

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc. Sabina Hillebrandt

aus Schwetzingen

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2017

Infrarotspektroskopische Untersuchung
von Elektrodenmodifikationen und
deren Auswirkung auf die
angrenzenden organischen Halbleiter

Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci
Prof. Dr. Reiner Dahint

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Elektrodenmodifikationen und deren Auswirkung auf die angrenzenden organischen Halbleiter - In dieser Arbeit werden die chemische Zusammensetzung, die Orientierung und der Ladungstransfer an Grenzflächen mit Hilfe von Infrarotspektroskopie im mittelinfraroten und ferninfraroten Bereich untersucht.

An der Anodengrenzfläche wurde der Einfluss der Modifikation von Indiumzinnoxid durch flüssigprozessiertes Nickeloxid (sNiO) und thermisch verdampftes Molybdänoxid (MoO_3) auf das Donormaterial, in diesem Fall fluoriertes Zinkphthalocyanin (F_4ZnPc), analysiert. Die Messungen wurden *in situ* während des Aufdampfvorgangs des F_4ZnPc durchgeführt. So konnte eine chemische Veränderung des Moleküls an der Grenzfläche zu ITO und sNiO festgestellt werden und ein Ladungstransfer, aber keine chemische Veränderung auf MoO_3 . Der Ladungstransfer führte zur Bildung des F_4ZnPc -Kations, wobei sich eine Raumladungszone mit einer Ausdehnung von 8 nm formte. Die Orientierung der Moleküle in der F_4ZnPc -Schicht wurde durch die Modifikation für Schichtdicken über 20 nm nicht signifikant beeinflusst.

Auf der Kathodenseite wurden selbstorganisierende Monolagen (SAMs) aus Dimethylamin-Biphenyl-Phosphonaten dazu verwendet die Austrittsarbeit zu verkleinern, aber nicht den Kontaktwinkel von ITO zu verändern. Die Moleküle der SAM wurden zunächst auf ITO charakterisiert und dabei Neigungswinkel, Austrittsarbeitänderung und Kontaktwinkel bestimmt. Danach konnte der organische n-Typ Halbleiter N,N'-bis(2-phenylethyl)Perylen-3,4,9,10-bis-(dicarboximid) (BPE-PTCDI) aufgedampft werden und im IR vermessen werden. Eine Korrelation zwischen Orientierung des BPE-PTCDI und der Kontaktwinkeländerung des Substrats konnte gefunden werden. Außerdem wurde die elektronische Wechselwirkung zwischen ITO/ SAM und BPE-PTCDI gemessen, die mit der Austrittsarbeitänderung durch die SAM einhergeht, und substratabhängig ist.

Infrared spectroscopic investigation of electrode modifications and their impact on the adjacent organic semiconductors - This work investigated the chemical composition and charge transfer at interfaces with the help of IR spectroscopic studies in the mid and far infrared range.

The modification of the indium tin oxide (ITO) anode by means of solution-processed nickel oxide (sNiO) and vacuum deposited molybdenum oxide (MoO_3) and its influence on the adjacent donor material, fluorinated zinc phthalocyanine (F_4ZnPc), were analyzed. Thus a change of the F_4ZnPc chemical structure at the interface of ITO and sNiO was determined. The MoO_3 interlayer, however, does not comprise such a chemical change but a charge transfer between F_4ZnPc and MoO_3 . A space-charge region with F_4ZnPc cations with an extension of about 8 nm into the F_4ZnPc film was formed. The molecular orientation is not influenced by the choice of the substrate or its modification for thicknesses larger than 20 nm.

The cathode was modified by self-assembled monolayers (SAMs) of dimethylaminobiphenyl phosphonic acids to decrease its work function without drastically changing the surface properties. The SAMs were fully characterized with corresponding tilt angle, work function shift and contact angle on ITO. Their application as interlayer between ITO and the n-type semiconductor N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) (BPE-PTCDI) revealed a correlation between contact angle and orientation of the BPE-PTCDI. Furthermore a substrate dependent electronic interaction between ITO/ SAM and BPE-PTCDI occurred, induced by the work function shift of the SAM.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wechselwirkung von Licht und Materie	5
2.1.1	Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Festkörper	5
2.1.2	Die dielektrische Funktion von Festkörpern	7
2.1.2.1	Ionenpolarisation	7
2.1.2.2	Freie Ladungsträger	11
2.1.3	Verhalten von Licht an Grenzflächen	12
2.1.4	Orientierungsbestimmung	15
2.2	Organische Halbleiter	19
2.2.1	Morphologie	21
2.2.2	Ladungsgeneration in anorganischen Halbleitern	23
2.2.3	Ladungsgeneration in organischen Halbleitern	24
2.2.3.1	Ladungsinjektion (Grenzfläche)	25
2.2.3.2	Dotieren (Volumen und Grenzfläche)	26
2.2.4	Elektronische Situation an der Grenzfläche	27
2.2.5	Selbstorganisierende Monolagen	28
2.3	Organische Elektronik: Solarzellen	30
3	Experimenteller Aufbau	35
3.1	FT-IR Spektroskopie	35
3.1.1	Messgeometrien in der Probenkammer des Spektrometers	38
3.1.1.1	Transmissionseinheit - TransformIR	38
3.1.1.2	Reflexionseinheit - Modifizierung	39
3.1.2	Abgeschwächte Totalreflexion	40
3.2	Clustertool	41
3.2.1	Ultrahochvakuum IR-Tool - IRRAS	43
3.2.2	Photoelektronenspektroskopie	44
3.3	Rasterkraftmikroskopie	45
4	Material und Methoden	47
4.1	Materialien	47
4.1.1	Substrate	47
4.1.1.1	Silizium	47

Inhaltsverzeichnis

4.1.1.2	Indiumzinnoxid - ITO	47
4.1.1.3	Gold	49
4.1.2	Nickeloxid	50
4.1.2.1	Einkristallines NiO	50
4.1.2.2	Flüssigprozessiertes Nickeloxid	51
4.1.2.3	Oberflächenbehandlung - Sauerstoffplasma	53
4.1.3	Molybdänoxid - MoO ₃	53
4.1.4	Fluoriertes Zinkphthalocyanin - F ₄ ZnPc	54
4.1.5	N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-bis-(dicarboximid) - BPE-PTCDI	55
4.1.6	Dimethylamino-Biphenyl-Phosphonate für SAMs	57
4.2	Methoden	59
4.2.1	Sauerstoffplasmabehandlung	59
4.2.2	Flüssigprozessierung von NiO	59
4.2.3	Flüssigprozessierung von selbstorganisierenden Monolagen	60
4.2.4	Präparation von Kaliumbromid-Presslingen	61
4.2.5	Präparation und Messung in UHV	61
4.2.6	Optische Modellierung	62
4.2.7	Quantenmechanische Rechnungen	63
5	Grenzfläche von F₄ZnPc und Übergangsmetalloxiden auf der Anodenseite	65
5.1	IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikations-schichten	67
5.1.1	Die dielektrische Funktion von ITO	67
5.1.2	Die dielektrische Funktion von MoO ₃ auf ITO	68
5.1.3	Flüssigprozessiertes Nickeloxid - sNiO	70
5.1.3.1	Topologie von sNiO	70
5.1.3.2	Zusammensetzung der sNiO-Filme	71
5.1.3.3	Oberflächenmodifikation von sNiO - Plasmabehandlung	75
5.1.3.4	Austrittsarbeitsmessungen mit Photoelektronenspektroskopie	77
5.1.3.5	Strom-Spannungsmessungen	78
5.1.3.6	Zusammenfassung	80
5.2	Das IR-Spektrum von F ₄ ZnPc	82
5.3	F ₄ ZnPc auf Indiumzinnoxid	84
5.3.1	Dielektrische Funktion von F ₄ ZnPc auf ITO+OP	84
5.3.2	Die Grenzfläche F ₄ ZnPc / ITO+OP	86
5.3.2.1	Photoelektronenspektroskopische Untersuchung	86
5.3.2.2	IRRAS und die resultierende dielektrische Funktion	88
5.3.3	Orientierung von F ₄ ZnPc auf ITO+OP	91

5.4	F ₄ ZnPc auf Nickeloxid	94
5.4.1	Die Grenzfläche F ₄ ZnPc / NiO	97
5.4.1.1	IRRAS und resultierende dielektrische Funktion	97
5.4.1.2	Photoelektronenspektroskopie	100
5.4.2	F ₄ ZnPc auf Gold/ NiO - Wechselwirkung mit dem Substrat	102
5.4.3	Orientierung von F ₄ ZnPc auf NiO	105
5.5	F ₄ ZnPc auf Molybdänoxid	106
5.5.1	Die Grenzfläche MoO ₃ / F ₄ ZnPc	107
5.5.1.1	IRRAS	108
5.5.1.2	Photoelektronenspektroskopie	110
5.5.2	Quantifizierung der Kationen und Orientierung an der MoO ₃ / F ₄ ZnPc Grenzfläche	111
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse von F ₄ ZnPc auf verschiedenen Anodenmaterialien	115
5.6.1	Direkte Grenzfläche	115
5.6.2	Orientierung	118
5.6.3	Vergleich der Effizienz in Bauteilen	119
6	Grenzfläche von BPE-PTCDI und SAM-modifizierten Ober- flächen	121
6.1	Charakterisierung der SAM-Moleküle	121
6.1.1	IR-Spektrum von Molekül 1 (4'-(dimethylamino)-[1,1'- biphenyl]-4-Phosphonsäure)	121
6.1.2	IR-Spektrum von Molekül 2 (4'-(dimethylamino)-3,5-difluoro- [1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure)	125
6.1.3	Bestimmung des Neigungswinkels der SAM-Moleküle	127
6.2	Das Spektrum von BPE-PTCDI	129
6.3	BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP	130
6.3.1	Dielektrische Funktion von BPE-PTCDI auf ITO	131
6.3.2	Grenzfläche BPE-PTCDI und ITO(+OP)	133
6.3.3	Orientierung von BPE-PTCDI auf ITO(+OP)	135
6.4	BPE-PTCDI auf SAMs	139
6.4.1	Grenzfläche BPE-PTCDI und SAM 1 oder SAM 2	140
6.4.2	Orientierung von BPE-PTCDI auf SAM 1	144
6.5	Elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat	145
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	150
7	Zusammenfassung und Ausblick	153
7.1	Modifikation und Analyse der Anodengrenzfläche	153
7.2	Modifikation und Analyse der Kathodengrenzfläche	156
	Literaturverzeichnis	159

A Anhang	177
A.1 Die verwendeten (organischen) Materialien und ihre Molekülstrukturen	177
A.2 Die dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Substrate . . .	178
A.2.1 Silizium	178
A.2.2 ITO	179
A.2.3 MoO ₃	180
A.3 Details der Aufdampfserien	181
A.4 Nickeloxid	182
A.4.1 Degradation von sNiO in der Probenkammer	182
A.4.2 AFM-Aufnahmen von sNiO auf ITO	183
A.4.3 IRRAS von sNiO auf Gold	183
A.4.4 Strom-Spannungskurven - Widerstände	184
A.5 F ₄ ZnPc - Absorbanzspektren zur Winkelbestimmung	185
A.6 BPE-PTCDI	186
A.6.1 Schwingungsmoden - Molekül 1 und 2	186
A.6.2 Winkelaufgelöste Transmissionsspektren der SAMs . . .	187
A.6.3 Absorbanzspektren für die Winkelbestimmung der SAMs	188
A.6.4 Absorbanzspektren von BPE-PTCDI zur Winkelbestimmung	189
A.6.5 BPE-PTCDI auf ITO/ SAM 1 und ITO/ SAM 2	190
A.6.6 BPE-PTCDI auf Si/ SiO _x / SAM 2 in Transmission . . .	190
A.6.7 Weitere SAMs auf ITO und BPE-PTCDI	191
Publikationsliste	192
Abkürzungsverzeichnis	195
Abbildungsverzeichnis	197
Tabellenverzeichnis	201
Danksagung	203

1 Einleitung

Die organische Elektronik hat durch intensive Forschung innerhalb der letzten 30 Jahre an Bedeutung gegenüber der anorganischen Elektronik gewonnen. Die Grundbausteine sind organische Halbleiter, deren optoelektronische Eigenschaften auf der Delokalisation von Elektronen in π -Systemen beruhen. Die kohlenstoffbasierten Materialien bieten durch die Vielzahl der chemischen Verbindungen die Möglichkeit diese Eigenschaften je nach Anwendung anzupassen und zu variieren. Das Herstellen von vollständig gedruckten Bauteilen auf flexiblen Substraten ist im Labor möglich, aber noch nicht bis zur endgültigen Marktreife vollendet. Oft werden für die Ansteuerung der Bauteile noch anorganische Komponenten verwendet.[1, 2] Allerdings gibt es große Fortschritte bei der Effizienz, Lebensdauer und Anwendung der Bauteile, wofür als Beispiel hier nur organische Leuchtdioden und organische Solarzellen aufgeführt werden sollen.

Organische Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diodes*, OLEDs) können aufgrund der direkten Erzeugung von Licht vor allem durch ihre Energieeffizienz gegenüber LEDs punkten. In LEDs wird im Hintergrund zunächst Weißlicht erzeugt, durch Filter und Polarisationswechsel werden dann die entsprechenden Farben generiert. In der OLED besteht die aktive Schicht aus Materialien, deren Emission zusammen weißes Licht ergibt und die einzeln aufeinander abgestimmt die gesamte Farbskala abdecken können.[3] Dieser energetische Vorteil macht OLEDs zu einem unverzichtbaren Bauteil in der Anwendung bei mobilen Geräten wie Smartphones oder Tablets. Nahezu jeder große Mobilgerätehersteller verwendet aktuell diese Technologie, seit 2017 neben SAMSUNG und LG auch APPLE. Ein Nachteil der organischen Elektronik, die im Vergleich zu der Anorganik kurze Lebensdauer, ist durch die Verbesserung der Materialien und Materialkombinationen bei diesen Bauteilen kein einschränkender Faktor mehr.[4–6]

Organische Solarzellen (engl. *organic photovoltaic cells*, OPVs) können semitransparent hergestellt werden und bestehen aus sehr dünnen Schichten.[7, 8] Zusätzlich dazu kann bei OPVs die Form des Trägermaterials variabel sein, was so eine Anpassung der Geometrie an die jeweilige Anforderung ermöglicht.[9] Ein Kernproblem bei der Verwendung erneuerbarer Energien ist die häufig große Distanz zwischen Erzeugungs- und Verbrauchsort, sowohl bei Wind-, Wasser- als auch Sonnenenergie. Durch OPVs besteht die Möglichkeit nicht nur Dachflächen, sondern auch die große vertikale Ausdehnung moderner Städte zu nutzen. Das Anbringen von semitransparenten OPVs in der Glasfassade von Hochhäusern ermöglicht die Energieerzeugung direkt vor Ort und in ausreichendem Maße.[10, 11] Für einen Bürogebäudekomplex ist dies verstärkt sinnvoll, da dort die Energie

1 Einleitung

vornehmlich tagsüber verbraucht wird und so aufwendige Speicherkapazitäten nicht zwingend notwendig sind.

Ausgangspunkt für die Entwicklung der organischen Elektronik sind die Arbeiten von TANG und VANSLYKE aus den Jahren 1986 und 1987.[12, 13] In diesen Publikationen beschrieben sie die Herstellung von organischen Bauteilen mit Hilfe von Zwei-Schichtsystemen. Diese Anordnung ermöglichte es, dass beispielsweise die Ladungstrennung in Solarzellen an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche effektiv gestaltet werden konnte. Da die Mobilitäten der verschiedenen Ladungsträger in den organischen Materialien variieren, konnte so geschickt der Loch- oder Elektronentransport verbessert werden.[14] Für die Halbleitermaterialien gibt es eine nahezu unbegrenzte Variation an Verbindungen, die verwendet und so für viele verschiedene Anforderungen angepasst werden können. Eine Herausforderung besteht jedoch darin, dass die Leitfähigkeit in organischen Materialien um einige Größenordnungen schlechter ist als in anorganischen.[15, 16] Zudem ist der Ladungstransport an den Grenzflächen oftmals durch eine Differenz in den Energieniveaus zwischen anorganischem Elektrodenmaterial und organischem Halbleiter behindert.[17–20]

Das am häufigsten verwendete Kontaktmaterial ist Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO), das durch seine Transparenz im sichtbaren Bereich und seine hohe Leitfähigkeit ein ideales Kontaktmaterial darstellt.[21–23] Unabhängig von der organischen Elektronik wird es beispielsweise auch als Beschichtung von Cockpitscheiben verwendet, um diese bei Bedarf zu enteisen und außerdem eine elektrostatische Aufladung zu verhindern.[24] Auch in der von TANG hergestellten ersten Zwei-Schicht-OPV wurde ITO als Anodenmaterial verwendet. Allerdings ist ITO ein Elektronenleiter, das heißt für den Transport von Löchern und das Blockieren eines Elektronenleckstroms auf der Anodenseite nicht sonderlich gut geeignet. Die hohe Austrittsarbeit macht eine Anwendung auf der Kathodenseite allerdings ebenso zur Herausforderung. Eine Möglichkeit die Injektion und Extraktion von Ladungsträgern im Allgemeinen zu verbessern, ist eine gezielte Oberflächenmodifikation der Grenzflächen, die auf unterschiedlichen Ansätzen basieren kann. So können zum Beispiel selbstorganisierende Monolagen (engl. *self-assembled monolayers*, SAMs) verwendet werden, um die Austrittsarbeit und die Oberflächenenergie des Elektrodenmaterials zu variieren.[25–27] Ihre Ankergruppen können auf jedes Substrat angepasst werden und sie bilden definierte dünne Schichten mit reproduzierbaren Eigenschaften. Der dem SAM immanente Dipol sorgt für eine Austrittsarbetsänderung in die eine oder andere Richtung. Außerdem werden oftmals dünne Schichten von Übergangsmetalloxiden eingesetzt, die durch ihre Transparenz im sichtbaren Bereich und ihre hohen Austrittsarbeiten für eine Anwendung geeignet sind.[28] Die hohe Austrittsarbeit kann zu einem Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen organischem Halbleiter und Übergangsmetalloxid führen und so den Ladungstransport verbessern. Zudem können, je nach Bedarf, lochleitende oder elektronleitende Materialien

eingesetzt werden.

In dieser Arbeit werden sowohl die Grenzfläche und deren Modifikation auf der Anoden- als auch der Kathodenseite mit Hilfe von Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann die chemische Zusammensetzung von Materialien untersucht werden. Im Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen ist es zudem möglich Aussagen über die Orientierung von Molekülen in dünnen Schichten und über einen möglichen Ladungstransfer zu machen.[29–32]

Auf der Anodenseite werden auf ITO Schichten aus flüssigprozessiertem Nickeloxid (sNiO) und vakuumprozessiertem Molybdänoxid (MoO_3) aufgebracht. Bei beiden Materialien ist eine Effizienzsteigerung in Bauteilen bereits gemessen worden, allerdings sind die genauen Prozesse an der Grenzfläche noch nicht aufgeschlüsselt.[20, 33] Vor allem die chemische Zusammensetzung und deren Einfluss auf die Leistung ist bei sNiO noch nicht im Detail untersucht. Auf die Substrate ITO/ sNiO und ITO/ MoO_3 wird das Donormaterial F_4ZnPc aufgebracht, das ein fluoriertes Zinkphtalocyanin ist. Phtalocyanine wurden in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts zum ersten Mal synthetisiert und dienten von da an als Pigmente, die anorganische Materialien wie Ultramarin oder Preußisch Blau bald ersetzen.[34] Je nachdem welche Metallatome komplexiert werden oder welche Gruppen an das Grundgerüst angefügt werden, können die optoelektronischen Eigenschaften und so auch die Farbe des Pigments durchgestimmt werden: F_4ZnPc in Pulverform erscheint blaugrün, ZnPc dunkelblau.[35, 36] Auch TANG und VANSLYKE verwendeten ein Metallphtalocyanin (CuPc), die den Vorteil haben, dass sie im Ultrahochvakuum (UHV) thermisch verdampft werden können und so definierte Schichten entstehen. So können grundlegende Prozesse zwischen den Molekülen und dem Substratmaterial ohne Einflüsse von Verunreinigungen oder Lösungsmitteln untersucht werden. Die IR-Spektroskopie kann in dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau in die UHV-Kammer eingekoppelt werden und so *in situ* Messungen an den aufwachsenden dünnen Schichten vorgenommen werden. Dieser Aufbau befindet sich in den Laboren der INNOVATIONLAB GmbH in Heidelberg, an dem sich weitere Universitäten und Firmen zu einem Forschungscluster zusammengeschlossen haben. Im Bereich der Analytik existiert ein UHV-Aufbau, Clustertool genannt, das unter anderem die erwähnte IR-Spektroskopie, sowie beispielsweise eine Photoelektronenspektroskopie (PES) miteinander verbindet. So konnten vergleichende Messungen der Schichtstapel mit IR-Spektroskopie und PES durchgeführt werden und so zusätzlich Informationen über die energetische Situation an der Grenzfläche gewonnen werden.

Auf der Kathodenseite wurde ebenfalls ITO als Substrat verwendet, wobei die Modifikation der Oberfläche durch die Verwendung von SAMs stattfand. Die Moleküle für die SAM-Herstellung wurden innerhalb des BMBF-Projekts *Interphase* am Organisch-Chemischen Institut (OCI) der Universität Heidelberg hergestellt und mit Hilfe der IR-Spektroskopie und unterstützenden XPS-Messungen charak-

1 Einleitung

terisiert. Auf die mit SAMs modifizierten ITO-Substrate wurde das Perylendiimid-Derivat BPE-PTCDI als elektronenleitendes Halbleitermaterial aufgedampft, das ebenfalls *in situ* mit IR-Messungen untersucht wurde.[37] Die Veränderung der Oberflächenenergie konnte so im Zusammenhang mit der Orientierung des organischen Halbleiters analysiert werden. Ebenso wurde versucht den Einfluss der Austrittsarbeitsänderungen durch die Oberflächenbehandlung mit der elektronischen Wechselwirkung und einem möglichen Ladungstransfer zu korrelieren. In dieser Arbeit werden zunächst in Kapitel 2 die relevanten theoretischen Zusammenhänge der Wechselwirkung von Licht und Materie und der Eigenschaften organischer Halbleiter erläutert. Kapitel 3 beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten und Kapitel 4 stellt die genutzten Materialien und Methoden vor. In Kapitel 5 und 6 werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente beschrieben und diskutiert. Kapitel 7 schließt diese Arbeit mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse ab.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen und organischen Halbleiter eingegangen. Zunächst wird die Wechselwirkung von Licht mit Materie, das heißt wie sich elektromagnetische Wellen im Festkörper ausbreiten, betrachtet werden. Dabei sind vor allem die dielektrische Funktion und das Reflexionsvermögen dünner Schichtsysteme zu diskutieren, da diese Hauptbestandteile der Arbeit sein werden. Die Eigenschaften organischer Halbleiter im Bezug auf Ladungstransport und Ladungsübertrag werden erläutert und dabei vornehmlich die Wechselwirkung an Grenzflächen. Abschließend wird die Anwendung organischer Halbleitermaterialien in Solarzellen betrachtet und deren Funktionsweise dargelegt.

Es werden wichtige Zusammenhänge dargestellt, die zu einem umfassenden Verständnis der Ergebnisse beitragen, für eine vollständige Herleitung der Gleichungen und Zusammenhänge kann auf geeignete Lehrbücher [38–43] und Doktorarbeiten [44–46] verwiesen werden.

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

2.1.1 Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Festkörper

Elektromagnetische Wellen im Festkörper können in der klassischen Theorie mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen beschrieben werden

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.1.4)$$

die die makroskopischen Feldgrößen der magnetischen Flussdichte \vec{B} , der dielektrischen Verschiebung \vec{D} , der magnetischen Feldstärke \vec{H} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} mittels der Ladungsdichte ρ , der Stromdichte \vec{j} und der Zeitableitung ∂t miteinander verknüpfen.

2 Theoretische Grundlagen

Bei einem isotropen, linearen und nicht magnetischen Medium gelten zusätzlich

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.1.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (2.1.6)$$

Dabei wird die obere Gleichung als Lorentz-Gleichung bezeichnet und \vec{P} ist die Polarisation des Materials, ε_0 die Feldkonstante des elektrischen Feldes, ε die elektrische Permittivität des Materials und μ_0 die Feldkonstante des Magnetfeldes. Mit Hilfe der Maxwellgleichungen kann für ein ladungs- und stromfreies Medium die Telegrafengleichung

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\varepsilon(\omega) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0 \quad (2.1.7)$$

hergeleitet werden. Hierbei wurde für die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum $\frac{1}{c^2} = \varepsilon_0 \mu_0$ angewendet. Mit dem Ansatz einer ebenen Welle der Form

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2.1.8)$$

mit dem Wellenvektor \vec{k} und der Kreisfrequenz ω ist die Lösung die Dispersionsrelation

$$|\vec{k}^2| = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega). \quad (2.1.9)$$

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschreibt dabei die optischen Eigenschaften des Materials und ist im Allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe, der für ein isotropes Medium zu einer komplexen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.1.10)$$

mit dem Realteil ε' und dem Imaginärteil ε'' wird. Die komplexe Brechzahl $N(\omega)$ ist über die Beziehung

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + iK(\omega) = N(\omega) \quad (2.1.11)$$

mit dem dielektrischen Hintergrund verknüpft, n und K sind Brechungsindex und Extinktionskoeffizient.

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Unter Verwendung von Gleichung 2.1.8 kann für eine sich in z-Richtung ausbreitende Welle mit der Wellenlänge λ die Gleichung

$$I = |\vec{E}|^2 = |E_0|^2 \left(-\frac{4\pi K}{\lambda} z \right) = I_0 \exp(-\delta z) \quad (2.1.12)$$

mit der Intensität I der Welle und dem Absorptionskoeffizienten δ hergeleitet werden. Das so genannte LAMBERT-BEERSCHE-Gesetz beschreibt die Absorption des Lichts im Medium mit einem Extinktionskoeffizienten K .

2.1.2 Die dielektrische Funktion von Festkörpern

Die dielektrische Funktion von polaren Festkörpern setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der dipolaren Polarisation oder Orientierungspolarisation, der ionischen Polarisation und der elektronischen Polarisation. In Metallen und in stark dotierten Halbleitern ist zudem der Beitrag der Polarisation freier Elektronen zu beachten. Im Mikrowellenbereich, energetisch unterhalb des infraroten (IR) Bereichs, können Einflüsse durch eine Orientierungspolarisation wirken. Enthält ein Material permanente Dipole, kann es bei der Anwendung eines statischen elektrischen Feldes zu einer Vorzugsorientierung der Dipolmomente kommen und so zu einer statischen Polarisation. Im IR-Bereich zeigt sich der Einfluss dieser Orientierungspolarisation im Wert der statischen Dielektrizitätskonstanten ε_{st} . Den wichtigsten Beitrag im infraroten Spektralbereich liefert die Ionen- oder Atompolarisation. Bei höheren Frequenzen, im nahinfraroten Bereich, können elektronische Beiträge die dielektrische Funktion bestimmen. Dabei folgen die Elektronenwolken instantan dem elektromagnetischen Feld und induzieren Dipole, die das lokale elektrische Feld verstärken. Der Beitrag dieser elektronischen Polarisation führt im IR-Bereich zu einem konstanten dielektrischen Hintergrund ε_{∞} . Im ultravioletten Bereich treten bei Isolatoren Interbandübergänge auf, für noch höhere Frequenzen verschwindet auch ihr Anteil und die dielektrische Funktion nähert sich dem Wert im Vakuum von $\varepsilon = 1$ an. Der Verlauf der dielektrischen Funktion ausgehend vom IR-Bereich ist schematisch in Abbildung 2.1 beschrieben. Oben ist der Realteil ε' der dielektrischen Funktion dargestellt und unten der Imaginärteil ε'' . Der Imaginärteil besitzt einen positiven Wert, wenn Anregungen vorhanden sind, ansonsten ist er Null. Die genannten Beiträge zur dielektrischen Funktion im IR-Bereich werden im Folgenden näher beschrieben.

2.1.2.1 Ionenpolarisation

Die Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit einem Festkörper kann zum Beispiel als Stoß eines Photons mit einem Atom im Molekül oder Gitter eines Kristalls beschrieben werden. Im Allgemeinen können die Ionenpolarisation

2 Theoretische Grundlagen

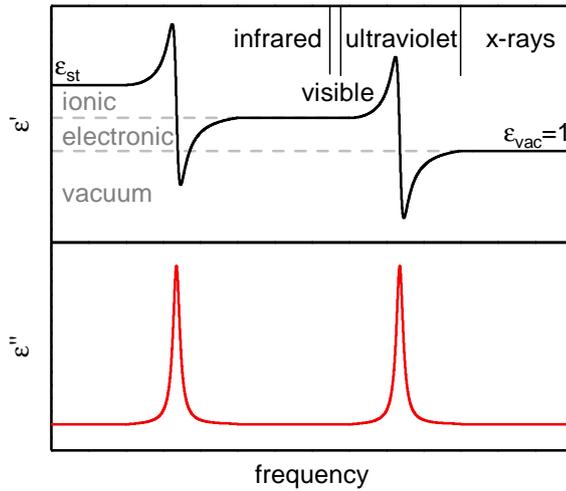


Abbildung 2.1: Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion, aufgeteilt in Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' , aufgetragen über die Frequenz. Dabei sind die Bereiche der infraroten, der sichtbaren, der ultravioletten und der Röntgenstrahlung markiert.

und die Elektronenpolarisation durch das Lorentzoszillator-Modell beschrieben werden.

Zwei gegensätzlich geladene Ionen in einem Wechselfeld erfahren aufgrund der Polarisierbarkeit α des Materials ein lokales Feld \vec{E}_{lok} , das über die LORENTZ-Beziehung mit dem angelegten elektrischen Feldes über

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (2.1.13)$$

verknüpft ist. Mit dieser Gleichung kann die CLAUSIUS-MOSSOTTI Beziehung zwischen der makroskopischen Größe $\epsilon(\omega)$ und der atomaren Polarisierbarkeit

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho_V \alpha}{3} \quad (2.1.14)$$

angegeben werden, dabei ist ρ_V die Volumendichte der induzierten Dipole.

Die Schwingungen in dem Wechselfeld können mit Hilfe eines getriebenen, gedämpften, harmonischen Oszillators beschrieben werden, damit ergibt sich die Differentialgleichung

$$\mu \ddot{x} + \mu \gamma \dot{x} + \mu \omega_0^2 x = q E_{lok}. \quad (2.1.15)$$

Die Schwingung mit der Resonanzfrequenz ω_0 wird dabei mit der Dämpfungskonstanten γ gedämpft, μ steht für die reduzierte Masse der Elektronen im Festkörper. E_{lok} beschreibt das Wechselfeld mit $E_{lok}^0 \exp(-i\omega t)$. Die stationäre

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Lösung der Gleichung lautet [40, 43]

$$x(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \frac{q}{\mu} E_{\text{lok}}(t). \quad (2.1.16)$$

Die Ionenbewegung im Kristall führt zu einem oszillierenden Dipolmoment und damit zu einer Polarisation von $\rho_V q x(t)$, wobei q die Ladung ist. Der Beitrag der Elektronen zur Polarisation ist derweil $\rho_V \varepsilon_0 \alpha E_{\text{lok}}$. [40] Damit kann die Gesamtpolarisation $P(t)$ der Probe durch

$$P(t) = \rho_V q x(t) + \rho_V \varepsilon_0 \alpha E_{\text{lok}} \quad (2.1.17)$$

beschrieben werden.

Für die dielektrische Funktion ergibt sich aus der LORENTZ-Beziehung 2.1.5, Gleichung 2.1.16 und 2.1.17 folgender Ausdruck

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\tilde{\omega}_0^2 (\varepsilon_{\text{st}} - \varepsilon_\infty)}{\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (2.1.18)$$

mit der die Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_0^2$ und der Beziehung

$$\tilde{\omega}_0^2 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\rho_V q^2}{9\varepsilon_0 \mu} (\varepsilon_\infty + 2)}. \quad (2.1.19)$$

Molekülschwingungen: In einem Molekül können eine Vielzahl solcher Anregungen stattfinden, das heißt die dielektrische Funktion ist die Summe aller j Oszillatoren

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (2.1.20)$$

mit der Oszillatorstärke A_j des j -ten Oszillators.

