s / 500 rpm, danach 60 s / 2000 rpm) und auf einer Tiefdruckmaschine (GT+W SUPERPROOFER) hergestellt. Bei der Tiefdruckmaschine wird der Substrathalter durch zwei Metall-Zylinder gefahren, von denen einer das Fluid in Aussparungen enthält. Die Geschwindigkeit betrug auch hier 1 m/s.

Die IRSE-Messungen wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} bei einem Einfallswinkel von $\Phi_i = 67^\circ$ durchgeführt. Da die gedruckten Filme teilweise sehr dünn und die Absorptionsbanden damit nur schwach ausgeprägt sind, wurde die Anzahl der Rotationszyklen des Kompensators bei diesen Messungen, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, auf 50 verdoppelt. Vorversuche zu den Messungen sind in den vom Autor betreuten Arbeiten von KUJAWA¹⁹² und SENDNER³⁰ zu finden.

8.2 Infrarotellipsometrie-Messungen an gedruckten Dünnschichten

Die Dünnschichten weisen aufgrund der verschiedenen Herstellungsverfahren stark unterschiedliche Schichtdicken auf, welche zu unterschiedlichen Peak-Intensitäten in den (Ψ, Δ) -Spektren und darüber hinaus zu unterschiedlichen Basislinien in den Δ -Spektren führen. Die Spektren sind in Abbildung 8.2.1 gezeigt. Die folgenden zu den Filmen genannten Schichtdicken wurden anhand des in Kapitel 7 vorgestellten optischen Modells von PTAA durch Fit an die (Ψ, Δ) -Spektren bestimmt. Die Schichtdicke war hierbei der einzige freie Parameter. Um Übersichtlichkeit zu bewahren, sind die Fits nur in den Δ -Spektren dargestellt.

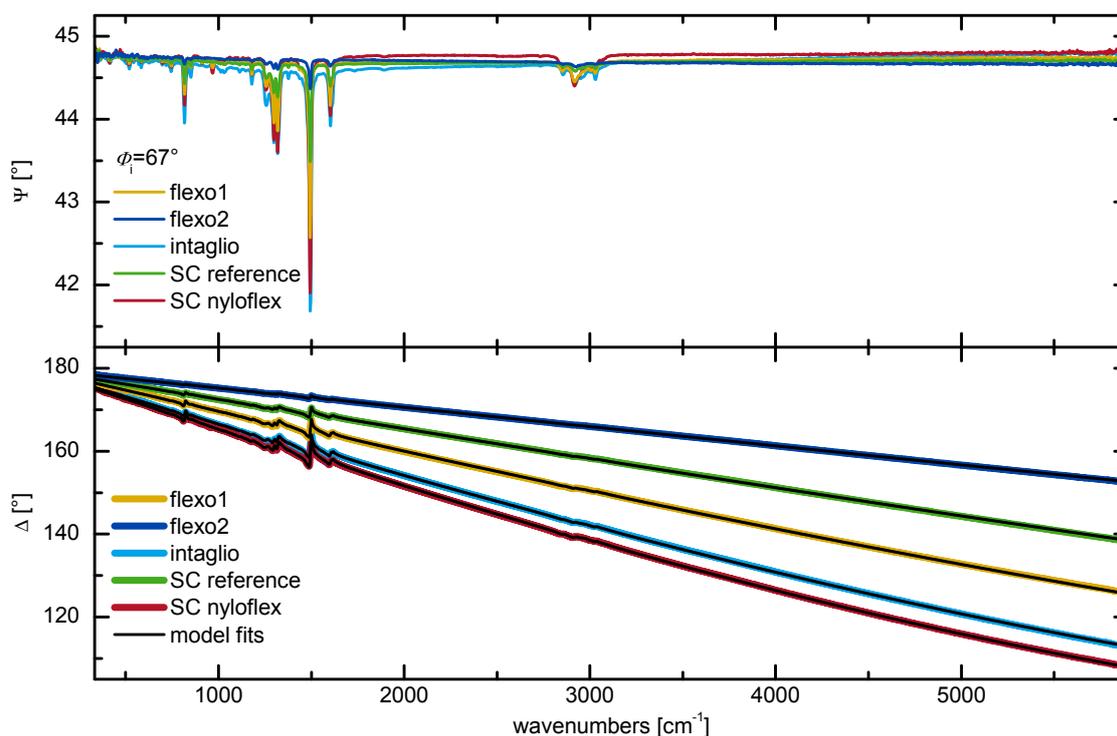


Abbildung 8.2.1: IRSE-Spektren von durch Flexo- (*flexo1*, *flexo2*) und Tiefdruck (*intaglio*) hergestellten Proben sowie von per Rotationsbeschichtung (SC) hergestellten Proben (*SC reference*, *SC nyloflex*). Um Übersichtlichkeit zu bewahren, sind Fits nur in den Δ -Spektren gezeigt.

Um die Signale der IR-aktiven Moden in den Spektren trotz der verschiedenen Schichtdicken der Filme vergleichen zu können, wurden alle Spektren normiert. Die Ψ -Spektren wurden auf das Signal der stärksten Mode bei $1493(1) \text{ cm}^{-1}$ normiert. Bei den Δ -Spektren wurde zuerst der abfallende Verlauf der Basislinie anhand des in Abschnitt 6.4 vorgestellten EILERS-Algorithmus gefittet. Die Fits liefen über das gesamte Spektrum und der Parameter ξ im Algorithmus betrug $\xi = 10^6$, sodass die IR-Moden als kleine Peaks auf der Basislinie nicht mitgefittet wurden. Die ermittelten Basislinien wurden von den Messungen abgezogen und die Ergebnisse daraufhin auch auf das größte Signal im Spektrum normiert. Abbildung 8.2.2 zeigt den Bereich der IR-Absorptionsbanden der normierten Spektren. Auf die Signale der verschiedenen Filme, soll im Folgenden nacheinander Bezug genommen werden.

Der Name *flexo1* bezeichnet einen per Flexodruck mit dem Fotopolymer *Nyloflex ACE* (FLINT GROUP) hergestellten Film von $94(1) \text{ nm}$. Das Fotopolymer ist als lösemittelbeständig ausgewiesen. Im Vergleich mit der per Rotationsbeschichtung produzierten $53(1) \text{ nm}$ dicken Probe *spin coated* (*SC*) *reference*, sind bei diesem Film im Fingerprintbereich mindestens zwei zusätzliche Moden bei 912 cm^{-1} und 968 cm^{-1} zu erkennen. Auch im Bereich der CH-Streckschwingungen tritt eine neue Mode bei 2945 cm^{-1} als Flanke eines stärkeren Peaks auf. Dass sich noch messbar Lösungsmittel in dem im Vergleich zu *SC reference* dickerem Film *flexo1* befindet und für das Auftreten der neuen Peaks verantwortlich ist, ist auszuschließen, da

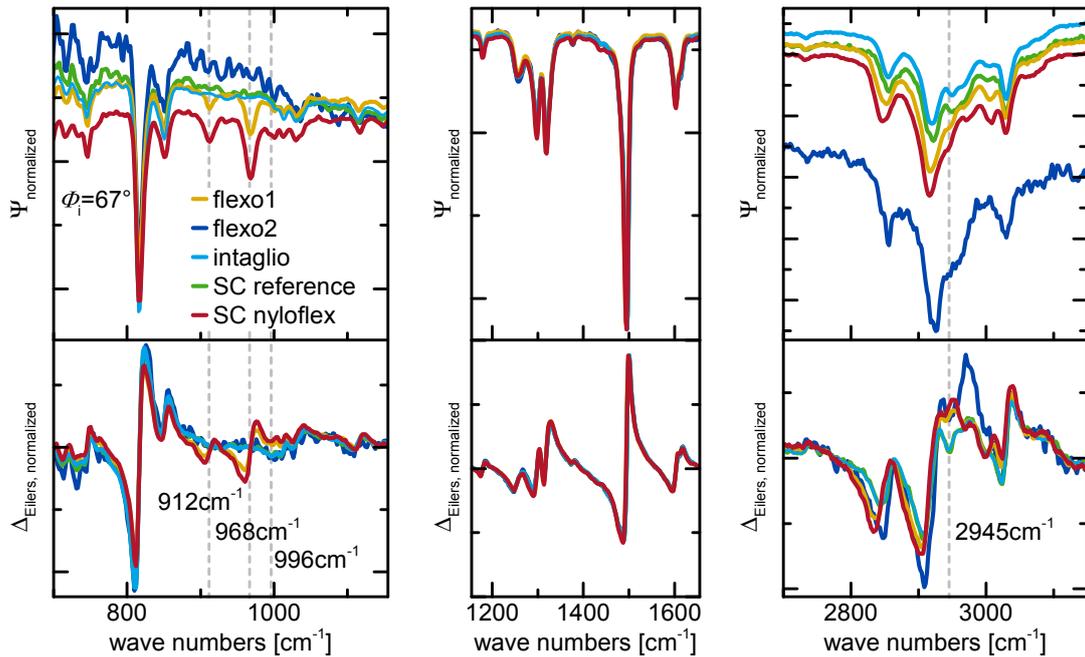


Abbildung 8.2.2: Normierte IRSE-Spektren im Fingerprintbereich und im Bereich der CH-Streckschwingungen von durch Flexo- (*flexo1*, *flexo2*) und Tiefdruck (*intaglio*) hergestellten PTAA-Filmen auf Gold sowie von per Rotationsbeschichtung (SC) hergestellten Filmen (*SC reference*, *SC nyloflex*). Durch Verunreinigungen zusätzlich auftretende Moden sind markiert.

Mesitylen an den genannten Positionen keine Moden besitzt^{193,194} und von SENDNER gezeigt wurde, dass spätestens 5 min nach der Filmherstellung kein Mesitylen in vergleichbar hergestellten Filmen nachweisbar ist.³⁰

Um die Herkunft der neuen Moden zu ergründen, wurden verschiedene Teile der Druckmaschine über einen längeren Zeitraum im Lösungsmittel Mesitylen aufbewahrt, um ihre Beständigkeit gegenüber dem Lösemittel zu testen. *SC nyloflex* bezeichnet eine 117(1) nm dicke Probe, die per Rotationsbeschichtung aus einer 3wt%-PTAA-Mesitylen-Lösung hergestellt wurde, in welcher vor der Beschichtung ein kleines Stück des Fotopolymers über sechs Stunden gelagert wurde. Bei der Lagerung wurden 450 mg des Fotopolymers in 3 g Lösung aufbewahrt. An dieser Probe ist an denselben Stellen im Spektrum das Auftreten neuer Moden zu beobachten, wie bei der gedruckten Probe. Zusätzlich ist ein weiterer neu auftretender Peak bei 996 cm^{-1} zu erkennen, der im Spektrum der gedruckten Probe möglicherweise auch vorhanden ist, sich aber aufgrund des vorliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht erkennen lassen würde. Dieses Experiment führt zur Schlussfolgerung, dass das beim Flexodruck genutzte Fotopolymer durch das verwendete Lösungsmittel angelöst wird und Rückstände, möglicherweise Weichmacher, im Dünnschicht hinterlässt. Bei einigen durch Flexodruck hergestellten Proben waren die Moden nach einer Wartezeit von mehr als sechs Wochen nicht mehr detektierbar. SENDNER beobachtete denselben Effekt nach Heizen von Proben über mehrere Tage.³⁰ Andere Proben gleicher Herstellung zeigten allerdings nach einer Wartezeit von zwei Monaten keine Änderung

in den neuen Moden. Es scheint also möglich zu sein, dass die Verunreinigungen aus den Filmen heraus diffundieren können. Warum dies nicht immer auftritt ist bisher ungeklärt.

Zum Vergleich mit den bisherigen Proben wurde auf einer Tiefdruckmaschine im Labormaßstab die 107(4) nm dicke Probe *intaglio* hergestellt, deren Spektren ausschließlich Moden des Polymers aufweisen. Bei Nutzung der Tiefdruckmaschine treten die besprochenen Verunreinigungen in den Filmen nicht auf. Die im Tiefdruck für den Druck genutzten metallischen Druckzylinder zeigen wie zu erwarten keine Probleme mit den genutzten Lösemitteln. Der Name *flexo2* bezeichnet schließlich einen per Flexodruck hergestellten Film, bei dem eine mit Kunststoff beschichtete metallische Druckform (*Nyloprint WSA*, FLINT GROUP) genutzt wurde. Anhand dieser Druckform konnten auch unter Variation der oben angegebenen Parameter keine Filme dicker als der in der Abbildung gezeigte Film von 15(1) nm produziert werden. Das Spektrum des Films zeigt kein deutliches Auftreten neuer Moden. Im Δ -Spektrum ist bei 2970 cm^{-1} zwar eine Abweichung zu den restlichen Spektren zu erkennen, jedoch entspricht dieser Abweichung im Ψ -Spektrum keine entsprechend große Abweichung. Es ist nicht klar zu sagen, ob hier eine neu auftretende Mode zu beobachten ist oder im Spektrum der vergleichsweise dünnen Probe ein Messfehler auftritt. An weiteren, vergleichbar hergestellten, aber dünneren Proben konnte das Signal nicht beobachtet werden. Das Spektrum dieses Films ist trotz des unklaren Signals für den Vergleich unter den Spektren über alle Absorptionsbereiche aufgrund der größeren Schichtdicke besser geeignet, als die Spektren der dünneren Filme. Insgesamt konnten bei dieser Probe also keine klaren Verunreinigungen nachgewiesen werden. Um sicher sagen zu können, dass die Kunststoffbeschichtung der Druckplatte beständig gegenüber dem Fluid ist, sollte allerdings weiter versucht werden, dickere Filme herzustellen, um deren Spektren überprüfen zu können. Der Versuch, einen Teil dieser Druckplatte für längere Zeit im Fluid aufzubewahren, und einen Film aus dem resultierenden Fluid per Rotationsbeschichtung herzustellen, führt hier nicht zum Erfolg. Der Rand zwischen Kunststoffbeschichtung und metallischer Druckplatte ist beim Druck dem Fluid nicht ausgesetzt, dieser Fall würde aber bei der Aufbewahrung eintreten.

Eine weitere aus prozesstechnischer Sicht interessante Beobachtung innerhalb dieser Messungen ist, dass durch die gewählten Parameter auch in den Druckverfahren, auf die Schichtdicken bezogen, vergleichsweise homogene Filme hergestellt werden konnten. In den diesen Messungen vorangegangenen Arbeiten von KUJAWA und SENDNER konnte ein stetiger Abfall von Ψ über das gesamte Spektrum von mehreren $0,1^\circ$ mit Inhomogenitäten des Dünnschichtfilms korreliert werden.^{30,192} In den hier durchgeführten Messungen tritt ein solcher Abfall nicht auf (vgl. Abbildung 8.2.1).

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden PTAA-Dünnschichten mit einer guten Homogenität durch Druckverfahren hergestellt. Durch Vergleich mit per Rotationsbeschichtung produzierten Filmen wurde nachgewiesen, dass ein im Flexodruck genutztes und als lösemittelbeständig ausgewähltes Fotopolymer durch eine PTAA-Mesitylen-Lösung angelöst wird und Rückstände

in den gedruckten Dünnschichten verbleiben. Der Tiefdruck und möglicherweise auch die Nutzung einer metallischen Druckplatte mit Kunststoffbeschichtung im Flexodruck stellen Alternativen dar, bei denen in den PTAA-Folien keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten.

In Messungen an einzelnen Transistoren zeigten die Verunreinigungen, die in per Flexodruck hergestellten Proben auftreten, keinen augenfälligen Einfluss, sodass diese Messungen hier auch nicht detailliert vorgestellt wurden. Es ist aber ungeklärt, ob die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften beeinflusst sein könnte. Dies könnte in Folgeversuchen geklärt werden.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von Wärme und Feuchte auf Dünnschichten organischer Halbleiter und auf diesen basierenden Bauteilen untersucht. Die Halbleiter wurden zur Analyse sowohl auf Siliziumsubstraten, je nach Untersuchung mit oder ohne thermischem Oxid, als auch auf Goldsubstraten durch Vakuumverdampfung oder Rotationsbeschichtung aufgebracht. Zudem wurden Dünnschichten auch durch Druckverfahren hergestellt und der Einfluss der Verfahren auf die Qualität der Schichten untersucht. An den in dieser Arbeit hergestellten Goldschichten wurde ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Oberflächenmorphologie der Schichten und ihrer dielektrischen Funktion gemessen, dessen Gültigkeit durch theoretische Überlegungen bekräftigt wurde. Des Weiteren wurde im Laufe der Arbeit der Aufbau des genutzten Ellipsometers modifiziert, wodurch Einflüsse von Luftfeuchte und CO_2 auf die IR-Spektren unter das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen abgeschwächt werden konnten. Die einzelnen Untersuchungen sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Ausführlichere Zusammenfassungen finden sich an den Enden der einzelnen Kapitel.

Abbildung 9.0.1 gibt einen schematischen Überblick über die Erkenntnisse aus den IRSE und AFM-Messungen an Goldschichten in Kapitel 4. Die optischen Parameter von Goldschichten, Plasmafrequenz ω_p , Streurate ω_τ und dielektrischer Hintergrund ε_∞ , die aus der Modellierung von IR-Spektren von Goldschichten durch einen einfachen DRUDE-Oszillator folgen, variieren abhängig von der Rauheit, genauer gesagt von der Feinkörnigkeit der Kristallite, auf der Schichtoberfläche. Sie sind effektive Parameter, die sich von denen glatter Schichten unterscheiden. Die effektive Plasmafrequenz und der dielektrische Hintergrund nehmen mit sinkendem Volumenanteil von Gold in einer effektiven Schicht, die aus Gold und Hohlräumen zusammengesetzt ist, ab, während die Streurate mit abnehmenden Korngrößen der Kristallite ansteigt. Der erste Effekt lässt sich mittels eines EMA-Modells der Schicht beschreiben. Hierbei können für ω_p und ε_∞ *bulk*-Parameter genutzt werden, während der metallische Volumenanteil in der Schicht als variabler Parameter eingeführt wird. Die Variation von ω_τ ist durch Streuung der Elektronen an den Korngrenzen dominiert. Übersteigen die Korngrößen die mittlere freie Weglänge der Elektronen, ändert sich ω_τ mit zunehmenden Korngrößen kaum mehr. Die Zusammenhänge können in Simulationen rauer oder granularer Goldschichten und *top-down*-prozessierter Nanopartikel genutzt werden. Des Weiteren wurden Folgen der Ergebnisse für auf Plasmonen basierende Anwendungen aufgeführt.