Neben der Resonanzfrequenz ist auch die Oszillatorstärke A_j durch die Beziehung

$$A_j = \frac{\rho_V q^2}{\mu \varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2. \quad (2.1.21)$$

vom dielektrischen Hintergrund des Materials abhängig. [45, 47]

Der Idealfall des bisher beschriebene Lorentzoszillators muss im Fall von amorphen Materialien erweitert werden. In dieser Arbeit werden dünne Schichten untersucht und aufgrund ihrer Amorphizität unterscheiden sich die dielektrischen Umgebungen der einzelnen Moleküle voneinander. Dadurch ändert sich

2 Theoretische Grundlagen

wie in Gleichung 2.1.19 und 2.1.21 beschrieben, sowohl die Resonanzfrequenz als auch die Oszillatorstärke. Dies führt im Spektrum zu einer Überlagerung von energetisch leicht veränderten Lorentzoszillatoren, was eine inhomogene Linienverbreiterung zur Folge hat. Ein so entstehender Brendeloszillator wird folglich durch eine Gaußverbreiterung der Oszillatorfrequenzen ergänzt, um die Oszillatoren in Spektren amorpher Schichten zu beschreiben. [48] Demnach ergibt sich die Gleichung der dielektrischen Funktion zu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x - \tilde{\omega}_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}\right) \cdot \frac{A_j}{x^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \quad (2.1.22)$$

mit der Gaußverbreiterung σ . Ein Brendeloszillator wird durch vier Parameter beschrieben: Resonanzfrequenz ω , Oszillatorstärke A , Dämpfung γ und Gaußverbreiterung σ . Je nach Verhältnis von Dämpfung und Gaußverbreiterung kann der Verlauf einer Lorentzkurve ($\sigma \ll \gamma$) oder Gaußkurve ($\sigma \gg \gamma$) entsprechen. Im Fall der Modellierung der dielektrischen Funktion, wie in Abschnitt 4.2.6 beschrieben, werden σ und γ entsprechend der Bandenform gewählt.

Gitterschwingungen Bisher wurden Schwingungen von Ionen oder Molekülen betrachtet. In einem Kristall können zusätzlich Schwingungen des gesamten Gitters auftreten, die quantisiert sind und deren Schwingungsquant Phonon genannt wird. Man betrachtet akustische und optische Phononen, die sich durch die Bewegung der Atome gegeneinander unterscheiden. Bei akustischen Phononen können die Atome zwar Energie übertragen, aber aufgrund der Tatsache, dass sich das elektrische Dipolmoment nicht ändert, können sie nicht an elektromagnetische Wellen koppeln. Neben der Unterscheidung in akustisch oder optisch werden diese in longitudinale und transversale Moden unterteilt. Da die longitudinalen und transversalen optischen (LO und TO) Phononen unterschiedlich fortlaufen, unterscheidet sich das lokale Feld

$$\begin{aligned} E_{\text{lok}}^{\text{LO}} &= -\frac{2P_{\text{LO}}}{3\varepsilon_0}, \\ E_{\text{lok}}^{\text{TO}} &= +\frac{P_{\text{TO}}}{3\varepsilon_0} \end{aligned}$$

der LO- und TO-Moden. Aus der Lösung einer Differentialgleichung wie in Gleichung 2.1.15 ergeben sich für ω_{LO} und ω_{TO}

$$\omega_{\text{LO}}^2 = \omega_o^2 + \frac{2\rho_V q^2}{3\mu\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{1 + 2\rho_V\alpha/3}, \quad (2.1.23)$$

$$\omega_{\text{TO}}^2 = \omega_o^2 - \frac{2\rho_V q^2}{3\mu\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{1 - \rho_V\alpha/3}, \quad (2.1.24)$$

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

was bedeutet, dass $\omega_{\text{LO}} > \omega_{\text{TO}}$. Beide sind über die LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung $\omega_{\text{LO}}^2/\omega_{\text{TO}}^2 = \varepsilon_{\text{st}}/\varepsilon_{\infty}$ miteinander verbunden. Generell gilt, dass eine Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung und TO-Moden möglich ist, da bei beiden der Wellenvektor orthogonal zum elektrischen Feld verläuft ($\vec{k} \perp \vec{E}$). LO-Moden können daher im Idealfall (dem Inneren eines Kristalls) nicht angeregt werden, da das elektrische Feld dieser Anregung nicht parallel zum einfallenden Licht verläuft ($\vec{k} \parallel \vec{E}$). [40, 43]

Zur Beschreibung und Modellierung der Phononenbanden im ferninfraroten (FIR) Bereich ist es nicht mehr ausreichend anzunehmen, dass die Schwingung als harmonischer Oszillator angesehen wird. Dies ist nur für kleine Auslenkungen möglich, für größere Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage weicht das Potential vom harmonischen Fall ab. Für die Beschreibung der dann auftretenden Bewegung der Ionen im Kristall werden Gervaisoszillatoren verwendet. Das GERVAIS-Modell erweitert den harmonischen Fall, damit starke Oszillatoren beschrieben werden können, deren Realteil negativ wird. Des Weiteren werden die Oszillatoren in diesem Fall nicht aufaddiert, sondern multipliziert. Dadurch ergibt sich für die dielektrische Funktion die Formel

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_n \frac{\omega_{\text{LO},n}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{LO},n}\omega}{\omega_{\text{TO},n}^2 - \omega^2 + i\gamma_{\text{TO},n}\omega} \quad (2.1.25)$$

mit separaten Dämpfungskonstanten für LO- und TO-Moden.[49]

2.1.2.2 Freie Ladungsträger

Die bisher vorgestellten Schwingungsdipole sind stets gebundene Oszillatoren gewesen, in Metallen oder hoch dotierten Halbleitern befinden sich allerdings freie Elektronen. Im klassischen Bild, dem DRUDE-Modell, wird ein Gas freier Elektronen angenommen, das frei gegen den unbeweglichen Hintergrund der Ionenrümpfe schwingt. Im erweiterten quantenmechanischen DRUDE-SOMMERFELDT-Modell wird anstelle der Elektronenmasse die effektive Masse der Elektronen verwendet.[50, 51] Einflüsse des Gitterpotentials oder der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden dabei vernachlässigt. Die Elektronen können der einfallenden elektromagnetischen Strahlung bis zu einer gewissen Frequenz folgen, die als Plasmafrequenz ω_{p} bezeichnet wird. Ihre Bewegung wird dabei von einer charakteristischen Relaxationsrate ω_{τ} gedämpft, weshalb diese auch Dämpfungskonstante genannt wird. Daraus ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2 + i\omega\omega_{\tau}}, \quad (2.1.26)$$

2 Theoretische Grundlagen

wobei Plasmafrequenz definiert ist als

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}} \quad (2.1.27)$$

und n die Elektronendichte, e die Elektronenladung und m^* die effektive Masse ist. Die Relaxationsrate ω_τ ergibt sich aus $\omega_\tau = 1/\tau$ mit der Relaxationszeit τ , die von der freien Weglänge der Elektronen abhängt.[38]

Die Plasmakante $\omega_p/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ gibt Auskunft darüber, ab welcher Frequenz ein Material transparent ($\omega > \omega_p$) ist, das heißt die Elektronen können der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung nicht folgen. Für $\omega < \omega_p$ können die Elektronen folgen und das Material reflektiert. Bei einem in der organischen Elektronik weit verbreiteten Material, Indium-Zinnoxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) liegt die Plasmakante im nahinfraroten (NIR) Bereich, deshalb ist es im sichtbaren Bereich transparent und im mittelinfraroten (MIR) Bereich und darunter reflektiert es.[22, 40]

2.1.3 Verhalten von Licht an Grenzflächen

Im Allgemeinen wird die Intensität von Licht, das auf Materie auftrifft, in den Teil der absorbierten Strahlung ($A = \frac{I_A}{I_0}$), der reflektierten ($R = \frac{I_R}{I_0}$), der transmittierten ($T = \frac{I_T}{I_0}$) und der gestreuten ($S = \frac{I_S}{I_0}$) aufgespalten. Damit setzt sich die Intensität wie folgt zusammen:

$$1 = A + T + R + S.$$

Ein Lichtstrahl, der unter einem bestimmten Winkel φ_1 auf die Grenzfläche zweier Medien mit komplexen Brechungszahlen N_1 und N_2 trifft, wird teilweise reflektiert oder transmittiert und verläuft durch die Brechung an der Grenzfläche unter Winkel φ_2 zur Oberflächennormalen (siehe Abbildung 2.2). Dabei folgt er dem SNELLIUSSCHEN Brechungsgesetz:

$$N_1 \sin(\varphi_1) = N_2 \sin(\varphi_2). \quad (2.1.28)$$

Die Transmissions- und Reflexionsverhalten von elektromagnetischen Wellen für nichtmagnetische Materialien 1 und 2 können aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden und sind in den FRESNEL-Gleichungen

$$r_p = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_p = \frac{N_2 \cos(\varphi_1) - N_1 \cos(\varphi_2)}{N_2 \cos(\varphi_1) + N_1 \cos(\varphi_2)}, \quad (2.1.29)$$

$$r_o = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_o = \frac{N_1 \cos(\varphi_1) - N_2 \cos(\varphi_2)}{N_1 \cos(\varphi_1) + N_2 \cos(\varphi_2)}, \quad (2.1.30)$$

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

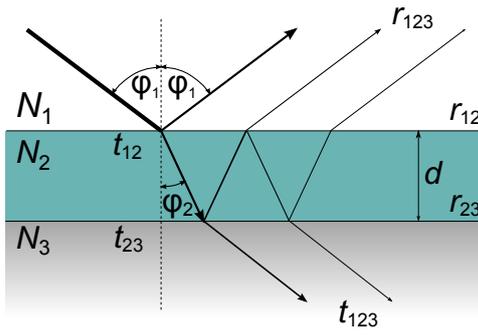


Abbildung 2.2: Dreischichtsystem mit einem halbumendlichen Substrat (N_3), einer dünnen Schicht mit Brechzahl N_2 und Dicke d und dem Vakuum mit der Brechzahl $N_1=1$. Der Strahlenweg einfallender elektromagnetische Strahlung unter dem Einfallswinkel φ_1 zur Oberflächennormalen ist skizziert. r und t sind die Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Transmission.

$$t_p = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_p = \frac{2N_1 \cos(\varphi_1)}{N_2 \cos(\varphi_1) + N_1 \cos(\varphi_2)}, \quad (2.1.31)$$

$$t_o = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_o = \frac{2N_1 \cos(\varphi_1)}{N_1 \cos(\varphi_1) + N_2 \cos(\varphi_2)} \quad (2.1.32)$$

zusammengefasst. Dabei steht r für Reflexionskoeffizient, t für Transmissionskoeffizient, die Indizes o und p beschreiben die Polarisation orthogonal zur Einfallsebene und parallel dazu. Dafür muss die Randbedingung gelten, dass es sich um eine strom- und ladungsfreie Grenzschicht handelt.

Für die Untersuchungen in der Arbeit ist es von Interesse ein Dreischichtsystem zu betrachten, da für die IR-Untersuchungen eine dünne Schicht auf ein Substrat aufgebracht wird, wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

Bei Transmissions- und Reflexionsmessungen müssen aufgrund von Mehrfachreflexionen im Dreischichtsystem sowohl die Transmissions- als auch Reflexionskoeffizienten beachtet werden. Für die Reflexion ergibt sich so der Ausdruck einer geometrischen Reihe mit

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

Dabei ist $e^{i2\beta}$ der Phasenfaktor mit dem Ausdruck $\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2(\varphi_1)}$, der als Phasenverschiebung bezeichnet wird. Dabei bezeichnen d die Schichtdicke des dünnen Films und λ die Wellenlänge. Das Reflexionsvermögen R ist wie bereits erwähnt das Verhältnis zwischen einfallender und reflektierter Strahlung

2 Theoretische Grundlagen

und wird mit

$$R_{123} = |r_{123}|^2 \quad (2.1.33)$$

beschrieben.

Für den Transmissionskoeffizienten ergibt sich

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}}, \quad (2.1.34)$$

entsprechend und das Transmissionsvermögen wird mit dem Ausdruck

$$T_{123} = \frac{N_2 \cos(\varphi_3)}{N_1 \cos(\varphi_1)} |t_{123}|^2 \quad (2.1.35)$$

zusammengefasst.

Bei der Dünnschichtnäherung wird angenommen, dass für die Schichtdicke $d \ll \frac{\lambda}{N_2}$ gilt. Bei Wellenlängen im Bereich von $10 \mu\text{m}$ und Brechungsindizes von etwa $N_2 = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{3}$ für organische Materialien, liegen Schichtdicken unter 100 nm in diesem Bereich. Im Fall der Transmission einer dünnen Schicht mit dem angrenzenden Vakuum ($N_1 = 1$) und einem nicht absorbierenden halbbunendlichen Substratmaterial mit $N_3 = n_3$, vereinfacht sich der Ausdruck für die Transmission. Außerdem werden Messungen in dieser Arbeit immer Relativmessungen sein, das heißt die Transmission oder Reflexion der hergestellten Probe mit dünnem Film wird mit der Transmission/Reflexion des Substrats referenziert. Zudem wird in dieser Arbeit ausschließlich Licht verwendet, dessen elektrische Feldkomponente in der Einfallsebene liegt und somit p-polarisiert ist.

Somit ergibt sich für die relative Transmission [52, 53]

$$\begin{aligned} \frac{T_{\text{film/substrate}}}{T_{\text{substrate}}} \approx 1 - \frac{2 \cdot d \cdot \omega}{c} \frac{\text{Im}(\varepsilon_{\text{film}}(\omega)) \left[(n_3^2 - \sin^2(\varphi_1))^{1/2} \cdot \cos(\varphi_1) \right]}{\left[(n_3^2 - \sin^2(\varphi_1))^{1/2} + n_3^2 \cos(\varphi_1) \right]} \\ - \frac{2 \cdot d \cdot \omega}{c} \frac{\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon_{\text{film}}} \right) \sin^2(\varphi_1) \cdot n_3^2}{\left[(n_3^2 - \sin^2(\varphi_1))^{1/2} + n_3^2 \cos(\varphi_1) \right]}. \end{aligned} \quad (2.1.36)$$

Bei senkrechtem Einfall des Lichtstrahls in Transmission ($\varphi_1 = 0^\circ$) fällt der zweite Bruch weg und das Spektrum enthält nur Informationen über die Absorption des Films. Bei winkelaufgelösten Transmissionsmessungen mit beispielsweise $\varphi_1 = 60^\circ$ Einfallswinkel, ist der zweite Teil vor allem auf Silizium mit $n_3^2 = 11,7$ nicht zu vernachlässigen.

Für Reflexionsmessungen wird das Licht ebenfalls p-polarisiert, zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird der Einfallswinkel sehr groß gewählt

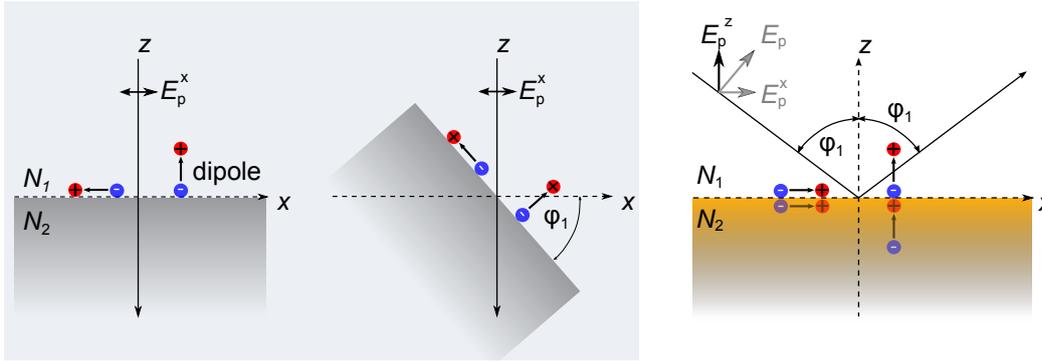


Abbildung 2.3: Grau hinterlegt: Strahlengang winkelaufgelöster Transmissionsmessungen bei normalem Lichteinfall und unter einem Einfallswinkel φ_1 . Rechts: Schematischer Strahlengang einer Reflexionsmessung auf einer leitenden Oberfläche. Skizzierte Dipole verdeutlichen die mögliche Wechselwirkung zwischen Übergangsdipolmoment einer Schwingung und dem einfallenden Licht.

($\cos(\varphi_1) > |n_3^2|^{-1}$). Dadurch wird der Ausdruck für die relative Reflexion zu [53–55]

$$\frac{R_{\text{film/substrate}}}{R_{\text{substrate}}} \approx 1 - \frac{4 \cdot d \cdot \omega \sin^2(\varphi_1)}{c \cos(\varphi_1)} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon_{\text{film}}(\omega)} \right) \quad (2.1.37)$$

vereinfacht.

2.1.4 Orientierungsbestimmung

Die Wechselwirkung zwischen einfallendem elektrischem Feld \vec{E} und Übergangsdipolmoment \vec{M} einer Schwingung hängt davon ab, in wie weit die beiden Vektorgrößen parallel zueinander verlaufen. Deshalb wird die Intensität I einer Schwingungsbande vom Winkel δ zwischen elektrischem Feld und Übergangsdipolmoment mit

$$I \propto |\vec{E} \cdot \vec{M}|^2 = \cos^2(\delta) \quad (2.1.38)$$

beschrieben.

Um Informationen über eine mögliche Orientierung von Schwingungen in dünnen Filmen zu bekommen, gibt es die Methode der winkelaufgelösten Transmissionsmessungen für transparente Substrate wie in Abbildung 2.3 skizziert. Bei senkrechtem Einfall und p-polarisiertem Licht können nur die Schwingungen wechselwirken, für die $\cos(\delta) \neq 0$ gilt. Das heißt die Schwingung parallel zur Oberfläche koppelt in voller Stärke an das einfallende Licht, die Schwingung senkrecht dazu, wird allerdings nicht angeregt. Dreht man nun das Substrat um

2 Theoretische Grundlagen

den Winkel φ_1 , so haben beide Schwingungen Beiträge des Übergangsdipolmoments parallel zum einfallenden elektrischen Feld und können angeregt werden. Im Spektrum wird der Oszillator der Mode parallel zur Oberfläche schwächer als zuvor erscheinen, der Oszillator der Mode senkrecht dazu wird überhaupt erst sichtbar werden. Aus den Änderungen des Intensitätsverhältnisses können Rückschlüsse auf eine Orientierung der Moleküle in der Schicht gezogen werden.

Auf leitenden Oberflächen werden dünne Filme in Reflexion gemessen. Dabei gilt die Oberflächenauswahlregel, die sich dadurch ergibt, dass ein Schwingungsdipol auf der Oberfläche im leitenden Substrat zu Spiegelladungen führt. Liegt der Dipol parallel zur Substratoberfläche wie in Abbildung 2.3 skizziert, dann wird er auf der Oberfläche durch die Spiegelladungen neutralisiert. Daraus folgt, dass diese Schwingung im Spektrum nicht detektiert werden kann. Im Fall eines aufrecht orientierten Dipols wird das Dipolmoment durch die Spiegelladungen verstärkt und führt so zu einem stärkerem Signal dieser Mode. Aus Symmetriegründen wird der Teil des p-polarisierten elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche E_p^x ebenfalls ausgelöscht und nur E_p^z trägt zur Messung bei. Im Vergleich zu Transmissionsmessungen können Reflexionsmessungen durch das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis bei großem Einfallswinkel und der Oberflächenauswahlregel eine um den Faktor 20 erhöhte Sensitivität aufweisen. Dieser wird als Verstärkungsfaktor bezeichnet. [55, 56]

Neigungswinkelbestimmung von Molekülen in dünnen Schichten Die dielektrische Funktion, die im Bezug auf die Referenzrichtung gemessen werden kann, ergibt sich aus Gleichung 2.1.20 [47, 57, 58]

$$\varepsilon(\omega) = \sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle \varepsilon_{\infty, \alpha} + \sum_j \frac{\sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle A_{\alpha, j}}{\tilde{\omega}_{0, j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}, \quad (2.1.39)$$

wobei hier die Beiträge der Oszillatoren auf die Referenzrichtung projiziert werden. β_{α} ist der Winkel zwischen Referenzrichtung und α -Achse des Moleküls ($\alpha \in \{x, y, z\}$), die eckigen Klammern bezeichnen die Mittelung über alle Moleküle. Die Kopplungsstärke g_j der Oszillatoren

$$g_j = \sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle A_{j, \alpha} \quad (2.1.40)$$

hängt entsprechend vom Überlapp der Oszillatorstärke A_j mit der Referenzrichtung ab. Die Referenzrichtung bei Reflexionsmessungen ist wie in Abbildung 2.4 dargestellt, die z-Achse, da nur die z-Richtung des einfallenden p-polarisierten Lichts Beiträge zum Signal liefert.

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

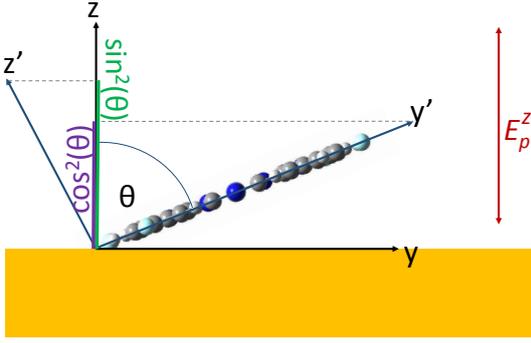


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Projektion auf die z-Achse (Oberflächennormale) der Achsen z' (grün) und y' (lila) eines Moleküls (F_4ZnPc) mit dem Neigungswinkel θ .

In einer nicht-orientierten Schicht ist die Kopplungsstärke mit

$$g_{j,\text{nor}} = \frac{1}{3} (A_{j,x} + A_{j,y} + A_{j,z}) \quad (2.1.41)$$

gleichverteilt.

In dieser Arbeit wird für die Moleküle zunächst angenommen, dass die Moleküle einen willkürlichen Azimutwinkel besitzen, allerdings mit einem Polarwinkel θ zur Oberflächennormalen stehen, das heißt um $90^\circ - \theta$ um die x-Achse rotiert sind (siehe Abbildung 2.4). Für die Projektionen der Molekülachsen, dargestellt durch y' und z' , ergeben sich

$$\langle \cos^2 \beta_x \rangle = 0, \quad \langle \cos^2 \beta_y \rangle = \cos^2(\theta), \quad \langle \cos^2 \beta_z \rangle = \sin^2(\theta). \quad (2.1.42)$$

Für eine Schwingungsmode, deren Übergangsdipolmoment in der Molekülebene (ip, engl. *in-plane*) schwingt, gilt $A_{\text{ip},z} = 0$. Bei einer Mode, die senkrecht zur Molekülebene schwingt (oop, engl. *out of plane*) sind $A_{\text{oop},x} = A_{\text{oop},y} = 0$.

Das Verhältnis Q der Kopplungsstärken von Moden innerhalb der Molekülebene oder senkrecht dazu zwischen geordneten Schichten und ungeordneten Schichten, gibt Auskunft über den Grad der Ordnung:

$$Q = \frac{g_{\text{oop,or}}}{g_{\text{ip,or}}} \cdot \frac{g_{\text{ip,nor}}}{g_{\text{oop,nor}}}. \quad (2.1.43)$$

Die Kopplungsstärke $g_{\text{oop,or}}$ beschreibt die Kopplung einer Mode mit Übergangsdipolmoment orthogonal zur Molekülebene in einem orientierten Film mit dem einfallenden Licht, ebenso wie $g_{\text{ip,or}}$ für die Kopplung einer Mode in der Molekülebene. Das entsprechende gilt für nicht-orientierte Filme und $g_{\text{oop,nor}}$, beziehungsweise $g_{\text{ip,nor}}$. In der Auswertung werden für diese Werte die Absorbanzen ($-\log(I)$) der entsprechenden Moden eingesetzt.

Bei Reflexionsmessungen an geordneten dünnen Filmen im Vergleich zu nicht-

2 Theoretische Grundlagen

orientierten Schichten ist

$$Q = \frac{\sin^2(\theta)A_z (A_x + A_y)}{\cos^2(\theta)A_y A_z} \quad (2.1.44)$$

der Ordnungsgrad des Films in Abhängigkeit des Winkels θ . Die in dieser Arbeit verwendeten F_4ZnPc -Moleküle (siehe Abschnitt 4.1.4) besitzen eine D_{4h} -Symmetrie, wodurch angenommen werden kann, dass $A_x = A_y = A$ ist. Dadurch kann Q zu

$$Q = \frac{\sin^2(\theta)}{\cos^2(\theta)A} 2A = \frac{2 \sin^2(\theta)}{\cos^2(\theta)} \quad (2.1.45)$$

vereinfacht werden. Nach Umformung dieser Gleichung, ist der Ausdruck für den Polarwinkel, in dieser Arbeit Neigungswinkel genannt,

$$\theta = \arctan \sqrt{\frac{Q}{2}}. \quad (2.1.46)$$

Diese Formel ist gültig, wenn man annimmt, dass das Molekül sich um die x-Achse dreht, aber aufgrund seiner Symmetrie nicht um die y-Achse. Ist dies jedoch der Fall, so ändert sich die Projektion auf die z-Achse, das heißt

$$g_{\text{oop,or}} = \frac{\sin^2(\theta)}{2}, \quad (2.1.47)$$

da sich das Molekül um die y-Achse drehen kann und somit gemittelt der Faktor $1/2$ hinzukommt. Dadurch ändert sich Gleichung 2.1.46 zu

$$\theta = \arctan \sqrt{Q} \quad (2.1.48)$$

welche in dieser Arbeit für die Neigungswinkelbestimmung von selbstorganisierenden Monolagen und dem organischen Halbleiter BPE-PTCDI verwendet wird. Das Verhältnis Q zwischen der ip- und oop-Moden in den orientierten und nicht-orientierten Filmen, kann in den Messungen durch die Verhältnisse der Absorbanzen aus den Spektren des nicht-orientierten und des orientierten Moleküls berechnet werden. Eine Orientierung tritt meistens in dünnen Filmen auf, nicht-orientierte Schichten können im infraroten Spektralbereich mit Hilfe von Kaliumbromid-Presslingen (siehe Abschnitt 4.2.4) in Transmissionsgeometrie vermessen werden. Ist die isotrope Referenz das Spektrum eines KBr-Presslings, so können die eben beschriebenen Gleichungen verwendet werden. Wird allerdings als isotrope Referenz das Spektrum des Moleküls in ATR-Geometrie (engl. *attenuated total reflexion*) gemessen, so muss die Wellenlängenabhängigkeit der

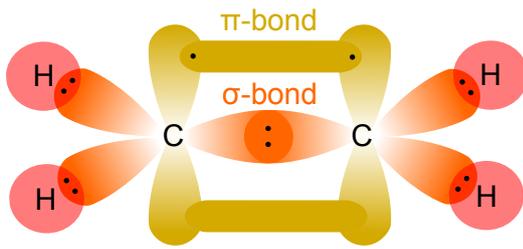


Abbildung 2.5: Skizze der Orbitale in einem Ethenmolekül. In rot sind die 1s-Orbitale der H-Atome dargestellt, in orange die $2sp^2$ -Orbitale der C-Atome und in gelb die $2p_z$ -Orbitale. Die $2sp^2$ -Orbitale bilden σ -Bindungen aus, die $2p_z$ -Orbitale π -Bindungen.

Eindringtiefe der evaneszenten Welle (siehe Abschnitt 3.1.2) korrigiert und die Gleichung 2.1.48 zu [31, 59]

$$\theta = \arctan \sqrt{Q \cdot \frac{\nu_{ip}}{\nu_{oop}}} \quad (2.1.49)$$

angepasst werden, wobei ν_{ip} der Wellenzahl der Resonanz der ip-Mode und ν_{oop} der Wellenzahl der oop-Mode entspricht.

Ist der Ordnungsfaktor $Q = 1$, dann ist der berechnete Neigungswinkel im Fall der Rotation um die x-Achse $\theta \approx 35^\circ$. Die Aussage durch den Neigungswinkel ist somit nicht eindeutig: es könnte sein, dass alle Moleküle unter einem Winkel von 35° zur Oberflächennormalen stehen oder, dass die Moleküle im dünnen Film ebenso wie in der nicht-orientierten Referenz willkürlich angeordnet sind. Bei einer zusätzlichen Rotation um die y-Achse ist dieser Neigungswinkel, der sich aus $Q = 1$ ergibt, $\theta \approx 45^\circ$. Der Winkel kann somit eine Einschätzung ermöglichen, ob der Film eher eine Orientierung aufweist oder nicht, aber für bestimmte Werte ist eine eindeutige Aussage schwierig und bedarf weiterer Messmethoden, um die Ordnung im Film aufzulösen.

2.2 Organische Halbleiter

Organische Halbleitermaterialien basieren in ihrer Grundstruktur auf Kohlenstoffatomen. In seinem Grundzustand besitzt Kohlenstoff (C) sechs Elektronen, wovon sich zwei im 1s-Orbital, zwei im 2s-Orbital und die restlichen zwei in einem der drei $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ -Orbitale befinden. Bei einer Bindung des Kohlenstoffatoms bewegt sich ein Elektron aus dem 2s-Orbital in eines der p-Orbitale und führt dazu, dass Kohlenstoff vierwertig ist. Bei einer Bindung führen die wirkenden äußeren Kräfte dazu, dass die 2s und 2p-Orbitale energetisch gleichwertig und entartet sind und so können sp , sp^2 und sp^3 -Hybridorbitale entstehen. Für die organische Elektronik ist besonders die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms für die elektronischen Eigenschaften der Materialien von Bedeutung.

Ein Beispiel für ein Molekül, in dem sp^2 -Hybridorbitale auftreten, ist Ethen, C_2H_4 , das in Abbildung 2.5 gezeigt ist. Die Elektronenzustände der zentralen

2 Theoretische Grundlagen

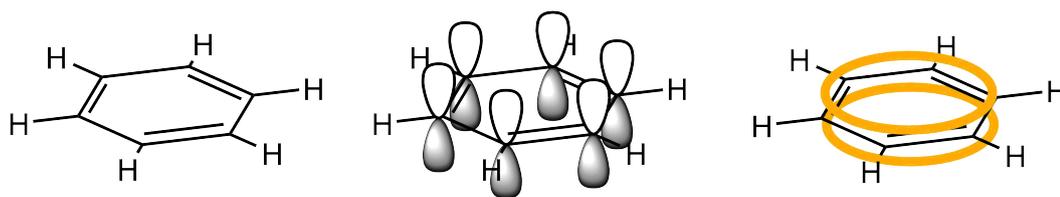


Abbildung 2.6: Links: Molekülstruktur eines Benzolrings mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen. Mitte: Darstellung der $2p_z$ -Orbitale des Rings. Rechts: Skizze der delokalisierten π -Orbitale (gelb) oberhalb und unterhalb des Rings.

C-Atome bestehen aus je drei $2sp^2$ -Orbitalen in einer Ebene (orange) und einem $2p_z$ -Orbital (gelb) orthogonal dazu. Die $2sp^2$ -Orbitale eines C-Atoms formen mit dem Bindungspartner $1s$ Orbital des Wasserstoffs (H, rot) und den $2sp^2$ des anderen C-Atoms σ -Bindungen. Im stark vereinfachten Bild teilen sich die beiden Bindungspartner dabei das Elektronenpaar (schwarze Punkte). Die jeweils einzelnen Elektronen in den $2p_z$ -Orbitalen der C-Atome bilden ein Paar und haben dabei eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit oberhalb und unterhalb der Molekülachse. Dieses geteilte Elektronenpaar bildet eine π -Bindung und somit sind die beiden C-Atome mit zwei Bindungen zusammen gehalten.

In einem Molekül können abwechselnd Einfach und Doppelbindungen auftreten, wie beispielsweise in einem Benzolmolekül in Abbildung 2.6, in diesem Fall spricht man von einem konjugierten π -System.

Dabei sind alle sechs Bindungen zwischen den C-Atomen gleichwertig und es entstehen nicht abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen, sondern die π -Elektronen sind über den gesamten Ring verteilt und delokalisiert, wie in der Abbildung skizziert. Diese Verteilung der Elektronen ist energetisch von Vorteil und wirkt stabilisierend auf die Molekülstruktur. Die Wellenfunktion eines Molekülorbitals kann durch eine Linearkombination der Wellenfunktion der Atomorbitale beschrieben werden. Dabei können Orbitale mit bindendem und anti-bindendem Charakter entstehen, die sich durch ihre Energieniveaus unterscheiden. Diese Orbitale werden mit den vorhandenen Elektronen in energetischer Reihenfolge jeweils doppelt besetzt. So ergibt sich das zuletzt besetzte Molekülorbital HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) und das darauffolgende erste unbesetzte Molekülorbital LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*). Sie sind für die elektronischen Wechselwirkungen die relevanten Energieniveaus im Molekül. Die Energie, die benötigt wird Elektronen aus dem HOMO auf das Vakuumniveau des Materials anzuheben, nennt man Ionisationspotential (IP). Die Energie, die zwischen LUMO und Vakuumniveau liegt, bezeichnet man als Elektronenaffinität (EA). In einem amorphen organischen Material sind die Moleküle ungeordnet und jedes Molekül besitzt unterschiedliche Umgebungen. Durch intermolekulare Wechselwirkungen ändert sich so in Abhängigkeit von der Umgebung die energetische Position des HOMO und LUMO. Die Verteilung der

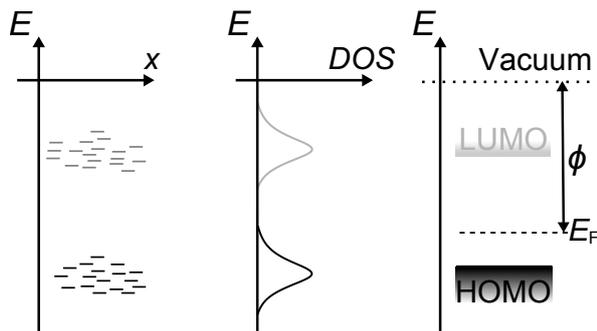


Abbildung 2.7: Links: Verteilung der energetischen Positionen der Moleküle im amorphen Festkörper. Mitte: Zustandsdichtefunktion in Form einer Gaußverteilung zur Beschreibung der energetischen Unschärfe. Rechts: Darstellung der Energieniveaus in amorphen Schichten mit Kennzeichnung des HOMO, LUMO, der Fermienergie E_F und der Austrittsarbeit Φ .

Energieniveaus ist in Abbildung 2.7 links dargestellt, sie folgt sowohl im HOMO als auch im LUMO einer Gaußverteilung. Die Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) sind zwei Gaußkurven, deren Maxima die Position des HOMO und LUMO definieren. Bei einer Temperatur von 0 K sind alle Energieniveaus bis zur Fermienergie E_F von Elektronen besetzt, alle Niveaus oberhalb sind unbesetzt. Für eine Temperatur größer als 0 K sind sowohl Zustände unterhalb unbesetzt als auch oberhalb besetzt, der Übergang ist nicht mehr sprunghaft. Die Fermienergie E_F wird benötigt, um Elektronen aus dem Festkörper herauszulösen und die Differenz zwischen E_F und Vakuumniveau wird als Austrittsarbeit Φ bezeichnet.[15]

2.2.1 Morphologie

Viele organische Moleküle basieren auf delokalisierten π -Systemen und gehören zu der Stoffklasse der Aromaten, die mindestens solch ein Ringsystem enthalten. In dieser Arbeit werden ausschließlich kleine Moleküle verwendet und untersucht, die zu den Aromaten gehören und entweder flüssigprozessiert oder thermisch aufgedampft werden.

Aufgrund der relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkung über die VAN-DEER-WAALS-Kräfte zwischen den Molekülen, ordnen sich die organischen Materialien zumeist amorph an, vor allem wenn sie flüssigprozessiert werden. Es können sich auch kristalline Bereiche ausbilden, das hängt von der Molekülstruktur, Temperatur, dem Aufdampfprozess und der Wechselwirkung mit dem Substrat ab und wird für die einzelnen Materialien in Abschnitt 4.1 aufgeführt. Das Filmwachstum auf geordneten Oberflächen hängt vor allem von der Oberflächenenergie ab. Die freie Oberflächenenergie σ entspricht der Arbeit, die verrichtet werden muss, um die Oberfläche einer Phase oder Schicht zu vergrößern. Bringt man beispielsweise einen Tropfen Wasser auf eine Oberfläche, so wie in Abbildung 2.8 links skizziert, dann formt sich zumeist ein Tropfen. Durch das Kräftegleichgewicht am Rand

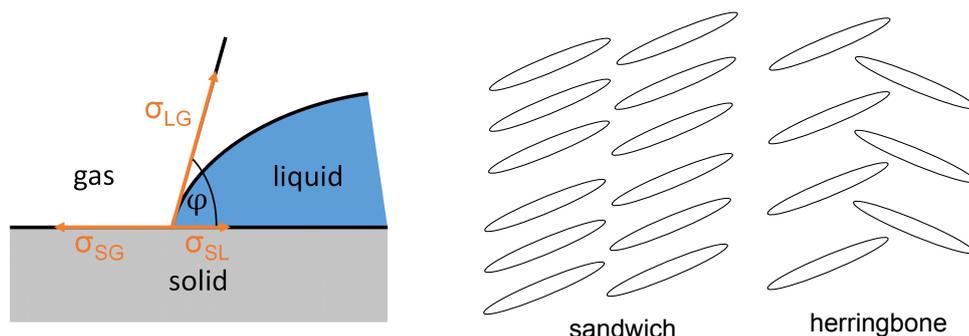


Abbildung 2.8: Links: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels und der Beiträge der Oberflächenenergien. Rechts: Zwei häufige Strukturen geordneter organischer Filme sind die Sandwichstruktur links und die Fischgrätstruktur rechts. Die Moleküle sind stilisiert als Ellipsen dargestellt.

des Tropfens folgt die YOUNG'SCHE Gleichung

$$\sigma_{LG}\cos(\varphi) + \sigma_{SL} = \sigma_{SG}, \quad (2.2.1)$$

wobei die Indizes für die Phasen stehen: G für gasförmig, L für flüssig (engl. *liquid*) und S für fest (engl. *solid*). φ ist der Kontaktwinkel, der ein Maß für die Oberflächenenergie des Substrats darstellt. Dies lässt sich nicht nur bei Flüssigkeiten anwenden, sondern auch auf Filme übertragen. Dabei gilt für $\varphi = 0^\circ$ eine vollständige Benetzung mit Lagenwachstum von dünnen Filmen (FRANK-VON-DER-MERVE Wachstum). Für $0 < \varphi < 90^\circ$ gilt der Film weiterhin als benetzend, allerdings führt der Kontaktwinkel zu einem anfänglichen Inselwachstum (VOLLMER-WEBER Wachstum). Insgesamt beschreibt das den Idealfall im Gleichgewicht, einen großen Einfluss auf die Filmbildung zusätzlich dazu hat die Rauheit des Substrats.[60, 61]

Für eine Anwendung in der organischen Elektronik bei Druckprozessen gilt, dass ein Winkel von 0° keineswegs optimal ist, da die Filme zu stark benetzen und verlaufen. Bei Kontaktwinkeln über 90° kann keine geschlossene Schichtdicke mehr erreicht werden, das heißt ein optimaler Winkel liegt bei 45° .

Bilden sich nun geordnete Molekülfilme, so ordnen sie sich meist in zwei Strukturen an, diese sind in Abbildung 2.8 gezeigt. Zum einen kann eine Sandwich-Struktur entstehen, bei denen die Moleküle übereinander gestapelt sind. Zum anderen kann sich das Fischgrätmuster bilden, bei denen zwei Molekülstapel gegeneinander und teilweise ineinander angelagert werden. Je nach Kristallrichtung ist so der Orbitalüberlapp der π -Systeme unterschiedlich, weshalb der Ladungstransport in organischen Schichten oft anisotrop ist. Im Allgemeinen wird der Ladungstransport stark von morphologischen Eigenschaften der organischen Schichten beeinflusst.[15, 16]

2.2.2 Ladungsgeneration in anorganischen Halbleitern

Bevor auf die Ladungserzeugung in organischen Materialien eingegangen wird, werden die Prozesse in der Anorganik erwähnt, um die Unterschiede zu erarbeiten.

Freie Ladungsträger werden in der Anorganik durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen in Halbleitern wie Silizium erzeugt. Silizium steht in der vierten Hauptgruppe im Periodensystem und kann beispielsweise durch Atome aus der dritten Hauptgruppe (zum Beispiel Bor) p-dotiert und mit Atomen aus der fünften Hauptgruppe (zum Beispiel Phosphor) n-dotiert werden. Betrachtet man die p-Dotierung, so nimmt ein eingebrachtes Atom dabei den Gitterplatz eines Siliziumatoms ein. Da es ein Valenzelektron weniger besitzt als Silizium, nimmt es von den Nachbaratomen ein Elektron auf, um die vier Bindungen zu erfüllen. So wird ein Loch im Silizium erzeugt, das aufgrund der großen Polarisierbarkeit, beziehungsweise des hohen dielektrischen Hintergrund $\epsilon_\infty = 11,7$ von Silizium, nur sehr schwach an die zugehörige Ladung auf dem Dotieratom gebunden ist. Das Loch erzeugende Material wird in diesem Fall Akzeptor genannt. Falls es sich um n-Dotierung, das heißt Elektronenüberschuss, handelt, so nennt man das Material Donor.

Die Bindungsenergie E_B des Zustands kann durch die eines Elektrons im Wasserstoffatoms mit

$$E_B = -\frac{1}{2} \frac{m_h^* e^4}{(4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0)^2 \hbar^2} \quad (2.2.2)$$

berechnet werden. Mit den Werten für die effektive Lochmasse m_h^* in Silizium von 0,3 Elektronenmassen und dem dielektrischen Hintergrund $\epsilon_\infty = 11,7$ ergibt sich so für E_B ein Wert von etwa 30 meV. \hbar ist dabei das Plancksche Wirkungsquantum. [40]

Bei Raumtemperatur entspricht die zugeführte Energie mit $E_{\text{kin}} = k_B T \approx 25$ meV mit der Boltzmannkonstanten k_B und der Temperatur T in Kelvin. Daher ist die thermische Energie ausreichend, um alle eingebrachten Ladungsträger der Fremdatome in freie Ladungsträger zu verwandeln. Das bedeutet, dass bei Raumtemperatur die Dotiereffizienz 100% beträgt. Das Dotieren führt dazu, dass in der Nähe der Valenz- oder Leitungsbänder je nach p- oder n-Dotierung zusätzliche Zustände entstehen, die bei Raumtemperatur daher voll besetzt sind. Die Mobilitäten der anorganischen Halbleiter liegen bei Raumtemperatur zwischen $1 \cdot 10^3$ und 10^5 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [15, 39, 40]

Zwei unterschiedlich dotierte Bereiche in einem Siliziumwafer können damit p- und n-dotiert sein und in unmittelbarem Kontakt bilden sie einen pn-Übergang, der die Basis der anorganischen Elektronik darstellt.

2.2.3 Ladungsgeneration in organischen Halbleitern

Aufgrund der bereits genannten schwachen intermolekularen Wechselwirkung ist der Orbitalüberlapp der Moleküle in den dünnen Schichten nicht ausreichend, um Bänder für den Ladungstransport auszubilden. Daher geschieht der Ladungstransport über einen Hüpfpzprozess. Deshalb sind die Mobilitäten innerhalb organischer Halbleiter im Vergleich zu anorganischen deutlich verringert. Mobilitäten für kristalline Schichten liegen bei etwa $1\text{-}10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für amorphe Materialien sogar nur zwischen 10^{-5} und $10^{-3}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [15] Die Mobilität μ und die Leitfähigkeit σ eines Materials sind über die Gleichung

$$\sigma = e\mu n \quad (2.2.3)$$

miteinander verknüpft, bei der e die Elementarladung und n die Ladungsträgerdichte ist. Um nun die Leitfähigkeit zu verbessern, ist es notwendig die Ladungsträgerdichte zu erhöhen, indem Ladungen auf den Molekülen erzeugt werden.

Ein Ladungsübertrag auf ein Molekül führt zu einer Ionisierung, bei der im Falle eines Elektronenübertrags auf das Molekül ein Anion entsteht und bei einem Lochübertrag ein Kation. Durch diesen Ladungsübertrag verändert sich die Geometrie, das heißt Bindungslänge und -winkel, ebenso wie die Energie der Zustände. Somit befindet sich das Molekül nicht mehr im Grundzustand, sondern in einem geladenen angeregten Zustand.

Eine Ladung auf dem Molekül kann in der Organik im Gegensatz zur Anorganik durch verschiedene Mechanismen erzeugt werden. Ein Mechanismus ist die Anregung des neutralen Moleküls durch Einfall elektromagnetische Strahlung und Elektronenübertrag auf ein Nachbarmolekül. In der Solarzelle wird so im optisch aktiven Material ein Molekül in den geladenen angeregten Zustand versetzt und es bildet sich ein Elektronen-Loch-Paar, ein sogenanntes Exziton, das aufgrund der schwachen Polarisierbarkeit des organischen Materials ($\epsilon_\infty = 2,5\text{--}3,5$) stärker gebunden ist als in anorganischen Materialien. Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, bildet sich in der Anorganik mit einer Bindungsenergie von etwa 5 meV ein Wannier-Exziton, in der Organik kann entweder ein Frenkel-Exziton entstehen oder aber auch ein sogenanntes Charge-Transfer Exziton mit Bindungsenergien bis zu 1 eV. Der Unterschied dieser beiden Exziton in organischen Materialien wird im Folgenden noch herausgearbeitet werden.

Neben der Anregung der Moleküle existieren zwei Möglichkeiten aktiv die Ladungsträgerdichte zu erhöhen. Zum einen mittels Ladungsträgerinjektion oder -extraktion an der Grenzfläche zwischen anorganischer Elektrode und organischem Halbleiter und zum anderen durch Reduktion oder Oxidation des Moleküls mit Hilfe eines Dotanten.

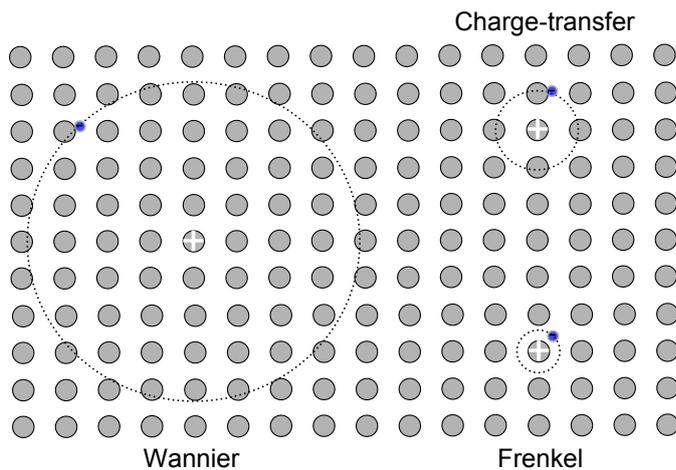


Abbildung 2.9: Darstellung der Wannier-Exzitonen (links) im anorganischen Festkörper und der Frenkel- und Charge-Transfer-Exzitonen (rechts) im organischen Festkörper.

2.2.3.1 Ladungsinjektion (Grenzfläche)

Entscheidend für die Effizienz eines Bauteils sind in der organischen Elektronik die Grenzflächen zwischen den organischen, aber vor allem zwischen den organischen und anorganischen Materialien. Da alle organischen Bauteile aus Schichtstapeln bestehen, die durch Elektroden kontaktiert sind, spielen diese Grenzflächen eine Schlüsselrolle in der Verbesserung der Effizienzen. Das größte Problem dabei sind oftmals Energieunterschiede zwischen den entscheidenden Energieniveaus im organischen Halbleiter und der Austrittsarbeit des Kontaktmaterials.

Die Elektroneninjektion oder Löcherextraktion findet an der Kathode statt, der umgekehrte Fall mit Elektronenextraktion und Löcherinjektion an der Anode. Elektrodenmaterialien sind in der Regel Metalle wie Silber, Aluminium und Gold, aber auch Metalloxide wie beispielsweise Indiumzinnoxid (ITO). Dabei ist zu beachten, dass Elektronen immer zu energetisch tiefer liegenden Niveaus wandern, Löcher bevorzugt zu energetisch höheren. Für die Elektroneninjektion an der Kathode muss so die Austrittsarbeit des anorganischen Materials größer oder gleich groß der Elektronenaffinität sein. Auf der Anodenseite ist eine Löcherinjektion möglich, sobald die Austrittsarbeit kleiner oder gleich dem Ionisationspotential ist. Typische Werte für das HOMO eines organischen Halbleitermaterials sind etwa 5–6 eV, das LUMO liegt dann bei etwa 2,5 bis 3,5 eV. Kathodenmaterialien mit solch einer hohen Austrittsarbeit sind nicht stabil und oxidieren meist sehr schnell. Außerdem kommt es an der Grenzfläche auch oftmals zur Ausbildung von Oberflächendipolen und Raumladungszonen, weshalb die alleinige Betrachtung der Austrittsarbeit kein vollständiges Bild ergeben kann.

Um die Elektrodenmaterialien entsprechend der Anforderungen an das organische Material anzupassen, werden Oberflächenmodifikationen wie dünne Polymerschichten (PEDOT:PSS), selbstorganisierende Monolagen (engl. *self-assembled monolayer* (SAM)) oder auch Übergangsmetalloxide verwendet. Übergangsmetalloxide bilden eine Materialgruppe, die im sichtbaren Bereich transparent ist und

einen großen Bereich an Austrittsarbeiten abdeckt und somit auf beiden Seiten als Elektrodenmodifikation verwendet werden kann. Zudem gibt es n-Typ und p-Typ Materialien, die bevorzugt Elektronen oder Löcher transportieren, und sie sind stabil gegenüber Umwelteinflüssen und Wärmeentwicklung.[28] Während Übergangsmetalloxide zumeist thermisch verdampft werden, können SAMs flüssigprozessiert werden und bilden dennoch eine definierte Schicht. SAMs sind durch ihre Chemisorption an der Oberfläche der Elektrode fixiert und können nicht diffundieren. Beide Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation werden in dieser Arbeit verwendet und diskutiert.[3]

2.2.3.2 Dotieren (Volumen und Grenzfläche)

Eine weitere Möglichkeit Ladungen zu generieren ist das Dotieren der organischen Schicht. Hierbei werden ebenfalls wie in der Anorganik durch Einbringen anderer Materialien Ladungsträger erzeugt. Als Materialien dienen organische Moleküle oder aber auch Übergangsmetalloxide wie Molybdänoxid. Je nachdem welche Löslichkeit Dotant und Matrixmolekül besitzen, können sie flüssigprozessiert oder thermisch verdampft werden. Für beide Techniken gibt es das sequentielle Dotieren und das zeitgleiche Dotieren, beim Verdampfen spricht man dann von Koevaporation. Beim Dotieren bilden sich erneut Grenzflächen zwischen den beiden Materialien aus, an denen nicht nur elektronische, sondern auch morphologische Wechselwirkungen stattfinden können. Welche Prozesse bei diesem Vorgang ablaufen, ist Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, es gibt jedoch zwei Modelle, die im Wesentlichen die Effekte versuchen zu beschreiben. Das ist zum einen das „Integer-Charge-Transfer“-Modell (ICT-Modell) und zum anderen das „Charge-Transfer-Complex“-Modell (CTC-Modell). Beide Modelle werden anhand einer p-Dotierung im Folgenden skizziert:

ICT-Modell Liegt die Elektronenaffinität (LUMO eines Moleküls oder Leitungsband eines anorganischen Materials) energetisch tiefer als das HOMO der Matrix, so ist ein Elektronenübertrag von Matrixmolekül auf den Dotanten möglich. Das transferierte Elektron besetzt dann einen Zustand im LUMO oder Leitungsband des Dotanten und erzeugt in der Matrix ein Loch im HOMO.

CTC-Modell Ein Überlapp der Orbitale des Dotanten und des Matrixmoleküls kann dazu führen, dass sich neue Molekülorbitale ausbilden. Analog zu den Molekülorbitalen entstehen so ein antibindendes und bindendes Orbital mit einer gewissen Energiedifferenz. Die so gebildeten Orbitale können sich über beide Moleküle erstrecken und führen in manchen Fällen auch zu einer neuen Anordnung der Moleküle zueinander. Bei einer solchen Bindung zwischen den zwei Materialien, spricht man von Ladungstransferkomplexen (CT-Komplexen). Das bindende Molekülorbital des delokalisierten Elektronensystems wird durch die

beiden Elektronen besetzt, die sich zuvor im HOMO des Matrixmoleküls befunden haben. Durch die Ausbildung der neuen Molekülorbitale ist im CTC-Modell im Gegensatz zum ICT-Modell ein nicht-ganzzahliger Ladungstransfer möglich. Eine Anregung der CTC-Zustände führt zur Bildung eines „*Charge-Transfer*“ Exzitons.

2.2.4 Elektronische Situation an der Grenzfläche

Die Abbildung 2.10 skizziert schematisch den Verlauf der Energieniveaus in einer anorganischen Elektrode und einem organischen Halbleiter. Links sind die Energieniveaus der einzelnen Materialien gezeigt und rechts die Anpassung der Energieniveaus bei Kontakt. Ohne Kontakt sind die Energieniveaus unverändert, der anorganische Halbleiter besitzt ein Leitungsband und ein Valenzband, ebenso wie eine Fermienergie. HOMO und LUMO bilden sich im organischen Halbleiter wie bereits beschrieben und auch hier ist die Fermienergie eingezeichnet. Eine energetische Anpassung der Fermienergie der Materialien im Kontaktfall geschieht durch eine Verschiebung von Ladungen. Dabei können im Wesentlichen zwei Mechanismen unterschieden werden: Zum einen kann sich an der Grenzfläche ein Dipol ausbilden (blau markiert), der über einen Ladungstransfer gebildet wird oder aber auch durch eine chemische Wechselwirkung. Es gibt zum einen die Möglichkeit, dass der Dipol bereits ausreicht um die Energieniveaus anzugleichen. Zum anderen kann allerdings auch ein Ladungstransfer über die Grenzfläche hinaus stattfinden, wenn beispielsweise nicht genügend Oberflächenzustände vorhanden sind oder die Polarisierbarkeit sehr klein ist. Dabei werden also Ladungen über die Grenzfläche hinaus zwischen den beiden Materialien ausgetauscht und die sich ausbildende Raumladungszone im organischen Material ist nicht mehr elektrisch neutral. Im Energiediagramm führt dies zu einer Bandverbiegung der Niveaus, die in der Größenordnung dem Unterschied der Fermienergie abzüglich des Grenzflächendipols entspricht. Im Allgemeinen finden beide Prozesse an der Grenzfläche statt.[17]

Der Ladungstransport an der Grenzfläche hängt somit vom energetischen Überlapp der Energieniveaus ab. Der Potentialverlauf an der Grenzfläche wird üblicherweise mit Photoelektronenspektroskopie untersucht, allerdings wurde auch eine Methode entwickelt, die es ermöglicht mit IR-Spektroskopie die Grenzflächen zu charakterisieren.[29, 44] Des Weiteren kann für den Ladungstransport an der Grenzfläche auch der Überlapp der Orbitale entscheidend sein, der von der räumlichen Anordnung der Moleküle beeinflusst wird. Dies kann mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten IR-Messungen untersucht werden.

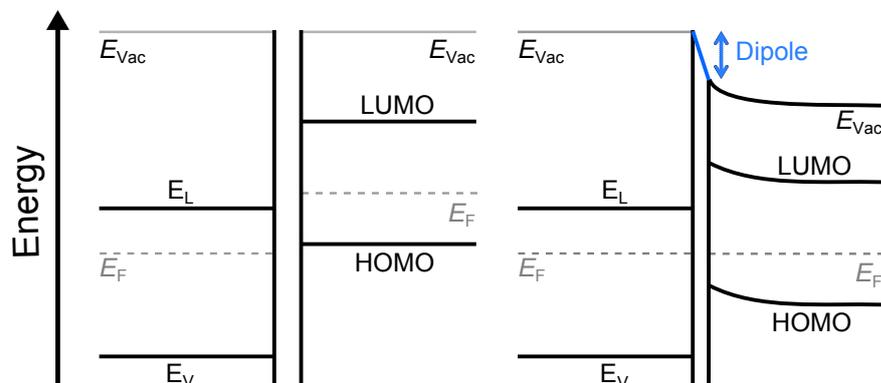


Abbildung 2.10: Energieniveaus des Elektrodenmaterials und des organischen Halbleiters vor (links) und nach (rechts) Kontakt der Materialien. Bei Kontakt werden durch Ladungsträgeraustausch die Fermienergien der beiden Materialien gleichgesetzt. Dazu kann zum einen ein Grenzflächendipol (blau) entstehen und zum anderen eine Bandverbiegung.

2.2.5 Selbstorganisierende Monolagen

Moleküle, die auf einer Oberfläche chemisorbiert werden und eine homogene Schicht ohne Multilagen bilden, werden selbstorganisierende Monolagen (engl.: *self-assembled monolayers* (SAMs)) genannt. SAMs werden dazu verwendet die elektronischen und morphologischen Wechselwirkungen zwischen Substrat und angrenzender Schicht zu beeinflussen und einzustellen.

Moleküle, die SAMs bilden, bestehen aus einer Kopfgruppe, die verantwortlich für die Bindung an das Substrat ist, einem Rückgrat und einer funktionellen Gruppe, die die Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Ein wesentlicher Vorteil der SAMs ist, dass sie in der Regel definierte Schichten homogener Orientierung der Molekülachsen mit einem Neigungswinkel θ besitzen, sodass die Eigenschaften der Schicht sehr kontrollierbar sind. Sie beeinflussen die Oberflächeneigenschaften der Substrate wie beispielsweise die Oberflächenenergie, die das Benetzungsverhalten bestimmt und mit Hilfe des Kontaktwinkels gemessen werden kann. Zudem kann die Austrittsarbeit des darunterliegenden Substrats verändert werden, indem ein Molekül aufgebracht wird, das einen intrinsischen Dipol besitzt. Die Austrittsänderung kann mittels Photoelektronenspektroskopie oder Kelvinsondenmessungen bestimmt werden.[62] Außerdem fungiert eine SAM ebenfalls als Abstandhalter zwischen Substrat und angrenzender organischer Schicht, der eventuelle Wechselwirkungen zwischen Substrat und angrenzender Schicht modifizieren kann. IR-spektroskopische Untersuchungen können dabei den Bindungsmechanismus der Moleküle sowie deren Ordnung und Orientierung

auf der Oberfläche aufklären. [63, 64]

ITO wird nach der Herstellung nochmals ausgeheizt um eine kristalline Schicht zu erzeugen. Dabei entsteht eine raue Oberfläche mit je nach Ausheiztemperatur stark unterschiedlichen Oberflächenzuständen und -zusammensetzungen.[22, 65, 66] Um diese Oberfläche einheitlich zu machen und die elektronischen und morphologischen Eigenschaften zu kontrollieren, können SAMs verwendet werden. Es können unterschiedliche Kopfgruppen an das ITO binden: Carboxyle, Thiole, Alkohole, Organosilane und Phosphonate (engl. *phosphonic acids*, PAs). Phosphonate bilden dabei geordnete Schichten auf ITO und sind am stabilsten gegenüber Umwelteinflüssen wie Wasser oder Wärme, weshalb sie in dieser Arbeit als funktionelle Gruppe ausgewählt wurden. [67–69]

Die Bildung einer SAM hängt im Allgemeinen von vielen verschiedenen Parametern ab, die die Ordnung, Orientierung und Bedeckung beeinflussen können. Einen Faktor stellt beispielsweise die Größe des Rückgrats dar: Besonders voluminöse Moleküle führen zu einer kleineren Bedeckung der Oberfläche. Ein längeres Rückgrat kann dazu führen, dass die Wechselwirkung der VAN-DER-WAALS-Kräfte größer ist und sich daher eine geordnetere Schicht ausbildet. Allerdings kann ein langkettiges Rückgrat beispielsweise dazu führen, dass die SAM-Bildung zeitlich verzögert ist oder je nach Rückgrat auch eine Tunnelbarriere für den Ladungstransport entsteht.[63, 70, 71] Ein weiterer Parameter ist die Dipolstärke des verwendeten Moleküls: Ein sehr großer intrinsischer Dipol führt dazu, dass die Moleküle sich zur Energieminimierung bevorzugt mit Kopfgruppe an funktioneller Gruppe Orientieren und dadurch eine SAM-Bildung erschwert wird. Die Dipolstärke ist jedoch wichtig, um einen möglichst starken Einfluss auf die Austrittsarbeitsänderung durch die SAM zu erzeugen (siehe Abschnitt 4.1.6). Des Weiteren kann die SAM-Prozessierung durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden: Dabei verläuft die Geschwindigkeit der Monolagenbildung antiproportional zur Löslichkeit des Moleküls im verwendeten Lösungsmittel.[71, 72] Zudem ist es wichtig, dass das Substratmaterial möglichst sauber ist, da physisorbierte Moleküle zunächst von den SAM-Molekülen verdrängt werden müssten und dies weitere Zeit benötigt.[71, 73]

Im Allgemeinen lässt sich die Monolagenbildung mit Hilfe der Langmuir Kinetik beschreiben, die annimmt, dass die Anlagerung proportional zur freien Oberfläche ist und maximal die volle Bedeckung der Oberfläche beinhaltet. Daher ergibt sich für die zeitliche Entwicklung der Bedeckung Θ

$$\frac{d\Theta}{dt} \propto \kappa(1 - \Theta) \quad (2.2.4)$$

und somit eine zeitabhängige Bedeckung

$$\Theta(t) = 1 - \exp(-\kappa t) \quad (2.2.5)$$

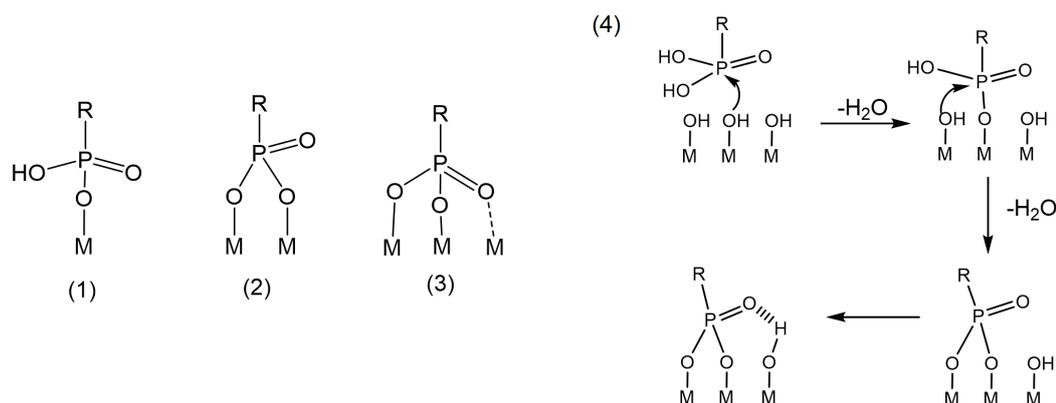


Abbildung 2.11: Schema der möglichen Phosphonatbindungen auf einer Metalloxidoberfläche. [62, 63, 75]

mit der Geschwindigkeitskonstanten κ . Das ist die Langmuirgleichung erster Ordnung, die das SAM-Wachstum von Phosphonaten auf Metalloxiden in sehr guter Näherung beschreiben kann.[71, 74]

Die verwendeten Phosphonate haben funktionelle Gruppen wie in Abbildung 2.11 dargestellt und können mit dem Metalloxid (M-O), in diesem Fall ITO, verschiedene kovalente Bindungen eingehen. Die wahrscheinlichsten sind dabei mono(1)-, bidentate(2)- und tridentate(3) Bindungen, es können aber auch elektrostatische Wechselwirkungen zu einer Adsorption führen.[62, 63, 76, 77] Der Adsorptionsprozess der Phosphonatgruppe ist schematisch in (4) dargestellt. Zunächst wechselwirkt das Phosphoratom mit der hydroxylierten Oberfläche des ITO und wird unter Abspaltung von Wasser an die Metallatomen koordiniert. Dabei ist der Hydroxylgehalt der Oberfläche maßgeblich für die Bedeckung und die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich.[63, 78, 79] Speziell bei Phosphonaten ist die Wärmebehandlung im Anschluss an den Anlagerungsprozess wichtig, damit die Phosphonatbindung hergestellt werden kann. Je höher beim Ausheizen die Temperatur gewählt wird, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich bi- und tridentate Bindungen ausbilden. Die maximale Temperatur wird von der thermischen Stabilität des verwendeten Moleküls begrenzt. Bei dem hier verwendeten und in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Prozess führt dies vornehmlich zur Bildung von bidentaten Bindungen.[63, 76, 77]

2.3 Organische Elektronik: Solarzellen

Die organischen Halbleiter werden in verschiedenen Bauteilen eingesetzt, dazu zählen beispielsweise die organischen Solarzellen (engl. *organic photovoltaic cells*, OPVs), organische Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diodes*, OLEDs)

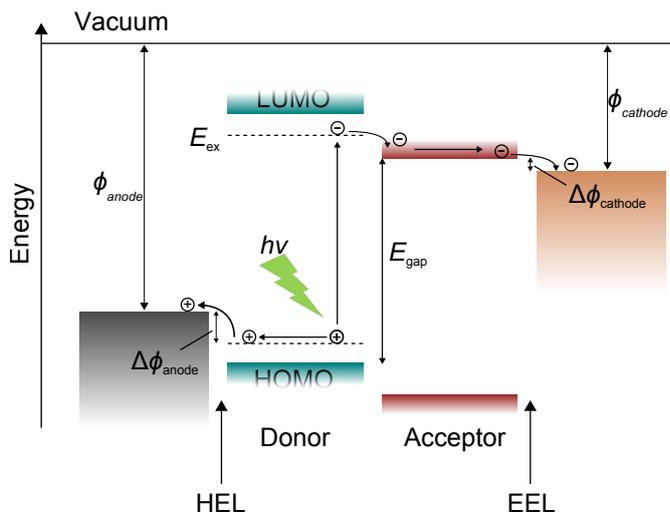


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einer Donor/Akzeptor Solarzelle in einem offenen Stromkreis. Einfallende elektromagnetische Strahlung regt im Donormaterial ein Exziton an, das an der Donor/Akzeptor Grenzfläche in separate Ladungen getrennt wird. Danach werden das Loch auf der Anodenseite und das Elektron auf der Kathodenseite extrahiert.

und organische Feldeffekttransistoren (OFETs). Auf die Solarzellen soll nun näher eingegangen werden, da die in dieser Arbeit untersuchten Materialien in diesen Bauteilen Anwendung finden können.