In Kapitel 5 wurde eine Methode vorgestellt, die es durch einen Vergleich der aus experimentellen IRSE-Daten ermittelten dielektrischen Funktion der Schichten und per DFT berechneter Schwingungsanregungen ermöglicht, Orientierungen von Molekülen in Dünnschichten abzuleiten. Die Methode wurde am Beispiel von Dünnschichten des

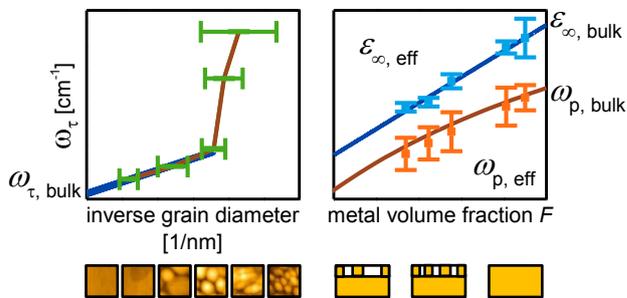


Abbildung 9.0.1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der optischen Parameter nicht glatter Goldfilme, wie sie aus DRUDE-Modellierungen von Messspektren folgen, mit der Feinkörnigkeit der Kristallite auf der Metalloberfläche. Plasmafrequenz ω_p und dielektrischer Hintergrunds ϵ_∞ skalieren mit dem Füllfaktor F von Gold in einer effektiven Oberflächenschicht aus Gold und Hohlräumen (für große F). Die Streurrate ω_τ sinkt mit größer werdender Ausdehnung der Kristallite. Mit freundlicher Genehmigung von [115]. Copyright 2014 American Chemical Society.

Merocyanins ID583 demonstriert. Es konnte gezeigt werden, dass die ID583-Moleküle im polykristallinen und optisch uniaxialen Dünnsfilm ihre mittlere Orientierung durch Erwärmung des Films für fünf Minuten auf 80°C ändern. Die nach der Herstellung des Dünnsfilms im Mittel entlang ihrer langen Achse aufrecht auf dem Substrat stehenden Moleküle neigen sich durch die der Erwärmung des Films um etwa 54° im Bezug auf die lange Achse. Die Morphologieänderung ist permanent. Mit Hilfe dieser Untersuchung konnte von Kooperationspartnern eine starke Erhöhung des Füllfaktors einer Solarzelle, die auf einem planaren Heteroübergang von ID583 und C_{60} basiert, erklärt werden. Diese konnten zeigen, dass die Änderung der mittleren Orientierung der ID583-Moleküle im polykristallinen Dünnsfilm nach dem Ausheilschritt bei 80°C zu einer verbesserten Exzitonendissoziation führt und dadurch zur Erhöhung des Füllfaktors der Solarzelle von 37% auf 70%. Die Methode zur Orientierungsbestimmung ist in Abbildung 9.0.2 schematisch dargestellt. In experimentellen Spektren kann für das Dipolmoment jeder Mode bestimmt werden, ob dieses vorwiegend parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist, sodass sich eine raumrichtungsabhängige dielektrische Funktion bestimmen lässt. Die Intensität per DFT berechneter Moden variiert in einer Simulation, je nachdem wie groß der Überlapp des einfallenden elektrischen Felds des IR-Lichts \vec{E} mit dem berechneten Dipolmoment \vec{D} der jeweiligen Mode ist. Sowohl aus experimentellen als auch aus berechneten Spektren kann das Verhalten der Absorption der Moden für verschiedene Einfallswinkel τ des Lichts simuliert werden. Für p-polarisiertes Licht nehmen die Signale senkrechter Moden dabei mit steigendem τ zu, während parallele Moden in ihrer Intensität abnehmen. Bei der Simulation der Intensität von Absorptionspeaks der berechneten Moden wird die Orientierung der Moleküle, welche durch die dargestellten Winkel (η , θ , σ) bestimmt ist, über alle möglichen Werte variiert. Die errechneten Intensitäten werden mit den experimentell bestimmten Intensitäten einander zugeordneter Moden verglichen. Die beste Übereinstimmung liefert schließlich die Orientierung der Moleküle im Dünnsfilm. Die Simulation wird

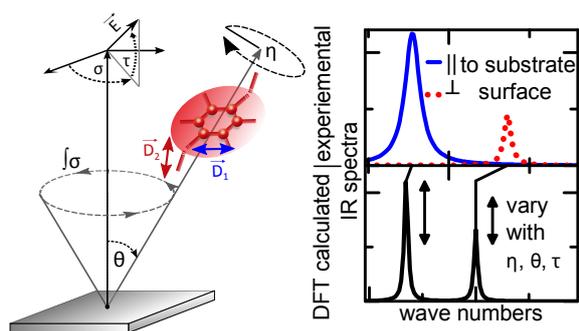


Abbildung 9.0.2: Schematische Darstellung der Bestimmung der mittleren Orientierung von Molekülen in polykristallinen Dünnschichten durch Vergleich der aus experimentellen IRSE-Spektren ermittelten dielektrischen Funktion und per DFT-berechneten Schwingungsanregungen.

nur für solche Moden durchgeführt, die sich im experimentellen und errechneten Spektrum eindeutig einander zuordnen lassen. Für polykristalline Dünnschichten kann über den Winkel σ gemittelt werden und die bestimmte Orientierung ist eine mittlere Orientierung. Ein besonderer Vorteil der Methode ist, dass sie zerstörungsfrei durchgeführt werden kann.

In Kapitel 6 wurden IRSE- und AFM-Messungen sowie Messungen von Transistorkennlinien an jeweils denselben Proben kombiniert, um den Einfluss von Feuchte und Wärme auf Dünnschichten eines Naphthalindiimids zu studieren, das als aktives Material in n-Typ-Transistoren genutzt werden kann. Sowohl bei feucht-warmen Bedingungen von $65\text{ }^\circ\text{C}$ und 85% rF als auch bei trocken-warmen von $65\text{ }^\circ\text{C}$ und $< 5\%$ rF ist ein Ausdehnen der Kristallite des polykristallinen Materials sowohl durch IR- als auch durch AFM-Messungen zu beobachten. Die in IRSE-Messungen zu beobachtenden Morphologieänderungen vollziehen sich vor allem innerhalb der ersten 24 Stunden, während bei trocken-warmen Bedingungen auch nach 6 bis 12 Tagen noch Morphologieänderungen feststellbar sind. Zudem sind die Änderungen bei vorherrschender Feuchte ausgeprägter. AFM-Messungen, welche an den Proben direkt nach der Herstellung und nach einer Lagerung von 20 Tagen unter den genannten Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten für die feucht-warme Lagerung eine Entnetzung des Dünnschichtes vom SiO_2/Si -Substrat. Die Beobachtungen wurden Transistorkennlinien gegenübergestellt. Hier wurde die Größe V_{on} eingeführt, welche der Gate-Spannung entspricht, ab der bei konstanter Drain-Spannung der exponentielle Anstieg des Stroms im Transistor beginnt. V_{on} liegt bei Transistoren direkt nach der Herstellung im Bereich leicht negativer Spannungen. Das Material ist unbeabsichtigt dotiert. Durch feucht-warme Lagerung zeigt sich eine deutliche Degradation des Bauteils in einer Abschwächung des On-Stroms nach 20 Tagen um über fünf Größenordnungen und in einer starken Änderung von V_{on} zu negativen Werten bis zu $-50(5)\text{ V}$. Es wird vermutet, dass der Abfall des On-Stroms auf den aufgrund der Entnetzung des Films nicht mehr vollständig vorhandenen leitfähigen Kanal und die Änderung in V_{on} auf die Anlagerung von Wassermolekülen an der Grenzfläche zwischen Oxid und Halbleiter zurückzuführen sind. Die Wassermoleküle modifizieren möglicherweise das Oberflächenpotential der Grenzfläche durch Ausbildung eines makroskopisch wirksamen Dipols, welcher den gleichen Effekt verursacht wie das Anlegen einer Gate-Spannung. Die trocken-warme Lagerung zeigte nach 20 Tagen nur eine geringe Degradation des On-Stroms um einen Faktor 2 und eine positive Verschiebung von V_{on} in den Bereich um 0 V . Die Moleküle selbst waren gegenüber den Einflüssen

der unterschiedlichen Lagerungen bis zu 20 Tagen stabil. Darüber hinaus wurde anhand des EILERS-Fits eine Methode aufgezeigt, wie geringe Signaländerungen schwach absorbierender IR-Moden, die sich auf den Flanken wesentlich stärkerer Moden befinden, sichtbar gemacht und ausgewertet werden können.

Für Dünnschichten des Polymeren Polytriarylamins wurde in Kapitel 7 der Einfluss von erhöhter Temperatur über einen Zeitraum von 20 Tagen untersucht. Es wurde ein Vergleich des aus IRSE-Spektren ermittelten Absorptionskoeffizienten mit dem per DFT berechneten molaren Absorptionskoeffizienten eines PTAA-Pentamers durchgeführt. Die DFT-Spektren zeigen trotz der geringen Kettenlänge des gerechneten Polymeren, die im Realfall nach einer einfachen Abschätzung eher bei 30 liegt, eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Spektren der Schichten direkt nach der Herstellung. Nach einer Lagerung der Dünnschichten in 65 °C und < 5% rF treten im Verlauf weniger Tage neue Moden in den IRSE-Spektren auf, die auf eine Oxidation des Materials zurückgeführt wurden. Hierfür wurden molare Absorptionskoeffizienten verschiedener oxidierten Formen des Pentamers per DFT berechnet und mit den experimentell beobachteten Änderungen verglichen. Des Weiteren wurde die begründete Vermutung aufgestellt, dass Methylgruppen im Polymer bei der Oxidation durch Formyl- und Carboxylgruppen ersetzt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung könnten genutzt werden, um Modifikationen von PTAA zu entwickeln, die besser vor einer Oxidation geschützt sind.

In Kapitel 8 wurde schließlich das Drucken von Polytriarylamins-Dünnschichten im Vergleich zu etablierten Herstellungsmethoden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Flexo- und Tiefdruck homogene Schichten herstellen lassen. Jedoch wurde ein im Flexodruck als Druckplatte genutztes und als lösemittelbeständig ausgewiesenes Fotopolymer durch das verwendete Lösungsmittel angelöst. Dies wurde durch Rückstände in den Dünnschichten nachgewiesen. Zum Drucken organischer Elektronik mit den dort genutzten Lösemitteln ist es folglich von Bedeutung, neue lösemittelbeständigere Druckplatten zu entwickeln. Die im Tiefdruck für den Druck genutzten metallischen Druckzylinder zeigen erwartungsgemäß keine Anfälligkeit gegenüber dem genutzten Lösemittel.

Allgemein konnte in dieser Arbeit veranschaulicht werden, dass IRSE eine leistungsfähige Analysemethode zur zerstörungsfreien Untersuchung von Dünnschichten darstellt. Es wurde dargelegt, dass neben der chemischen Zusammensetzung der Dünnschichten und deren Änderung durch äußere Einflüsse auch Informationen zur Morphologie der Schichten abgeleitet werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] KIRCHHOFF, G. und R. BUNSEN: *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*. Annalen der Physik, 186(6):161–189, 1860.
- [2] SCHUBERT, M.: *Another century of ellipsometry*. Annalen der Physik, 15(7-8):480–497, 2006.
- [3] OLMON, R. L., B. SLOVICK, T. W. JOHNSON, D. SHELTON, S.-H. OH, G. D. BOREMAN und M. B. RASCHKE: *Optical dielectric function of gold*. Physical Review B, 86(23):235147, 2012.
- [4] WILD, B., L. CAO, Y. SUN, B. P. KHANAL, E. R. ZUBAREV, S. K. GRAY, N. F. SCHERER und M. PELTON: *Propagation Lengths and Group Velocities of Plasmons in Chemically Synthesized Gold and Silver Nanowires*. ACS Nano, 6(1):472–482, 2012.
- [5] ZAYATS, A. V.: *Perspective: A glint of the future*. Nature, 495(7440):S7–S7, 2013.
- [6] PACI, B., D. BAILO, V. R. ALBERTINI, J. WRIGHT, C. FERRERO, G. D. SPYROPOULOS, E. STRATAKIS und E. KYMAKIS: *Spatially-Resolved In-Situ Structural Study of Organic Electronic Devices with Nanoscale Resolution: The Plasmonic Photovoltaic Case Study*. Advanced Materials, 25(34):4760–4765, 2013.
- [7] KEKULÉ, F. A.: *Bulletin de la Société chimique de Paris*. L. Hachette, 1865.
- [8] KEKULÉ, F. A.: *Untersuchungen über aromatische Verbindungen. I. Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 137(2):129–196, 1866.
- [9] KEKULÉ, F. A.: *Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds*. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 162(1):77–124, 1872.
- [10] STRADONITZ, S. KEKULE VON: *Zwei chemische Visionen*. Angewandte Chemie, 40(25):736–737, 1927.
- [11] SHIRAKAWA, H., E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG und A. J. HEEGER: *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (16):578–580, 1977.

- [12] O'REGAN, B. und M. GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353(6346):737–740, 1991.
- [13] GREEN, M. A., A. HO-BAILLIE und H. J. SNAITH: *The emergence of perovskite solar cells*. Nature Photonics, 8(7):506–514, 2014.
- [14] BURSCSKA, J., N. PELLET, S.-J. MOON, R. HUMPHRY-BAKER, P. GAO, M. K. NAZEERUDDIN und M. GRÄTZEL: *Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells*. Nature, 499(7458):316–319, 2013.
- [15] LIU, M., M. B. JOHNSTON und H. J. SNAITH: *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 501(7467):395–398, 2013.
- [16] BRAGA, D. und G. HOROWITZ: *High-Performance Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 21(14-15):1473–1486, 2009.
- [17] KALB, W. L., T. MATHIS, S. HAAS, A. F. STASSEN und B. BATLOGG: *Organic small molecule field-effect transistors with CytotTM gate dielectric: Eliminating gate bias stress effects*. Applied Physics Letters, 90(9):092104, 2007.
- [18] SIRRINGHAUS, H.: *Reliability of Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 21(38-39):3859–3873, 2009.
- [19] GOLDMANN, C., D. J. GUNDLACH und B. BATLOGG: *Evidence of water-related discrete trap state formation in pentacene single-crystal field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 88(6):063501, 2006.
- [20] MATHIJSEN, S. G. J., M. CÖLLE, H. GOMES, E. C. P. SMITS, B. DE BOER, I. MCCULLOCH, P. A. BOBBERT und D. M. DE LEEUW: *Dynamics of Threshold Voltage Shifts in Organic and Amorphous Silicon Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 19(19):2785–2789, 2007.
- [21] MANCEAU, M., A. RIVATON, J.-L. GARDETTE, S. GUILLEREZ und N. LEMAÎTRE: *The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered*. Polymer Degradation and Stability, 94(6):898–907, 2009.
- [22] KEHRER, L. A., S. WINTER, R. FISCHER, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Temporal and thermal properties of optically induced instabilities in P3HT field-effect transistors*. Synthetic Metals, 161(23–24):2558–2561, 2012.
- [23] TROMHOLT, T., M. MANCEAU, M. HELGESEN, J. E. CARLÉ und F. C. KREBS: *Degradation of semiconducting polymers by concentrated sunlight*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(5):1308–1314, 2011.

- [24] NOH, Y.-Y., D.-Y. KIM, Y. YOSHIDA, K. YASE, B.-J. JUNG, E. LIM, H.-K. SHIM und R. AZUMI: *Effect of keto defects on the electrical properties of fluorene-based oligomers*. Applied Physics Letters, 85(14):2953–2955, 2004.
- [25] ZILKER, S. J., C. DETCHEVERRY, E. CANTATORE und D. M. DE LEEUW: *Bias stress in organic thin-film transistors and logic gates*. Applied Physics Letters, 79(8):1124–1126, 2001.
- [26] HOTH, C. N., P. SCHILINSKY, S. A. CHOULIS und C. J. BRABEC: *Printing Highly Efficient Organic Solar Cells*. Nano Letters, 8(9):2806–2813, 2008.
- [27] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie an organischen Halbleitern*. Diplomarbeit. 2011. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [28] BOCHTERLE, J.: *Temperaturabhängigkeit der infrarot-optischen Eigenschaften von Gold-Nanostreifen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- [29] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [30] SENDNER, M.: *Untersuchung der Degradation und Trocknung des organischen Halbleiters PTAA mittels IR-Ellipsometrie und IR-Spektroskopie*. Masterarbeit. 2013. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [31] SAIVE, R.: *Investigation of the Potential Distribution within Organic Solar Cells by Scanning Kelvin Probe Microscopy*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [32] FLIESSBACH, T.: *Elektrodynamik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik II*. Spektrum Akademischer Verlag, 5 Auflage, 2008.
- [33] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin u.a., Auflage: 6., überarb. u. akt. Aufl. 2013 Auflage, 2013.
- [34] WOOTEN, F.: *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York and London, 1972.
- [35] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 1 Auflage, 2007.
- [36] TOLSTOY, V. P., I. V. CHERNYSHOVA und V. A. SKRYSHEVSKY: *Absorption and Reflection of Infrared Radiation by Ultrathin Films*. In: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Seiten 1–78. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [37] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, Berlin u.a., Auflage: 4., überarb. Aufl. 2010 Auflage, 2010.