In Abbildung 2.12 ist die schematische Darstellung der Energieniveaus in einer Donor/Akzeptor Solarzelle in einem offenen Stromkreis gezeigt. Einfallende elektromagnetische Strahlung mit der Energie $h\nu$ regt im Donormaterial ein Exziton an, das an der Donor/Akzeptor Grenzfläche in separate Ladungen getrennt wird. Die Diffusionslänge eines Exziton in organischen Materialien ist in der Regel einige 10 nm. Deshalb können zum Ladungstransport nur Exzitonen beitragen, die nahe der Grenzfläche erzeugt werden. Die einfachste Variante eine Solarzelle zu bauen ist das Aufeinanderstapeln der aktiven Schichten von Donor und Akzeptor, was sich „*bi-layer*“-System oder „*flat heterojunction*“ (FHJ) nennt. Um jedoch die Ladungsseparation zu verbessern und eine Extraktion des Exzitons vor einer möglichen Rekombination zu ermöglichen, wurden „*bulk-heterojunctions*“ (BHJ) entwickelt. Dabei sind die aktiven Materialien miteinander vermischt und können so Ladungen schneller und effektiver trennen. Nach der Ladungstrennung wird das Loch auf der Anodenseite extrahiert und das Elektron auf der Kathodenseite.

Entscheidend für die Leistung der Solarzelle sind verschiedene Faktoren. Die maximale Energie der Ladungsträger wird durch die Energielücke E_{gap} zwischen HOMO des Donors und LUMO des Akzeptors bestimmt, daher hängt die offene Klemmspannung V_{oc} direkt mit E_{gap} zusammen. Die Stromstärke in dem Bauteil ist abhängig von der Anzahl der erzeugten Ladungsträger und natürlich von der Leitfähigkeit der Materialien. Der Ladungstransport kann dabei durch energetische Fallzustände im Material und an den Grenzflächen behindert werden und hängt sehr stark von der Anpassung der Energieniveaus an den Elektrodengrenzflächen ab. Die Austrittsarbeit der Anode sollte in diesem Fall in sehr

2 Theoretische Grundlagen

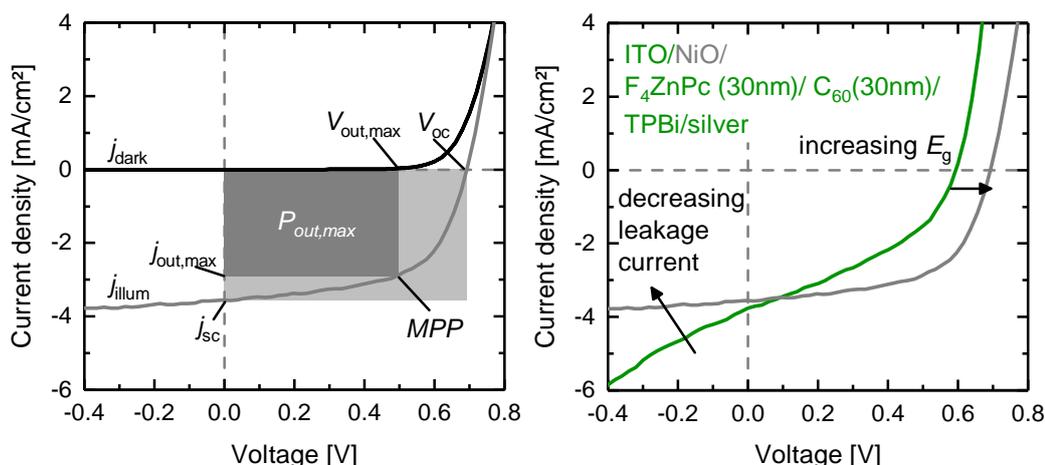


Abbildung 2.13: Links: Strom-Spannungskurven einer FHJ im Dunklen (schwarz) und unter Lichteinfall (grau). Eingezeichnet sind die charakteristischen Größen wie beispielsweise die offene Klemmspannung V_{oc} , der Kurzschlussstrom j_{sc} und der Punkt der maximalen Leistung (MPP). Rechts: Strom-Spannungskurven eines Schichtstapels ohne (grün) und mit (grau) Modifikation der Anodenseite mittels Nickeloxid. Gebaut und gemessen von J. BOMBSCH.

guter Übereinstimmung mit dem HOMO des Donors sein, ebenso wie die Austrittsarbeit der Kathode mit dem LUMO des Akzeptors. Zwischenschichten, die die Energieniveauunterschiede $\Delta\Phi_{\text{anode}}$ und $\Delta\Phi_{\text{cathode}}$ minimieren sollen, bieten sich an und werden als Lochextraktionsschicht (engl. *hole extraction layer*, HEL) oder Elektronextraktionsschicht (engl. *electron extraction layer*, EEL) bezeichnet. Zusätzlich zur Anpassung der Energieniveaus können durch die entsprechende Wahl dieser Schichten auch die jeweils anderen Ladungsträger blockiert werden, da beispielsweise eine große Bandlücke in der Zwischenschicht vorhanden ist. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Kenngrößen von Solarzellen vorgestellt werden. In Abbildung 2.13 ist links eine Strom-Spannungskurve einer FHJ zu sehen, die im Dunkeln (schwarz) und unter Beleuchtung (grau) aufgenommen wurde. Der Verlauf des Dunkelstroms j_{dark} ist eine Diodenkennlinie, unter Lichteinfall verschiebt sie sich zu j_{illum} , da die OPV anfängt Leistung zu erzeugen. Die größtmögliche Fläche unter der Kurve ist die maximale Leistung $P_{\text{out,max}}$, sie legt somit auch den Punkt der maximalen Leistung (engl. *maximum power point*, MPP) fest und den dazugehörigen Strom $j_{\text{out,max}}$ und die Spannung $V_{\text{out,max}}$. Die Schnittpunkte der Stromspannungskurve mit den Achsen werden als Kurzschlussstrom j_{sc} (engl. *short circuit current*) und Leerlaufspannung V_{oc} (engl. *open circuit voltage*) bezeichnet. Das Verhältnis zwischen der hellgrauen Fläche und der dunkelgrauen nennt man Füllfaktor (FF). Zusätzlich zu dieser Größe wird oftmals die Effizienz der Licht-Energieumwandlung (engl. *power conversion*

efficiency, PCE) η genannt, die als

$$\eta = \frac{P_{\text{out,max}}}{I(\lambda)} \quad (2.3.1)$$

mit der Strahlenexposition $I(\lambda)$ (Watt pro Quadratmeter) definiert ist.

Rechts in Abbildung 2.13 sind die Strom-Spannungskennlinien (I-V-Kennlinien) zweier unterschiedlicher Schichtstapel zu sehen. Der zu Grunde liegende Stapel besteht aus ITO/ F_4ZnPc (30 nm)/ C_{60} (30 nm)/TBPi/Silber. Die Materialien ITO und F_4ZnPc sind im Detail in Kapitel 4.1.1.2 und 4.1.4 beschrieben. C_{60} ist ein Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen und TBPi ein kleines Molekül, das als Lochblocker verwendet wird. Die I-V-Kurve dieses Schichtstapels ist in grün eingefärbt, in grau ist die I-V-Kurve eines modifizierten Schichtstapels zu sehen. Die Bauteile wurden von J. BOMBSCH¹ gebaut, gemessen und ausgewertet. Dabei wurde zwischen ITO und die aktive F_4ZnPc -Schicht eine Nickeloxidschicht eingebaut. Es ist bereits bekannt, dass diese Schicht, wie auch hier zu sehen, zu einer Verbesserung der PCE der Solarzellen führt.[80–82] Die offene Klemmspannung wird vergrößert und der Füllfaktor verbessert. Außerdem können die Leckströme in Sperrichtung ($V < 0V$) minimiert werden. Ein Grund, der für die verbesserte Effizienz des Bauteils sorgen könnte, ist die Veränderung der Austrittsarbeit der Elektrode, sodass sie näher an die HOMO-Position des Donors herangeführt wird, und der p-Typ Charakter des Nickeloxids, der die Elektronen in Sperrichtung blockiert. Für Molybdänoxid anstelle von Nickeloxid, das einen n-Typ Charakter hat und dessen Energieniveaus sich deutlich unterhalb der des HOMOs befinden, kann ein ähnlicher Effekt in der Solarzelle beobachtet werden. Die genauen Mechanismen und Situationen an der Grenzfläche ITO/ F_4ZnPc mit Nickeloxid oder Molybdänoxid als Zwischenschicht wurden bisher noch nicht mit IR-Spektroskopie untersucht. Vor allem bei flüssigprozessiertem Nickeloxid stellt sich primär die Frage der Zusammensetzung und elektronischen Eigenschaften des Films. In dieser Arbeit wurden bewusst kleine Moleküle wie F_4ZnPc verwendet, die im Ultrahochvakuum aufgedampft werden, damit eine möglichst definierte Grenzfläche entsteht. Die einzelnen Faktoren wie Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche oder ein eventueller Ladungstransfer, sollen so mit den elektronischen Eigenschaften verglichen werden. Im Gesamten ist der Anspruch die morphologischen, elektronischen oder chemischen Wechselwirkungen zwischen den Materialien zu untersuchen.

¹Jakob Bombsch, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten beschrieben. Zunächst wird das IR-Spektrometer beschrieben in dessen Probenkammer sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen von flüssigprozessierten Proben durchgeführt wurden. Der IR-Strahl des Spektrometers kann außerdem auch ausgekoppelt und durch einen Ultrahochvakuumaufbau, das IR-Tool, geleitet werden. Dort können *in situ* IR-Messungen vakuumprozessierter Schichtsysteme realisiert werden.

Das IR-Tool ist Teil des Clustertools, einem UHV-Aufbau mit verschiedenen Messmethoden und Präparationsmöglichkeiten. Eine weitere genutzte Analyse-methode ist die Photoelektronenspektroskopie. Zusätzlich zu der verwendeten IR-Spektroskopie und ihren Messgeometrien werden neben der Photoelektronenspektroskopie auch die Rasterkraftmikroskopie beschrieben.

3.1 FT-IR Spektroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete VERTEX 80V von BRUKER ist ein evakuierbares Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR Spektrometer), dessen Messprinzip im Wesentlichen auf einem MICHELSON-Interferometer beruht.

Der Strahlengang im Spektrometer kann Abbildung 3.1 entnommen werden. Die Lichtquelle im Spektrometer sendet breitbandiges Licht aus, das über Spiegel in das MICHELSON-Interferometer gelangt. Am Strahlteiler wird das Licht zu einem Teil reflektiert und zu einem Teil transmittiert. Das reflektierte Licht erreicht einen festen Spiegel, das transmittierte gelangt zu einem verfahrbaren Spiegel. Treffen die beiden Strahlen am Strahlteiler wieder aufeinander, so haben sie einen Gangunterschied Δx , der durch die Position des verfahrbaren Spiegels eingestellt werden kann. Die zusammengeführten Teilstrahlen treffen daraufhin auf die zu untersuchende Probe bevor das Licht detektiert wird. Um die Spiegelposition mit den gemessenen Intensitäten zu korrelieren, läuft ein Helium-Neon-Laser mit der Wellenlänge von 633 nm parallel zum IR-Strahl durch das Interferometer und sein Interferenzmuster wird mittels einer Photodiode bestimmt. Bei Nulldurchgängen der Intensität des Laserlichts wird die Intensität am Detektor gemessen, dadurch kann der Spiegelweg $2 \cdot \Delta L = \Delta x$ mit der Intensität der Teilstrahlen $I(\Delta x)$ korreliert werden. $I(\Delta x)$ bezeichnet man als Interferogramm, das bei einem Gangunterschied von $\Delta x = 0$ die größte Intensität aufweist. Für alle anderen Werte des Gangunterschieds ergeben sich entsprechend konstruktive

3 Experimenteller Aufbau

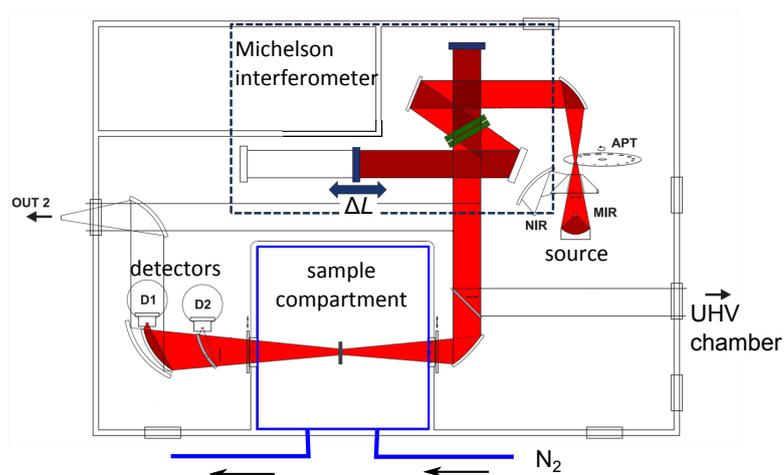


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Strahlengangs im FT-IR Spektrometer Vertex 80v. Die Probenkammer (engl. *sample compartment*, blau markiert) kann wie das gesamte Spektrometer auf etwa 3 mbar abgepumpt oder wahlweise getrennt mit Stickstoff gespült werden. Übernommen aus [83] und bearbeitet.

oder destruktive Interferenzen der Teilstrahlen. Da es sich um eine breitbandige Lichtquelle handelt, erhält man die Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahlen mittels einer Fouriertransformation (FT) als spektrale Intensitätsverteilung $I(\tilde{\nu})$

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\Delta x) \exp(i2\pi\Delta x\tilde{\nu}) d\Delta x. \quad (3.1.1)$$

in Abhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. In der Realität wird diese ideale Gleichung durch zwei Einschränkungen beeinflusst. Zum einen ist der Spiegelweg durch die endliche maximale Auslenkung L beschränkt, was die Auflösung des Spektrometers beeinflusst. Da die endlichen Integrationsgrenzen zu einer Ausbildung von Nebenminima und -maxima führen, wird das Interferogramm mit einer Gewichtungsfunktion gefaltet, der sogenannten Apodisationsfunktion. Die Auflösung des Spektrometers wird durch das Rayleigh-Kriterium bestimmt und beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 1/(2L) = 1/\Delta x$. Zum anderen kann es passieren, dass die energetischen Positionen, an denen gemessen wird, nicht genau mit den Positionen der konstruktiven Interferenz einer Wellenlänge zusammenfallen. Das führt dazu, dass die Intensität dieser Wellenlänge unterschätzt wird, dem sogenannten PICKET-FENCE-Effekt. Dieser lässt sich verringern, indem vor der Fourier-Transformation Nullstellen an das Interferogramm angehängt werden (engl. *zerofilling*). Dadurch wird die Dichte der Datenpunkte erhöht, die Auflösung des Spektrometers wird allerdings nicht beeinflusst.[42]

Bei dem so ermittelten Spektrum $I(\tilde{\nu})$ handelt es sich um ein Einkanalspektrum und dieses wird von vielen Faktoren beeinflusst. Es enthält das Strahlungsprofil der IR-Quelle und Einflüsse des Strahlengangs wie Gaszusammensetzung, Spiegelabsorptionen, Detektoreigenschaften oder Einflüsse der Umgebung. Um diese Einflüsse zu eliminieren wird ein Referenzspektrum aufgenommen. Der Quotient aus Probenspektrum I_{Probe} und Referenzspektrum I_{Ref} ergibt das Relativspektrum:

$$\text{relative Intensität} = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Ref}}}, \quad (3.1.2)$$

das für Transmission und Reflexion verwendet werden kann.

Sowohl in Transmissionsgeometrie als auch in Reflexionsgeometrie wird in den hier gezeigten Messungen als Referenz das unbehandelte Substrat vermessen. Durch die passende Wahl der Referenz kann, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, die dielektrische Funktion der zu untersuchenden Schichten ermittelt werden.

Der in dieser Arbeit verwendete Wellenzahlbereich erstreckt sich von 300 bis 7000 cm^{-1} , was Bereiche des Ferninfraroten (FIR, $10 - 500 \text{ cm}^{-1}$), des Mittelinfraroten (MIR, $500 - 5000 \text{ cm}^{-1}$) und geringfügig des Nahinfraroten (NIR, $5000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$) beinhaltet. Im FIR-Bereich werden Gitterschwingungen geordneter Festkörper angeregt und analysiert. Im MIR-Bereich können vor allem die Absorptionen von Molekülschwingungen detektiert werden. Dabei ist der Fingerabdruckbereich zwischen 600 und 1700 cm^{-1} am interessantesten, da zu den Schwingungen in diesem Bereich jeweils das komplette Molekül beiträgt. Dadurch ergibt sich für jedes Molekül ein charakteristischer Fingerabdruck. Im NIR können elektronische Wechselwirkungen untersucht werden.

Im MIR und teilweise NIR-Bereich wurde ein Flüssig-Stickstoff gekühlter MCT (engl.: *mercury cadmium telluride*, Quecksilber-Kadmium-Tellurid) Detektor verwendet, der auf dem inneren photoelektrischen Effekt basiert und im Wellenlängenbereich zwischen $600 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ linear arbeitet.[84] Durch die Stickstoffkühlung besitzt er ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis, das vor allem der Untersuchung von dünnen Schichten im Monolagenbereich zugute kommt. Der Strahlteiler im MIR besteht aus Kaliumbromid (KBr). Für den niedrigeren Energiebereich (FIR) müssen sowohl Strahlteiler als auch Detektor gewechselt werden. Gemessen wird mit einem thermischen FIR-DLaTGS-Dektor (deutერიertes L-Alanin dotiertes Tri-Glycin-Sulfat, $100 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$), der nicht stickstoffgekühlt ist. Der DLaTGS gehört zu den pyroelektrischen Strahlungsempfängertypen, die bei Lichteinfall eine Polarisationsänderung im ferroelektrischen Material registrieren. Der verwendete Strahlteiler besteht aus $6 \mu\text{m}$ freistehendem Mylar-Polymerfilm (Polyethylentherephthalat).

Alle IR-Spektren werden sowohl in Reflexions- als auch Transmissionsgeometrie

3 Experimenteller Aufbau

mit p-polarisiertem Licht vermessen. Der verwendete Polarisator besteht aus dem zwischen 300 und 6000 cm^{-1} transparenten Substrat KRS-5 (Thalliumbromidiodid) auf das ein Metallgitter aufgebracht wurde, um elektromagnetische Felder entlang des Gitters zu neutralisieren.[85]

3.1.1 Messgeometrien in der Probenkammer des Spektrometers

Die Probenkammer des Spektrometers in Abbildung 3.1 kann auf 3 mbar evakuiert oder mit gasförmigem Stickstoff gespült werden. Die Stickstoffspülung wurde verwendet, wenn Nickeloxid im MIR-Bereich in der Probenkammer vermessen wurde. Auf Nickeloxid im Vakuum der Probenkammer lagern sich innerhalb weniger Minuten bereits Adsorbate wie Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffdioxid an (vergleiche Abbildung A.5). Das ist zum einen dadurch zu erklären, dass im Vakuum das an der Oberfläche angelagerte Wasser desorbiert und somit die katalytische Nickeloxidoberfläche besser zugänglich ist. Zum anderen können bei vermindertem Druck Moleküle, die sich an den Wänden der Probenkammer befinden, desorbieren und den Weg zur Probe finden. Damit stabile Bedingungen in der Probenkammer herrschten, wurde ein Fluss von etwa 25 l/min eingestellt und 30 min gewartet, bevor die Messung gestartet wurde. Diese Messmethode wurde für alle Nickeloxidproben in der Probenkammer verwendet und bereits ausführlich in [79, 86] beschrieben.

3.1.1.1 Transmissionseinheit - TransformIR

Die winkelaufgelösten IR-Transmissionsmessungen werden in der Probenkammer des Spektrometers durchgeführt. Die motorisierte Einheit (siehe Abbildung 3.2) kann über das Quicklock-System eingebaut werden, was ein Ansteuern mittels der Spektrometersoftware ermöglicht. Der Adapter dafür ist in der Abbildung in gelb eingefärbt, zusätzlich befindet sich für die Ansteuerung eine Platine auf der Rückseite des Lineartisches. Über zwei Motoren werden ein Linear (rot)- und ein Rotationstisch (blau) angesteuert. So können maximal drei Proben und eine Referenz automatisiert unter verschiedenen Einfallswinkeln im Probenhalter (grün) gemessen werden. Mit Hilfe eines Makros in der Spektrometersoftware können reproduzierbar und gegebenenfalls über lange Zeiträume, zum Beispiel nachts, Messungen im MIR und vor allem im FIR durchgeführt werden, um ausreichende Signal-Rausch-Verhältnisse zu erzeugen und die Sensitivität zu steigern. Die verwendete Blendengröße innerhalb des Spektrometers ist 2,5 mm und der Strahl wird kurz vor der Probe durch eine Lochblende geleitet, um eventuelle Randeffect auszuschließen. Die Probengröße beträgt minimal 12x12 mm^2 und maximal 15x30 mm^2 . Außerdem besteht die Möglichkeit einen Polarisator

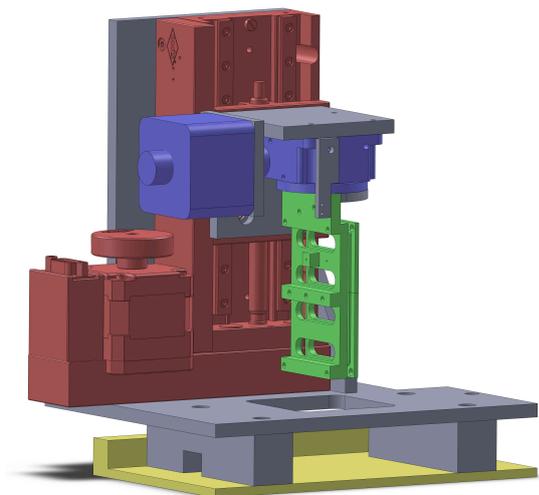


Abbildung 3.2: Aufbau der Transmissionseinheit, die in die Probenkammer des Spektrometers mittels QuickLock-System (gelb) eingesetzt werden kann. In rot ist der Lineartisch mit Motor dargestellt, der ebenso wie der Rotationsstisch mit Motor kommerziell erworben wurde. In grau sind die Aluminiumkonstruktionen dargestellt, die die Tische miteinander verbinden. In grün ist der Probenhalter einfärbt, in den insgesamt vier Substrate eingebaut werden können.

einzubauen, damit p-polarisiertes Licht verwendet werden kann. Der Durchmesser des IR-Strahls auf der Probe beträgt in etwa 5 mm.

In Transmissionsgeometrie wurde eine Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet, um spektrale Einflüsse aus Dünnschichtinterferenzen des Siliziumwafers zu vermeiden. Die gezeigten MIR-Spektren des MCT-Detektors sind über 200 Scans gemittelt, für die FIR-Spektren wurde mindestens zwischen 2000 und 5000 Scans gemittelt, um ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

3.1.1.2 Reflexionseinheit - Modifizierung

Die Reflexionseinheit A513 von BRUKER wurde durch einen motorisierten Lineartisch modifiziert, sodass gleichzeitig zwei Proben und eine Referenz eingebaut und automatisiert gemessen werden können. Der Lineartisch kann über die Spektrometersoftware angesteuert und die Einheit ebenfalls über das QuickLock-System in die Probenkammer des Spektrometers eingebaut werden. Ein Bild des Aufbaus und eine schematische Darstellung des Strahlengangs sind in Abbildung 3.3 zu sehen. Messungen können sowohl im Vakuum bei 3 mbar als auch unter Stickstoffatmosphäre bei einem festen Winkel von 75° durchgeführt werden. Das Licht wird bei Eintritt in die Probenkammer mittels eines Polarisators p-polarisiert und die Blendengröße im Spektrometer beträgt 2 mm. Durch die Aufweitung des Strahls bei Spektrometerdurchlauf ergibt sich ein Messfleck von 4 mm. Da dieser unter einem Winkel von 75° auf die Oberfläche der Probe fällt, ist seine Form elliptisch mit einer Hauptachse von $4\text{ mm}/\cos(75) \approx 15\text{ mm}$, die Nebenachse bleibt unverändert. Daher beträgt die verwendete Probengröße in der Regel $10 \times 20\text{ mm}^2$.

In Reflexion wurde eine Auflösung von 1 cm^{-1} verwendet, die MIR-Spektren sind über 200 Scans gemittelt.

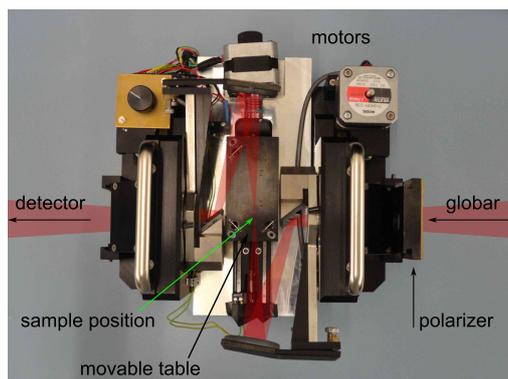


Abbildung 3.3: Draufsicht der modifizierten Reflexionseinheit A513 von BRUKER, die in die Probenkammer des Spektrometers mittels QuickLock-System eingesetzt werden kann. Der Mittelteil mit verfahrbarem Lineartisch und Probentisch wurde der Einheit hinzugefügt, sodass unter einem Einfallswinkel von 75° zwei Proben und eine Referenz automatisch gemessen werden können.

3.1.2 Abgeschwächte Totalreflexion

Für die Charakterisierung von dünnen Filmen oder selbstorganisierenden Monolagen (SAM) bedarf es zum Vergleich der Bandenintensitäten neben dem Dünnschichtspektrum ein Spektrum des isotropen Materials. Dies kann mittels unterschiedlicher Methoden gemessen werden. Eine Möglichkeit ist das Herstellen von KBr-Presslingen, wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben, und Messung in Transmission oder aber der Messung des reinen Materials mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR, engl. *attenuated total reflection*).

Bei der abgeschwächten Totalreflexion wird ausgenutzt, dass ab einem bestimmten kritischen Einfallswinkel θ_c Licht an der Grenzfläche von optisch dichtem (n_1) zu dünnerem (n_2) Material Totalreflexion auftritt (siehe Abbildung 3.4). Diamant mit $n_1 = 2,41$ ist in diesem Fall das optisch dichte Medium, das organische Material ist das optisch dünnere Medium ($n_2 = \sqrt{\varepsilon_\infty} = 1,6 - 1,8$). Die Intensität des an der Grenzfläche totalreflektierten Lichts fällt innerhalb des optisch dünneren Mediums exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab. Dabei ist die Eindringtiefe d_p

$$d_p = \frac{\lambda}{n_1 \cdot 2\pi \left(\sin^2 \theta - \left[\frac{n_2}{n_1} \right]^2 \right)^{1/2}} \quad (3.1.3)$$

abhängig von der Energie, beziehungsweise der Wellenlänge λ , des einfallenden Lichts, es gilt $n_2 < n_1$. [41, 42]

Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe unterscheiden sich ATR-Spektren von Transmissionsspektren durch eine höhere Intensität bei niedrigen Wellenlängen und somit hohen Wellenzahlen. Die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Wellenlänge ist wie in Gleichung 3.1.3 gezeigt linear und deshalb kann nach Umwandlung der Intensität in die Absorbanz das Spektrum mit der Wellenzahl multipliziert werden, um einen Vergleich mit Transmissionsspektren in erster Näherung zu bekommen.

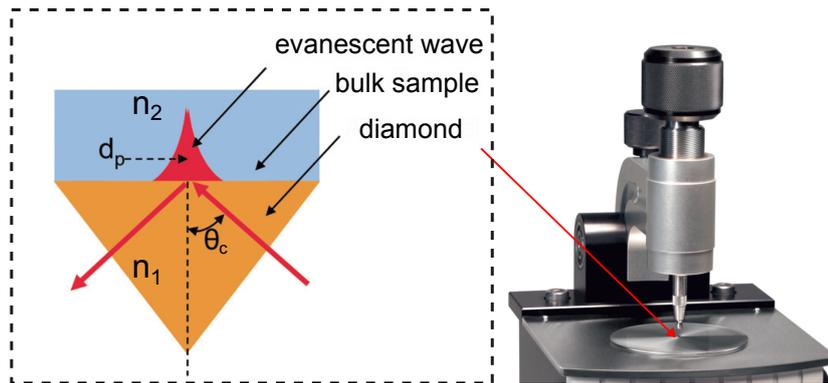


Abbildung 3.4: Links: Schematische Darstellung der Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen optisch dichterem (n_1) und dünnerem (n_2) Material und Verlauf der evaneszenten Welle im dünneren Material. Rechts: ATR-Aufbau von PIKE Technologies. Übernommen und abgewandelt aus [87, 88].

Die Bandenform der gemessenen ATR-Spektren ist asymmetrisch, da der Brechungsindex des untersuchten Materials bei Absorptionsbanden nicht konstant ist und von der Wellenlänge abhängt ($n = n(\lambda)$). Dies führt letzten Endes zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz hin zu niedrigeren Wellenzahlen.[41]

3.2 Clustertool

Das Clustertool am INNOVATIONLAB in Heidelberg ist eine zusammenhängende Ultrahochvakuumanlage (UHV-Anlage), die Präparations- und Messtechniken kombiniert und in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Im UHV-System befinden sich zwei Aufdampfkammern für organische Materialien (O1 und O2) und eine Kammer für Metalle (M1), somit können einzelne Materialien bis hin zu Schichtstapeln vakuumprozessiert werden. Über eine Schleuse ist eine Handschuhbox angeschlossen, die unter Stickstoffatmosphäre steht und die Möglichkeit zur Flüssigprozessierung von Proben bietet. Anschließend können die präparierten Proben über ein Verteilersystem in die Messkammern transferiert werden. Zur Auswahl dazu steht das IR-Tool für IR-spektroskopische Untersuchungen der Universität Heidelberg. In dieser Kammer kann nicht nur gemessen, sondern, wie später beschrieben, auch präpariert werden. Zum anderen können die Proben zur Photoelektronenspektroskopie der Technischen Universität Darmstadt geschleust werden. Weitere Analysemethoden am Clustertool sind ein UHV-Rasterkraftmikroskop der Technischen Universität Braunschweig, die Möglichkeit für Kelvinsondenmessungen und der Aufbau AURIGA von ZEISS und DME, der eine Ionenfeinstrahlanlage und verschiedene Rastersondenmessungen wie Rasterelektronenmikroskop, -kraftmikroskop und -kelvinmikroskop miteinander kombiniert. Im Folgenden werden der Aufbau des IR-Tools und der Photoelektronenspektroskopie näher beschrieben.

3 Experimenteller Aufbau

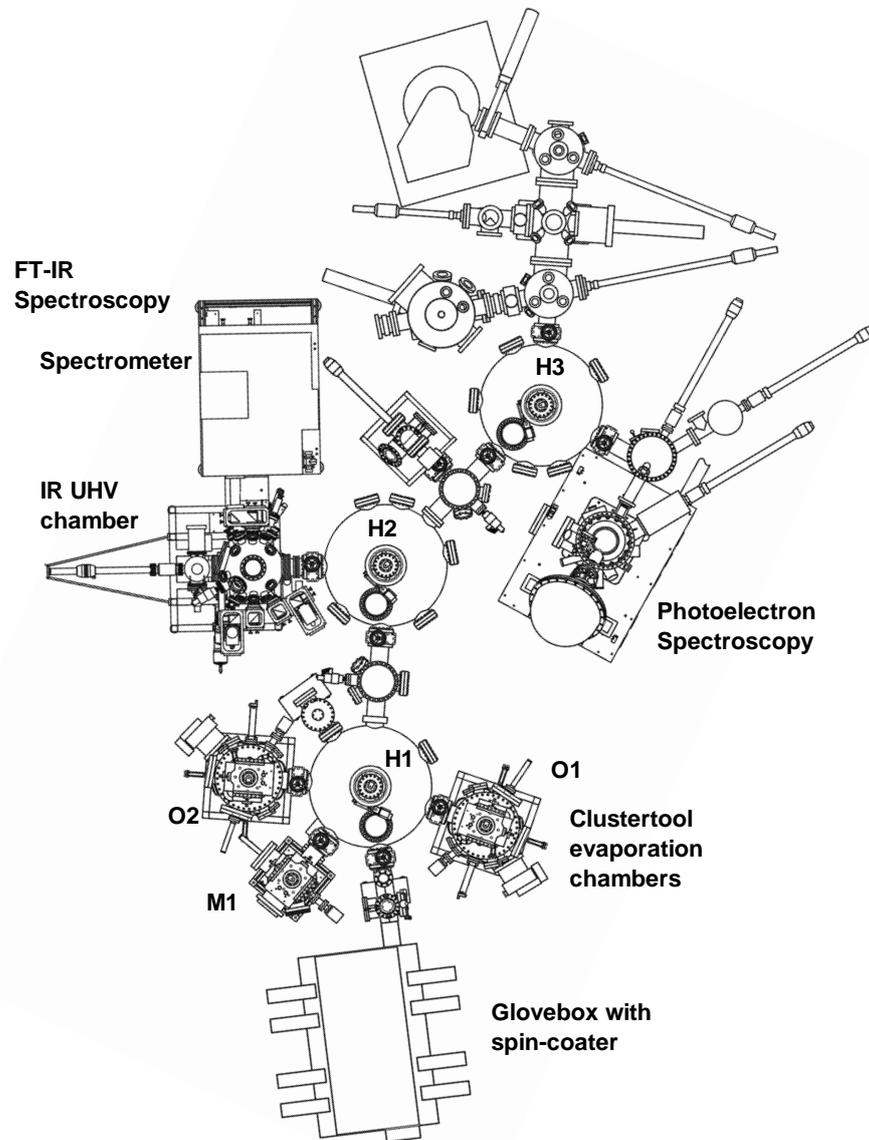


Abbildung 3.5: Skizze des Clustertools im Reinraum des INNOVATIONLAB. Markiert sind die verschiedenen Dampfkammern (O1, O2 und M1), das Verteilersystem mit Handler 1-3 und die Analysemethoden IR-Spektroskopie und XP-Spektroskopie. Entnommen und überarbeitet aus [45].

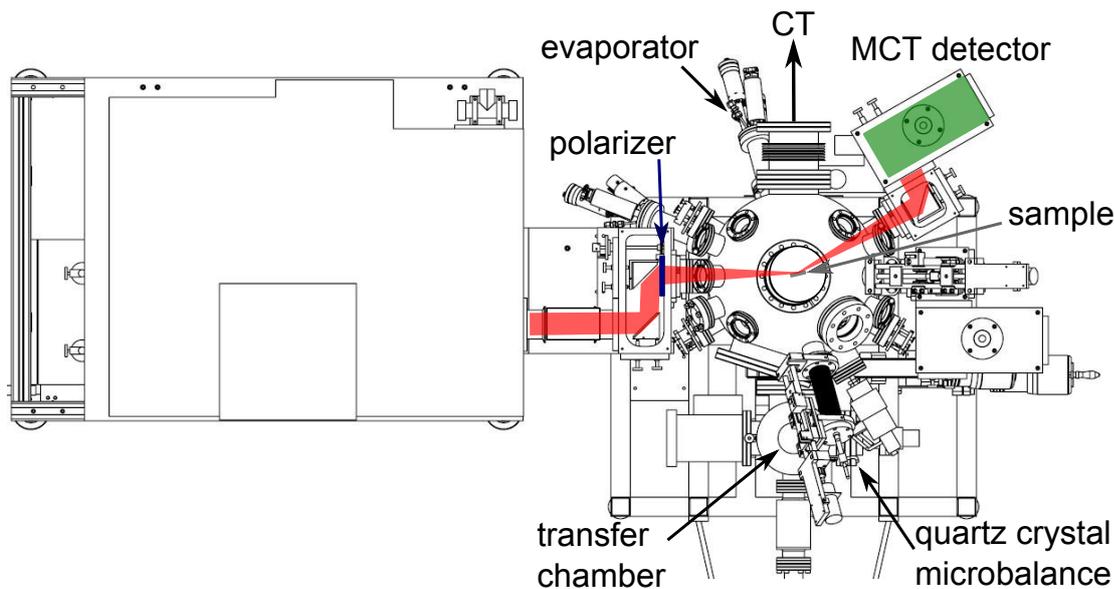


Abbildung 3.6: Strahlengang des IR-Tools in der Draufsicht. Zu sehen sind der Strahlengang nach Auskopplung aus dem Spektrometer. Markiert sind der Polarisator, die Probe, der Verdampfer, die Quarzwaage und der Detektor in Reflexionsgeometrie. Zudem sind die Transferkammer und die Richtung des Clustertools gekennzeichnet. Überarbeitet aus [45].

3.2.1 Ultrahochvakuum IR-Tool - IRRAS

Der IR-Strahl kann aus dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Spektrometer in die UHV-Kammer am Clustertool über Spiegelsysteme eingekoppelt werden, wie in Abbildung 3.6 gezeigt. Vor dem Eintritt in die UHV-Kammer wird das Licht p-polarisiert und durchläuft ein KBr-Fenster bevor es in der Mitte der Kammer auf die zu untersuchende Probe trifft. Die Proben sind auf einer justierbaren Probenaufnahme befestigt, die an einer verfahrbaren Halterung angebracht ist. Mit Hilfe dieser Halterung kann die Probe im UHV in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die z-Achse gedreht werden. Zum einen können die Proben so über das Transfersystem in das UHV eingebracht werden. Zum anderen kann die Probe aus der Kammer in das Clustertool überführt werden.[44, 45]

Der in Abbildung 3.6 dargestellte Strahlengang gilt für Reflexionsmessungen, die unter einem Einfallswinkel von 75° zur Oberflächennormalen durchgeführt werden. Nach der Reflexion an der Probe verlässt der Strahl über ein KBr-Fenster die UHV-Kammer und wird auf einen MCT-Detektor gelenkt.

Eine herausragende Möglichkeit, die sich mit Hilfe dieser Kammer eröffnet, ist das Aufdampfen von Materialien im UHV bei zeitgleicher Messung von IR-Spektren. Dazu befinden sich an der Kammer mehrere Verdampfer, die es ermöglichen, sowohl in Transmissions- als auch in Reflexionsgeometrie Materialien

3 Experimenteller Aufbau

auf die Proben aufzubringen. Die Verdampfer sind wassergekühlte Zwei-Tiegel-Verdampfer von MBE, die je nach Temperaturbereich Quarztiegel (bis 800 °C) oder Bornitridtiegel (bis 1500 °C) beinhalten. Geheizt wird mit Tantalfilamenten, deren Temperatur von Thermoelementen überwacht und über eine Eurotherm-Kontrolleinheit gesteuert wird. Während eines Verdampfungsvorgangs wird die Tiegeltemperatur so über die Eurotherm-Elemente gleichbleibend auf eine Temperatur geregelt. Beide Tiegel eines Verdampfer können gleichzeitig betrieben und dank der Kühlung auf zwei verschiedene Temperaturen geregelt werden. Mit Hilfe einer Blendenvorrichtung können die beiden verschiedenen Tiegelöffnung getrennt voneinander oder zeitgleich geöffnet werden. Die Materialmenge, die bei einer bestimmten Temperatur aus dem Tiegel dampft, und somit auch die Aufdampftrate der Materialien, kann durch Quarzwaagen bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus findet sich in [44, 45].

3.2.2 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) wird hochenergetische elektromagnetische Strahlung auf die Proben fokussiert und aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts Elektronen aus dem Material herausgelöst. Die übertragene Energie ist ausreichend, um im Energiediagramm des Festkörpers das Vakuumniveau zu erreichen. Je nachdem ob dabei Röntgenstrahlung oder UV-Strahlung verwendet wird, spricht man von XPS (engl.: *x-ray photoelectron spectroscopy*) oder UPS (engl.: *ultraviolet photoelectron spectroscopy*). Die Photoelektronen unterscheiden sich in ihren kinetischen Energien, je nachdem aus welchem Orbital sie herausgelöst wurden. Die Anzahl der Photoelektronen wird spektroskopisch untersucht und analysiert.

In der XPS werden die besetzten Zustände der Rumpfelektronen der Atome untersucht. Diese können aus verschiedenen Komponenten bestehen, verursacht durch verschiedene Bindungszustände. Je nach Oxidations- und Bindungszustand unterscheiden sich die Bindungsenergien der detektierten Elektronen voneinander, es bildet sich eine sogenannte chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*) aus. Die Elektronen aus einem bestimmten Orbital eines Atoms führen zu einer charakteristischen Emissionslinie. Außerdem führt die Spin-Bahn-Kopplung dazu, dass bei Elektronen aus Orbitalen mit einem Drehimpuls größer Null die Emissionslinien in ihrem Endzustand aufgespalten werden und somit aus zwei Komponenten bestehen. Die Photoelektronen wechselwirken auf ihrem Weg zur Oberfläche auch durch inelastische Streuprozesse. Diese führen dazu, dass sogenannte Sekundärelektronen erzeugt werden, die im Spektrum die Sekundärelektronenkante bilden. Die Elektronen an dieser Kante besitzen bei Austritt aus der Probe nahezu keine kinetische Energie, weshalb die Position der Kante zur Bestimmung der Austrittsarbeit des Materials verwendet werden kann. Mit PES können die Valenzzustände der energiereichsten besetzten Molekülorbitale

vermessen und so die Position des HOMO bestimmt werden.

Das verwendete Spektrometer ist ein VERSA PROBE II von PHI, die Energiequelle für die XPS-Untersuchungen ist eine Aluminiumanode mit einer Emissionsenergie von 1486,6 eV. Die XPS-Messungen wurden von P. REISER und F. ULLRICH des Instituts für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt und ausgewertet.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*, AFM) ist eine weit verbreitete Methode um die Topographie einer Oberfläche dazustellen und wurde erstmals 1986 von G. BINNING et al. [89] eingeführt. Das Arbeitsprinzip ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Beschaffenheit der Oberfläche wird durch eine feine Spitze ermittelt, die sich an einem dünnen Steg, der *cantilever* genannt wird, befindet, mit ihm wird die Oberfläche abgerastert.

Dabei existieren verschiedene Messmodi wie beispielsweise der intermittierende Modus (engl. *tapping mode*). Der Cantilever wird zur Schwingung nahe der Resonanzfrequenz angeregt, die durch Kräfte, die von der Probe ausgehen, beeinflusst werden kann. Durch die wirkenden Kräfte ändern sich die Frequenz, die Phase und die Amplitude der Schwingung des Cantilevers. Zwischen zwei ungeladenen Atomen wirken zunächst die anziehenden VAN-DER-WAALS-Kräfte. Nähern sich die Spitze und die Probe weiter an, so treten aufgrund des PAULI-Prinzips abstoßende Kräfte auf. Der Verlauf der Wechselwirkung mit der Probe kann mittels des LENNARD-JONES-Potentials beschrieben werden.[43] Im verwendeten tapping mode wird die Amplitude konstant gehalten und dadurch die Topographie vermessen. Ein Laserstrahl wird auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert und mittels Photodioden kann seine Auslenkung bestimmt werden. Eine Regelung führt dazu, dass Piezoelemente unter der Probe die Höhe zwischen Cantilever und Probe einstellen können und so dazu führen, dass die Kräfte die Amplitude des Cantilevers gerade nicht beeinflussen. So kann die Höhe der Probe direkt über den Verstellweg des Piezoelements ausgelesen werden.

Eine weitere Variante die Topographie und Oberflächenbeschaffenheit einer Probe zu bestimmen sind Kraft-Abstand-Kurven (engl. *peak force tapping mode*). Dazu wird die Spitze durch den Cantilever der Probe immer weiter angenähert, bis sie in die Probe hineindrückt und die abstoßenden Kräfte dominieren. Durch die auftretende Verbiegung kann unter Zuhilfenahme

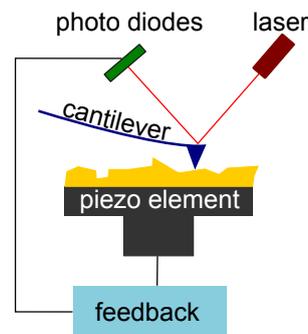


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

3 Experimenteller Aufbau

der Kraftkonstanten des Cantilevers eine Kraft bestimmt werden, die auf die Spitze wirkt. Wenn ein bestimmter Grenzwert in der Kraft erreicht ist, wird die Spitze wieder von der Oberfläche wegbewegt. Die relative Änderung der z-Position des Piezoelements dient so erneut als Höhenbestimmung in Abhängigkeit der wirkenden Kraft. Neben der Topographie kann auch die Adhäsion bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurden sowohl Messungen mittels des intermittierenden Modus als auch Kraft-Abstand-Messungen unter Umgebungsbedingungen mit dem NANOSCOPE IV AFM von BRUKER durchgeführt. Für den intermittierenden Modus wurden Spitzen mit einem Radius von unter 10 nm und einer Resonanzfrequenz von 325 kHz genutzt und für die Kraft-Abstand-Kurven lag die Resonanzfrequenz bei 70 kHz mit einer Federkonstanten von 0,4 N/m. Für die Auswertung der Messdaten wurde die Software NANOSCOPE ANALYSIS 1.5 (BRUKER) verwendet.

4 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel sollen die für diese Arbeit wichtigen Materialien und Methoden vorgestellt werden.

4.1 Materialien

Zusammenfassend sind die bekannten chemischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften der verwendeten Materialien und Substrate aufgeführt.

4.1.1 Substrate

Aufgrund der Relevanz der Substrate sowohl für die Dünnschichtmaterialien als auch die für die Spektroskopie wichtige Wahl des Substrats, sollen deren Eigenschaften kurz zusammengefasst werden.

4.1.1.1 Silizium

Intrinsisches Silizium eignet sich aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte für IR-Transmissionsmessungen. Die verwendeten Substrate sind 1 mm dicke Siliziumwafer von SIL'TRONIX mit einem spezifischen Widerstand von $5000 - 7000 \Omega \cdot \text{cm}$. Durch das Schneiden des Kristalls senkrecht zur (100)-Richtung entsteht die verwendete Oberfläche. Darauf befindet sich eine natürliche Siliziumoxidschicht (SiO_x), die in etwa eine Dicke von 3 nm aufweist. Die Austrittsarbeit der gereinigten Substrate beträgt 4,1 eV.¹

Für das optische Modell wurde für Silizium die dielektrische Funktion verwendet wie sie im Anhang in Abbildung A.2 zu sehen ist.

4.1.1.2 Indiumzinnoxid - ITO

ITO ist in der organischen Elektronik ein häufig verwendetes Kontaktmaterial, da es im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent ist. Das in dieser Arbeit verwendete ITO ist kommerziell erhältlich bei GEOMATEC Co. Ltd. mit einer nominellen Schichtdicke von 200 nm auf Glassubstraten.

Bei der Prozessierung wird ITO im Allgemeinen mit Sauerstoffplasma (OP) behandelt, das aus verschiedenen Gründen von Vorteil ist. Die Wirkung der

¹Patrick Reiser, Institut für Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt.

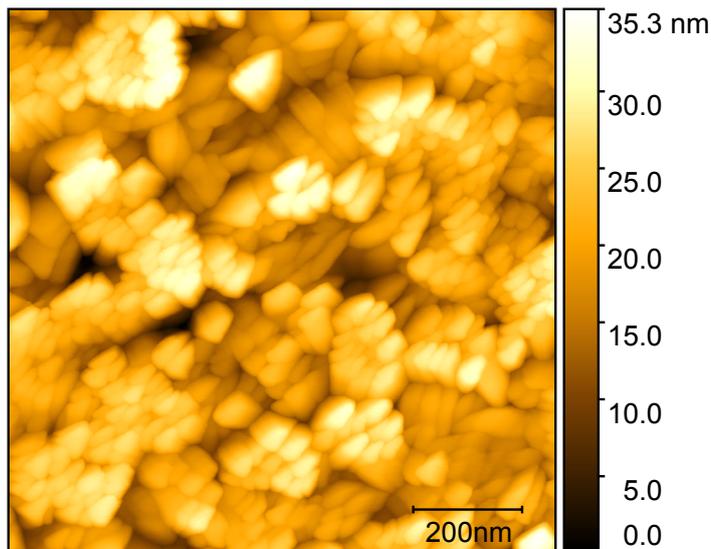


Abbildung 4.1: AFM Höhenbild einer ITO-Schicht ohne Sauerstoffplasmabehandlung, der Bildausschnitt beträgt $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Rauheit der Oberfläche beträgt $(5 \pm 1) \text{ nm}$.

Plasmabehandlung kann in zwei Schritte aufgeteilt werden. Zum einen entfernt die Plasmabehandlung Adsorbate von der Oberfläche, zum anderen werden Sauerstofffehlstellen im ITO aufgefüllt. Unbehandeltes ITO besitzt eine Austrittsarbeit von $4,3 - 4,5 \text{ eV}$, durch die OP-Behandlung wird die Austrittsarbeit erhöht ($5,4 - 6,1 \text{ eV}$). Die resultierende Austrittsarbeit hängt von der Dauer der Plasmabehandlung und deren Stärke ab.[90–92]

Für das GEOMATEC Substrat wurden von P. REISER Austrittsarbeiten von $4,4 \text{ eV}$ vor der Plasmabehandlung und $5,4 \text{ eV}$ danach gemessen. Die erhöhte Austrittsarbeit ist für den Lochtransport auf der Anodenseite von Vorteil. Des Weiteren wird die Oberfläche in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit homogener. Sogenannte „hotspots“, die auf unbehandeltem ITO auftreten, verschwinden, was auch zu einer besseren Leitfähigkeit führt.[25, 93, 94] Außerdem kann durch die Plasmabehandlung das Benetzungsverhalten von ITO angepasst werden. Der Kontaktwinkel wird von 65° für Wasser auf unter 10° durch OP-Behandlung reduziert. Für alle Messungen von F_4ZnPc und BPE-PTCDI in Reflexion ist ITO das zugrunde liegende Substrat.

Mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopieaufnahmen kann die Rauheit über das quadratische Mittel (root mean square, rms) bestimmt werden. Sie beträgt bei dem verwendeten ITO $(5 \pm 1) \text{ nm}$, was im Vergleich zu Silizium deutlich größer ist.[44]

Die optischen Eigenschaften des ITO von GEOMATEC wurden bereits von M. SENDNER² und A. TAMANAI³ mit Hilfe von IR-Ellipsometriemessungen untersucht und charakterisiert.[22] Das von ihnen erstellte dielektrische Modell des handelsüblichen ITO besteht aus zwei Schichten, die zum einen die Volume-

²Dr. Michael Sendner, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

³Dr. Akemi Tamanai, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

neigenschaft und zum anderen die Oberflächeneigenschaften beschreiben. Die Volumenschicht weist in etwa eine Dicke von 160 nm auf, während die Oberflächenschicht eine Ausdehnung von 16 nm besitzt, was eine Abweichung der nominellen Schichtdicke von 200 nm bedeutet. Da ITO im MIR-Bereich ein metallisches Verhalten aufweist, kann es vereinfacht durch ein DRUDE-Modell mit Hilfe von Plasmafrequenz und Dämpfungsfrequenz beschrieben werden. Der dielektrische Hintergrund beider Schichten ist in etwa gleich und beträgt $\varepsilon_\infty = 3,7$. Für die Beschreibung der rauen Oberfläche wurde eine Mischung des Materials aus dem Volumen und Hohlräumen verwendet. Die mathematische Beschreibung dazu liefert das BRUGGEMAN-Modell. Dadurch ergibt sich für eine effektive dielektrische Funktion ε_{eff} der Zusammenhang [95]

$$F \cdot \frac{\varepsilon_v - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_v + (D - 1) \cdot \varepsilon_{\text{eff}}} = (F - 1) \cdot \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_h + (D - 1) \cdot \varepsilon_{\text{eff}}} \quad (4.1.1)$$

mit dem Füllfaktor F , der dielektrischen Funktion der Volumeneigenschaft ε_v und der dielektrischen Funktion der Hohlräume ε_h . Für die Hohlräume wurde $\varepsilon_h = 1$ angenommen; D berücksichtigt die Dimensionalität des Systems, in diesem Fall ist $D = 3$. [46, 96] Details zu den dielektrischen Funktionen der Schichten können im Anhang A.2.2 gefunden werden.

4.1.1.3 Gold

Aufgedampftes Gold eignet sich aufgrund seiner Leitfähigkeit und damit guten Reflektivität als Material für Reflexionsmessungen. Die Goldschichten wurden für die Versuche durch thermische Verdampfen am INNOVATIONLAB hergestellt. Dazu wurde einseitig poliertes Silizium (800 μm Dicke) als Substrat verwendet, worauf eine etwa 5 – 10 nm dicke Titanhaftschrift aufgebracht wurde. Darauf folgte die Goldschicht, die bei einem Druck im Bereich von 10^{-6} mbar und einer konstanten Rate von etwa 0,2 nm/s gedampft wurde. Die Gesamtschichtdicke des Golds liegt zwischen 160 und 180 nm, damit bei Reflexionsmessungen das Substrat keine Rolle mehr spielt. Da die Reflektivität nicht perfekt 100 % ist, kann Licht noch in das Gold eindringen und für dünne Schichten eventuell transmittiert werden. Bei Schichtdicken über 150 nm ist dies jedoch nicht mehr möglich, dann spielt nur noch die Reflexion eine Rolle für die IR-Messung. Beim thermischen Verdampfen von Gold bilden sich polykristalline Filme aus, die vermutlich eine (111) Vorzugsorientierung aufweisen. [97] Nach der Herstellung werden die Goldfilme zunächst 3 min in Argonplasma gereinigt, damit alle Adsorbate auf der Oberfläche beseitigt werden. Die Austrittsarbeit der hier verwendeten Goldschichten beträgt 5,0 eV. [31, 98]

Für die Modellierung der Schichten mittels SCOUT wurde die dielektrische

Funktion verwendet, die J. TROLLMANN⁴ mittels IR-Ellipsometrie bestimmt hatte. Dabei wurde aufgrund des metallischen Charakters des Goldes ein DRUDE-Modell angepasst, das die Plasmafrequenz $\omega_p = 65700 \text{ cm}^{-1}$ und die Dämpfung $\omega_\tau = 813 \text{ cm}^{-1}$ besitzt.[96, 99]

4.1.2 Nickeloxid

Nickeloxid (NiO) ist ein Übergangsmetalloxid, das aufgrund seiner katalytischen und elektrochromen Eigenschaften seit den 1930er Jahren intensiv untersucht wird.[100–103] Dadurch findet es Verwendung in der Batterieherstellung und bei der Herstellung optisch wandelbarer Gläser. Seit einigen Jahren wird NiO auch in der organischen Elektronik verwendet, vor allem wegen seiner Lochtransporteigenschaften, der großen Bandlücke und hohen Austrittsarbeit - auf diese Eigenschaften wird nun näher eingegangen.

4.1.2.1 Einkristallines NiO

Einkristallines NiO liegt in der fcc Kristallstruktur (engl.: *face-centered cubic*) vor, wobei ein Sauerstoffatom oktaedrisch von Nickelatomen umgeben ist. Die Nickelatome liegen zweifach positiv (Ni^{2+}) und die Sauerstoffatome zweifach negativ (O^{2-}) geladen vor. Stöchiometrisches Nickeloxid ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 4,0 – 4,3 eV und einer Leitfähigkeit von etwa $10^{-14}(\Omega\text{cm})^{-1}$. [104–107] Die Austrittsarbeit liegt bei 6,7 eV für vakuumprozessiertes, einkristallines NiO, die Elektronenaffinität bei etwa 2,1 eV. [106, 108] Nach einigen Minuten im Vakuum wird die Austrittsarbeit reduziert, vermutlich sorgen Adsorbate dafür, dass die Austrittsarbeit auf 5,0-5,6 eV abfällt. [108] Phononenbanden in Nickeloxid können mit Hilfe von IR-Messungen im FIR-Bereich gemessen werden. Dabei liegt die transversal optische Schwingung ω_{TO} zwischen 397 und 405 cm^{-1} und die longitudinal optische Bande ω_{LO} zwischen 578 und 586 cm^{-1} . [102, 103]

Der Ladungstransport in NiO ist sehr komplex und wird als Phononen-assistierter Hüpfmechanismus beschrieben. NiO ist ein p-Typ Halbleiter, Nickelfehlstellen im Gitter führen dazu, dass zur Erhaltung der Neutralität zwei Ni^{2+} Ionen zu Ni^{3+} oxidiert und die Sauerstoffionen entsprechend zu O^{1-} reduziert werden. Ob nun der Ladungstransport über Hüpfprozesse von Nickelion zu Nickelion oder Sauerstoffion zu Sauerstoffion stattfindet, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass das Loch im 2p-Band des Sauerstoffatoms liegt. [109, 110] Die Fehlstellen im NiO können zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit auf etwa $10^{-7}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ führen. [107, 111]

Für die organische Elektronik sind nicht Einkristalle von Interesse, sondern dünne Schichten aus einkristallinem oder polykristallinem Nickeloxid. Die NiO(100) Phase ist die stabilste bei dünnen Schichten und Oberflächen. Die Interaktion von

⁴Dr. Jens Trollmann, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

NiO(100) mit Wasser, auch in Form von Luftfeuchtigkeit, oder Kohlenwasserstoffen ist gering, wird allerdings durch Defekte begünstigt. Eine NiO(111)-Oberfläche ist nur dann stabil, wenn sie hydroxyliert ist. Aufgrund dieser Tatsache liegen die meisten NiO-Oberflächen hydroxyliert vor, sobald sie in Kontakt mit Wasser kommen. Dabei gilt je kristalliner die Oberflächen, desto weniger hydroxyliert ist sie.

Aufgrund der Transparenz von NiO im sichtbaren Bereich, der hohen Austrittsarbeit, großen Bandlücke und lochleitenden Eigenschaften ist das Nickeloxid sehr gut als Elektronenblocker und Lochleiter in der organischen Elektronik einsetzbar. Erste vakuumprozessierte einkristalline Nickeloxidschichten als Anodenzwischenschichten in Polymersolarzellen wurden von IRWIN et al.[112] verwendet. Dabei ist es wichtig, dass die Schichtdicke im Bereich von einigen Nanometern liegt, damit die isolierenden Eigenschaften der NiO-Schicht nicht zu stark ins Gewicht fallen.