- [38] COATES, J.: *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [39] BRENDEL, R. und D. BORMANN: *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Journal of Applied Physics, 71(1):1–6, 1992.
- [40] KIM, C. C., J. W. GARLAND, H. ABAD und P. M. RACCAH: *Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation*. Physical Review B, 45(20):11749–11767, 1992.
- [41] THEISS, W.: *SCOUT Hard- and Software , Technical Manual*. 2008.
- [42] PÖLKLING, C. R.: *Surface Infrared Spectroscopy of Thin Organic Films on Silicon*. Bachelorarbeit. 2010. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [43] SELLMEIER, W. VON: *Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen*. Annalen der Physik, 143:272–282, 1871.
- [44] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.
- [45] SOMMERFELD, A. und H. BETHE: *Elektronentheorie der Metalle*. In: *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Nummer 24/2 in *Handbuch der Physik*, Seiten 333–622. Springer Berlin Heidelberg, 1933.
- [46] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum. Ein Zugang von den Grundlagen zur Spezialliteratur*. Wiley-VCH, 1998.
- [47] MCINTYRE, J. D. E. und D. E. ASPNES: *Differential reflection spectroscopy of very thin surface films*. Surface Science, 24(2):417–434, 1971.
- [48] GREENLER, R. G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics, 44(1):310–315, 1966.
- [49] IBACH, H.: *Comparison of cross sections in high resolution electron energy loss spectroscopy and infrared reflection spectroscopy*. Surface Science, 66(1):56–66, 1977.
- [50] JONES, R. C.: *A New Calculus for the Treatment of Optical Systems*. Journal of the Optical Society of America, 31(7):488–493, 1941.
- [51] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [52] *Guide to Using WVASE32*. J. A. Woollam Co., Inc., 2008. Version 3.690.
- [53] HARTUNG, J., B. ELPELT und K. H. KLÖSENER: *Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. Oldenbourg, 15 Auflage, 2009.

- [54] HERZINGER, C. M., P. G. SNYDER, B. JOHS und J. A. WOOLLAM: *InP optical constants between 0.75 and 5.0 eV determined by variable-angle spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics, 77(4):1715, 1995.
- [55] JELLISON JR., G. E.: *Data analysis for spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 234(1-2):416–422, 1993.
- [56] HECHT, E.: *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 4 Auflage, 2005.
- [57] SCHWARZENBACH, DIETER: *Kristallographie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [58] AZZAM, R. M. A. und N. M. BASHARA: *Generalized Ellipsometry for Surfaces with Directional Preference: Application to Diffraction Gratings*. Journal of the Optical Society of America, 62(12):1521–1523, 1972.
- [59] BÄSSLER, H.: *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study*. physica status solidi (b), 175(1):15–56, 1993.
- [60] KOCH, N.: *Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces*. ChemPhysChem, 8(10):1438–1455, 2007.
- [61] COROPCEANU, V., J. CORNIL, D. A. DA SILVA FILHO, Y. OLIVIER, R. SILBEY und J.-L. BRÉDAS: *Charge Transport in Organic Semiconductors*. Chemical Reviews, 107(4):926–952, 2007.
- [62] DIMITRAKOPOULOS, C. D. und P. R. L. MALENFANT: *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics*. Advanced Materials, 14(2):99–117, 2002.
- [63] KANICKI, J., F. R. LIBSCH, J. GRIFFITH und R. POLASTRE: *Performance of thin hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors*. Journal of Applied Physics, 69(4):2339–2345, 1991.
- [64] POPE, M.: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York, 2 edition Auflage, 1999.
- [65] DOU, L., J. YOU, Z. HONG, Z. XU, G. LI, R. A. STREET und Y. YANG: *25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research*. Advanced Materials, 25(46):6642–6671, 2013.
- [66] CHAMBERLAIN, G. A.: *Organic solar cells: A review*. Solar Cells, 8(1):47–83, 1983.
- [67] TANG, C. W. und A. C. ALBRECHT: *Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells*. The Journal of Chemical Physics, 62(6):2139–2149, 1975.
- [68] MARKS, R. N., J. J. M. HALLS, D. D. C. BRADLEY, R. H. FRIEND und A. B. HOLMES: *The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices*. Journal of Physics: Condensed Matter, 6(7):1379, 1994.

- [69] PEUMANS, P. und S. R. FORREST: *Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids*. Chemical Physics Letters, 398(1-3):27-31, 2004.
- [70] VELDMAN, D., Ö. IPEK, S. C. J. MESKERS, J. SWEELSSSEN, M. M. KOETSE, S. C. VEENSTRA, J. M. KROON, S. S. VAN BAVEL, J. LOOS und R. A. J. JANSSEN: *Compositional and Electric Field Dependence of the Dissociation of Charge Transfer Excitons in Alternating Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends*. Journal of the American Chemical Society, 130(24):7721-7735, 2008.
- [71] OHKITA, H., S. COOK, Y. ASTUTI, W. DUFFY, S. TIERNEY, W. ZHANG, M. HEENEY, I. MCCULLOCH, J. NELSON, D. D. C. BRADLEY und J. R. DURRANT: *Charge Carrier Formation in Polythiophene/Fullerene Blend Films Studied by Transient Absorption Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 130(10):3030-3042, 2008.
- [72] ARMSTRONG, N. R., W. WANG, D. M. ALLOWAY, D. PLACENCIA, E. RATCLIFF und M. BRUMBACH: *Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices*. Macromolecular Rapid Communications, 30(9-10):717-731, 2009.
- [73] FORREST, S.: *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*. Chemical Reviews, 97(6):1793-1896, 1997.
- [74] SARICIFTCI, N. S., L. SMILOWITZ, A. J. HEEGER und F. WUDL: *Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices*. Synthetic Metals, 59(3):333-352, 1993.
- [75] SARICIFTCI, N. S. und A. J. HEEGER: *Conjugated polymer - acceptor heterojunctions; diodes, photodiodes, and photovoltaic cells*, 1994. Patent US5331183 A.
- [76] YU, G., J. GAO, J. C. HUMMELEN, F. WUDL und A. J. HEEGER: *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*. Science, 270(5243):1789-1791, 1995.
- [77] HALLS, J. J. M., C. A. WALSH, N. C. GREENHAM, E. A. MARSEGLIA, R. H. FRIEND, S. C. MORATTI und A. B. HOLMES: *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*. Nature, 376(6540):498-500, 1995.
- [78] HOROWITZ, G.: *Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, 10(5):365-377, 1998.
- [79] SHUR, M.: *Physics of Semiconductor Devices*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J, 1st edition Auflage, 1990.

- [80] NEWMAN, C. R., C. D. FRISBIE, D. A. DA SILVA FILHO, J.-L. BREDAS, P. C. EWBank und K. R. MANN: *Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors*. Chemistry of Materials, 16(23):4436–4451, 2004.
- [81] NATALI, D., L. FUMAGALLI und M. SAMPIETRO: *Modeling of organic thin film transistors: Effect of contact resistances*. Journal of Applied Physics, 101(1):014501, 2007.
- [82] CAPELLE, K.: *A bird's-eye view of density-functional theory*. arXiv:cond-mat/0211443, 2002.
- [83] JONES, R. O. und O. GUNNARSSON: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Reviews of Modern Physics, 61(3):689–746, 1989.
- [84] BECKE, A. D.: *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. The Journal of Chemical Physics, 140(18):18A301, 2014.
- [85] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [86] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [87] FORESMAN, J. B. und AE FRISCH: *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2 Auflage, 1996.
- [88] 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*. The Journal of Physical Chemistry, 100(41):16502–16513, 1996.
- [89] MERRICK, J. P., D. MORAN und L. RADOM: *An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors*. The Journal of Physical Chemistry A, 111(45):11683–11700, 2007.
- [90] POPLE, J. A., A. P. SCOTT, M. W. WONG und L. RADOM: *Scaling Factors for Obtaining Fundamental Vibrational Frequencies and Zero-Point Energies from HF/6-31G* and MP2/6-31G* Harmonic Frequencies*. Israel Journal of Chemistry, 33(3):345–350, 1993.
- [91] WONG, M. W.: *Vibrational frequency prediction using density functional theory*. Chemical Physics Letters, 256(4–5):391–399, 1996.
- [92] ANDRADE, S. G., LUÍSA C. S. GONÇALVES und F. E. JORGE: *Scaling factors for fundamental vibrational frequencies and zero-point energies obtained from HF, MP2, and DFT/DZP and TZP harmonic frequencies*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 864(1–3):20–25, 2008.

- [93] LOVRINCIC, R., J. TROLLMANN, C. PÖLKING, J. SCHÖNEBOOM, C. LENNARTZ und A. PUCCI: *Orientation of Nonplanar Molecules in Polycrystalline Layers from Infrared Spectra: Core-Chlorinated Naphthalene Tetracarboxylic Diimides*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(9):5757–5763, 2012.
- [94] 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.
- [95] GLASER, T., S. BECK, B. LUNKENHEIMER, D. DONHAUSER, A. KÖHN, M. KRÖGER und A. PUCCI: *Infrared study of the MoO₃ doping efficiency in 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)*. Organic Electronics, 14(2):575–583, 2013.
- [96] B. A. HESS, JR., L. J. SCHAAD, P. CARSKY und R. ZAHRADNIK: *Ab initio calculations of vibrational spectra and their use in the identification of unusual molecules, km/mol*. Chemical Reviews, 86(4):709–730, 1986.
- [97] HAUGE, P. S. und F. H. DILL: *A rotating-compensator fourier ellipsometer*. Optics Communications, 14(4):431–437, 1975.
- [98] HAUGE, P. S.: *Generalized rotating-compensator ellipsometry*. Surface Science, 56:148–160, Juni 1976.
- [99] KLEIM, R., L. KUNTZLER und A. EL GHEMMAZ: *Systematic errors in rotating-compensator ellipsometry*. Journal of the Optical Society of America A, 11(9):2550–2559, 1994.
- [100] GÜNZLER, H. und M. H. HEISE: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 3 Auflage, 1996.
- [101] JOHNSON, F. A.: *Lattice Absorption Bands in Silicon*. Proceedings of the Physical Society, 73(2):265, 1959.
- [102] IKEZAWA, M. und M. ISHIGAME: *Far-Infrared Absorption Due to the Two-Phonon Difference Process in Si*. Journal of the Physical Society of Japan, 50(11):3734–3738, 1981.
- [103] SHIRLEY, E. L. und H. M. LAWLER: *Two-phonon infrared spectra of Si and Ge: Calculating and assigning features*. Physical Review B, 76(5):054116, 2007.
- [104] HERZINGER, C. M., B. JOHS, W. A. MCGAHAN, J. A. WOOLLAM und W. PAULSON: *Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation*. Journal of Applied Physics, 83(6):3323–3336, 1998.
- [105] PALIK, E. D., ED.: *Handbook of Optical Constants of Solids: 1*. Academic Press Inc, 1985.

- [106] SILVA JR, E. F DA, E. A DE VASCONCELOS, B. D STOŠIĆ, J. S DE SOUSA, G. A FARIAS und V. N FREIRE: *Dynamics of SiO₂/SiO_x/Si multilayer growth and interfacial effects on silicon quantum well confinement properties*. Materials Science and Engineering: B, 74(1–3):188–192, 2000.
- [107] LUCOVSKY, G., M. J. MANTINI, J. K. SRIVASTAVA und E. A. IRENE: *Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 5(2):530–537, 1987.
- [108] GROSSE, P., B. HARBECKE, B. HEINZ, R. MEYER und M. OFFENBERG: *Infrared spectroscopy of oxide layers on technical Si wafers*. Applied Physics A Solids and Surfaces, 39(4):257–268, 1986.
- [109] GUNDE, M. K.: *Vibrational modes in amorphous silicon dioxide*. Physica B: Condensed Matter, 292(3–4):286–295, 2000.
- [110] KIRK, C. T.: *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Physical Review B, 38(2):1255–1273, 1988.
- [111] TOMPKINS, H. G.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*. John Wiley & Sons, New York, Auflage: 1. Auflage Auflage, 1999.
- [112] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 14 Auflage, 2005.
- [113] WASER, R.: *Nanoelectronics and Information Technology*. John Wiley & Sons, 2012.
- [114] NEČAS, D. und P. KLAPETEK: *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Central European Journal of Physics, 10(1):181–188, 2012.
- [115] TROLLMANN, J. und A. PUCCI: *Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology*. The Journal of Physical Chemistry C, 118(27):15011–15018, 2014.
- [116] VOGT, J.: *Präparation von Nanolücken zwischen Nanoantennen zur oberflächenverstärkten Infrarot-Spektroskopie*. Diplomarbeit. 2013. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [117] ZIA, R., J. A. SCHULLER, A. CHANDRAN und M. L. BRONGERSMA: *Plasmonics: the next chip-scale technology*. Materials today, 9(7):20–27, 2006.
- [118] BENNETT, H. E. und BENNETT, J. M.: *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys*. F. Abeles, Ed. (North-Holland, Amsterdam, 1966), p. 75.
- [119] DOLD, B. und MECKE, R.: *Optical properties of noble metals, transition metals, and their alloys in the infrared pt. 2*. Optik (Jena), (22):453–463, 1965.

- [120] MOTULEVICH, G. P. und SHUBIN, A. A. *Sov. Phys. JETP*, (20):560, 1965.
- [121] BOLOTIN, G. A., VOLOSHINSKII, A. N., KIRILBRA, M. M., NESKOV, M. M., SOKOLOV, A. V. und CHARIKOV, B. A. *Fiz. Met. Metalloved.*, (13):823, 1962.
- [122] PADALKA, V. G. und SHKLYAREVSKII, I. N. *Opt. Spectrosc.*, (11):285, 1961.
- [123] ORDAL, M. A., L. L. LONG, R. J. BELL, S. E. BELL, R. R. BELL, JR. ALEXANDER, R. W. und C. A. WARD: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared*. Applied Optics, 22(7):1099–1119, 1983.
- [124] ORDAL, M. A., ROBERT J. BELL, JR ALEXANDER, R. W., L. L. LONG und M. R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*. Applied Optics, 24(24):4493–4499, 1985.
- [125] ANDERSON, L. J. E., Y.-R. ZHEN, C. M. PAYNE, P. NORDLANDER und J. H. HAFNER: *Gold Nanobelts as High Confinement Plasmonic Waveguides*. Nano Letters, 13(12):6256–6261, 2013.
- [126] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 24(5):636–679, 1935.
- [127] SHALABNEY, A., A. LAKHTAKIA, I. ABDULHALIM, A. LAHAV, C. PATZIG, I. HAZEK, A. KARABCHEVSKY, B. RAUSCHENBACH, F. ZHANG und J. XU: *Surface plasmon resonance from metallic columnar thin films*. Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications, 7(4):176–185, 2009.
- [128] SHALABNEY, A., C. KHARE, B. RAUSCHENBACH und I. ABDULHALIM: *Sensitivity of surface plasmon resonance sensors based on metallic columnar thin films in the spectral and angular interrogations*. Sensors and Actuators B: Chemical, 159(1):201–212, 2011.
- [129] FAHSOLD, G., M. SINTHER, A. PRIEBE, S. DIEZ und A. PUCCI: *Influence of morphology on adsorbate-induced changes in thin-film dynamic conductivity*. Physical Review B, 70(11):115406, 2004.
- [130] BITTAR, A., S. BERTHIER und J. LAFAIT: *Non metal-metal transition in Bruggeman optical theory for inhomogeneous media*. Journal de Physique, 45(3):623–631, 1984.
- [131] JOHNSON, P. B. und R.-W CHRISTY: *Optical constants of the noble metals*. Physical Review B, 6(12):4370–4379, 1972.

- [132] PINCHUK, A., G. VON PLESSEN und U. KREIBIG: *Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles*. Journal of Physics D: Applied Physics, 37(22):3133, 2004.
- [133] K LAPETEK, P., I. OHLÍDAL, D. FRANTA, A. MONTAIGNE-RAMIL, A. BONNANI, D. STIFTER und H. SITTER: *Atomic force microscopy characterization of ZnTe epitaxial films*. Acta Physica Slovaca, 53(3):223–230, 2003.
- [134] BARNES, WILLIAM L: *Surface plasmon–polariton length scales: a route to sub-wavelength optics*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 8(4):S87–S93, April 2006.
- [135] OJALA, A., A. PETERSEN, A. FUCHS, R. LOVRINCIC, C. PÖL KING, J. TROLLMANN, J. HWANG, C. LENNARTZ, H. REICHELT, H. W. HÖFFKEN, A. PUCCI, P. ERK, T. KIRCHARTZ und F. WÜRTHNER: *Merocyanine/C60 Planar Heterojunction Solar Cells: Effect of Dye Orientation on Exciton Dissociation and Solar Cell Performance*. Advanced Functional Materials, 22(1):86–96, 2012.
- [136] PEUMANS, P. und S. R. FORREST: *Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 79(1):126–128, 2001.
- [137] CHAN, M. Y., C. S. LEE, S. L. LAI, M. K. FUNG, F. L. WONG, H. Y. SUN, K. M. LAU und S. T. LEE: *Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer*. Journal of Applied Physics, 100(9):094506, 2006.
- [138] KEKUDA, D., J.-H. HUANG, K.-C. HO und C.-W. CHU: *Modulation of Donor-Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(6):2764–2768, 2010.
- [139] TRESS, W., A. PETRICH, M. HUMMERT, M. HEIN, K. LEO und M. RIEDE: *Imbalanced mobilities causing S-shaped IV curves in planar heterojunction organic solar cells*. Applied Physics Letters, 98(6):063301, 2011.
- [140] LIU, A., S. ZHAO, S.-B. RIM, J. WU, M. KÖNEMANN, P. ERK und P. PEUMANS: *Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor-Acceptor Interface in Organic Solar Cells*. Advanced Materials, 20(5):1065–1070, 2008.
- [141] WANG, J. C., X. C. REN, S. Q. SHI, C. W. LEUNG und PADDY K. L. CHAN: *Charge accumulation induced S-shape J-V curves in bilayer heterojunction organic solar cells*. Organic Electronics, 12(6):880–885, 2011.
- [142] VERLAAK, S., D. BELJONNE, D. CHEYNS, C. ROLIN, M. LINARES, F. CASTET, J. CORNIL und P. HEREMANS: *Electronic Structure and*

- Geminate Pair Energetics at Organic-Organic Interfaces: The Case of Pentacene/C60 Heterojunctions*. *Advanced Functional Materials*, 19(23):3809–3814, 2009.
- [143] MARCHIORI, C. F. N. und M. KOEHLER: *Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations*. *Synthetic Metals*, 160(7-8):643–650, 2010.
- [144] ARKHIPOV, V. I., P. HEREMANS und H. BÄSSLER: *Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?* *Applied Physics Letters*, 82(25):4605–4607, 2003.
- [145] MARSH, R. A., J. M. HODGKISS und R. H. FRIEND: *Direct Measurement of Electric Field-Assisted Charge Separation in Polymer:Fullerene Photovoltaic Diodes*. *Advanced Materials*, 22(33):3672–3676, 2010.
- [146] MIHAILETCHI, V. D., L. J. A. KOSTER, J. C. HUMMELEN und P. W. M. BLOM: *Photocurrent Generation in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions*. *Physical Review Letters*, 93(21):216601, 2004.
- [147] 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.
- [148] OHNO, T., H. MIYATA, F. HATAYAMA und N. SOTANI: *Infrared Study of Structural and Compositional Changes in Orthorhombic Hydrogen Molybdenum Bronze, $H_0.3MoO_3$, by Heating in Vacuo*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60(9):3435–3437, 1987.
- [149] SCHUBERT, M., C. BUNDESMANN, G. JACOPIC, H. MARESCH und H. ARWIN: *Infrared dielectric function and vibrational modes of pentacene thin films*. *Applied Physics Letters*, 84(2):200–202, 2004.
- [150] HINRICHS, K., S. D. SILAGHI, C. COBET, N. ESSER und D. R. T. ZAHN: *Ellipsometry from infrared to vacuum ultraviolet: Structural properties of thin anisotropic guanine films on silicon*. *physica status solidi (b)*, 242(13):2681–2687, 2005.
- [151] OH, J. H., S.-L. SURARU, W.-Y. LEE, M. KÖNEMANN, H. W. HÖFFKEN, C. RÖGER, R. SCHMIDT, Y. CHUNG, W.-C. CHEN, F. WÜRTHNER und Z. BAO: *High-Performance Air-Stable n-Type Organic Transistors Based on Core-Chlorinated Naphthalene Tetracarboxylic Diimides*. *Advanced Functional Materials*, 20(13):2148–2156, 2010.
- [152] BECKE, A. D.: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.

- [153] PERDEW, J. P.: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 33(12):8822–8824, 1986.
- [154] JMOL: *An open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. <http://www.jmol.org>.
- [155] BECKMANN, S., K.-H. ETZBACH, P. KRÄMER, K. LUKASZUK, R. MATSCHINER, A. J. SCHMIDT, P. SCHUHMACHER, R. SENS, G. SEYBOLD, R. WORTMANN und F. WÜRTHNER: *Electrooptical Chromophores for Nonlinear Optical and Photorefractive Applications*. Advanced Materials, 11(7):536–541, 1999.
- [156] OH, J. H., S. LIU, Z. BAO, R. SCHMIDT und F. WÜRTHNER: *Air-stable n-channel organic thin-film transistors with high field-effect mobility based on N,N'-bis(heptafluorobutyl)-3,4:9,10-perylene diimide*. Applied Physics Letters, 91(21):212107, 2007.
- [157] REESE, M. O., S. A. GEVORGYAN, M. JORGENSEN, E. BUNDGAARD, S. R. KURTZ, D. S. GINLEY, D. C. OLSON, M. T. LLOYD, P. MORVILLO, E. A. KATZ und ET. AL.: *Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(5):1253–1267, 2011. Special Issue : 3rd International Summit on OPV Stability.
- [158] WETZEL, S.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silika- ten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012.
- [159] EILERS, P. H. C.: *A Perfect Smoother*. Analytical Chemistry, 75(14):3631–3636, 2003.
- [160] MATLAB: *Version 7.0.4*. The MathWorks Inc., 2005.
- [161] EHRlich, G. und F. G. HUDDA: *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*. The Journal of Chemical Physics, 44(3):1039–1049, 1966.
- [162] SCHWOEBEL, RICHARD L. und EDWARD J. SHIPSEY: *Step Motion on Crystal Surfaces*. Journal of Applied Physics, 37(10):3682–3686, September 1966.
- [163] MEINEL, K., M. KLAUA und H. BETHGE: *The influence of the substrate microtopography on the growth of thin films studied for the Au-Ag system by TEM and AES*. Journal of Crystal Growth, 89(4):447–458, 1988.
- [164] HLAWACEK, G., P. PUSCHNIG, P. FRANK, A. WINKLER, C. AMBROSCH-DRAXL und C. TEICHERT: *Characterization of Step-Edge Barriers in Organic Thin-Film Growth*. Science, 321(5885):108–111, 2008.

- [165] MEIJER, E. J., C. TANASE, P. W. M. BLOM, E. VAN VEENENDAAL, B.-H. HUISMAN, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 80(20):3838–3840, 2002.
- [166] MEIJER, E. J., C. DETCHEVERRY, P. J. BAESJOU, E. VAN VEENENDAAL, D. M. DE LEEUW und T. M. KLAPWIJK: *Dopant density determination in disordered organic field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 93(8):4831–4835, 2003.
- [167] ITO, Y., A. A. VIRKAR, S. MANNSFELD, J. H. OH, M. TONEY, J. LOCKLIN und Z. BAO: *Crystalline Ultrasmooth Self-Assembled Monolayers of Alkylsilanes for Organic Field-Effect Transistors*. Journal of the American Chemical Society, 131(26):9396–9404, 2009.
- [168] MARMONT, P., N. BATTAGLINI, P. LANG, G. HOROWITZ, J. HWANG, A. KAHN, C. AMATO und P. CALAS: *Improving charge injection in organic thin-film transistors with thiol-based self-assembled monolayers*. Organic Electronics, 9(4):419–424, 2008.
- [169] SCHREIBER, F.: *Structure and growth of self-assembling monolayers*. Progress in Surface Science, 65(5-8):151–257, 2000.
- [170] BISHOP, A. R. und R. G. NUZZO: *Self-assembled monolayers: Recent developments and applications*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1(1):127–136, 1996.
- [171] SCHWARTZ, D. K.: *Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation*. Annual Review of Physical Chemistry, 52(1):107–137, 2001.
- [172] OH, J. H., S.-L. SURARU, W.-Y. LEE, M. KÖNEMANN, H. W. HÖFFKEN, C. RÖGER, R. SCHMIDT, Y. CHUNG, W.-C. CHEN, F. WÜRTHNER und Z. BAO: *Supporting Information for: High-Performance Air-Stable n-Type Organic Transistors Based on Core-Chlorinated Naphthalene Tetracarboxylic Diimides*. 2010. Published: Homepage (wiley.com).
- [173] ZHURAVLEV, L. T.: *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 173(1-3):1–38, November 2000.
- [174] KIM, W., A. JAVEY, O. VERMESH, Q. WANG, Y. LI und H. DAI: *Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*. Nano Letters, 3(2):193–198, 2003.
- [175] BÄCKLUND, T. G., R. ÖSTERBACKA, H. STUBB, J. BOBACKA und A. IVASKA: *Operating principle of polymer insulator organic thin-film transistors exposed to moisture*. Journal of Applied Physics, 98(7):074504, 2005.

- [176] HOSHINO, S., M. YOSHIDA, S. UEMURA, T. KODZASA, N. TAKADA, T. KAMATA und K. YASE: *Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors*. Journal of Applied Physics, 95(9):5088–5093, 2004.
- [177] PERNSTICH, K. P., S. HAAS, D. OBERHOFF, C. GOLDMANN, D. J. GUNDLACH, B. BATLOGG, A. N. RASHID und G. SCHITTER: *Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator*. Journal of Applied Physics, 96(11):6431–6438, 2004.
- [178] KOBAYASHI, S., T. NISHIKAWA, T. TAKENOBU, S. MORI, T. SHIMODA, T. MITANI, H. SHIMOTANI, N. YOSHIMOTO, S. OGAWA und Y. IWASA: *Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors*. Nature Materials, 3(5):317–322, 2004.
- [179] JURCHESCU, O. D., J. BAAS und T. T. M. PALSTRA: *Electronic transport properties of pentacene single crystals upon exposure to air*. Applied Physics Letters, 87(5):052102, 2005.
- [180] VERES, J., S. OGIER, S. LEEMING, D. CUPERTINO und S. MOHIALDIN KHAFFAF: *Low- k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors*. Adv. Funct. Mater., 13(3):199–204, 2003.
- [181] ZHANG, W., J. SMITH, R. HAMILTON, M. HEENEY, J. KIRKPATRICK, K. SONG, S. E. WATKINS, T. ANTHOPOULOS und I. MCCULLOCH: *Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers*. Journal of the American Chemical Society, 131(31):10814–10815, 2009.
- [182] HOLLIDAY, S., J. E. DONAGHEY und I. MCCULLOCH: *Advances in Charge Carrier Mobilities of Semiconducting Polymers Used in Organic Transistors*. Chemistry of Materials, 26(1):647–663, 2014.
- [183] BARARD, S., M. HEENEY, L. CHEN, M. CÖLLE, M. SHKUNOV, I. MCCULLOCH, N. STINGELIN, M. PHILIPS und T. KREOUZIS: *Separate charge transport pathways determined by the time of flight method in bimodal polytriarylamine*. Journal of Applied Physics, 105(1):013701, 2009.
- [184] SENDNER, MICHAEL, JENS TROLLMANN und ANNEMARIE PUCCI: *Dielectric function and degradation process of poly(triarylamine) (PTAA)*. Organic Electronics, 15(11):2959–2963, November 2014.
- [185] ANDERSSON, M. P. und P. UVDAL: *New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p)*. The Journal of Physical Chemistry A, 109(12):2937–2941, 2005.

- [186] LANGHOFF, S. R.: *Theoretical Infrared Spectra for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Neutrals, Cations, and Anions*. The Journal of Physical Chemistry, 100(8):2819–2841, 1996.
- [187] ZVEREVA, E. E., A. R. SHAGIDULLIN und S. A. KATSYUBA: *Ab Initio and DFT Predictions of Infrared Intensities and Raman Activities*. The Journal of Physical Chemistry A, 115(1):63–69, 2011.
- [188] YAN, H., Z. CHEN, Y. ZHENG, C. NEWMAN, J. R. QUINN, F. DÖTZ, M. KASTLER und A. FACCHETTI: *A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors*. Nature, 457(7230):679–686, 2009.
- [189] NOH, Y.-Y., N. ZHAO, M. CAIRONI und H. SIRRINGHAUS: *Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors*. Nature Nanotechnology, 2(12):784–789, 2007.
- [190] TOBJÖRK, D., N. J. KAIHOVIRTA, T. MÄKELÄ, F. S. PETTERSSON und R. ÖSTERBACKA: *All-printed low-voltage organic transistors*. Organic Electronics, 9(6):931–935, 2008.
- [191] MINEMAWARI, H., T. YAMADA, H. MATSUI, J. TSUTSUMI, S. HAAS, R. CHIBA, R. KUMAI und T. HASEGAWA: *Inkjet printing of single-crystal films*. Nature, 475(7356):364–367, 2011.
- [192] KUJAWA, A: *Infrarot-Ellipsometrie an lösungsprozessierten organischen Halbleitern und flexiblen Substraten*. Bachelorarbeit. 2012. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [193] PIMENTEL, G. C., G. JURA und L. GROTZ: *The Infrared Spectra of Mesitylene Complexes*. The Journal of Chemical Physics, 19(4):513–514, 1951.
- [194] LOKSHIN, B. V., V. T. ALEKSANYAN und M. G. EZERNITSKAYA: *Vibrational spectra of mesitylene*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 31(10):1995–1999, 1982.
- [195] HOUSSA, MICHEL: *High k Gate Dielectrics*. CRC Press, Bristol ; Philadelphia, 2003. Chapter 1.1.

Anhang

A.1 Bestimmung von Ψ und Δ durch ein *RC-Ellipsometer*

Die Intensität am Detektor eines *Rotating-Compensator-Ellipsometers*^{97,98}

$$I = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2C + \alpha_{2s} \sin 2C + \alpha_{4c} \cos 4C + \alpha_{4s} \sin 4C \quad (\text{A.1.1})$$

ist eine vom Drehwinkel des Kompensators C abhängige Funktion. Die FOURIER-Koeffizienten der periodischen Funktion können aus einer FOURIER-Analyse des Stromsignals bestimmt und für den in [99] dargestellten Aufbau wie folgt in Abhängigkeit von den Drehwinkeln des Polarisators P , des Analysators A und der vom Kompensator erzeugten Phasendifferenz δ_c angegeben werden:⁹⁹

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{1}{2}(1 + \cos \delta_c)(\cos 2A \cos 2P - \cos 2P \cos 2\Psi + \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) \\ &\quad - \cos 2A \cos 2\Psi + 1, \\ \alpha_{2c} &= -1 \sin 2A \sin 2P \sin \delta_c \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ \alpha_{2s} &= 1 \sin 2A \cos 2P \sin \delta_c \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ \alpha_{4c} &= \frac{1}{2}(1 - \cos \delta_c)(\cos 2A \cos 2P - \cos 2P \cos 2\Psi - \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta), \\ \alpha_{4s} &= \frac{1}{2}(1 - \cos \delta_c)(\cos 2A \sin 2P - \sin 2P \cos 2\Psi + \sin 2A \cos 2P \sin 2\Psi \cos \Delta). \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$

In der Praxis werden für gewöhnlich die Winkel $A = 45^\circ$ und $A = -45^\circ$ genutzt, wodurch sich Gleichungen weiter vereinfachen lassen (siehe [99]). Die Probenparameter (Ψ, Δ) können über⁹⁹

$$\begin{aligned} \tan 2\Psi &= -\frac{[(\alpha_{2s}^2 + \alpha_{2c}^2)(1 - \cos \delta_c)^2 / \sin^2 \delta_c + 4(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)^2]^{1/2}}{2(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P)}, \\ \tan \Delta &= \left(\frac{1 - \cos \delta_c}{2 \sin \delta_c} \right) \frac{\alpha_{2c} \sin 2P - \alpha_{2s} \cos 2P}{\alpha_{4c} \sin 2P - \alpha_{4s} \cos 2P} \end{aligned} \quad (\text{A.1.3})$$

aus den Fourier-Koeffizienten ermittelt werden.

A.2 Eindeutigkeits tests der Fitparameter Schichtdicke und dielektrischer Hintergrund

Die beiden Parameter Schichtdicke und dielektrischer Hintergrund von Dünnschichten, deren optische Parameter unbekannt sind, können aus einem Fit an Ellipsometrie-daten in nicht absorbierenden Bereichen bestimmt werden. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben sind die beiden Parameter bei einem solchen Fit jedoch meist stark korreliert. Nichtsdestotrotz können sie mit Hilfe eines Eindeutigkeits tests innerhalb dort bestimmter Fehlergrenzen angegeben werden.¹⁴⁷ Hierbei werden ε_∞ feste äquidistante Werte in einem bestimmten Intervall zugewiesen und für den jeweiligen Wert ein Fit der Schichtdicke durchgeführt. Daraufhin wird der erhaltene MSE aus dem Fit über den ε_∞ -Werten aufgetragen. Der ε_∞ -Wert des Materials folgt aus dem Wert bei minimalem MSE, der Fehler schließt alle Werte ein, bei denen der MSE höchstens 10% vom minimalen MSE abweicht. Die bestimmte Schichtdicke und ihr Fehler folgen aus den zu den entsprechenden ε_∞ -Werten zugehörigen Werten.

Für die Bestimmung der Schichtdicken und der dielektrischen Hintergründe einer ID583-Schicht direkt nach der Herstellung und einer ID583-Schicht nach einem Ausheilprozess bei 80 °C für 5 min (siehe Kapitel 5) wurden die Abbildung A.2.1 dargestellten Eindeutigkeits tests durchgeführt. Hierbei wurde ε_∞ in jeweils 41 äquidistanten Schritten zwischen 2,3-4,0 bzw. 2,0-3,2 variiert.

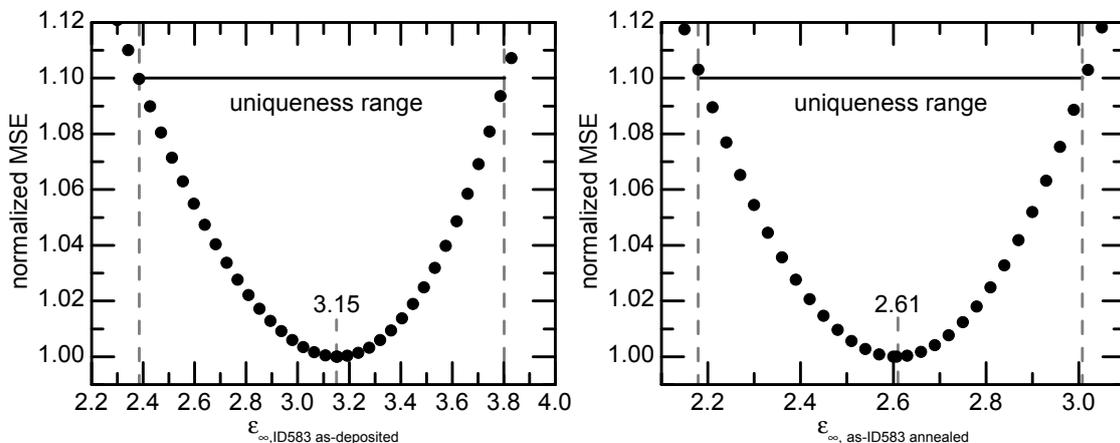


Abbildung A.2.1: Eindeutigkeits tests für die Bestimmung der Schichtdicken und der dielektrischen Hintergründe ε_∞ einer ID583-Schicht direkt nach der Herstellung und einer ID583-Schicht nach einem Ausheilprozess bei 80 °C für 5 min.