4.1.2.2 Flüssigprozessiertes Nickeloxid

Das Herstellen von stöchiometrischem NiO mittels Laserstrahlverdampfen (engl. *pulsed laser deposition*, PLD), Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE), chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapour deposition*, CVD), Sputtern und Postoxidieren von Ni(111) ist aufwendig und Bedarf spezieller Apparaturen und kontrollierter Bedingungen.[112–115] Außerdem kann kristallines Nickeloxid nur auf ausgewählten Materialien stöchiometrisch und ohne Versetzungen gewachsen werden. Dagegen stellt die Flüssigprozessierung der NiO-Schichten (sNiO) eine relativ einfache Möglichkeit dar, Schichten herzustellen und diese in Bauteilen anzuwenden und zu verarbeiten. In Bauteilen wurde sNiO 2010 das erstmals von STEIRER et al. verwendet, die Austrittsarbeit des sNiO liegt bei etwa 4,5 – 5,3 eV.[33] Gezeigt wurde, dass die Leistung und Effizienz der Solarzellen verbessert werden kann, wenn NiO als Zwischenschicht an der Anode verwendet wird.[80, 82] Außerdem führt sNiO zu einer Verbesserung der Lebensdauer im Vergleich zu OPVs, die mit Hilfe des Polymermaterials PEDOT:PSS hergestellt wurden.[82, 112] PEDOT:PSS ist wasserbasiert und degradiert mit der Zeit, Bauteile mit (s)NiO bleiben längere Zeit stabil.[82, 112] Auf ITO hat NiO den Effekt, dass die Inhomogenitäten in der Leitfähigkeit auf der Oberfläche durch NiO ausgeglichen werden und das Substrat somit elektronisch homogener erscheint: „hotspots“, die zu einer Degradierung der organischen Materialien führen würden, werden vermieden.[116]

Bei der Flüssigprozessierung von NiO wird ein Präkursormaterial verwendet, das durch Ausheizen in eine Nickeloxidschicht umgewandelt wird (genaue Beschreibung siehe 4.2.2). Die chemische Zusammensetzung und damit die optischen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden Schicht hängen dabei vor allem von der Ausheiztemperatur und der Oberflächenbehandlung ab.[33, 82, 117, 118]

4 Material und Methoden

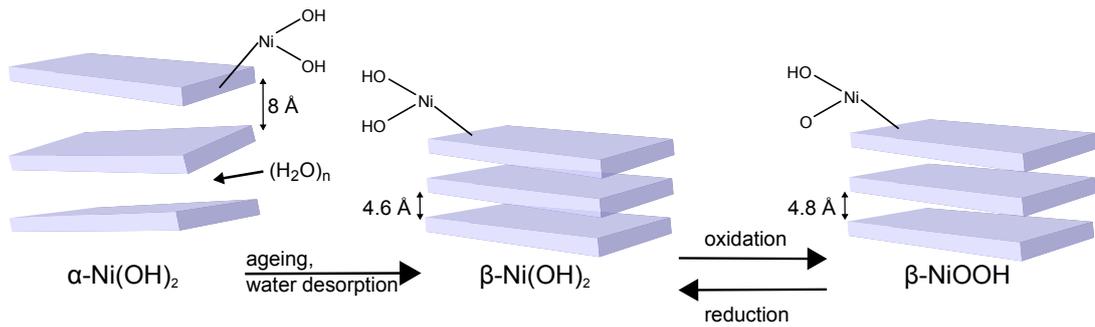
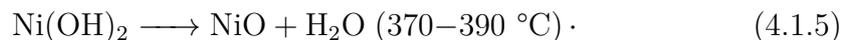
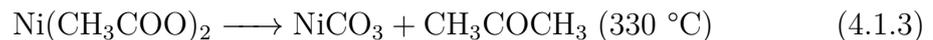
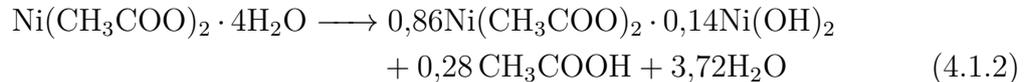


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der beiden Phasen des $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Die $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ -Phase ist die ungeordnete Phase mit Wassereinlagerungen zwischen den Kristallebenen, sie kann in die geordnete $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ -Phase durch Verlust des Wassers übergehen. Das $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ kann durch Oxidation in das $\beta\text{-NiOOH}$ umgewandelt werden, wobei H^+ und e^- entstehen. Dieser Prozess ist umkehrbar.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Präkursor Nickelacetat-Tetrahydrat von SIGMA-ALDRICH (Reinheit 99,998%) wurden Ausheiztemperaturen zwischen 275 und 400 °C verwendet. Bei 275 °C ist die Umwandlung des Präkursors schon so weit fortgeschritten, dass die elektronischen Eigenschaften für die Anwendung geeignet sind. Bei 400 °C wird ein Maximum in der Effizienz der Bauteile erreicht.[82, 119]

Die Umwandlung des Präkursors in Nickeloxid verläuft über verschiedene Stufen, abhängig von der Ausheiztemperatur:[120]



In den so hergestellten sNiO-Filmen ist Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) ein Produkt der unvollständigen Umwandlung des Präkursors. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wird als Elektrodenmaterial in der Batterieherstellung verwendet und wurde dadurch schon weitgehend untersucht: es wird dabei in zwei Phasen unterteilt - das $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ und das $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. [121–123] Eine schematische Darstellung der beiden Phasen ist in Abbildung 4.2 zu sehen, die blauen Quader stehen dabei für die Kristallebenen, die für die beiden Materialien aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bestehen. $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ fasst eine große Gruppe ungeordneter Ni^{2+} -Hydroxide zusammen, in die Wasser eingelagert ist, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ hingegen beschreibt die geordnete Phase der Hydroxide. Beide Hydroxide lassen sich spektroskopisch voneinander unterscheiden: wäh-

rend bei α -Ni(OH)₂ im Bereich zwischen 1300 und 1750 cm⁻¹ und 3200 und 3700 cm⁻¹ Schwingungen angeregt werden, die durch die OH-Schwingungen des Wassers hervorgerufen werden, so besitzt β -Ni(OH)₂ vor allem eine schmale Absorptionsbande bei etwa 3650 cm⁻¹. [122, 123] α -Ni(OH)₂ kann durch einen Alterungsprozess und Verlust von Wasser in β -Ni(OH)₂ übergehen.

4.1.2.3 Oberflächenbehandlung - Sauerstoffplasma

Eine Oberflächenbehandlung, die in Solarzellen eine abermals verbesserte Effizienz ermöglicht, ist die Behandlung der sNiO-Schichten mit Sauerstoffplasma. Eine Beobachtung, die dabei bereits gemacht wurde, ist, dass die Austrittsarbeit von sNiO-Schichten durch die OP-Behandlung (siehe Abschnitt 4.2.1) auf einen Wert von 5,7 eV angehoben werden kann. [33] Für das Ni(OH)₂ gilt, dass durch eine Oxidation das Ni(OH)₂ in Nickeloxyhydroxid (NiOOH) überführt werden. α -Ni(OH)₂ kann in γ -NiOOH umgewandelt werden, β -Ni(OH)₂ in β -NiOOH. Die Umwandlung kann bei Plasmabehandlung durch Oxidation der Filme erzeugt werden. [118, 121, 124] In Abbildung 4.2 ist zur Vereinfachung nur der Prozess von β -Ni(OH)₂ nach β -NiOOH dargestellt. Ni(OH)₂ ist ebenfalls ein Isolator, sobald es allerdings in NiOOH umgewandelt ist, steigt die Leitfähigkeit von etwa 10⁻¹³ auf 10⁻⁴ (Ωcm)⁻¹ an. [107, 111, 122, 123, 125] Welche Prozesse für die restlichen Komponenten der sNiO-Schichten stattfinden und welche Auswirkungen diese auf die chemische Zusammensetzung und elektronischen Eigenschaften haben, wird in dieser Arbeit mittels IR- und XP-Spektroskopie diskutiert werden.

4.1.3 Molybdänoxid - MoO₃

Molybdänoxid (MoO₃) ist ein Übergangsmetalloxid, das eine hohe Austrittsarbeit von 6,7 eV besitzt und deshalb als p-Dotant in der organischen Elektronik verwendet wird. [20, 126, 127] Dabei kann MoO₃ als Zwischenschicht durch Verdampfen im UHV aufgebracht werden oder aber auch zusammen mit dem organischen Material ko-evaporieren. Beim Aufdampfen von MoO₃ bilden sich hauptsächlich Mo₃O₉-Cluster. [128] Als Zwischenschicht zur Verbesserung des Ladungstransports findet es auf der Anodenseite von Solarzellen Verwendung oder beispielsweise als Ladungsträgergenerationsschicht in OLEDs. [20, 80, 129] Ebenso wie NiO zeigt auch MoO₃ eine zeitabhängige Reduktion der Austrittsarbeit je nachdem wie lange es an im Vakuum oder an Luft gelagert wird.⁵ [20, 130]

Das hier verwendete MoO₃ wurde von SIGMA-ALDRICH kommerziell erworben, es hatte eine Reinheit von 99,99% und wurde vor der Anwendung im UHV einmal zum Dampfen gebracht, damit eventuelle Verunreinigungen ausgasen konnten.

⁵Persönliche Kommunikation S. Beck, Kirchhoff-Institut, Universität Heidelberg; S. Hietzschold, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig.

Elektronenaffinität: 6,7 eV [20]

Ionisationspotential: 9,68 eV [20]

Dichte: 4,1 g/cm³ [128]

Molare Masse: 143,9 g/mol

Dielektrischer Hintergrund: $\epsilon_{\infty} = 4,1$ (UV-Vis-Ellipsometriemessungen an einer 20 nm-Schicht, S. BECK⁶)

4.1.4 Fluoriertes Zinkphthalocyanin - F₄ZnPc

Metall-Phthalocyanine (MPc) sind eine Klasse von Komplexverbindungen, die aus einem Metallzentrum und dem makrozyklischen Phthalocyanin-Rückgrat aufgebaut sind. Phthalocyanine sind aus vier Isoindol-Gruppen zusammengesetzt, die über Stickstoffatome miteinander verknüpft sind. Über die pyrrolischen Stickstoffatome sind sie in der Lage Metallatome zu chelatisieren. Im Allgemeinen haben MPc eine symmetrische und planare Struktur, je nach Wahl der Metallatome und zusätzlichen Seitenketten kann diese kontrolliert beeinflusst werden. Neben den morphologischen Eigenschaften können so auch die elektronischen Eigenschaften verändert werden. [36, 131, 132] Kristalline Schichten von Metallphthalocyaninen können so Mobilitäten von bis zu 1 cm²V⁻¹s⁻¹ aufweisen.[133] In dieser Arbeit wurde fluoriertes Zinkphthalocyanin verwendet, das in Abbildung 4.3 zu sehen ist: Vier H-Atome wurden durch F-Atome substituiert, daher der Name F₄ZnPc. Das F₄ZnPc wurde von BASF SE bereitgestellt, wo es durch Vakuumsublimation aufgereinigt wurde.

Aufgrund der starken Elektronegativität von Fluor konnte durch die Fluorierung die Bandlücke des ursprünglichen Materials ZnPc vergrößert werden. In Solarzellen führt dies in Kombination mit C₆₀ zu einer ebenfalls vergrößerten effektiven Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 1,29$ eV und so zu einer höheren offenen Klemmspannung V_{oc} , die die Effizienz (FF, PCE) der Bauteile verbessert. Von 3,3 % einer ZnPc:C₆₀ Solarzelle wird die Effizienz bei F₄ZnPc:C₆₀ auf 4,6 % angehoben.[132] In dünnen Filmen hängt die Orientierung und die Kristallinität der MPc von vielen Faktoren ab: je höher die Substrattemperatur, desto dicker der Film. Je kleiner die Aufdampfraten, desto glatter das Substrat und desto größer ist die Kristallinität.[131, 134–136] Abhängig vom Substrat sehen die ersten Monolagen unterschiedlich aus, es kann bei sehr geordneten MPc zu einer hochleitenden Schicht kommen, die sich direkt an der Grenzfläche ausbildet. [131] Für ZnPc beispielsweise ist bekannt, dass es solch eine Schicht auf Glas ausbildet. Außerdem ist die Kristallstruktur eine triklinen α -Phase, deren Kristallitgröße für einen 50 nm dicken ZnPc-Film in etwa 70x13 nm² beträgt.[134] Auf ITO ist das ZnPc stehend angeordnet unter einem Winkel von 26° der Molekülebene zur

⁶Dr. Sebastian Beck, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.

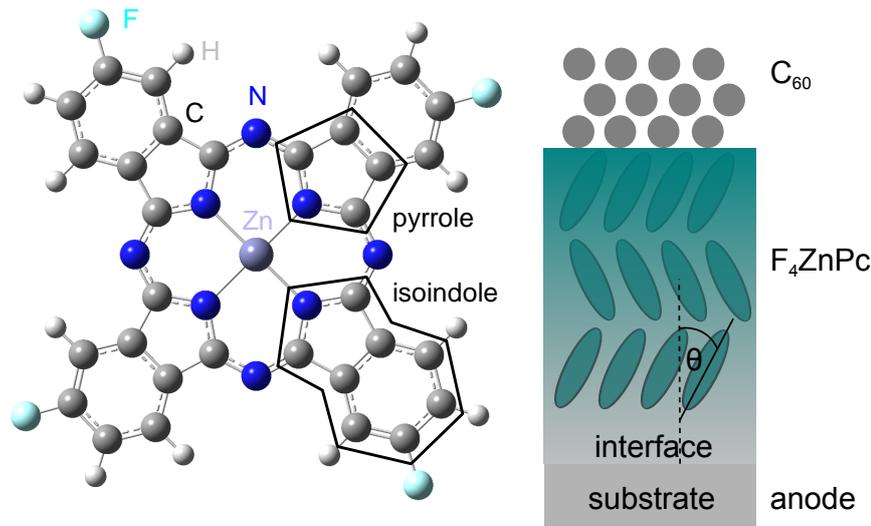


Abbildung 4.3: Links: Molekülstruktur von F₄ZnPc. Markiert ist die Isoindolgruppe ebenso wie die Pyrrolgruppe. Rechts: Skizze eines Schichtstapels wie er in Donor/Akzeptor Solarzellen verwendet wird, beginnend mit der Anode, darauffolgend F₄ZnPc und C₆₀. Die α -Phase von F₄ZnPc ist skizziert und auch ein Neigungswinkel θ angedeutet.

Oberflächennormalen (siehe Abbildung 4.3 rechts).[135] Gleiches gilt auch für Kupferphthalocyanin (CuPc).[3] Wie sich F₄ZnPc an der Grenzfläche zu ITO, sNiO und MoO₃ verhält, wird im Folgenden untersucht werden, ebenso welche Orientierung es vorzugsweise in den dünnen Schichten im Mittel annimmt.

Elektronenaffinität: 3,9 eV [132]

Ionisationspotential: 5,3 – 5,5 eV [48, 137]

Austrittsarbeit: 4,4 eV [48]

Dichte: 1,6 g/cm³ (angelehnt an die Dichte für ZnPc [134])

Molare Masse: 649,88 g/mol

Dielektrischer Hintergrund: $\epsilon_{\infty} = 2,9$ (UV-Vis-Ellipsometriemessungen)

4.1.5 N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4,9,10-bis-(dicarboximid) - BPE-PTCDI

Das Perylendiimid(PDI)-Derivat ist seit den Neunziger Jahren bekannt, allerdings wird es unter vielen verschiedenen Namen aufgeführt: PDC [138], BPE-PTCDI [139–141], PPEI [142–145], DPEP [146]. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.4 zusehen. Der PTCDI-Kern ist markiert, die beiden Phenylethyl-Seitengruppen

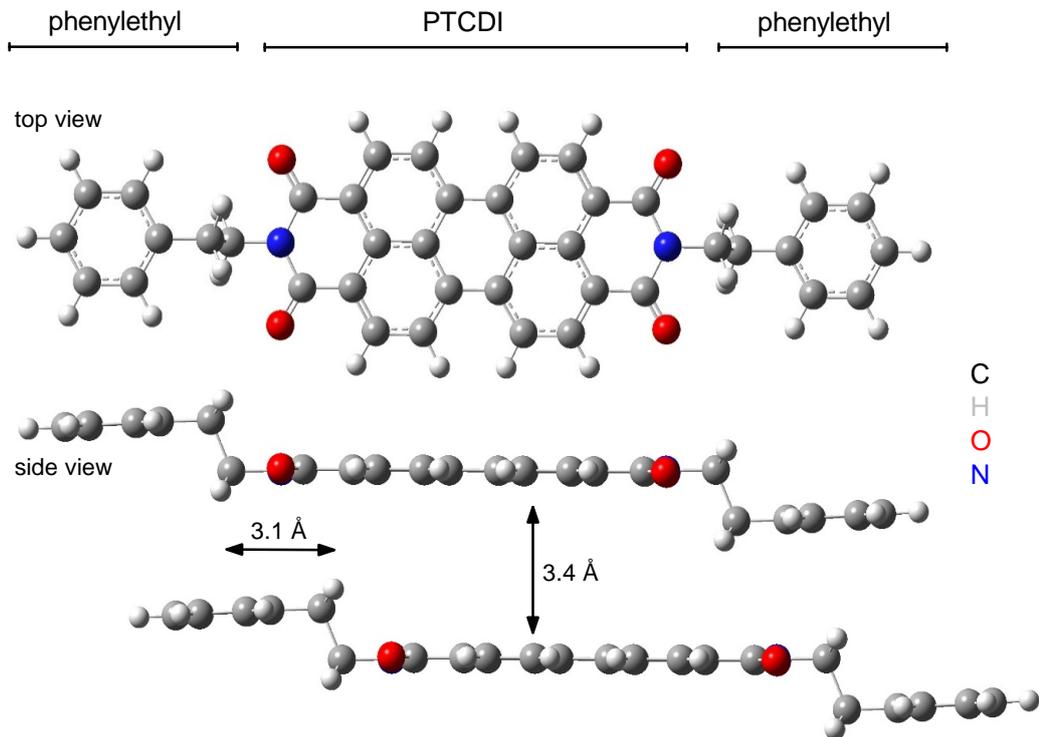


Abbildung 4.4: Die Molekülstruktur von BPE-PTCDI (N,N' -bis(2-phenylethyl)Perylen-3,4,9,10-bis-(dicarboximid)) in Drauf- und Seitenansicht. Markiert sind die Phenylethylgruppen, ebenso wie der PTCDI-Kern. Zur Veranschaulichung der Anordnung im Kristall wurde ein weiteres Molekül in der Seitenansicht eingefügt.

befinden sich nicht in derselben Ebene, sondern parallel versetzt dazu.[142]

Beim Aufbringen von BPE-PTCDI kann durch Variation der Substrattemperatur die Kristallinität verändert werden. Beim Aufdampfen auf ein Substrat mit Raumtemperatur bilden sich Schichten in denen sich kleine Kristallite umgeben von amorphem Material formen, sodass der Film insgesamt rötlich erscheint. Das Aufdampfen auf ein geheiztes Substrat (100-150 °C) oder anschließendes Ausheizen führen dazu, dass sich eine kristallinere Schicht bildet, die eine schwarze Färbung hat.[138, 141, 146, 147] In den Kristalliten ordnen sich die Moleküle so an, dass die Perylenkerne in einem Abstand von 3,4 Å zueinander und dabei longitudinal um 3,1 Å und lateral um 0,8 Å verschoben sind. Die lange Achse des BPE-PTCDI ist in den verschiedenen Kristalliten im gleichen Neigungswinkel zum Substrat, allerdings können die Perylenkerne selbst gegeneinander verdreht sein.[142]

Das Perylendiimid-Derivat ist bekannt als n-Typ Halbleitermaterial mit ei-

ner Elektronenmobilität von bis zu $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und wird deshalb als Elektronenakzeptor in Solarzellen und auch als Transistormaterial verwendet.[139–141, 143, 144] Zusätzlich zur hohen Elektronenmobilität ist es für bis zu 3 Monate luftstabil und besitzt eine sehr große Exzitonlebensdauer von $2,3 \mu\text{s}$. [144] Das verwendete Material wurde von LUMTEC mit einer Reinheit von etwa 99 % bezogen und vor der ersten Präparation einmal zum Dampfen gebracht, um mögliche Verunreinigungen zu beseitigen.

Elektronenaffinität: 4,1 eV [141]

Ionisationspotential: 6,1 – 6,2 eV [139]

Austrittsarbeit: 4,4 eV [139]

Dichte: $1,4 \text{ g/cm}^3$ [138]

Molare Masse: 598,66 g/mol

Dielektrischer Hintergrund: $\epsilon_\infty = 3,5$ (Ellipsometriemessungen J. BERNHARDT⁷)

4.1.6 Dimethylamino-Biphenyl-Phosphonate für SAMs

Die verwendeten Phosphonate sind in Abbildung 4.5 dargestellt: 4'-(dimethylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure (**1**) und 4'-(dimethylamino)-3,5-difluoro[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure (**2**). Sie zeichnen sich durch dieselbe Länge und die identische funktionelle Gruppe und Kopfgruppe aus, der Unterschied besteht darin, dass **2** im Gegensatz zu **1** am Benzolring der Kopfgruppe teilweise fluoriert ist.

Die Moleküle wurden von F. S. BENNECKENDORF⁸ synthetisiert und charakterisiert. Die Fluorierung führt dazu, dass das Dipolmoment des Moleküls von $\mu_{\text{SAM},1} = 5,8 \text{ D}$ auf $\mu_{\text{SAM},2} = 9,2 \text{ D}$ vergrößert wird.⁹ Bei einem ähnlichen Neigungswinkel sollte so die Oberflächenenergie des Substrats gleich stark beeinflusst werden; auch der Abstand zwischen Substrat und aktiver Schicht sollte sich nicht unterscheiden. Allein die Austrittsarbeit würde unterschiedlich beeinflusst werden. Auf ITO für Phenyl- und Benzylphosphonate ist die Austrittsarbetsänderung $\Delta\Phi_{\text{PA-O}}$, die durch den Dipol der Phosphonatbindung entsteht, etwa 0,4 eV unabhängig von der Fluorierung der Moleküle und zeigt in dieselbe Richtung wie der Dipol der hier verwendeten Moleküle. Daher wird durch die SAMs eine Reduzierung der Austrittsarbeit erwartet.[63, 148] Die Bedeckung der Oberfläche N ist für ITO $0,7 \text{ Moleküle/nm}^2$. [26, 62, 148]

⁷Jakob Bernhardt, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

⁸Frank Simon Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg.

⁹DFT-Rechnungen F.S. Benneckendorf.

4 Material und Methoden

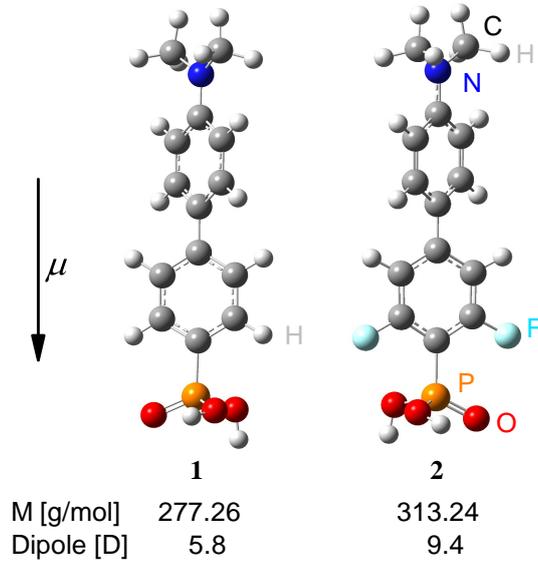


Abbildung 4.5: Molekülstruktur von Molekül **1** (4'-(dimethylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure) links und Molekül **2** (4'-(dimethylamino)-3,5-difluoro[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure) rechts. Die Richtung des Dipolmoments der Moleküle ist mit einem Pfeil angedeutet.

Für die Gleichung

$$\begin{aligned}
 \Delta\Phi &= \Delta\Phi_{\text{PA-O}} + \Delta \\
 &= \Delta\Phi_{\text{PA-O}} + \frac{N}{\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \cdot \mu_{\perp, \text{SAM}} \\
 &= \Delta\Phi_{\text{PA-O}} + \frac{N}{\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \cdot \mu_{\text{SAM}} \cdot \cos(\theta)
 \end{aligned}$$

mit $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As(Vs)}^{-1}$, $\varepsilon_\infty = 2,7$ für beide Moleküle und den bereits erwähnten Werten, ergeben sich folgende Austrittsarbeitsänderungen in Abhängigkeit des Neigungswinkels θ :

$$\Delta\Phi_{\text{SAM},1} = 0,4 \text{ eV} + 0,56 \text{ eV} \cdot \cos(\theta) \quad (4.1.6)$$

$$\Delta\Phi_{\text{SAM},2} = 0,4 \text{ eV} + 0,87 \text{ eV} \cdot \cos(\theta). \quad (4.1.7)$$

Dabei handelt es sich nur um eine vorläufige Abschätzung, da die Werte stark von der Bedeckung und dem angenommenen Oberflächendipol der Phosphonatbindung abhängen. Im Verlauf der Arbeit werden experimentelle Austrittsarbeitsänderungen und der Neigungswinkel aus der Analyse der IR-Spektren damit verglichen werden.

Ziel ist es durch eine Variation der Austrittsarbeit ohne Veränderung der Oberflächenenergie die Wechselwirkung zwischen anorganischer Kathode und organischen Halbleitermaterial zu untersuchen. Als Kathode wird in diesem Schichtsystem ITO gewählt, das Halbleitermaterial ist BPE-PTCDI.

4.2 Methoden

Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Präparations- und Simulationsmethoden näher beschrieben. Eine grundlegende Präparationsmethode ist die Standardreinigung, die aus zwei Schritten besteht: Die Substrate werden zunächst 15 min im Ultraschallbad bei eingeschalteter Heizung ($\sim 50^\circ\text{C}$) in Aceton gereinigt. Danach folgt eine 15-minütige Reinigung im Isopropanol, ebenfalls im Ultraschallbad mit eingeschalteter Heizung. Zum Schluss werden die Substrate mit Stickstoff getrocknet und sind bereit für die weitere Prozessierung.

4.2.1 Sauerstoffplasmabehandlung

Die Plasmabehandlung der Proben wurde mit Hilfe des Plasmaofens TETRA von DIENER ELECTRONICS durchgeführt. Es bestand die Möglichkeit sowohl Argon als auch Sauerstoffplasma zu erzeugen. Dabei wurde der Ofen zunächst evakuiert, anschließend mit dem jeweiligen Gas gefüllt und dann das Plasma gezündet. Nach der Behandlung wurde die Kammer wieder belüftet.

Die Behandlungszeit für Argonplasma betrug stets 3 min bei einem Druck von 0,3 mbar und wurde nur bei den frisch hergestellten Goldsubstraten verwendet, um sie von eventuellen Adsorbaten zu befreien.[98, 149]

Die Sauerstoffplasmabehandlung (OP-Behandlung) betrug 1 min bei einem Druck von 0,3 mbar und einer Leistung von 900 W. Bei Substraten, die für Transmissionsmessungen verwendet wurden, war eine Unterlage aus Glas erforderlich um die Rückseite vor einer OP-Behandlung zu schützen.

4.2.2 Flüssigprozessierung von NiO

Für die Herstellung von sNiO-Schichten werden Substrate mit Präkursorlösung rotationsbeschichtet und anschließend ausgeheizt, um eine Nickeloxidschicht herzustellen. Die Wahl des Präkursors und auch die Herstellungsparameter wurden aus [82] übernommen und modifiziert.

Präkursor-Lösung Das Ansetzen der Lösung und das Rotationsbeschichten der Substrate fand in Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox statt. Der Präkursor Nickelacetat-Tetrahydrat wurde mit Monoethanolamin in Ethanol gelöst. Dabei war das molare Verhältnis von Ni^{2+} zu Monoethanolamin 1:1. Monoethanolamin wirkt dabei als Stabilisator und Ligand, der Nickel so koordiniert, dass es ionische Komplexe bildet.[82] Insgesamt wurden 200 mg Nickelacetat und $50\ \mu\text{l}$ Monoethanolamin in 4 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde anschließend für mindestens acht Stunden auf einer Heizplatte bei 50°C gerührt, bis sie eine homogene grünliche Färbung hatte.

Rotationsbeschichten der Substrate und Ausheizen Die verwendeten Substrate wurden standardgereinigt und anschließend in die Handschuhbox eingeschleust. Dabei ist es wichtig, dass die Substrate quadratisch sind, sonst entstehen asymmetrische Randeﬀekte bei der Rotationsbeschichtung. Auf Substrate mit einer Fläche von $15 \times 15 \text{ mm}^2$ wurden $100 \mu\text{l}$ der Lösung gegeben und eine Minute bei einer Beschleunigung von $2000 \text{ U/min}\cdot\text{s}$ und einer Geschwindigkeit von 2000 U/min rotiert. Proben, die später in Transmission vermessen wurden, waren auf der Rückseite mit einem in Ethanol getränktem Wattestäbchen zu reinigen, damit keine Reste der Lösung aus der Rotationsbeschichtung haften bleiben und Messergebnisse verfälschen.

Ausheizen der Präkursorschicht Das Ausheizen der Präkursorschicht geschah außerhalb der Handschuhbox, da ein gewisses Sauerstoffangebot für eine vollständige Umwandlung des Präkursors in Nickeloxid wichtig ist. Die Ausheiztemperaturen wurden zwischen $275 \text{ }^\circ\text{C}$, $325 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert, die Ausheizzeit betrug 45 min . Die Heizplatten wurden auf die entsprechende Temperatur hochgeheizt und die Proben dann darauf platziert. Dabei sollten alle Proben auf einer möglichst kleinen Fläche verteilt sein, um Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung auf der Heizplatte entgegen zu wirken. Die Proben wurden für einen reproduzierbaren Ausheizvorgang mit einer gereinigten Petrischale abgedeckt.

Weitere Prozessierung für die Proben der Strom-Spannungsmessungen Die sNiO-Schichten auf Glassubstraten wurden direkt im Anschluss an den Ausheizvorgang in einen Verdampfer eingebaut. Dort wurde bei einem Druck von etwa 10^{-6} mbar die 50 nm dicke Goldschicht aufgebracht.

4.2.3 Flüssigprozessierung von selbstorganisierenden Monolagen

Die Herstellung der Monolagen orientiert sich an bereits bekannten Prozessen für Monolagenbildung auf ITO.[26, 27] Wenn nicht anders beschrieben, erfolgte der Prozess in Stickstoffatmosphäre einer Handschuhbox. Eine Analyse der Ergebnisse von verschiedenen Herstellungsprozessen für weitere Phosphonate ergab folgenden Prozess:[79]

Einlegen der Substrate in Molekül-Ethanol-Lösung Das Ansetzen der Lösung erfolgte etwa eine Stunde vor Einlegen der Substrate in die Lösung. Dazu wurde die entsprechende Menge Molekül in wasserfreies Ethanol (VWR, Ethanol absolut, mind. $99,8 \%$) gegeben, um eine $0,2$ und 8 mM Konzentration zu erhalten. Die Lösung wurde anschließend für eine Stunde auf der Heizplatte bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.

Die standardgereinigten ITO-Substrate mit einer Größe von $10 \times 20 \text{ mm}^2$ wurden in etwa 4 ml SAM-Ethanol-Lösung über Nacht bei einer Temperatur von 50°C eingelegt.

Ausheizen der Substrate Die Substrate wurden nach der Einlegezeit aus der Lösung geholt und mit Stickstoff getrocknet. Für drei Stunden wurden die Substrate dann auf einer Heizplatte bei 140°C ausgeheizt um die Phosphonatbindung der bisher physisorbierten Moleküle zu aktivieren.

Entfernen von möglichen Multilagen Nach dem Ausheizen wurden die Substrate aus der Stickstoffatmosphäre in Umgebungsbedingungen überführt und in einem beheizten Ultraschallbad bei etwa 50°C für 30 min in Ethanol behandelt, um Multilagen zu entfernen. Auf die Trocknung mit Stickstoff folgte nochmals für einige Minuten die 100°C heiße Heizplatte, um Reste des Ethanols oder Wasser aus den Schichten zu entfernen. Danach wurden die Proben mit IR-, XPS-, und Kontaktwinkelmessungen untersucht.

4.2.4 Präparation von Kaliumbromid-Presslingen

Das Spektrum des isotrop verteilten Moleküls wurde mit Hilfe eines Kaliumbromid-Presslings ermittelt. Dazu wurde F_4ZnPc im Verhältnis 1:2000 in Kaliumbromid (KBr) gemischt (0,1 mg F_4ZnPc in 0,2 g KBr). Die Mischung wurde in einem Marmormörser für 30 min fein gemahlen um anschließend in einer KBr-Presse einen etwa 1 mm dicken Pressling zu erzeugen. Der Durchmesser des Presslings beträgt 8 mm und wurde mit 10 Tonnen gepresst. Ein weiterer Pressling aus reinem KBr wurde hergestellt, um als Referenz für die Messung zu dienen. Beide Presslinge wurden von J. ZIMMERMANN¹⁰ angefertigt und in Transmission gemessen. Für den Pressling von BPE-PTCDI wurde ein Verhältnis von 1:1000 von Molekül und KBr gewählt, ansonsten war der Herstellungsprozess identisch. Die Presslinge wurden von J. BERNHARDT hergestellt und vermessen.

4.2.5 Präparation und Messung in UHV

Das Aufdampfen in der UHV-Kammer erfolgte stets nach dem gleichen Schema. Die Tiegel mit den zu verdampfenden Materialien wurden auf die entsprechende Temperatur hochgeheizt und mittels der Quarzwaage die Rate eingestellt. Für F_4ZnPc wurde dabei bei einer Temperatur von etwa 410°C und einem Druck $< 2 \cdot 10^{-8}$ mbar eine Rate zwischen $1,5\text{--}4,0 \text{ \AA}/\text{min}$ eingestellt. BPE-PTCDI wurde bei einem Druck $< 8 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Tiegeltemperatur von etwa 310°C mit Raten zwischen $1,5$ und $8,0 \text{ \AA}/\text{min}$ aufgedampft. Die Rate fiel im Verlauf

¹⁰Johannes Zimmermann, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

der Messungen immer weiter ab, das wurde allerdings in der Ermittlung der nominellen Schichtdicke berücksichtigt. Ein Überblick über die Aufdampferien kann im Anhang in Abschnitt A.3 gefunden werden.