A.3 Anhang zu Kapitel 4

Watershed-Algorithmus nach [133]

Der Algorithmus sucht nach lokalen Maxima des Höhenbildes. Zur besseren Veranschaulichung soll jedoch beschrieben werden, wie die Suche nach lokalen Minima des invertierten Höhenbildes funktioniert. Auf jeden Punkt des invertierten Höhenbildes fallen Wassertropfen, die ihre potentielle Energie minimieren, indem sie dem steilsten Pfad folgen. Durch Wiederholung dieses Prozesses bilden sich Seen in den lokalen Minima. Nach Abschluss einer Folge von Iterationen werden sehr kleine Seen wieder unter der Annahme entfernt, dass diese Minima durch Rauschen im gemessenen Höhenbild hervorgerufen wurden. Die Anzahl der Körner in einem Höhenbild ist nun durch die Anzahl der überbleibenden Seen gegeben.

In einem zweiten Schritt des Algorithmus können diese markierten Gebiete ihre Größe aber noch erhöhen. Es fallen weiterhin Wassertropfen auf des invertierte Höhenbild, die jeweils verschiedene Situationen vorfinden können. Ein weiterer Schritt im Algorithmus ist nur dann nötig, wenn der Tropfen an einer Stelle landet, die noch nicht markiert ist. Im Falle dass nur ein markiertes Korn in der direkten Umgebung existiert, wird der Tropfen zu diesem Korn hinzugefügt. Im Falle dass mehrere markierte Körner an den Platz, an welchem der Tropfen gelandet ist, angrenzen, wird der Platz als Korngrenze markiert. Über eine solche Korngrenze können Markierungen von Körnern nicht hinauswachsen. Im Falle dass kein markiertes Korn um den Tropfen herum vorgefunden wird, wird diese Stelle nicht markiert.

Nach dem Füllen aller Mulden wird schließlich eine Maske der Korngrenzen erhalten, welche die Anzahl der Körner und deren Größen enthält.

(Ψ, Δ) -Daten von Goldfilmen auf verschiedenen Substraten

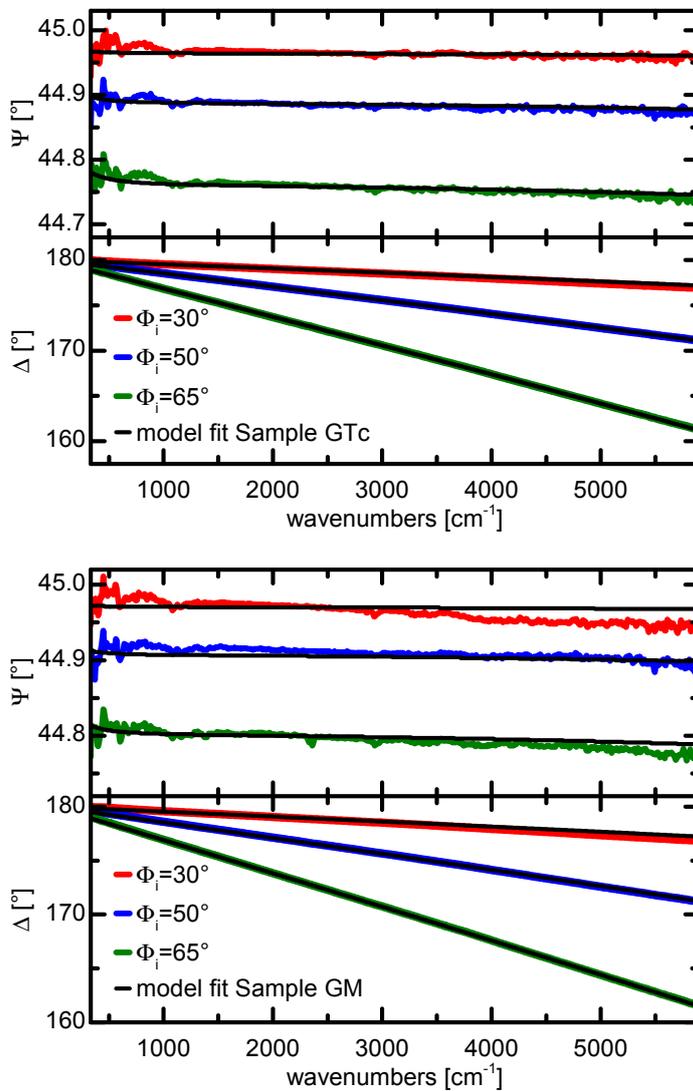


Abbildung A.3.1: (Ψ, Δ) -Daten von Goldfilmen auf verschiedenen Substraten. Die Fits wurden durch das in Kapitel 4 vorgestellte 2D-EMA-Modell auf Grundlage der Daten bei $\Phi_i = (50^\circ, 65^\circ)$ erzeugt, beschreiben aber auch, wie für $\Phi_i = 30^\circ$ dargestellt, Messungen bei kleineren Einfallswinkeln.

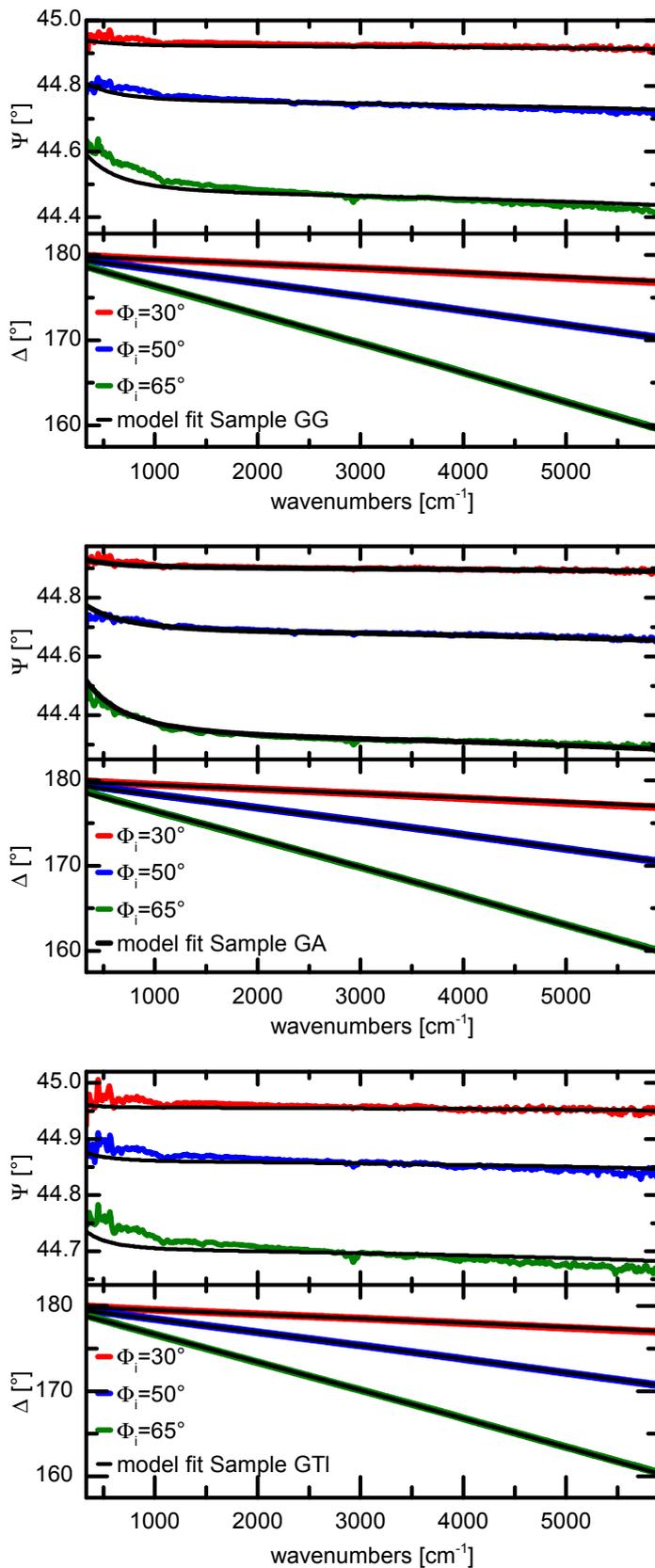


Abbildung A.3.2: (Ψ , Δ)-Daten von Goldfilmen auf verschiedenen Substraten. Die Fits wurden durch das in Kapitel 4 vorgestellte 2D-EMA-Modell auf Grundlage der Daten bei $\Phi_i = (50^\circ, 65^\circ)$ erzeugt, beschreiben aber auch, wie für $\Phi_i = 30^\circ$ dargestellt, Messungen bei kleineren Einfallswinkeln.

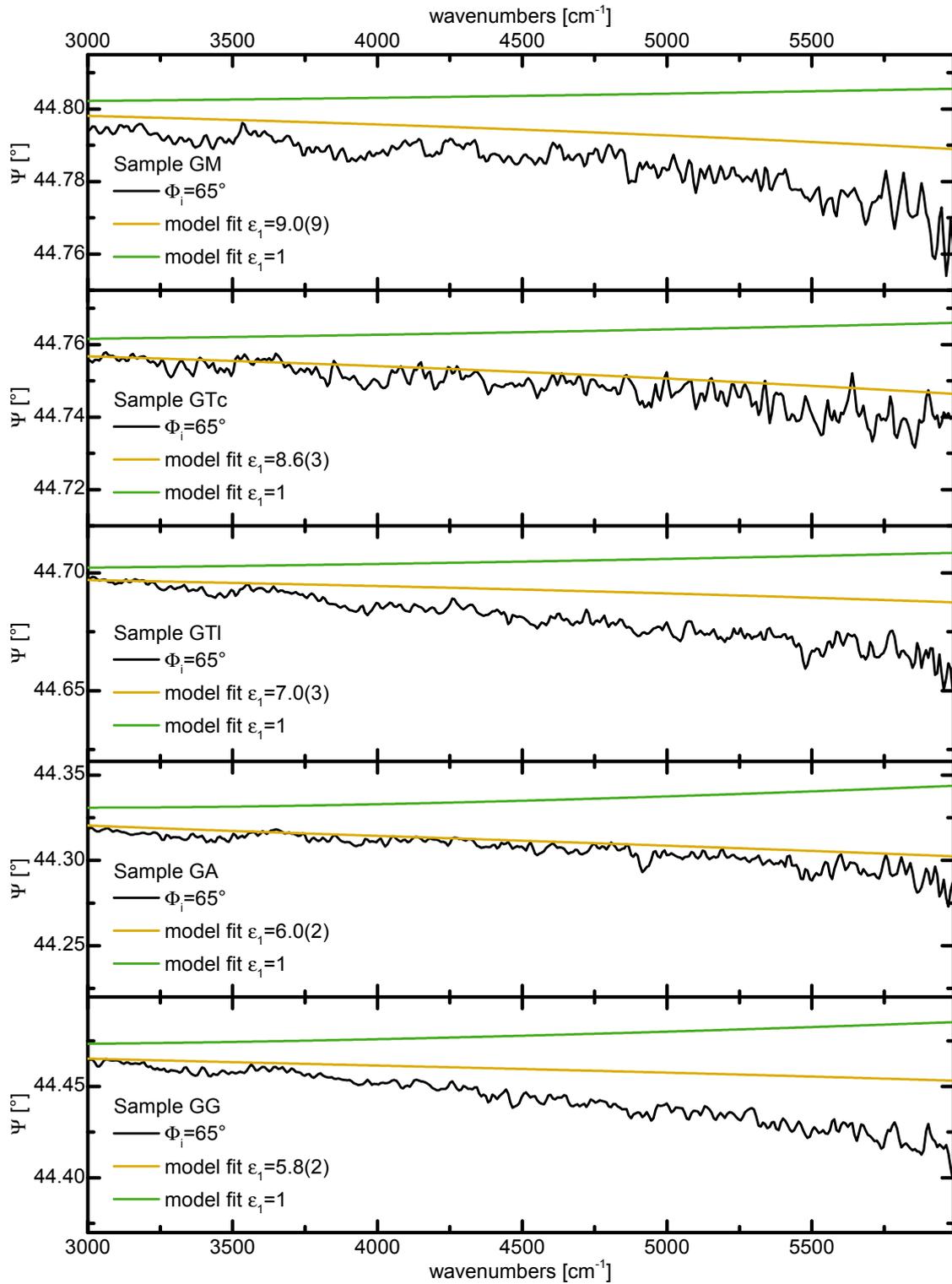
Sensitivität der Ψ -Spektren von Goldfilmen auf den Fit-Parameter ε_∞ 

Abbildung A.3.3: Ψ -Spektren der verschiedenen Goldfilme aus Kapitel 4 im Bereich über 3000 cm^{-1} und Modellierung der Spektren abhängig vom dielektrischen Hintergrund ε_∞ .

AFM-Messungen an Goldfilmen

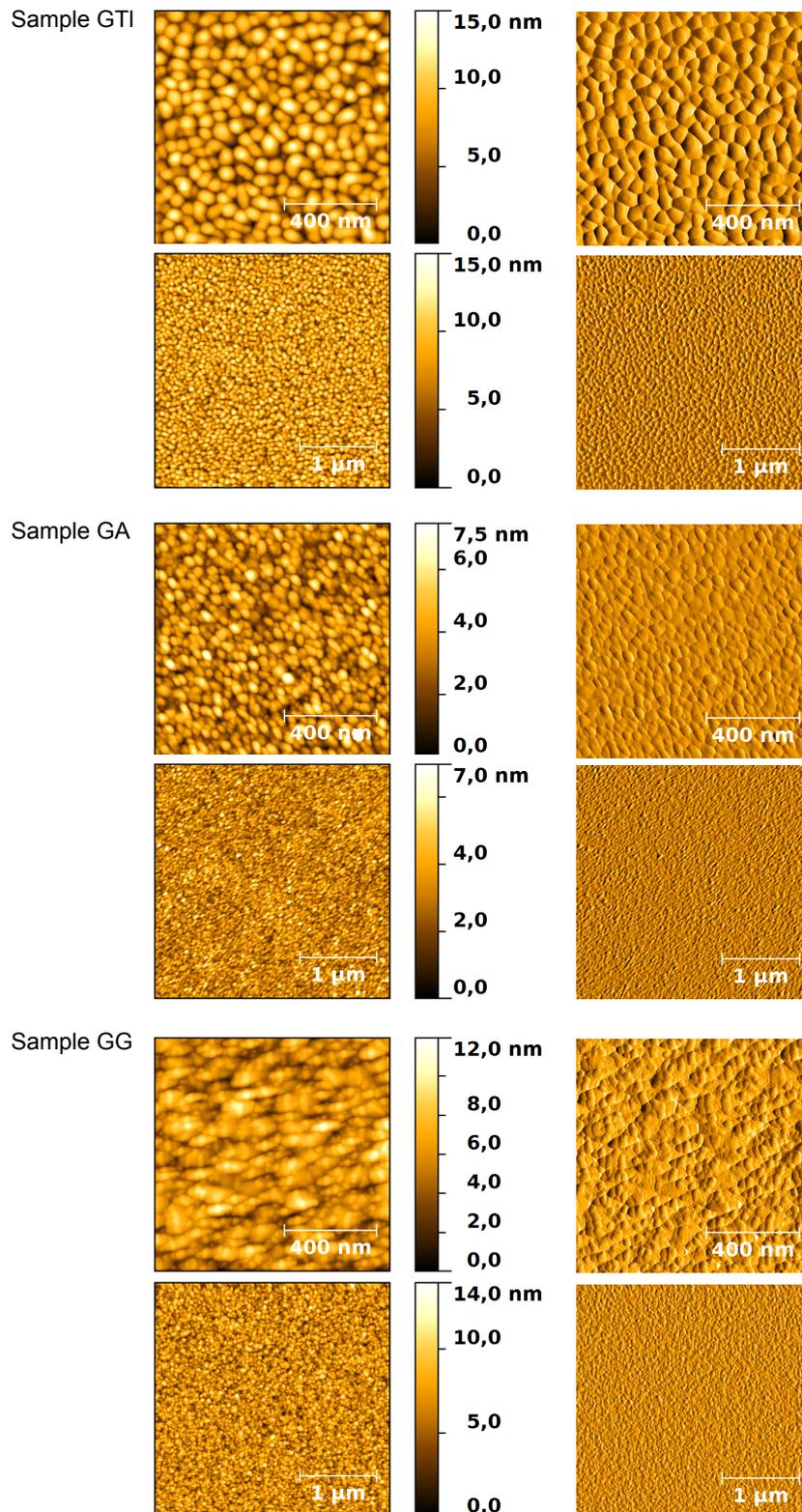


Abbildung A.3.4: AFM Messungen der in Kapitel 4 besprochenen Proben über verschiedene Kantenlängen. Links: Höhenbilder. Rechts: Amplitudenbilder.