Während die Quellen hochgeheizt wurden, konnte das entsprechende Substrat vorbereitet werden. ITO wurde standardgereinigt, NiO wurde so hergestellt, dass es nach dem Ausheizen direkt eingeschleust werden konnte, um so möglichst kurze Zeit dem Vakuum exponiert zu sein. Das Einschleusen wurde auf 25 min minimiert. Danach konnte die Probe über das Transfersystem auf die justierbare Probenaufnahme des IR-Tools gebracht werden. Nach Justieren der Probenposition sowie des Strahlengangs, konnte die Messung beginnen. Gemessen wurde bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Blendengröße von 1 mm im Mittel über 200 Scans. Die Messzeit für eine solche Messung betrug 86 s. Zunächst wurden Referenzspektren aufgenommen, in denen das Substrat gegen sich selbst vermessen wurde um eine 100%-Basislinie zu erhalten. Dann wurde der Shutter des zu dampfenden Materials geöffnet und die Probe mit dem entsprechenden Material bedampft. Nach dem Ende des Aufdampfvorgangs wurde noch ein weiteres Spektrum der fertiggestellten Probe gemessen.

Beim Aufdampfen eines Schichtstapels von MoO_3 und F_4ZnPc wurden beide Quellen hochgeheizt und die Materialien zum Dampfen gebracht. Zuerst wurde MoO_3 mit einer Rate von etwa $10\text{ \AA}/\text{min}$ gedampft, der Shutter dann gedreht, sodass MoO_3 nicht mehr die Probe erreicht, und anschließend F_4ZnPc aufgedampft. Damit wurde die Zeit, in der MoO_3 ohne Bedeckung des F_4ZnPc war, minimiert.

4.2.6 Optische Modellierung

Das kommerziell erhältliche Softwarepaket SCOUT, von W. THEISS Hard- und Software, wurde dazu verwendet die Modelle für die dielektrischen Funktionen der einzelnen Materialien im FIR und MIR-Bereich zu erstellen.[150] Dazu ist es notwendig, einen Schichtstapel zu definieren, der die vermessene Probe möglichst exakt beschreibt. Mit diesem Schichtstapel ermittelt das Programm mit Hilfe der Transfermatrixmethode sowohl Transmissions- als auch Reflexionsspektren. Materialien mit einem metallischen Verhalten im IR-Bereich (ITO und Gold) konnten durch ein DRUDE-Modell beschrieben werden und enthielten so eine Plasmafrequenz und Dämpfung. Nickeloxid im FIR-Bereich konnte mit Gervaisoszillatoren (siehe Abschnitt 2.1.2.1) beschrieben werden. Organische Materialien wurden im MIR-Bereich mit Hilfe eines dielektrischen Hintergrunds und Brendeloszillatoren modelliert. Die eingefügten Oszillatoren haben keine Vorzugsorientierung in der Schicht, das heißt in SCOUT wird eine isotrope Schicht angenommen und simuliert. Mehrfachreflexionen an Grenzflächen werden ebenfalls berücksichtigt. Die Parameter des Modells, wie etwa Schichtdicke, energetische Position eines bestimmten Oszillators oder der dielektrische Hintergrund wurden angepasst,

indem der jeweilige Fitparameter nach dem Downhill-Simplex-Verfahren variiert wurde, um die mittlere quadratische Abweichung zwischen experimentellem und simuliertem Transmissionsspektrum zu minimieren.

SCOUT wurde ebenfalls verwendet, um die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen in Transmissions- und Reflexionsspektren umzuwandeln. Dabei wurden die Oszillatorpositionen und -stärken aus der Rechnung für die Parameter der Brendeloszillatoren verwendet und die Lorentz-Verbreiterung mit 4 cm^{-1} und die Gauß-Verbreiterung mit 4 cm^{-1} angenommen. Die so simulierten IR-Spektren konnten anschließend mit experimentellen Spektren verglichen werden, um eine Zuordnung der Banden und eine Charakterisierung der experimentellen Spektren zu ermöglichen.

4.2.7 Quantenmechanische Rechnungen

Für eine Zuordnung der Banden in den experimentellen Spektren wurden in dieser Arbeit Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Rechnungen durchgeführt.

Um die Eigenschaften eines Systems zu beschreiben, bedarf es in der Quantenmechanik der Wellenfunktion, diese kann bei einem System aus einer Ansammlung von Teilchen aus der Schrödinger-Gleichung berechnet werden. Ein Verfahren, das es ermöglicht ein Vielelektronensystem wie das eines Moleküls zu berechnen, basiert auf dem HOHENBERG-KOHN-Theorem. Die grundlegende Aussage ist, dass die Elektronendichte des Grundzustands $n_{e,0}(\vec{r})$ eines Moleküls eindeutig festgelegt ist. Die Eigenschaften des System wie beispielsweise die Gesamtenergie sind Funktionale der $n_{e,0}(\vec{r})$ und können durch Kenntnis dieser bestimmt werden. $n_{e,0}(\vec{r})$ enthält die Informationen der Gesamtheit der Elektronen und damit sind die Variablen der zu bestimmenden Größen von $3N_e$ mit der Anzahl N_e der Elektronen auf 3 reduziert. Um nun $n_{e,0}(\vec{r})$ zu erhalten, muss die Energie und somit das Funktional $E[n_{e,0}(\vec{r})]$ minimiert werden. Dazu werden N Einelektronen-Wellenfunktionen angesetzt, die sogenannten KOHN-SHAM-Funktionen, die die N Lösungen in einem effektiven Potential v_r sind. Das effektive Potential ist dabei der Schlüssel und setzt sich aus Termen des HARTREE-Potentials, der Wechselwirkung mit den Atomrümpfen $v(\vec{r})$ und dem Austausch-Korrelationspotentials $v_{AK}(\vec{r})$ zu

$$v_r(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n_e(\vec{r})n_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r + v_{AK}(\vec{r}) \quad (4.2.1)$$

zusammen. Die KOHN-SHAM-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_r(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.2.2)$$

wird so zur Bestimmung der Elektronendichte verwendet. Die Lösung liefert die

4 Material und Methoden

Orbitale $\psi_i(\vec{r})$, die in der Dichte

$$n_e(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} A_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.2.3)$$

enthalten sind. A_i gibt die Besetzung des i -ten Orbitals an. Das effektive Potential v_r ist allerdings ebenfalls von der Dichte abhängig, wie Gleichung 4.2.1 zeigt. Daher muss eine Lösung iterativ gefunden werden, indem das Potential in die KOHN-SHAM-Gleichung eingesetzt und neu gelöst bis eine stabile Lösung gefunden wird.[151–153]

Das Austausch-Korrelationspotential ist verantwortlich für eine möglichst korrekte Beschreibung des Vielelektronensystems. Für die Berechnung gibt es verschiedene Methoden, die hier verwendete ist das B3LYP-Funktional mit dem Triple-Basissatz 6-311+G(d,p) für die Beschreibung der Wellenfunktion mit Hilfe von Gaußfunktionen.[154, 155]

Das verwendete Programm ist GAUSSIAN 09W [156] und die Rechnungen wurden mit dem Funktional B3LYP mit dem Triple-Basissatz 6-311+G(d,p) durchgeführt. Die Rechnung bezieht sich auf ein Molekül in Gasphase, eine leichte Abweichung der Oszillatorpositionen und -stärken aus der Rechnung zu denen eines dünnen Films ist somit wahrscheinlich. Zudem werden anharmonische Effekte vernachlässigt, was ebenfalls zu einer systematischen Verschiebung zu höheren Werten der Schwingungsfrequenzen führen kann.[157]

Die berechneten Schwingungen können mit Hilfe von GAUSSVIEW 5.0 [158] veranschaulicht werden. Dabei ist es möglich die Verschiebungen der einzelnen Moleküle zu zeigen, aber auch die Änderung des Dipolmoments zu visualisieren. Diese Information ist für die Analyse der Orientierung der Molekül in den dünnen Schichten notwendig.

5 Grenzfläche von F_4ZnPc und Übergangsmetalloxiden auf der Anodenseite

In der organischen Elektronik wird die Effizienz eines Bauteils maßgeblich durch die Grenzfläche der verwendeten Materialien bestimmt. In diesem Kapitel wird das Anodenmaterial ITO und dessen Modifikationen mit Molybdänoxid und Nickeloxid für die Löcherextraktion im Fall organischer Solarzellen untersucht. Wichtige Voraussetzungen sind dabei die Anpassung der Energieniveaus und die Ladungsträgerselektivität der Materialien. Übergangsmetalloxide werden oftmals verwendet, da sie hohe Austrittsarbeiten besitzen, transparent sind und zudem auch eine höhere Stabilität aufweisen als beispielsweise Polymerschichten. Die meisten Übergangsmetalloxide sind n-Typ Halbleiter wie beispielsweise Molybdänoxid (MoO_3), Wolframoxid (WO_3) oder auch Indiumzinnoxid (ITO). Nickeloxid (NiO) bildet dabei eine Ausnahme und ist ein p-Typ Material.

Die Verbesserung der Effizienz von Solarzellen durch die Verwendung von MoO_3 und NiO konnte bereits in der Literatur nachgewiesen werden.[20, 33, 80, 82, 159] Mit Raster-Kelvin-Sondenmessungen und XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich eine Raumladungszone ausbildet und die Barriere der Löcherextraktion verschwindet.[159] Als Mechanismus liegt ein Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen MoO_3 und organischem Halbleiter nahe, der die energetische Barriere bei der Löcherextraktion verkleinert und so die Effizienz verbessert. Bei NiO liegt eine Anpassung der Energieniveaus als Grund für die Verbesserung nahe. Zusätzlich führt die große Bandlücke und die p-Typ Eigenschaft dazu, dass Leckströme reduziert werden können. M. SCHERER¹ und J. BOMBSCH² haben BHJ-Solarzellen mit den Schichtstapeln wie in Abschnitt 2.3 beschrieben hergestellt, ihre Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Das aktiven Schichten bestanden aus F_4ZnPc (siehe Abschnitt 4.1.4) und C_{60} . Aus den Kennlinien kann eine Verbesserung des Füllfaktors und der offenen Klemmspannung V_{oc} durch die Verwendung von flüssigprozessiertem NiO ($sNiO$) oder MoO_3 als Anodenmodifikation im Vergleich zu reinem ITO+OP festgestellt werden. Außerdem kann in Sperrichtung beobachtet werden, dass Leckströme im Vergleich zu dem reinen ITO+OP Substrat reduziert werden. Es ist ebenfalls

¹Dr. Michael Scherer, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig.

²Jakob Bombsch, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig.

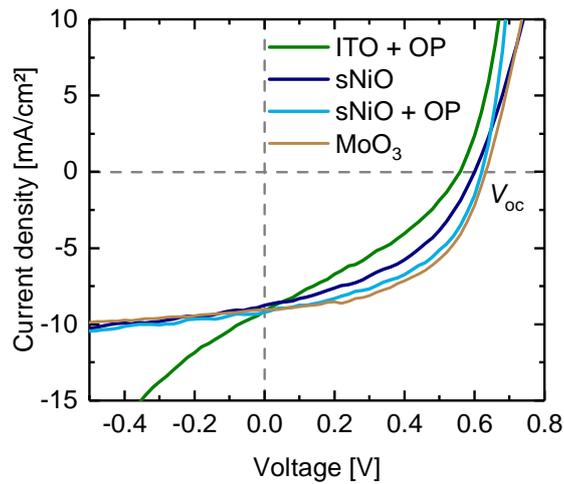


Abbildung 5.1: Strom-Spannungskurven der Bauteile aus dem Schichtstapel ITO+OP/ $F_4ZnPc:C_{60}$ / TPBi/ Silber mit ITO+OP (grün) als Anodenmaterial und den Anodenmodifikationen sNiO (+OP) (blau) und MoO_3 (braun).

zu sehen, dass durch eine Plasmabehandlung des sNiO der Füllfaktor und somit die Effizienz ebenfalls gesteigert werden können. Für FHJ-Solarzellen kann die gleiche Beobachtung gemacht werden, lediglich der Photostrom und daher die Effizienz sind aus den in Abschnitt 2.3 aufgeführten Gründen kleiner.

Mit Infrarotspektroskopie soll untersucht werden, was genau an der Grenzfläche zwischen F_4ZnPc und ITO, MoO_3 und sNiO geschieht. Dabei werden während des Aufdampfvorgangs von F_4ZnPc IR-Spektren aufgenommen, um die chemische Zusammensetzung, Orientierung und den möglichen Ladungstransfer zu analysieren. F_4ZnPc auf unterschiedlichen Substraten wurde bereits von J. ZIMMERMANN in Transmissionsmessungen untersucht. Dabei lag der Fokus auf dem Aufwuchsverhalten von F_4ZnPc bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und C_{60} Zwischenschichten.[32, 160] Das verwendete Substrat war Silizium und darauf wurden bauteilrelevante Materialien wie MoO_3 oder C_{60} aufgebracht. Aussagen über die Wechselwirkung mit ITO konnten so nicht getroffen werden. Die Grenzfläche zwischen F_4ZnPc und ITO, sNiO und MoO_3 wurde bisher noch nicht untersucht und wird im Rahmen dieser Arbeit ausführlich charakterisiert.

Zunächst werden das Anodenmaterial ITO und die Modifikations-, bzw. Zwischenschichten sNiO und MoO_3 charakterisiert. Von allen drei Materialien wird die dielektrische Funktion bestimmt, um später eventuelle Änderungen an der Grenzfläche zu F_4ZnPc feststellen zu können. Entsprechend wird auch die dielektrische Funktion von F_4ZnPc in einer isotropen Schicht bestimmt, um sie mit der von dünnen Filmen zu vergleichen. Im darauffolgenden wird das Verhalten von dünnen Schichten F_4ZnPc auf ITO+OP, sNiO und MoO_3 analysiert. Zum Vergleich werden Spektren aus quantenmechanischen Berechnungen des F_4ZnPc -Moleküls simuliert, damit die so hergestellten Schichtsysteme auf Orientierungsänderungen oder möglichen Ladungstransfer untersucht werden können. Unterstützt werden die IR-Messungen von XP-Spektren und Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen.

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

ITO ist kommerziell erhältlich und wurde am INNOVATIONLAB standardgereinigt und mit OP behandelt. MoO_3 wurde im Clustertool oder in der UHV-Kammer des IR-Tools auf ITO aufgedampft. Das sNiO wurde, wie bereits beschrieben, flüssigprozessiert und ausführlich im FIR und MIR Bereich untersucht, um die chemische Zusammensetzung der Schicht zu studieren. Eine Variation der Ausheiztemperatur der Präkursorsschicht wurde dazu genutzt die Zusammensetzung zu verändern und so die einzelnen Komponenten identifizieren zu können.

5.1.1 Die dielektrische Funktion von ITO

Abbildung 5.2 zeigt das IRRA-Spektrum eines unbehandelten und mit OP behandelten ITO Substrats. Die Referenz dieser Messung ist eine am INNOVATIONLAB hergestellte Goldprobe (siehe 4.1.1.3). Die dielektrischen Eigenschaften des ITO können, wie in Abschnitt 4.1.1.2 beschrieben, durch ein Schichtsystem modelliert werden, das ein Volumen-ITO (ITO_b) und ein Oberflächen-ITO (ITO_s) beinhaltet. Da das ITO im IR-Bereich ein DRUDE-Verhalten aufweist, können beide Schichten durch eine Plasmafrequenz (ω_p) sowie eine Dämpfungsfrequenz (ω_τ) charakterisiert werden. In SCOUT wurde mit dem gedampften Gold als Referenz und dem ITO-Stapel die dielektrische Funktion des gemessenen ITO simuliert und mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Das simulierte Spektrum in gestrichelten Linien und eine Skizze des Schichtstapels sind in Abbildung 5.2 dargestellt. ITO_b wurde mit einer festen Schichtdicke von 160 nm und ITO_s mit einer Schichtdicke von 16 nm angenommen, nur die Plasmafrequenz ($\omega_{p,s}$), sowie die Dämpfungsfrequenz ($\omega_{\tau,s}$) der Oberflächenschicht, wurden als freie Parameter zugelassen. Die einzelnen Werte können in etwa mit einem Fehler von 50 cm^{-1} belegt werden. Die Volumeneigenschaften wurden unverändert gelassen, ebenso der dielektrische Hintergrund der Schichten. Die Bande bei etwa 1260 cm^{-1} kann der longitudinal optischen Mode (LO-Mode) des Glassubstrats (Si-O-Si asymmetrische Streckschwingung) zugeordnet werden.[161] Dadurch, dass ein Teil des IR-Lichts durch das ITO transmittiert wird, erreicht er die Grenzfläche von Glas/ ITO und kann dort reflektiert werden und zum Reflexionssignal beitragen. Bei OP-Behandlung wird die Oberfläche des ITO deutlich verändert, vor allem die Plasmafrequenz der Oberflächenschicht wird vergrößert und die Dämpfung vermindert, wie in Abbildung 5.2 gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass durch die Anpassung der Plasmafrequenz und der Dämpfung der Verlauf der Basislinie über 4500 cm^{-1} sehr gut wiedergespiegelt werden kann. Abweichungen in der Basislinie zwischen 1500 und 4000 cm^{-1} können von der Rauheit der ITO-Oberfläche stammen. Die Veränderungen von ITO durch OP-Behandlung deuten auf eine erhöhte

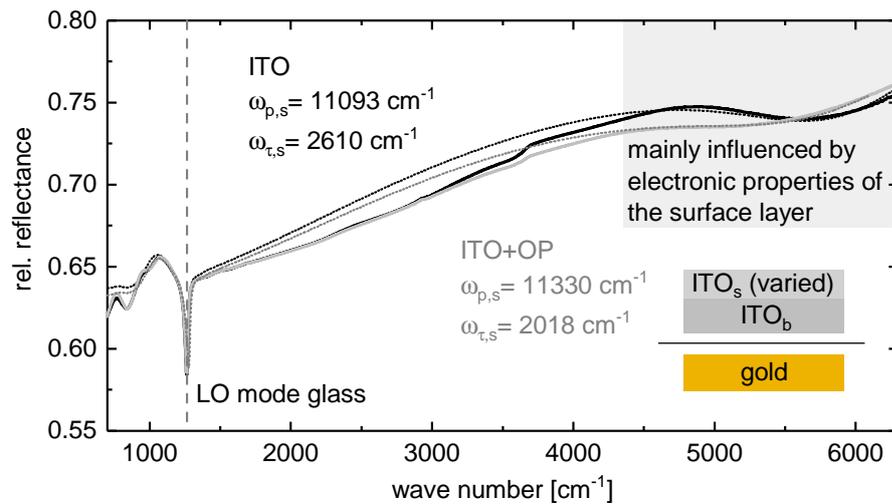


Abbildung 5.2: IRRA-Spektren von ITO ohne und mit OP-Behandlung. Die gestrichelten Linien zeigen das simulierte Spektrum der dielektrischen Funktionen des unten rechts dargestellten Schichtstapels. Durch Veränderung der Oberflächeneigenschaften des ITO (ω_p und ω_τ) konnten die Basislinienverläufe sehr gut wiedergegeben werden. Die vertikale Linie markiert die LO-Mode des Glassubstrats bei 1260 cm^{-1} .

Anzahl freier Ladungsträger hin, da ω_p nach Gleichung 2.1.27 unter anderem von der Ladungsträgerdichte n abhängt. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, da dort von einer besseren elektrischen Homogenität und Leitfähigkeit an der ITO-Oberfläche nach OP-Behandlung berichtet wird (siehe Abschnitt 4.1.1.2).[25, 93, 94]

5.1.2 Die dielektrische Funktion von MoO_3 auf ITO

MoO_3 wurde als Modifikationsschicht an der Anode verwendet. Beim Sublimieren von MoO_3 variiert der Oxidationszustand von Mo^{4+} bis Mo^{6+} , sobald ein Ladungsübertrag mit dem entsprechenden Substrat an der Grenzfläche auftritt.[162] Für eine Schichtdicke von 9 nm ist der vorwiegende Zustand Mo^{6+} , für sehr dünne Schichten kann er davon abweichen. Dies kann beispielsweise in der Austrittsarbeit der unterschiedlich dicken Schichten gezeigt werden. Bei 9 nm ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit die endgültige Austrittsarbeit von 6,7 eV erreicht.[162] Des Weiteren kann aufgrund eines Ladungsübertrags an der direkten Grenzfläche von ITO/ MoO_3 die morphologische Struktur des MoO_3 verändert werden.[163] Zudem ist bekannt, dass sich mit kleiner werdender Schichtdicke der dielektrische Hintergrund ϵ_∞ vergrößert.[164] Alle diese Faktoren beeinflussen den spektralen Abdruck des MoO_3 im IR. Einige Spektren, die den Aufdampfvorgang von MoO_3 auf ITO+OP zeigen, sind in Abbildung 5.3 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass für sehr dünne Schichtdicken die Form des Spektrums von der der dicken

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

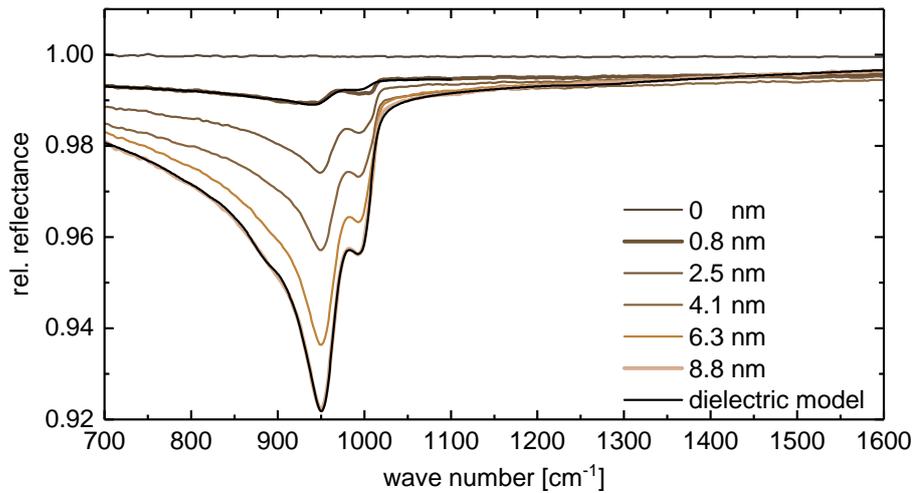


Abbildung 5.3: IRRA-Spektren von MoO₃ auf ITO+OP für verschiedene Schichtdicken. In schwarz sind die Fits der dielektrischen Funktion für 0,8 nm und 8,8 nm gezeigt.

Schichten abweicht. Vor allem das Bandenverhältnis zwischen der Bande bei 950 und 1010 cm⁻¹ ändert sich stark. Trifft man nun die einfache Annahme, dass in einer Änderung des dielektrischen Hintergrunds ϵ_{∞} die Informationen zu Strukturänderung und Ladungstransfer enthalten sind, so sollte sich in der direkten Grenzschicht ITO+OP/ MoO₃ ebendieser verändern. In Abbildung 5.3 sind dazu zwei Fits der dielektrischen Funktion gezeigt, für eine 0,8 nm und eine 8,8 nm dicke Schicht. Mit Hilfe von SCOUT wurde ein Modell für die MoO₃-Schicht erstellt, das auf einem Modell von S. BECK beruht und so modifiziert wurde, dass es sich aus sieben Brendeloszillatoren und einem dielektrischen Hintergrund von 4,1 zusammensetzt (siehe auch Abschnitt A.2.3).[44] Für den Fit an der dünnen Schicht auf ITO+OP wurde nur der dielektrische Hintergrund frei gelassen und ergab einen Wert von $4,5 \pm 0,1$ für diese Schicht. Die größte Abweichung des Modells liegt dabei bei 1010 cm⁻¹, diese Bande kann der Oberflächenmode Mo=O zugeordnet werden.[45] Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen, was zu diesem Effekt führen kann. Transmissionsspektren im sichtbaren Bereich zeigen, dass die Transmission von Molybdänoxidfilmen stark verringert wird, wenn das Mo⁶⁺ reduziert wird.[165] Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen aus den Fits überein. Zusammenfassend kann die dünne ebenso wie die dicke MoO₃-Schicht mit der einfachen Änderung des dielektrischen Hintergrunds ϵ_{∞} sehr gut modelliert werden.

5.1.3 Flüssigprozessiertes Nickeloxid - sNiO

Die zweite in dieser Arbeit verwendete Modifikationsschicht auf der Anodenseite ist das Übergangsmetalloxid Nickeloxid. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Ordnung in sNiO Filmen, sowie eine hohe Reproduzierbarkeit ist für eine gezielte Anwendung in der organischen Elektronik vonnöten. Dazu wird die Charakterisierung der sNiO-Schichten nun im Detail vorgestellt. Die analytischen Messungen wurden auf Siliziumsubstraten durchgeführt. Silizium ist aus unterschiedlichen Gründen das hier bevorzugte Substratmaterial: Zum einen ist es im Gegensatz zu ITO hinreichend glatt um die Überstruktur des sNiO analysieren zu können und eine Modellierung bei UV-Vis-Ellipsometriemessungen zu ermöglichen. Zum anderen ist Silizium im MIR- bis FIR-Bereich transparent (siehe Abschnitt A.2.1), um in winkelaufgelöster Transmissionsgeometrie gemessen zu werden. Dadurch ist eine direkte Aussage über eventuelle Vorzugsorientierungen im Film möglich ist.

Die sNiO-Schichten wurden durch Ausheizen einer Präkursorlösung hergestellt, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Dabei wurden in dieser Arbeit drei verschiedene Ausheiztemperaturen (275, 325 und 400 °C) gewählt, da die chemische Zusammensetzung der Filme stark von den Herstellungsparametern abhängt.[117, 119, 166] So wurde der Anteil Nickeloxid und Nickelhydroxid aufgeschlüsselt und deren Funktion innerhalb der Schicht analysiert. Ebenso konnte der Effekt der Plasmabehandlung auf die sNiO-Schicht im Detail studiert werden. Zusammen mit XP-Messungen konnte so ein sehr exaktes Bild sowohl bezüglich der chemischen Zusammensetzung, als auch bezüglich der Prozesse während der Plasmabehandlung gezeichnet werden, das bisher für sNiO so detailliert in der Literatur nicht vorhanden war.

5.1.3.1 Topologie von sNiO

In Abbildung 5.4 sind AFM-Bilder mit einer Auflösung von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ der sNiO-Schichten auf Silizium dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurden. Die verwendeten Siliziumsubstrate sind sehr glatt, daher stammen die körnerartigen Strukturen von sNiO. Im Falle der Ausheiztemperatur T_a von 275 °C sind diese Körner noch etwas weniger definiert als bei 400 °C. Der mittlere Durchmesser der Körner bei einer Ausheiztemperatur von 400 °C beträgt in etwa 10 nm. Die Rauheit wird über das quadratische Mittel (root mean square, rms) bestimmt und ist bei beiden Filmen unter 1 nm und damit unter dem Auflösungslimit der AFM-Spitze. Zur Ergänzung wurden auch AFM-Aufnahmen von sNiO auf ITO durchgeführt (siehe Abbildung A.6), an der körnigen Überstruktur ändert dies nichts. Die AFM-Aufnahmen an sNiO wurden im Kraft-Abstand-Messmodus, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, durchgeführt. Diese Überstruktur scheint auch unabhängig von der verwendeten Herstellungsmethode und Schichtdicke zu entstehen. Sie entsteht auch bei Proben, die durch PLD [112], MBE [113],

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

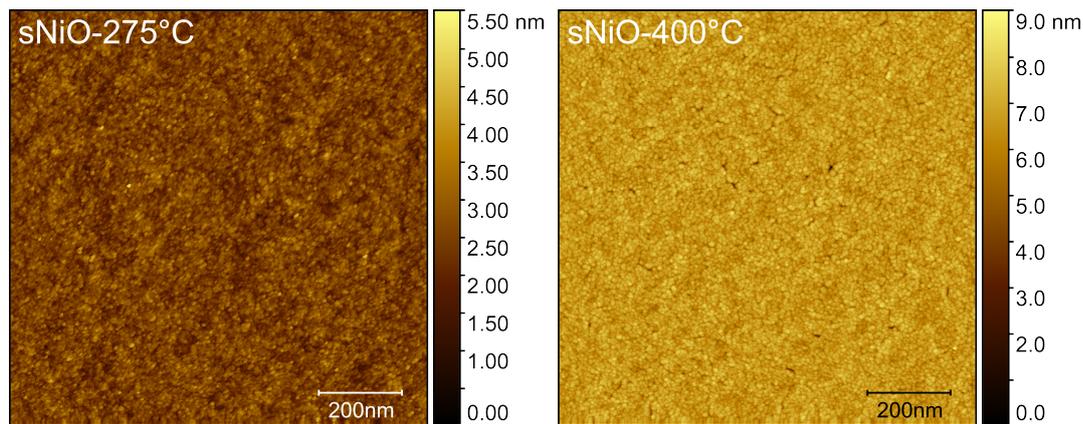


Abbildung 5.4: AFM-Höhenaufnahmen der sNiO-Oberflächen für Ausheiztemperaturen von 275 °C und 400 °C. Die Rauheit der Schichten ist in beiden Fällen unter 1 nm, bei 400 °C ist die körnerartige Überstruktur deutlich zu erkennen, die Körner haben einen Durchmesser von etwa 10 nm.

CVD [114] oder Sputtern [115] hergestellt wurden. Die mit UV-Vis-Ellipsometrie ermittelte Schichtdicke der Filme beträgt bei der in Material und Methoden beschriebenen Konzentration für $T_a = 400\text{ °C}$ in etwa 25 nm, für $T_a = 275\text{ °C}$ 30 nm.

Mit Hilfe der AFM-Bilder konnten Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der sNiO-Filme ermittelt werden. Welche chemische Zusammensetzung die Filme unterschiedlicher Ausheiztemperaturen haben, kann im Folgenden mit IR-Spektroskopie herausgefunden werden.

5.1.3.2 Zusammensetzung der sNiO-Filme

In Abbildung 5.5 sind die Transmissionsspektren des sNiO auf Silizium im FIR- und MIR-Bereich von $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ gezeigt, die für Ausheiztemperaturen von 275 °C (blau), 325 °C (grün) und 400 °C (rot) gemessen wurden. Die Messungen für den FIR-Bereich und den MIR-Bereich wurden nacheinander in der Probenkammer des Spektrometers durchgeführt, da für das Messen im FIR-Bereich ein anderer Strahlteiler und Detektor verwendet werden muss als im MIR-Bereich. In dunklen Farbtönen werden die Spektren der Proben bei nahezu senkrechtem Einfall (10°) und in hellen Farben die Spektren unter einem Einfallswinkel von 60° aufgetragen, der IR-Strahl wurde vor Auftreffen auf die Probe p-polarisiert. Mit diesen beiden Einfallswinkeln werden durch Intensitätsänderungen in den Banden Informationen über die Orientierung und Ordnung im Film extrahiert.