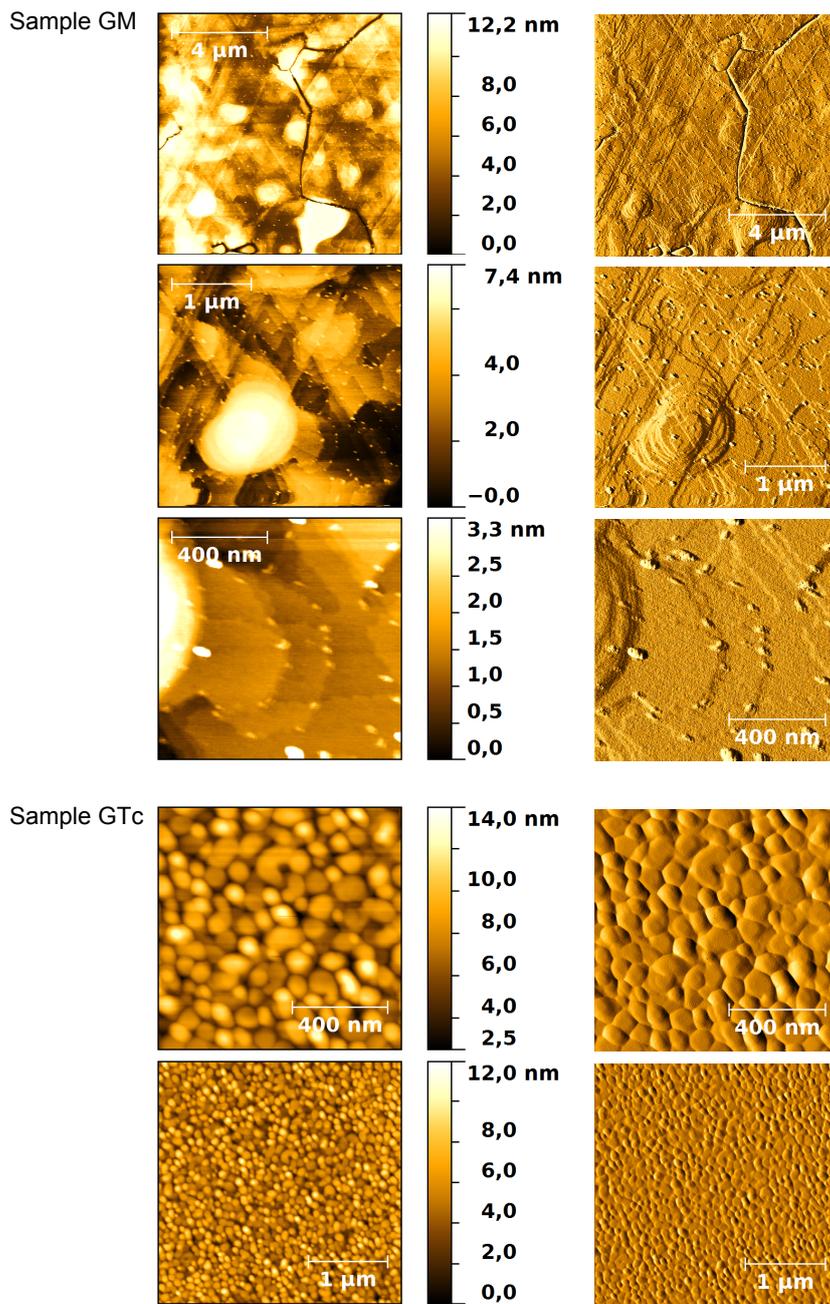


Abbildung A.3.5: AFM Messungen der in Kapitel 4 besprochenen Proben über verschiedene Kantenlängen. Links: Höhenbilder. Rechts: Amplitudenbilder.

A.4 Anhang zu Kapitel 5

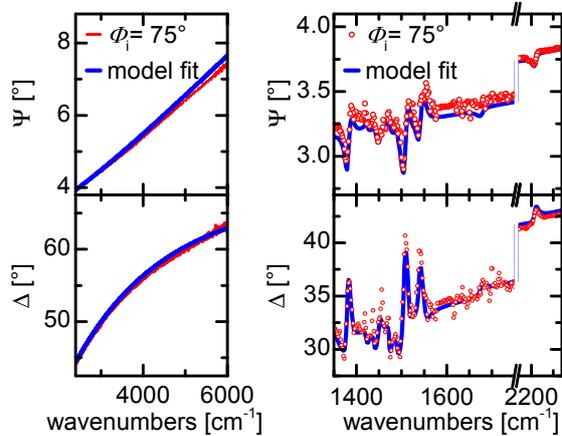


Abbildung A.4.1: Links: Ellipsometriemessung bei $\Phi_i = 75^\circ$ an einem ID583-Dünnsfilm und Fit im nicht absorbierenden Bereich des Material. Rechts: Messung und Fit im Fingerprintbereich von ID583 oberhalb des Einflusses der MoO₃-Schicht. Die Fits wurden gleichzeitig auch an die in Abbildung 5.2.1 gezeigten Spektren für $\Phi_i = 60^\circ$ angefitet.

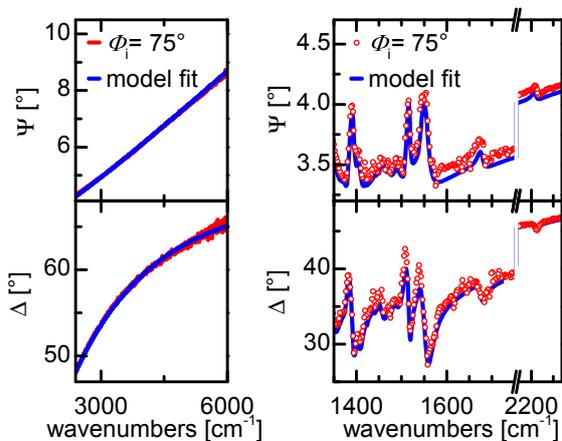


Abbildung A.4.2: Links: Ellipsometriemessung bei $\Phi_i = 75^\circ$ an einem ID583-Dünnsfilm nach Erwärmung auf 80°C und Fit im nicht absorbierenden Bereich des Material. Rechts: Messung und Fit im Fingerprintbereich von ID583 oberhalb des Einflusses der MoO₃-Schicht. Die Fits wurden gleichzeitig auch an die in Abbildung 5.5.1 gezeigten Spektren für $\Phi_i = 60^\circ$ angefitet.

A.5 Anhang zu Kapitel 6

Anhang zu „Degradation von Naphthalindiimid-Dünnsfilmen“

Abbildung A.5.2 zeigt Änderungen in Ψ -Spektren von NDI-F-Moden während der Lagerung von Probe P0 (siehe Kapitel 6) bei 65 °C und < 5%rF in verschiedenen Spektralbereichen sowie basislinienkorrigierte Spektren und für eine einfache Zuordnung der Moden die dielektrische Funktion von NDI-F. Der Bereich der starken SiO₂-Absorptionsbande ist gesondert in Abbildung A.5.1 dargestellt.

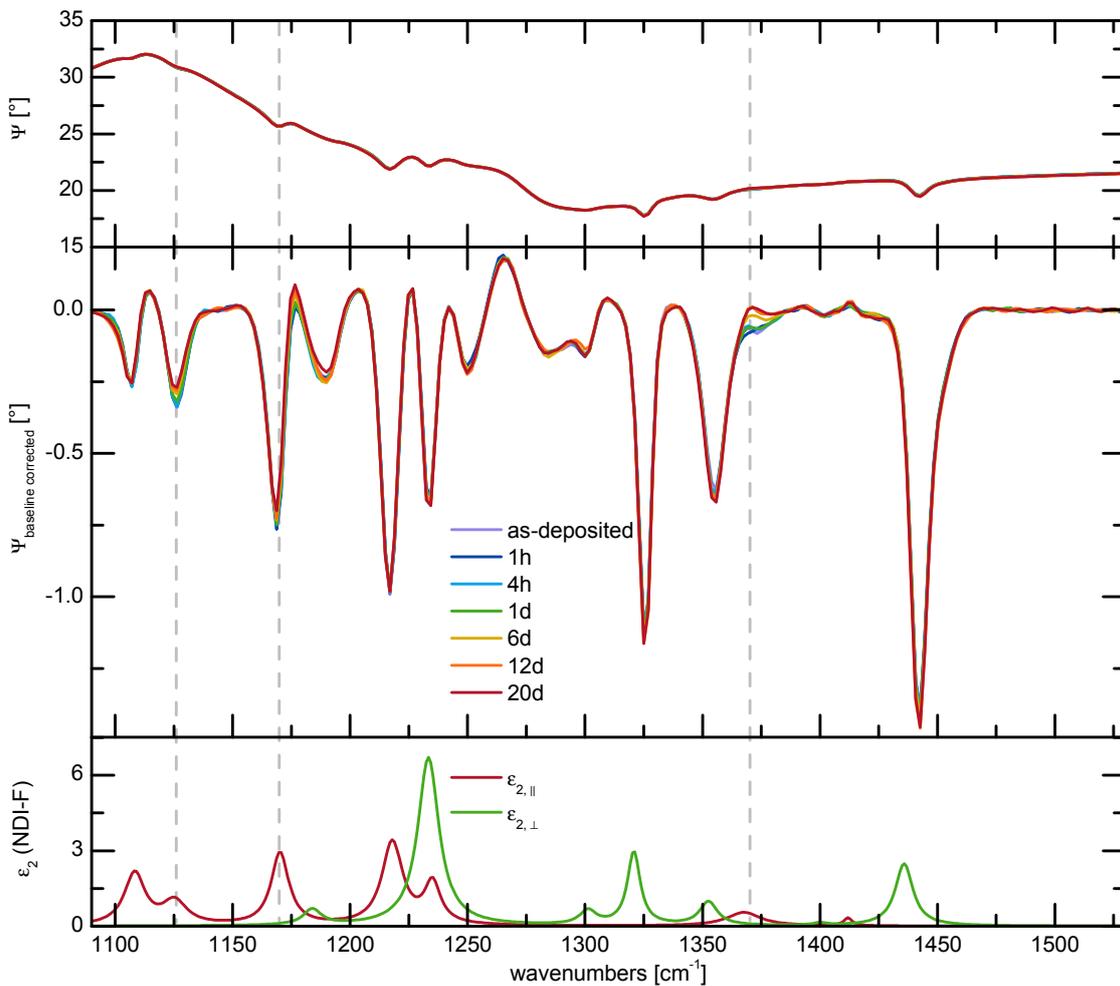


Abbildung A.5.1: Zeile 1: Änderungen von Moden eines 42(2) nm dicken NDI-F-Dünnsfilms auf SiO₂/Si in Ψ -Spektren während der Lagerung in 65 °C und < 5% rF über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen. Zeile 2: Mittels eines Eilers-Fits (siehe Kapitel 6) der Basislinie korrigierte Spektren. Zeile 3: Dielektrische Funktion von NDI-F für eine einfache Zuordnung der Moden. SiO₂ besitzt im Bereich 1000 – 1300 cm⁻¹ eine starke Absorptionsmode.

Abbildung A.5.3 zeigt den Realteil der dielektrischen Funktionen von NDI-F-Dünnsfilmen bei Lagerung in unterschiedlichen klimatischen Bedingungen. Die bei

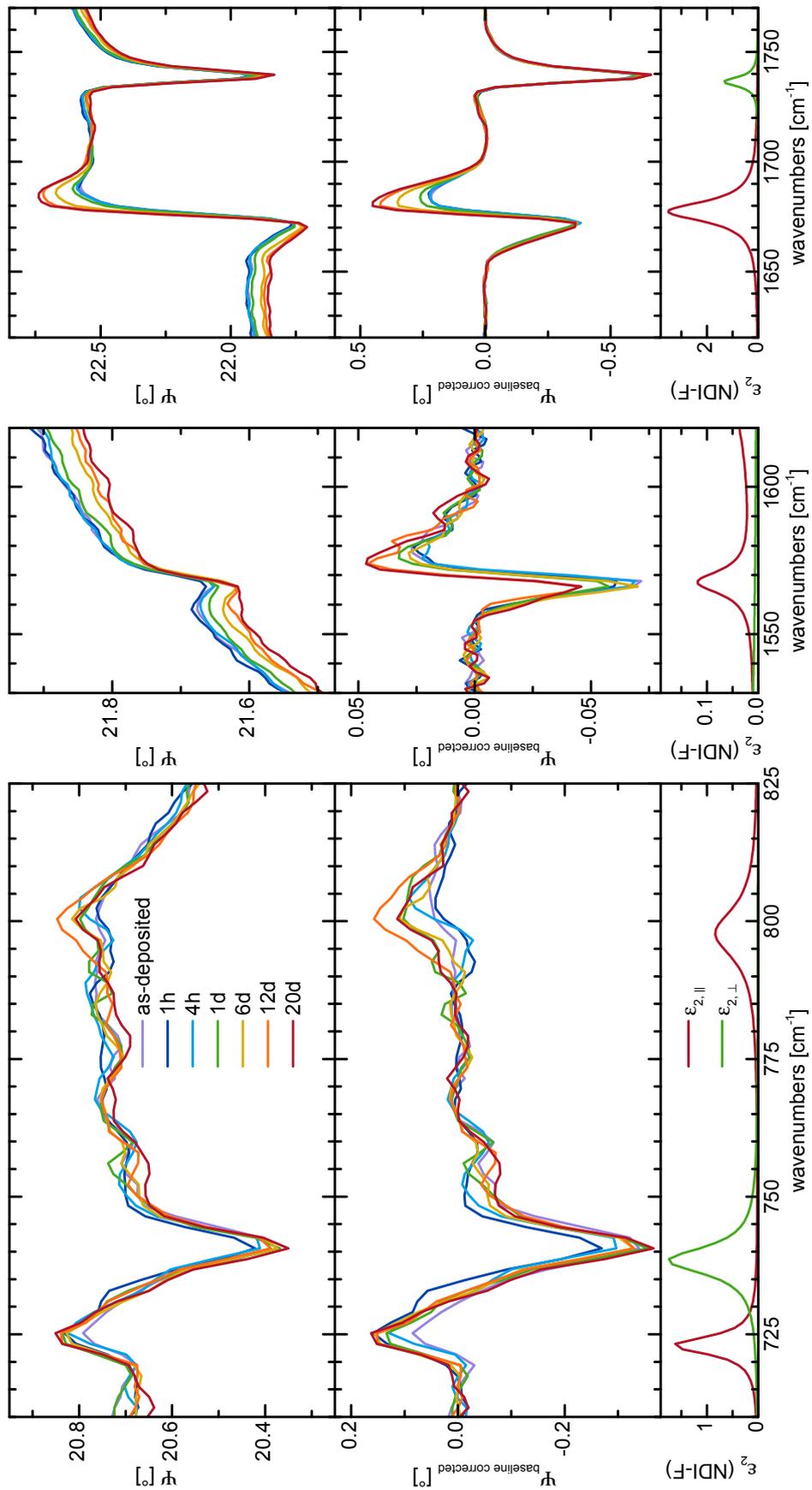


Abbildung A.5.2: Zeile 1: Änderungen von Moden eines 42(2) nm dicken NDI-F-Dünnsfilms auf SiO₂/Si in ψ -Spektren während der Lagerung in 65 °C und < 5% rF über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen. Zeile 2: Mittels eines Eilers-Fits (siehe Kapitel 6) der Basislinie korrigierte Spektren. Zeile 3: Dielektrische Funktion von NDI-F für eine einfache Zuordnung der Moden.

parallelen Peaks auftretenden Änderungen der Moden sind in Einklang zu den Änderungen der Moden der in Abschnitt 6.4 besprochenen Imaginärteile.

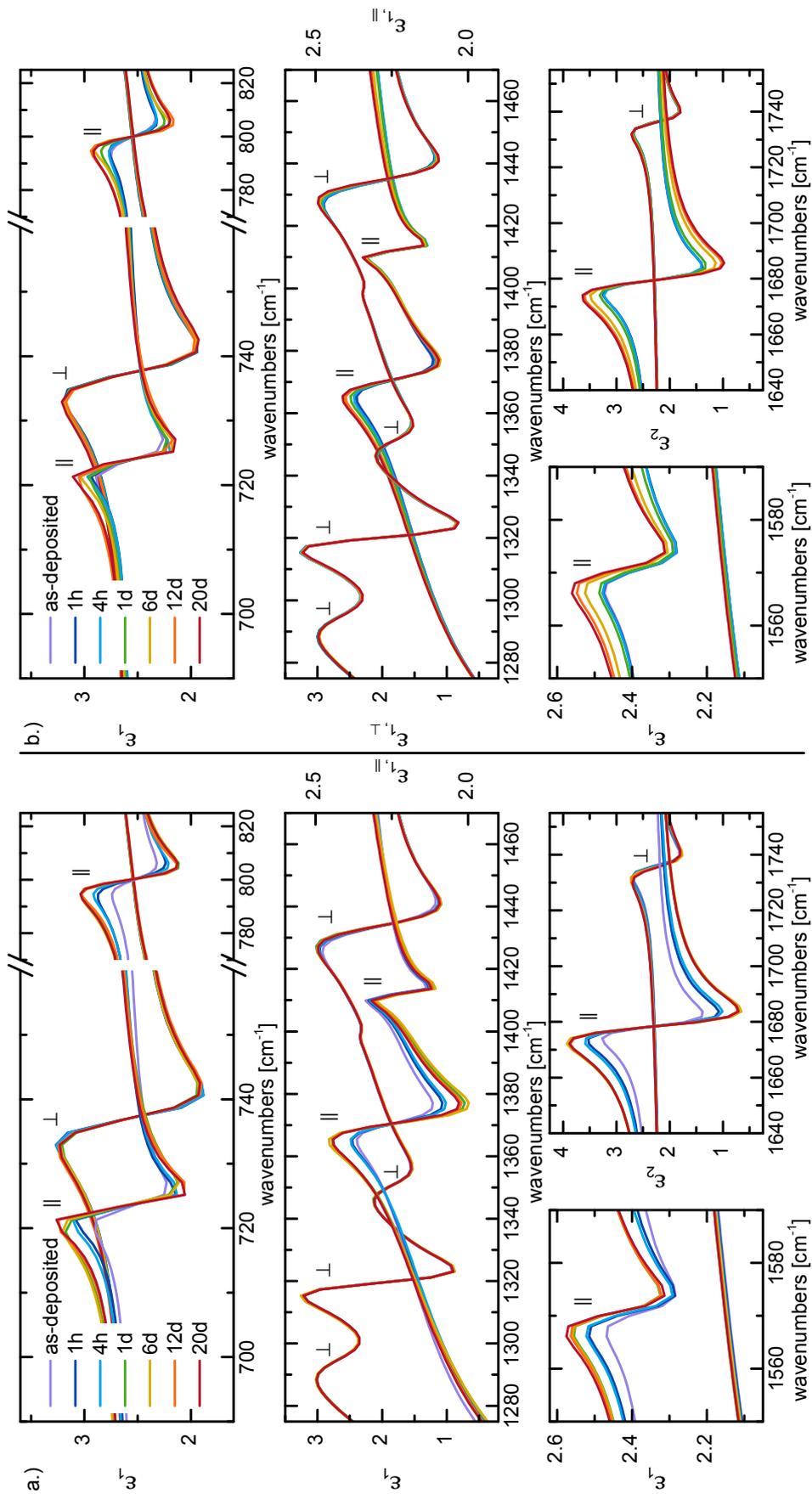


Abbildung A.5.3: Realteil der dielektrischen Funktionen von NDI-F-Dünnschichten bei Lagerung in a.) 65°C und 85%rF und b.) 65°C und < 5% rF. Die Zuordnung jeder Mode zur vorwiegenden Schwingungsrichtung, parallel (\parallel) oder senkrecht (\perp) zur Substratoberfläche, ist markiert.

Anhang zu „Degradation von Naphthalindiimid-Transistoren“

Als Ergänzungen zu den Messungen im linearen Bereich in Abschnitt 6.5 sind in Abbildung A.5.4 Transferkennlinien der degradierten Transistoren dargestellt, die bei $V_D = 60\text{ V}$ im saturierten Bereich aufgenommen wurden.

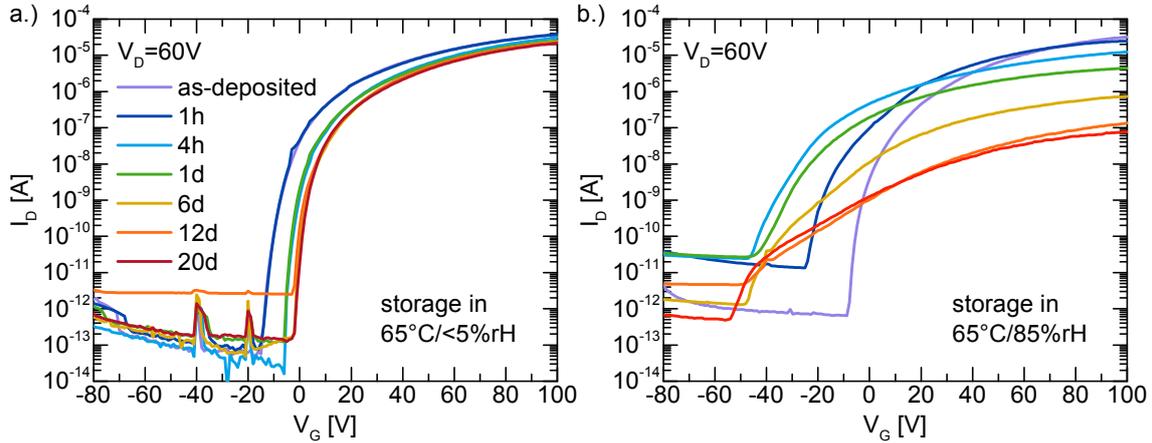


Abbildung A.5.4: Transferkennlinien von NDI-F-Transistoren, die bei a.) 65°C und $<5\%$ rF und b.) 65°C und 85% rF im Dunklen gelagert wurden. Die Messungen fanden im Dunklen unter Umgebungsbedingungen statt.

Abbildung A.5.5 zeigt eine lineare Darstellung der Transferkennlinie eines Transistors für $V_D = 5\text{ V}$, der sich auf einer für vier Stunden in 65°C und 85% rF gelagerten Probe befindet. Die Bestimmung einer Schwellenspannung durch einen linearen Fit dieser Kurve und die Ermittlung des Schnittpunkts der dadurch erhaltenen Gerade mit der Abszisse führt je nachdem welche Punkte auf der Kurve in den Fit mit eingeschlossen werden zu sehr unterschiedlichen Werten. Aus diesem Grund wurde die in Abschnitt 6.5 vorgestellte Anschaltspannung V_{on} eingeführt.

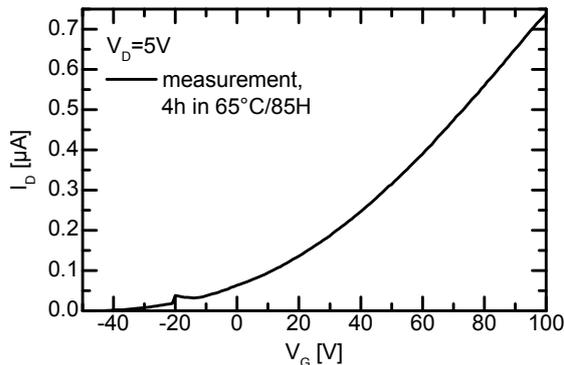


Abbildung A.5.5: Transferkennlinie eines für vier Stunden in 65°C und 85% rF gelagerten Transistors in linearer Darstellung.

In Abbildung A.5.6 sind über Gleichung 2.2.5 errechnete Werte für eine effektive Ladungsträgermobilität $\tilde{\mu}$ eines NDI-F-Transistors direkt nach der Herstellung dar-

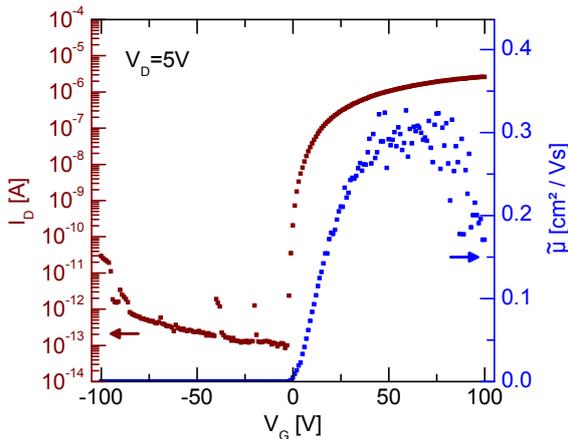


Abbildung A.5.6: IV-Kennlinie eines NDI-F-Transistors direkt nach der Herstellung und nach Gleichung 2.2.5 errechnete Werte für eine effektive Ladungsträgermobilität $\tilde{\mu}$, die hier keine konstante Größe, sondern abhängig von der angelegten Gate-Spannung ist.

gestellt. Hiefür wurde $\frac{W}{L} = 2$, $d_{\text{IS}} = 300 \text{ nm}$ und $\varepsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$ genutzt.¹⁹⁵ Die Werte sind über die Gate-Spannung nicht konstant, sodass zur Extraktion der Ladungsträgermobilität des organischen Materials im Kanal eine komplexere Modellierung genutzt werden sollte.⁸¹ Mögliche Gründe für den zu beobachtenden Verlauf wurden in Abschnitt 2.2.3 aufgeführt. Wie in Abschnitt 6.5 erläutert, soll in dieser Arbeit auf die Ermittlung der Ladungsträgermobilität aber nicht weiter eingegangen werden, da sich innerhalb der hier durchgeführten Untersuchungen aus ihr nichts über die Degradationsvorgänge lernen lässt.

Die Abbildungen A.5.7 und A.5.8 zeigen ergänzend zu den Transferkennlinien in Abschnitt 6.5 Ausgangskennlinien an den degradierten Transistoren, die in 2 V-Schritten bei verschiedenen, in der Abbildung angegebenen Gate-Spannungen aufgenommen wurden.

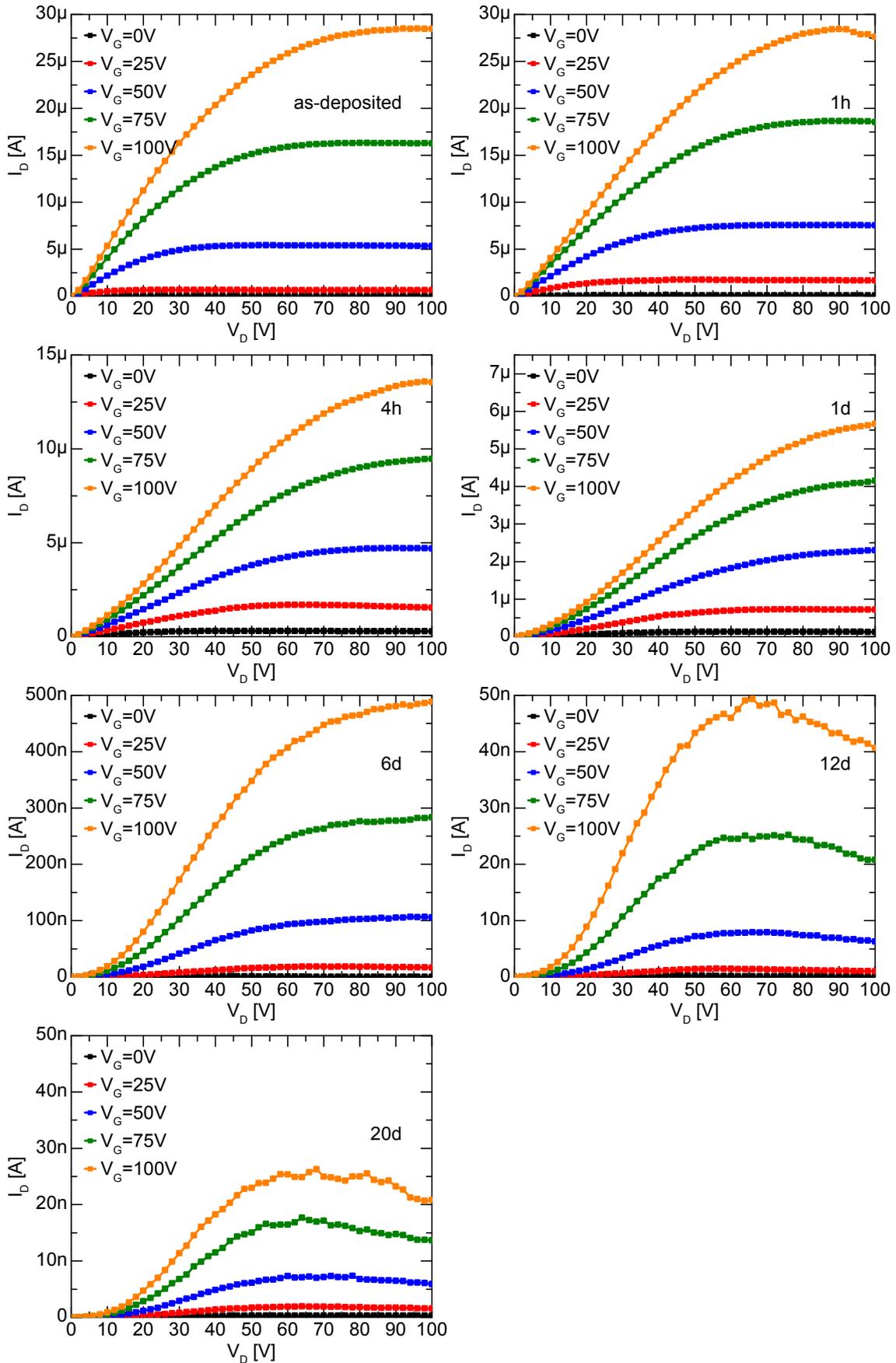


Abbildung A.5.7: Ausgangskennlinien von NDI-F-Transistoren, die bei 65°C und $85\% \text{ rF}$ im Dunklen gelagert wurden. Die Messungen fanden im Dunklen unter Umgebungsbedingungen statt. Die Lagerungszeit ist jeweils angegeben.

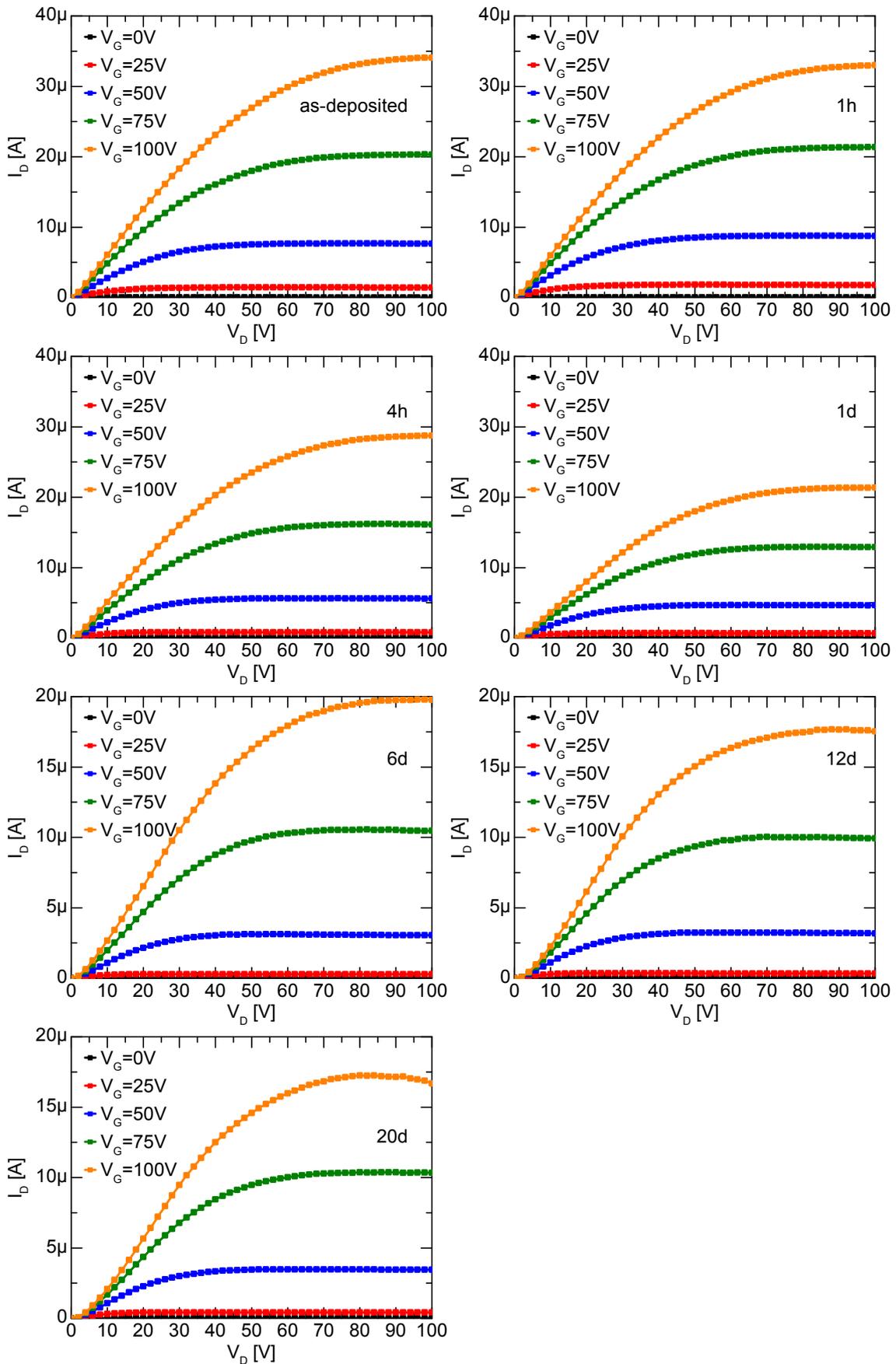


Abbildung A.5.8: Ausgangskennlinien von NDI-F-Transistoren, die bei 65 °C und <5% rF im Dunklen gelagert wurden. Die Messungen fanden im Dunklen unter Umgebungsbedingungen statt. Die Lagerungszeit ist jeweils angegeben.

A.6 Anhang zu Kapitel 7

Die Abbildungen A.6.1 und A.6.2 zeigen den Fingerprintbereich und den Bereich der CH-Streckschwingungen von IRSE-Messungen an einem in Abschnitt 7.3 besprochenen PTAA-Film auf Silizium, der 20 Tage lang in 65 °C und < 5% rF gelagert wurde, vergrößert. Die dargestellte optische Modellierung der Schwingungsmoden wurde an dem im selben Abschnitt untersuchten PTAA-Film auf Gold durchgeführt. Da sich die Messungen vom Zeitpunkt direkt nach der Herstellung bis zur Lagerung von sechs Tagen überlagern sind nicht alle Zeitabschnitte gezeigt. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung führt zur Schlussfolgerung, dass sich die Änderungen von Moden der Filme auf den beiden Substraten weitestgehend entsprechen. Ein Vergleich mit den auf Gold bei der Oxidation sichtbaren aber schwachen Änderungen im Bereich oberhalb der CH-Schwingungsmoden ist aufgrund der fehlenden Signalverstärkung durch das Si-Substrat nicht möglich. Die Diskrepanz zwischen Fits und Messungen beim PTAA-Peak bei 1493(1) cm⁻¹ konnte auch durch Modifikationen des optischen Modells nicht aufgehoben werden. Die Vermutung, dieser Peak könnte eine geringe Anisotropie der Filme zeigen, konnte anhand von in [30] durchgeführten IR-Transmissionsmessungen mit p-polarisiertem Licht nicht bestätigt werden.

Abbildung A.6.3 zeigt zu den Abbildungen 7.3.2 und 7.3.3 entsprechende Δ -Spektren von einer Ellipsometriemessung eines 54(1) nm dicken PTAA-Films auf Gold und Messungen nach Lagerung über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF. Entsprechend zu Änderungen in den in Abschnitt 7.3 besprochenen Ψ -Spektren über die Lagerungszeit ist auch hier eine systematische Abnahme des Signals der meisten PTAA-Moden zu beobachten, während sich im Bereich 1550 – 1850 cm⁻¹ neue Moden ausbilden. Die systematische Verschiebung der gesamten Kurven ist auf eine geringe Schichtdickenänderung von 54(1) nm direkt nach der Herstellung auf 53(1) nm nach 6 Tagen, 52(1) nm nach 12 Tagen und 51(1) nm nach 20 Tagen zurückzuführen. Dies war auch bei dem PTAA-Film auf Silizium zu beobachten und könnte in einer geringfügigen Umordnung der Polymere durch den Temperatureinfluss begründet liegen. Die Ausbildung neuer Moden im Bereich 1000 – 1500 cm⁻¹ wie in den Ψ -Spektren ist von dieser Verschiebung überlagert und damit schwer zu erkennen. Das Auftreten neuer Moden im Bereich 2900 – 3800 cm⁻¹ ist aufgrund des steilen Verlaufs der Kurve nicht zu beobachten.

Abbildung A.6.4 zeigt die kompletten gemessenen IRSE-Spektren an einem 54(1) nm dicken PTAA-Film auf Gold und Messungen nach Lagerung über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF. In Abschnitt 7.3 wurden der Fingerprintbereich und der Bereich der CH-Streckschwingungen vergrößert dargestellt. Des Weiteren ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Messungen und Fits gezeigt. Um die Anschaulichkeit zu bewahren sind nur die Fits der Spektren direkt nach der Herstellung und nach 20 Tagen Lagerung eingezeichnet.

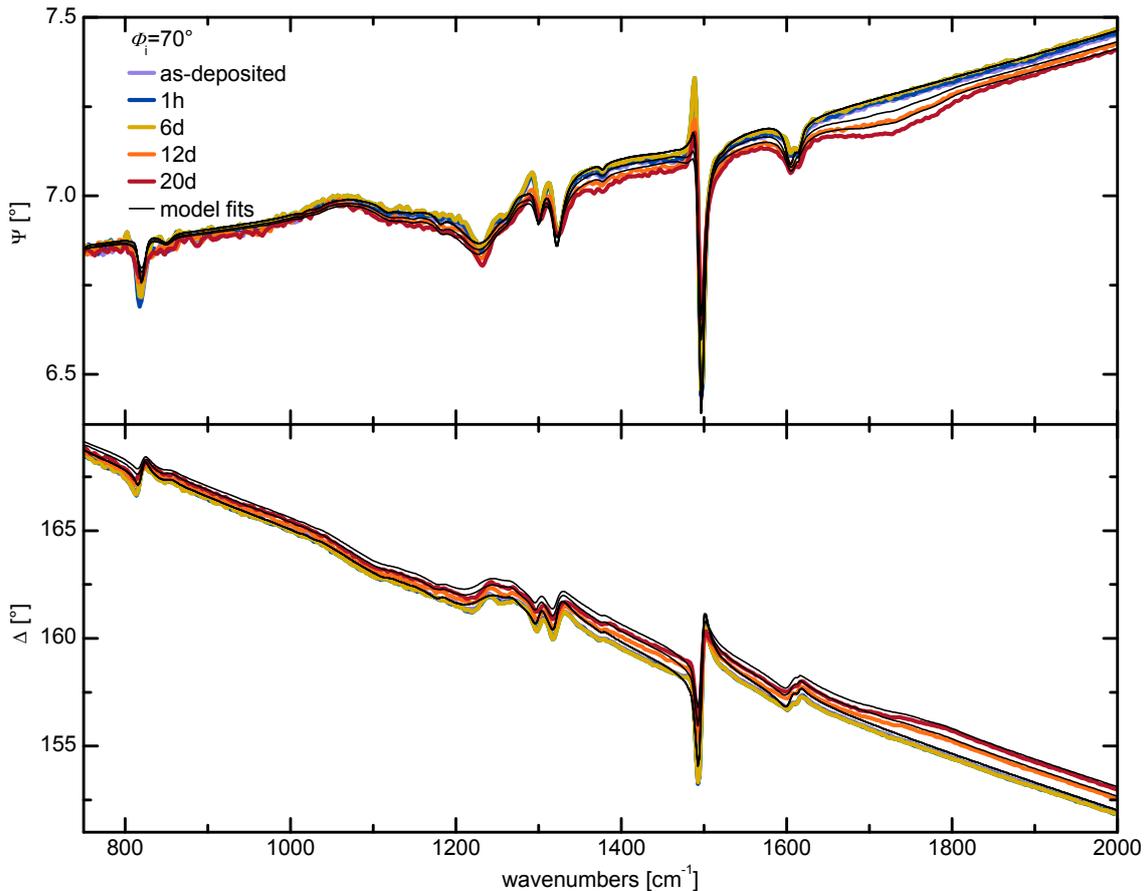


Abbildung A.6.1: Vergrößerte Darstellung des Fingerprintbereichs von Ellipsometrie-messungen und optischer Modellierung aus Abbildung 7.3.1 an einem 51(1) nm dicken PTAA-Film auf Silizium, der über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF gelagert wurde. Zur Übersichtlichkeit sind nicht alle bei den verschiedenen Lagerungszeitpunkten gemessenen Spektren dargestellt.

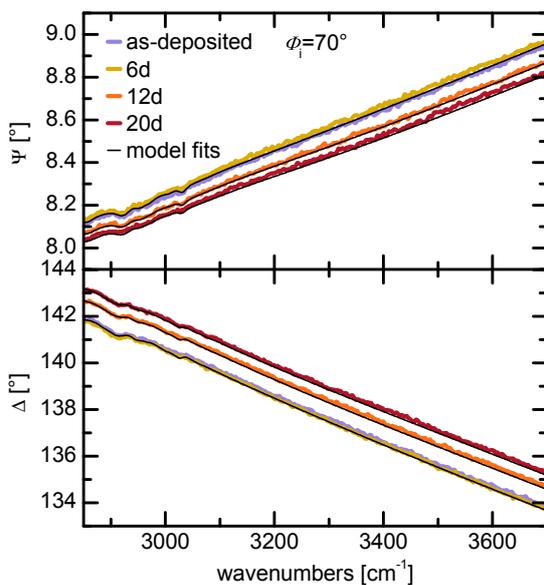


Abbildung A.6.2: Vergrößerte Darstellung des Bereichs der CH-Schwingungsmoden von Ellipsometrie-messungen und optischer Modellierung aus Abbildung 7.3.1 an einem 51(1) nm dicken PTAA-Film auf Silizium, der über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF gelagert wurde. Zur Übersichtlichkeit sind nicht alle bei den verschiedenen Lagerungszeitpunkten gemessenen Spektren dargestellt.

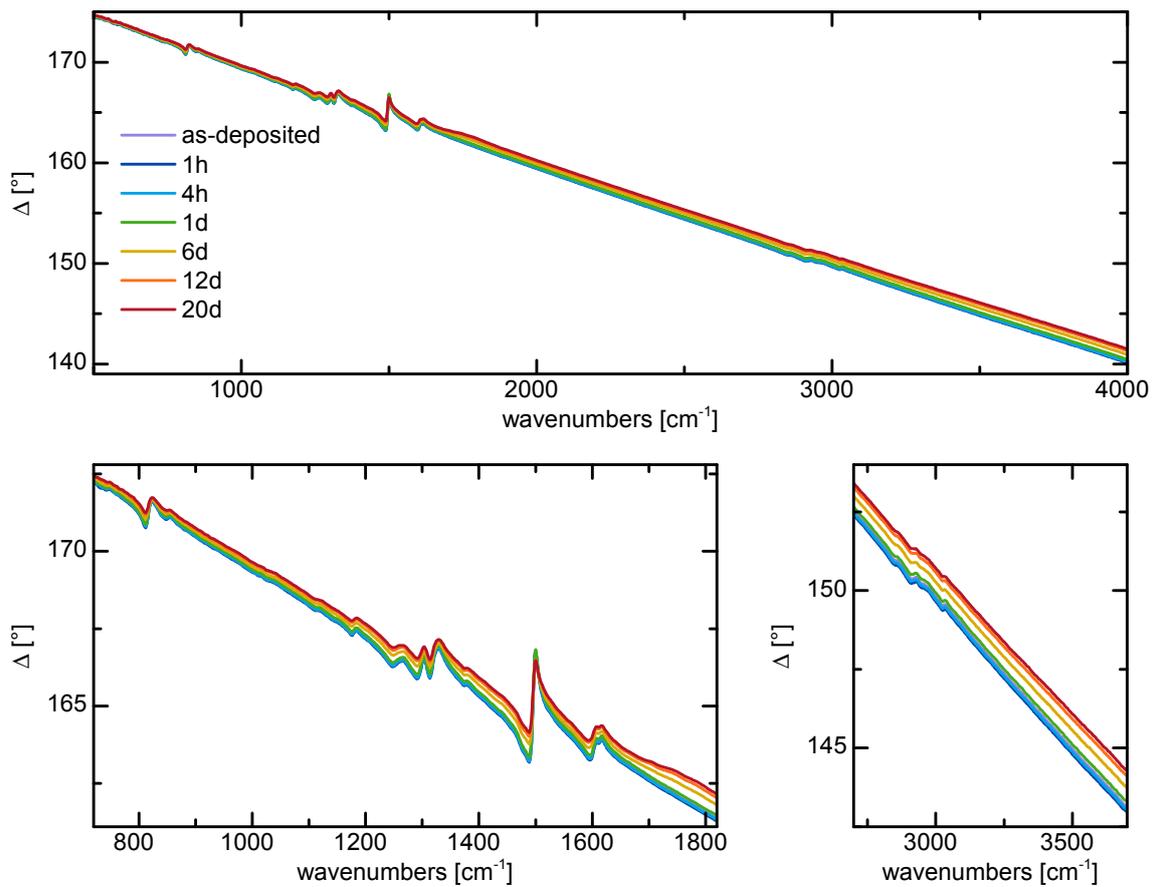


Abbildung A.6.3: Δ -Spektren von einer Ellipsometriemessung eines 54(1) nm dicken PTAA-Films auf Gold und Messungen nach Lagerung über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF. Fingerprintbereich und Bereich der CH-Moden sind vergrößert dargestellt.

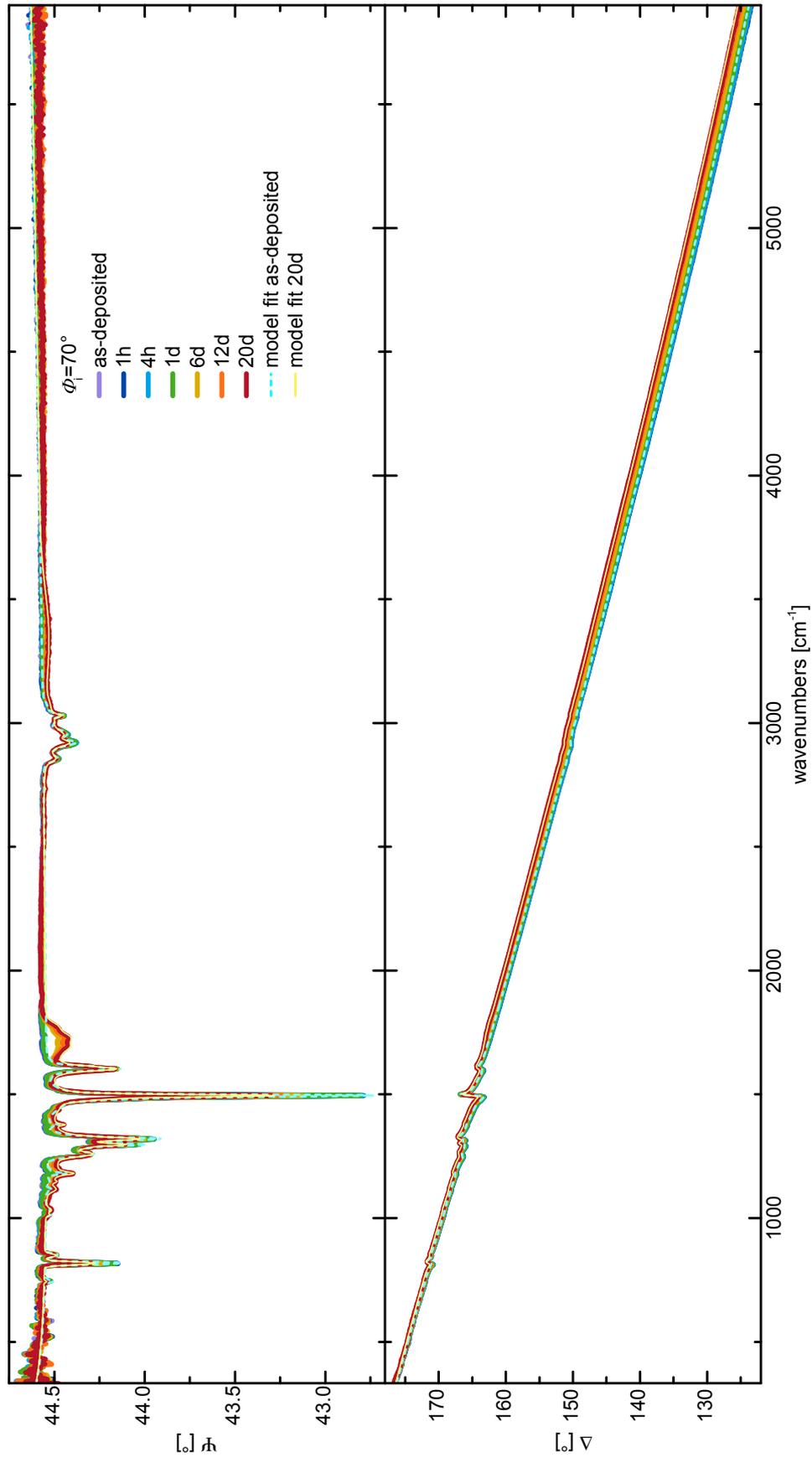


Abbildung A.6.4: Ellipsometriemessung an einem 54(1) nm dicken PTAA-Film auf Gold und Messungen nach Lagerung über wenige Stunden bis hin zu 20 Tagen in 65 °C und < 5% rF. Zusätzlich sind Fits der Messungen direkt nach der Herstellung und nach 20 Tagen Lagerung gezeigt.

Publikationsliste

Publikationen in Journalen (*peer-reviewed*)

J. TROLLMANN, AND A. PUCCI *Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology* The Journal of Physical Chemistry C, 118(27):15011-15018, 2014

M. SENDNER, J. TROLLMANN, AND A. PUCCI *Dielectric function and degradation process of poly(triarylamine) (PTAA)* Organic Electronics, 15(11):2959-2963, 2014

R. LOVRINCIC, J. TROLLMANN, C. PÖLKING, J. SCHÖNEBOOM, C. LENNARTZ, AND A. PUCCI *Orientation of non-planar molecules in polycrystalline layers from infrared spectra: Core-chlorinated naphthalene tetracarboxylic diimides* The Journal of Physical Chemistry C, 116(9):5757-5763, 2012

A. OJALA, A. PETERSEN, A. FUCHS, R. LOVRINCIC, C. PÖLKING, J. TROLLMANN, J. HWANG, C. LENNARTZ, H. REICHELT, H. W. HÖFFKEN, A. PUCCI, P. ERK, T. KIRCHARTZ, AND F. WÜRTHNER *Merocyanine/C60 planar heterojunction solar cells: Effect of dye orientation on exciton dissociation and solar cell performance* Advanced Functional Materials, 22(1):86-96, 2012

Betreute Bachelor- und Masterarbeiten

M. SENDNER, *Untersuchung der Degradation und Trocknung des organischen Halbleiters PTAA mittels IR-Ellipsometrie und IR-Spektroskopie*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013

A. KUJAWA, *Infrarot-Ellipsometrie an lösungsprozessierten organischen Halbleitern und flexiblen Substraten*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012

M. HÄNSEL, *Degradation organischer Halbleiterschichten*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011

Abkürzungsverzeichnis

Wichtige Abkürzungen

AFM	<i>atomic force microscopy</i>
CT	<i>charge-transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
em	elektromagnetisch
EM	Effektiv-Medien / Effekive-Medien
IR	Infrarot
IR-RCE	<i>Infrared-Rotating-Compensator-Ellipsometer</i>
IRSE	Infrarot-Spektral-Ellipsometrie
MIS	<i>metal insulator semiconductor</i>
MPP	<i>maximum power point</i>
MSE	<i>mean squared error</i>
NDI-F	Naphthalindiimid mit Fluoroalkylkette
OFET	<i>organic field effect transistor</i>
PTAA	Polytriarylamin
rF	relative Feuchte
TFT	<i>thin film transistor</i>
%wt	Gewichtsprozent

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit begleitet und unterstützt haben. Insbesondere danke ich:

Frau Professor Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Doktorarbeit. Besonders bedanken möchte ich mich für Ihre ausgezeichnete Erreichbarkeit sowie die wissenschaftlichen Diskussionen bei wöchentlichen Gruppentreffen, die mich in meinen Arbeiten sehr vorangebracht haben. Auch bedanken möchte ich mich für das Ermöglichen von Teilnahmen an Fortbildungskursen zur Modellierung von Ellipsometriespektren und die Unterstützung beim Organisieren einer dieser Kurse in Heidelberg.

Herrn Professor Dr. Albrecht Winnacker für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Tobias Glaser und Michael Sendner für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Michael Sendner, Christian Huck, Jochen Vogt, Jörg Bochterle und Steffen Wetzel für die hervorragende Atmosphäre im Büro und zusammen mit Tobias Glaser, Jan Pischel, Sebastian Beck, Olaf Skibbe, Akemi Tamanai und allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die angenehme Zeit in den letzten Jahren.

Carl Pölking für die Programmierung von AMOLOS und zusammen mit Dr. Robert Lovrincic für die gemeinsamen Arbeiten zu NDI-F.

Dr. Jochen Brill, Dr. Daniel Kälblein und Thomas Musiol von BASF SE für die sehr gute Zusammenarbeit bei den Arbeiten zu NDI-F und Dr. Christian Lennartz für die bereitgestellten DFT-Rechnungen.

Simone Ganz und Professor Dr. E. Dörsam von der TU Darmstadt für die sehr gute Zusammenarbeit und gemeinsamen Arbeiten zu gedruckten organischen Dünnschichten.

Antti Ojala für die gemeinsamen Arbeiten zu Merocyanin-Dünnschichten.

Dem Karlsruher Institut für Technologie und Norman Mechau für die freundliche Bereitstellung der Klimakammer.

Den Mitarbeitern der InnovationLab GmbH für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Allen Institutionen die zu meiner Finanzierung beigetragen haben: dem BMBF, der HGSFP und der Graduiertenakademie der Universität Heidelberg.

Meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums unterstützt haben.

Julia Benner, die ich in meinem Leben nicht vermissen möchte.