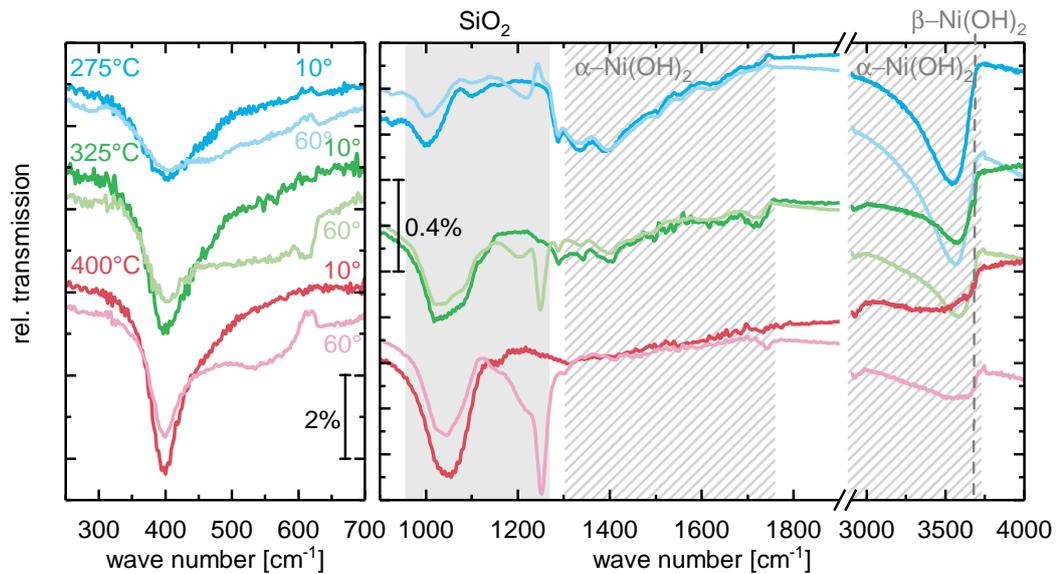


Abbildung 5.5: Winkelaufgelöste FIR und MIR Transmissionsmessungen der bei 275 °C (blau), 325 °C (grün) und 400 °C ausgeheizten sNiO-Proben. Die gezeigten Einfallswinkel sind 10° (dunkel) und 60° (hell), es wurde p-polarisiertes Licht verwendet. Grau hinterlegt sind Bereiche, in denen das Substrat einen Einfluss auf die Spektren hat und in denen $Ni(OH)_2$ charakteristische Banden aufweist.

FIR-Messungen Im FIR-Bereich können im Allgemeinen die Gitterschwingungen eines kristallinen Körpers angeregt werden. Bei kristallinem NiO liegt die TO-Mode bei 400 cm^{-1} und die LO-Mode bei etwa 560 cm^{-1} . [103, 167] Bei senkrechtem Einfall ist in allen Spektren und für alle Ausheiztemperaturen eine starke Absorptionsbande bei etwa 400 cm^{-1} zu erkennen, die mit höheren Ausheiztemperaturen schmaler und stärker wird. Bei einem Einfallswinkel von 60° wird diese Bande gedämpft und bei $T_a = 400\text{ °C}$ ist deutlich eine zweite Bande zu erkennen, die zwischen 500 und 600 cm^{-1} liegt. Diese Bande ist bei niedrigeren Ausheiztemperaturen nur schwach zu erkennen und geht bei $T_a = 275\text{ °C}$ in einem breiten Hintergrund unter, der vermutlich durch Banden von Nickelhydroxid hervorgerufen wird. [123, 168, 169] Bei etwa 610 cm^{-1} ist eine Bande zu erkennen, die je nach sNiO-Probe positiv oder negativ bei 60° Einfallswinkel auftritt. Sie kann Gitterschwingungen im Silizium zugeordnet werden und deren unterschiedlich starke Ausprägung lässt darauf schließen, dass das Substrat leicht verändert ist im Vergleich zur Referenz. [170] Zwar werden sowohl Probe als auch Referenz ausgeheizt, allerdings können durch eine inhomogene Temperaturverteilung auf der Heizplatte oder beispielsweise ein abweichendes Verhalten durch die zusätzlich sNiO-Schicht das Silizium und das Siliziumoxid unterschiedlich stark beeinflusst werden. Die verwendete Präkursorlösung ist mit einem pH-Wert von etwa 4 auch sauer und könnte somit zusätzlich das native Siliziumoxid verändern. Auf die

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

Beschaffenheit der sNiO-Schicht und die Auswertung der Daten haben diese Artefakte jedoch keine Auswirkung.

Um die genaue Position der hier sichtbaren Banden zu bestimmen, wurde eine dielektrische Funktion des Nickeloxids in Scout implementiert, die mit einem dielektrischen Hintergrund von 4,8 (UV-Vis-Ellipsometrie) und einem Gervaisoszillator beschrieben wurde. Der Gervaisoszillator erweitert den harmonischen Oszillator im Fall starker Oszillatoren und erlaubt unterschiedliche Dämpfungskoeffizienten für TO- und LO-Moden.[49] Der simulierte Schichtstapel bestand somit aus 1 mm Silizium und 25 nm NiO.

Ein Fit des Modells an das Spektrum von sNiO-400°C ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Dabei wurden gleichzeitig die Spektren bei 10° und 60° Einfallswinkel angepasst. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Spektrum ist sehr gut und die Bandenpositionen ergeben sich zu 398 cm⁻¹ und 547 cm⁻¹. Die Position für die niedrige Frequenz stimmt sehr gut mit den Literaturwerten für die TO-Mode von NiO zwischen 397 und 405 cm⁻¹ überein.[103] Die Frequenz der zweiten Mode liegt deutlich unterhalb der Frequenz, die in der Literatur für die LO-Mode von NiO angegeben wird (578 - 586 cm⁻¹). Der Wellencharakter der LO-Moden schließt im Idealfall, das heißt im Volumen eines Kristalls, eine Wechselwirkung mit einfallendem Licht aus. Aufgrund der Oberflächenstrukturen des sNiO kann in diesem Fall allerdings ein Oberflächenphonon beobachtet werden, auch Fuchs-Kliwer-Phonon genannt. Durch die körnige Überstruktur kann das Licht in das Material einkoppeln, das entsprechend die Oberflächenmode anregt und ein Oberflächenphonon-Polariton bildet. [171] Für die Oberflächenmode eines Dielektrikums liegt die Frequenz ω_s bei

$$\omega_s = \sqrt{\frac{\varepsilon_{st} + 1}{\varepsilon_\infty + 1}} \cdot \omega_{TO}$$

und somit oberhalb der TO-Mode und nach den Gleichungen 2.1.23 und 2.1.24 unterhalb der LO-Mode.[39, 172–174] Die genaue Position der Oberflächenmode ist dabei von mehreren Faktoren abhängig: Sie wird durch den dielektrischen Hintergrund ε_∞ , die Oberflächenstruktur und -zusammensetzung und die Schichtdicke des Films beeinflusst. Die Intensität der Oberflächenmode ist abhängig von der Zusammensetzung des NiO an der Oberfläche und beispielsweise dem Grad ihrer Hydroxylierung.[175] Die körnige Oberflächenstruktur ist dabei ein wichtiger Faktor und führt zu einer Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen. In der Literatur findet man für NiO-Kügelchen in Polyethylen Werte von 528 cm⁻¹ und für post-oxidiertes Ni(111) von 544 cm⁻¹. [167, 176] Die hier ermittelte Position von 547 cm⁻¹ passt sehr gut zu diesen Werten.

Somit sind die beiden Banden im FIR-Bereich eindeutig dem geordneten NiO zuzuordnen. Mit der Ausheiztemperatur wächst die Ordnung in der Schicht, die Banden werden schmaler und stärker.

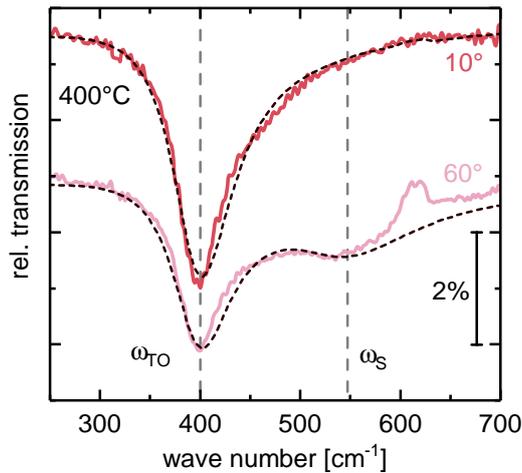


Abbildung 5.6: FIR-Spektrum von sNiO-400°C aufgenommen unter verschiedenen Einfallswinkeln von 10° und 60°. Mit Hilfe einer simulierten dielektrischen Funktion von Nickeloxid mit einem dielektrischen Hintergrund von 4,8 und einem Gervaisoszillator, konnte ein Spektrum (schwarz) für die jeweilige Messung angepasst werden.

MIR-Messungen Im MIR-Spektrum in Abbildung 5.5 sind winkelabhängige Banden im Bereich zwischen 900 und 1250 cm^{-1} zu beobachten. Diese Moden sind dem Siliziumoxid zuzuordnen, welches durch das Ausheizen zusätzlich entsteht. Das Spektrum für sNiO-325°C, das auf Gold hergestellt wurde, ist im Anhang dargestellt und weist diese Banden nicht auf (siehe Abbildung A.7). Auch QUEENEY ET AL. beschreibt die Position und Winkelabhängigkeit der Banden bei 1030 und 1250 cm^{-1} als Banden des Siliziumoxids.[177] Eine Änderung des Siliziums konnte auch in den bereits gezeigten FIR-Messungen bei 610 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Änderungen des Substrats haben jedoch keinen Einfluss auf die Analyse und die Beschaffenheit des sNiO.

Zwei weitere Bereiche sind grau schraffiert und zeigen die charakteristischen Absorptionen von $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} und zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} . Des Weiteren kann bei etwa 3680 cm^{-1} eine Schulter in der breiten Anregung des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ beobachtet werden, die eindeutig $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ zugeordnet werden kann.[123]

Für die Banden des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ist zu sehen, dass sie für höhere Ausheiztemperaturen immer schwächer werden und bei 400 °C im Fingerabdruckbereich kaum noch zu erkennen sind. Die breite Anregung bei 3500 cm^{-1} ist weiterhin sichtbar, nimmt aber auch stark an Intensität ab. V. ROHNACHER³ hat in ihrer Masterarbeit die Schichtdickenabnahme mit der $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ -Abnahme verglichen und gezeigt, dass die Abnahme des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ schneller verläuft als die Abnahme der Schichtdicke.[79]

Da die Banden des NiO zunehmen und die des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ abnehmen, entsteht mit steigender T_a eine geordnete Schicht NiO, die weniger $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ beinhaltet. $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ liegt in der Flanke des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, somit kann über dessen Gehalt

³Valentina Rohnacher, Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

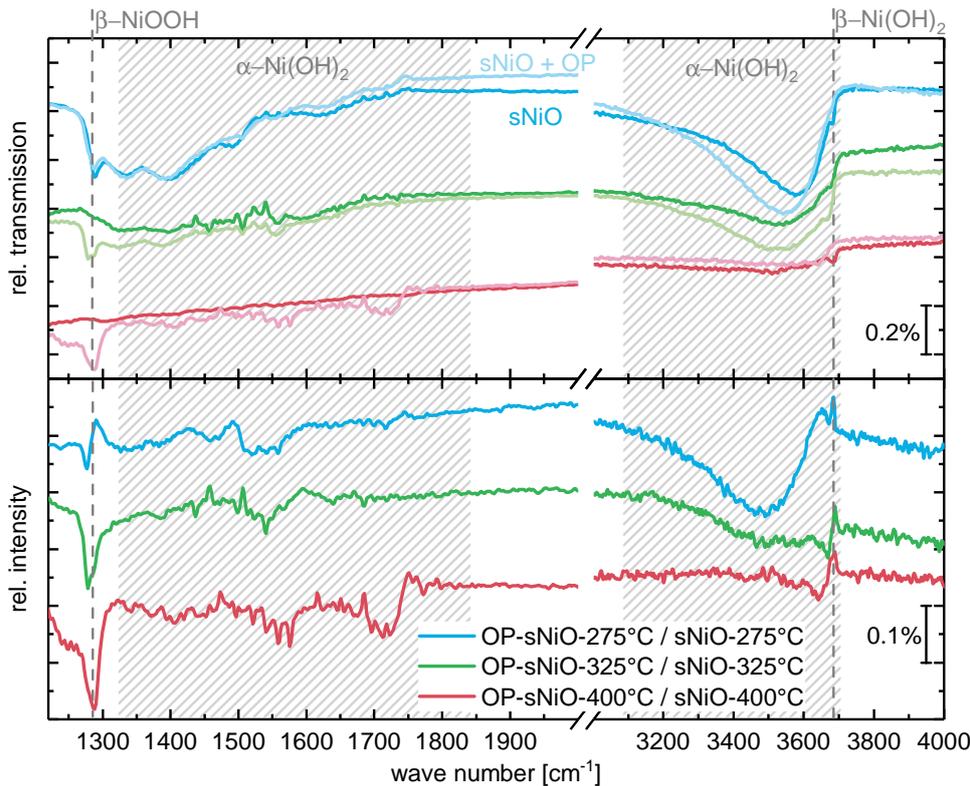


Abbildung 5.7: Oben: MIR Transmissionsmessungen der bei 275 °C (blau), 325 °C (grün) und 400 °C (rot) ausgeheizten sNiO-Proben vor und nach OP-Behandlung unter normalem Lichteinfall. Unten: Relative Änderungen hervorgerufen durch die OP-Behandlung. Grau sind die Bereiche der charakteristischen Ni(OH)_2 -Banden hinterlegt. Gestrichelte Linien markieren die Banden des $\beta\text{-NiOOH}$ bei 1286 cm^{-1} und $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ bei 3685 cm^{-1} .

keine Aussage getroffen werden. Da Ni(OH)_2 ein Hinweis auf eine unvollständige Umwandlung des Präkursors in das NiO ist (siehe Abschnitt 4.1.2), kann festgehalten werden, dass die Umwandlung mit steigender Ausheiztemperatur vollständiger abläuft.

5.1.3.3 Oberflächenmodifikation von sNiO - Plasmabehandlung

Wie bereits beschrieben, ist die Behandlung mit Sauerstoffplasma eine in der organischen Elektronik erprobte Methode, um die Oberflächeneigenschaften zu beeinflussen. Eine Eigenschaft der Proben, die mit der Oberflächenenergie einhergeht, ist der Kontaktwinkel: Behandelt man ITO mit OP, so sinkt der Kontaktwinkel von Wasser von 65° auf unter 10° und verbessert so die Benetzung. Bei sNiO beträgt der Kontaktwinkel bereits vor der OP-Behandlung unter 10°, was an der vollständigen Hydroxylierung der Oberfläche liegt. Die Plasmabehandlung

beeinflusst jedoch die Bauteileffizienz und dazu werden im Folgenden die IR- und auch XPS-Ergebnisse von NiO vor und nach der OP-Behandlung verglichen.

Im oberen Teil von Abbildung 5.7 sind die MIR-Spektren von behandelten und unbehandelten NiO-Filmen gezeigt. Erneut ist in blau die niedrigste Ausheiztemperatur und in rot die höchste Ausheiztemperatur aufgetragen. Winkelaufgelöste Transmissionsspektren sind nicht hinzugefügt, da das $Ni(OH)_2$ im MIR-Bereich keine Winkelabhängigkeit aufweist.

Im unteren Graph sind die relativen Änderungen ein und derselben Probe durch die Plasmabehandlung aufgetragen. Dabei ist anzumerken, dass negative Banden eine Zunahme oder Erscheinen der Bande bei OP-Behandlung und positive eine Abnahme oder eine Verschwinden der Banden anzeigen.

Die Basislinie im Bereich zwischen 1350 und 1750 cm^{-1} ist zum einen ein Bereich in dem $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ charakteristische Banden hat, zum anderen besitzt der verwendete hygroskopische Polaristor (siehe Abschnitt 3.1) in diesem Bereich schwache Schwingungsbanden. Da die Änderungen in diesem Bereich sehr schwach sind, werden sie in der folgenden Analyse vernachlässigt. Im Bereich der $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ Banden zwischen 3100 und 3700 cm^{-1} kann aus den relativen Änderungen zwischen OP behandeltem und unbehandeltem sNiO eine Änderung beobachtet werden. Bei sNiO- 275°C scheint die Intensität einer der Komponenten in der breiten Anregung stärker zu werden. Allerdings ist es hier sehr schwierig eine Aussage über die verschiedenen Komponenten zu machen. Einerseits kann es sich um eingelagertes Wasser an den Korngrenzen handeln, andererseits aber auch um das eingelagerte Wasser im $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Zudem ist nicht eindeutig zu sagen, ob die Absorptionsbande ihre Intensität verändert oder ob die Schwingungsfrequenz verschoben wird. Eine Verschiebung könnte aufgrund einer Änderung des dielektrischen Hintergrunds geschehen und wäre ein Zeichen dafür, dass die Umgebung des $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ verändert wird. Das $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ wird folglich bei sNiO- 275°C mit Plasmabehandlung verändert, für 325 und 400°C sind diese Änderungen allerdings sehr klein und kaum zu erkennen. Zusätzlich zu $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ändert sich die Bande des $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ bei 3680 cm^{-1} , sie wird durch die Plasmabehandlung für alle drei Ausheiztemperaturen reduziert. Bei 1286 cm^{-1} verändert sich eine Bande bei OP-Behandlung. Für sNiO- 325°C und sNiO- 400°C kann ein eindeutiger Zuwachs der Bande in den Relativspektren beobachtet werden. Dabei ist für sNiO- 400°C der Zuwachs etwas stärker als für sNiO- 325°C . Für sNiO- 275°C verändert sich bei 1286 cm^{-1} die Absorptionsbande so, dass weder von einer Verstärkung noch von einer Abschwächung ausgegangen werden kann. Die relative Änderung zeigt an, dass eine Verschiebung der Resonanzfrequenz sehr wahrscheinlich ist, da um die Position der Bande positive und negative Änderungen relativ zur Basislinie zu erkennen sind.

Betrachtet man die Spektren im oberen Teil von Abbildung erneut, sieht man, dass die Bande bereits vor der Plasmabehandlung existiert und dann nur leicht verändert wird. Wie bereits für $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ beschrieben, kann solch eine Verschie-

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

bung durch eine Änderung des dielektrischen Hintergrunds der Bande geschehen. Für 325 und 400 °C zeigen die relativen Änderungen eindeutig einen Zuwachs der Bande. Vor der Plasmabehandlung kann bei sNiO-325°C ein geringer Anteil dieser Bande bereits existieren, bei 400 °C ist dort jedoch nichts zu sehen. Erst durch die OP-Behandlung wird diese Bande bei sNiO-400°C erzeugt. Je höher also die Ausheiztemperatur, desto stärker ist die Änderung bei 1286 cm⁻¹. Eine Korrelation kann zwischen der Abnahme des β -Ni(OH)₂ und der Bande bei 1286 cm⁻¹ gesehen werden. Es ist bekannt, dass β -Ni(OH)₂ durch OP-Behandlung oxidiert und somit in β -NiOOH umgewandelt werden kann.[118, 121, 124] NiOOH wurde bereits im FIR-Bereich untersucht, der MIR-Bereich wurde dabei allerdings nicht betrachtet.[168, 169] Aus diesem Grund wird die Bande bei 1286 cm⁻¹ dem β -NiOOH zugeordnet, das bei sNiO-275°C und sNiO-325°C bereits vor der Plasmabehandlung besteht und mit der OP-Behandlung verstärkt wird. Bei sNiO-400°C wird es durch die OP-Behandlung überhaupt erst erzeugt. Diese Zuordnung kann getroffen werden, da mögliche Schwingungsbanden von weiteren Adsorbaten ausgeschlossen werden können. Es können keine Banden von C-H-Streckschwingungen bei 3000 cm⁻¹ erkannt werden und aus der Literatur bekannte Banden von beispielsweise CO-Schwingungen stimmen nicht mit der Frequenz überein.[178–182]. Das ist jedoch vor allem dadurch möglich, dass das selbe Substrat vor und nach der OP-Behandlung vermessen wurde und somit sehr exakte Messungen durchgeführt werden konnten.

Welche Prozesse neben der Umwandlung von β -Ni(OH)₂ in β -NiOOH bei OP-Behandlung der sNiO-Oberfläche stattfinden, ist aus den IR-Daten nicht vollständig zu schließen. Eine Umwandlung von NiO in Ni(OH)₂ ist nicht wahrscheinlich, da beispielsweise bei 400 °C Ausheiztemperatur keine Anzeichen für eine Entstehung von α -Ni(OH)₂ oder β -Ni(OH)₂ im Spektrum zu sehen sind. Eine Umwandlung von NiO über Ni(OH)₂ in NiOOH ist möglich, kann allerdings anhand der Phononenbanden nicht bestätigt werden, da diese Banden eindeutig durch Volumeneigenschaften des sNiO bestimmt werden. Hinweise auf einen Beitrag dieser Umwandlung zur Bildung von NiOOH liefern die Nickelemissionslinien der XPS-Messungen von F. ULLRICH. Da Wasser auf der sNiO-Oberfläche bei Umgebungsbedingungen und im Plasmaofen vorhanden ist,[79, 86] kann von folgender Reaktion ausgegangen werden [183]: $2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiOOH}$.

5.1.3.4 Austrittsarbeitsmessungen mit Photoelektronenspektroskopie

Welche Auswirkungen die Ausheiztemperatur und die OP-Behandlung auf die elektronischen Eigenschaften der Filme hat, kann zunächst durch die Analyse der Austrittsarbeit herausgefunden werden. In Abbildung 5.8 sind die Austrittsarbeiten für die unbehandelten sNiO-Schichten zu sehen (XPS, gemessen und

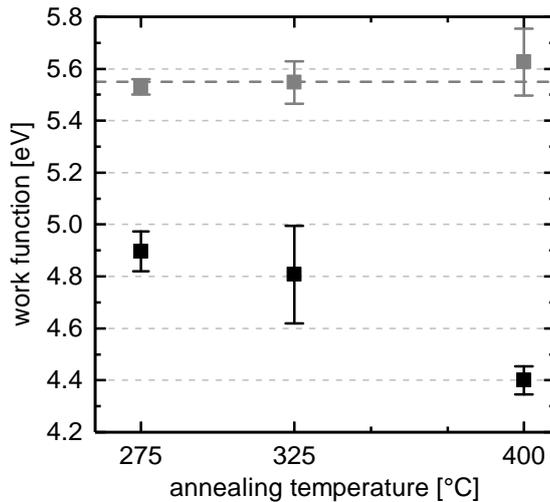


Abbildung 5.8: Austrittsarbeiten gemessen von F. ULLRICH mit XPS für sNiO aller drei Ausheiztemperaturen vor (schwarz) und nach OP-Behandlung (grau).

analysiert von Florian Ullrich): Je höher die Ausheiztemperatur, desto kleiner ist die Austrittsarbeit. Sie geht von 4,9 eV bei 275 °C auf 4,4 eV bei 400 °C zurück. Die XP-Spektren zeigen im Einklang mit den IR-Spektren, dass das $Ni(OH)_2$, genauer gesagt das $\alpha-Ni(OH)_2$ und das NiOOH, für die Austrittsarbeit verantwortlich ist. Für 275 °C ist der Anteil an $\alpha-Ni(OH)_2$ und NiOOH am höchsten, bei 400 °C ist kein NiOOH in den Filmen vorhanden und der Anteil $\alpha-Ni(OH)_2$ sehr gering. Bei OP-Behandlung werden die Austrittsarbeiten für alle Ausheiztemperaturen auf einen ähnlichen Wert angehoben, der mit etwa 5,6 eV sehr hoch für flüssigprozessiertes NiO liegt. Dieses Ergebnis stimmt mit PES-Messungen von STEIRER ET AL. überein, die nach Plasmabehandlung eine Austrittsarbeit zwischen 5,6 – 5,7 eV finden.[33] Eine Erklärung hierfür wäre, dass das durch die OP-Behandlung erzeugte NiOOH eine Oberflächenschicht bildet, deren Leitfähigkeit so groß ist, dass es unabhängig vom Substrat zu einer einheitlichen Austrittsarbeit kommt. Dazu muss die Ladungsträgerdichte so hoch sein, dass eine mögliche Raumladungszone kleiner ist als die Schichtdicke des erzeugten NiOOH. Die Leitfähigkeit von NiOOH liegt deutlich über der von $Ni(OH)_2$ und NiO (siehe Kapitel 4), allerdings wird folgend mit Strom-Spannungsmessungen überprüft, ob dieses Modell im betrachteten Fall seine Gültigkeit hat.

5.1.3.5 Strom-Spannungsmessungen

Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von NiO und $Ni(OH)_2$ führen simple 4-Punkt-Messungen der sNiO-Schichten zu keinem messbaren Ergebnis. Deshalb wurden einfachste Bauteile hergestellt, die durch Messen von I-V-Kurven ein indirektes Maß für die Widerstände in den sNiO-Schichten ermöglichten. Die sNiO-Schicht ist zwischen 25 und 30 nm dick, die aufgedampften Goldelektroden haben eine

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

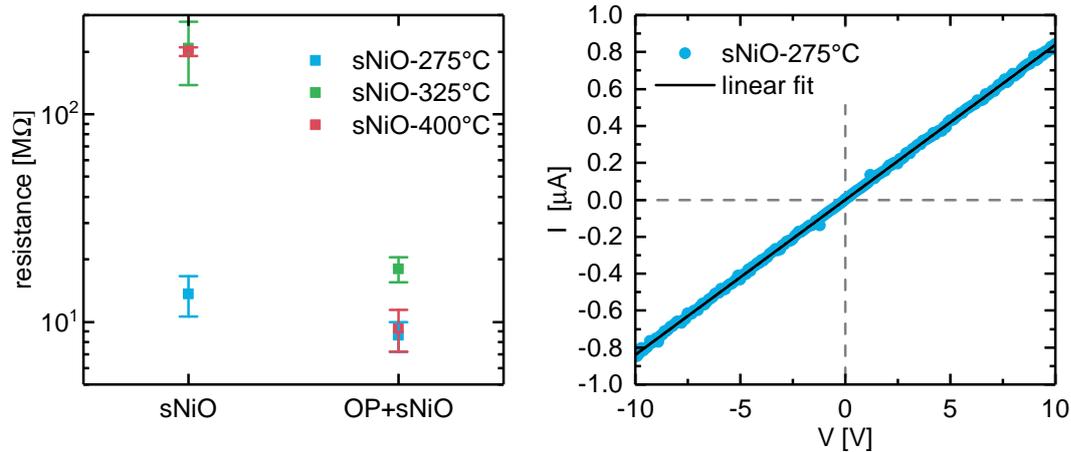


Abbildung 5.9: Links: Widerstände der I-V-Kurven für alle Ausheiztemperaturen (275 °C in blau, 325 °C in grün, 400 °C in rot) der unbehandelten und OP-behandelten sNiO-Schichten. Die Kanallänge ist 70 µm. Rechts: I-V-Kurve für eine bei 275 °C ausgeheizte, unbehandelte sNiO-Schicht mit einer Kanallänge von etwa 70 µm. In blau sind die Messpunkte dargestellt, in schwarz die daran angepasste Gerade.

Schichtdicke von 50 nm und der Abstand der Elektroden, die Kanallänge, betrug 70 µm. Für diese Kanallänge wurden mehrere Bauelemente vermessen und die Länge zusätzlich mittels eines Lichtmikroskops kontrolliert. Die angelegte Spannung wurde in 0,1 V Schritten von -10 bis 10 V durchgeführt und der jeweilige Strom gemessen. Die I-V-Messungen fanden bei Raumtemperatur in der Handschuhbox des Clustertools in inerter Stickstoffatmosphäre statt, das verwendete Netzteil war ein KEITHLEY 2636A Zweikanalsystem SourceMeter.

An die Strom-Spannungskurve wurde eine Gerade angepasst, deren inverse Steigung den Gesamtwiderstand R des Bauteils wiedergibt. In Abbildung 5.9 ist eine dieser Messungen für eine Kanallänge von etwa 70 µm zu sehen, an die eine Gerade angelegt wurde.

Der Gesamtwiderstand für unbehandelte und OP-behandelte sNiO-Schichten mit verschiedenen Ausheiztemperaturen ist ebenfalls zu sehen. Die Fehler im Gesamtwiderstand ergeben sich durch die Messungen mehrerer Bauteile mit ähnlicher Kanallänge. Die OP-Behandlung der Bauteile erfolgt nach dem Aufbringen der Goldkontakte, weshalb angenommen wird, dass sich der Kontaktwiderstand nicht verändert. Der extrahierte Gesamtwiderstand ist somit ein Maß für die Leitfähigkeit in der sNiO-Schicht. Der Widerstand für unbehandeltes sNiO-275 °C am niedrigsten und für die beiden anderen Temperaturen um zwei Größenordnungen höher. Mit Plasmabehandlung werden die Widerstände für alle drei Ausheiztemperaturen niedriger: Der Wert des OP-sNiO-275 °C wird zwar reduziert, stimmt aber innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert des unbehandelten

sNiO-275°C überein. Die Widerstände der sNiO-325°C und sNiO-400°C werden um eine Größenordnung vermindert und liegen dann im Bereich der Werte der sNiO-275°C-Schicht (siehe Tabelle A.3).

Die durchgeführten Messungen können sehr gut mit den bereits vorgestellten Ergebnissen zu sNiO-Schichten korreliert werden: Bei sNiO-275°C ist vor einer OP-Behandlung bereits NiOOH vorhanden und wird mit OP-Behandlung nur schwach vergrößert (siehe Abbildung 5.7), das heißt der Serienwiderstand sollte sich, wie in der Messung gezeigt, kaum ändern. Bei sNiO-325°C und 400°C ist NiOOH zunächst kaum vorhanden und wird durch die OP-Behandlung erzeugt, dementsprechend wird eine starke Änderung im Widerstand erwartet. Dies ist für die Messungen der Fall und unterstützt das vorgeschlagene Modell, dass sich eine leitfähige Oberflächenschicht durch die OP-Behandlung bildet.

5.1.3.6 Zusammenfassung

Die chemische Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften hängen stark von der Ausheiztemperatur ab. Mit zunehmender Ausheiztemperatur kann anhand der stärker werdenden NiO-Phononenbanden im FIR eine höhere Ordnung im Film festgestellt werden. In den AFM-Aufnahmen sieht man womöglich die kristallinen Bereiche des NiO als Körner. Im MIR-Bereich konnte neben den literaturbekannten charakteristischen Absorptionsbanden des $Ni(OH)_2$ auch eine neue Zuordnung für eine Bande des NiOOH gemacht werden. NiOOH und α -Ni(OH)₂ nehmen beide mit steigender Ausheiztemperatur ab, diesem Verlauf folgen auch die elektronischen Eigenschaften der sNiO-Schichten: Der Betrag der Austrittsarbeit nimmt ebenso wie die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab.

Die OP-Behandlung führt vor allem dazu, dass β -Ni(OH)₂ in NiOOH umgewandelt wird, was eine bekannte Umwandlung ist, die an der Oberfläche der sNiO-Schicht abläuft. Anhand der IR-Messungen ist nicht festzustellen, ob NiO ebenfalls in Ni(OH)₂ und/oder NiOOH umgewandelt wird, da die Phononenbanden eine Volumeneigenschaft widerspiegeln und eine Oberflächenänderung darauf keinen großen Einfluss hat. Die Austrittsarbeit steigt bei allen drei Ausheiztemperaturen auf einen ähnlichen Wert an. Eine Möglichkeit dies zu erklären ist das hier vorgeschlagene Modell, das eine sehr leitfähige Oberflächenschicht annimmt. Diese besteht aus NiOOH und ihre Ladungsträgerdichte ist so hoch, dass eine mögliche Raumladungszone kleiner als die Schichtdicke des erzeugten NiOOH ist. Die Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 5.10 zusammengefasst. Dabei steht WF für die Austrittsarbeit (engl. *work function*) und R für den Widerstand (engl. *resistivity*) der sNiO-Schichten.

In den I-V-Kurven der Bauteile in Abbildung 5.1 wird die offene Klemmspannung V_{oc} durch das NiO nur leicht vergrößert. Auch die Plasmabehandlung ändert daran kaum etwas, obwohl die Austrittsarbeit nochmals deutlich steigt. Das

5.1 IR-Charakterisierung des Anodenmaterials und der Modifikationsschichten

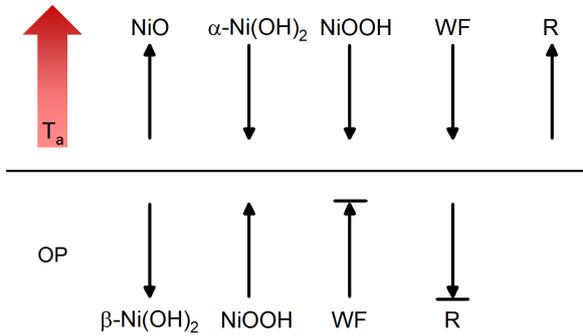


Abbildung 5.10: Zusammenfassung der für sNiO beobachteten Veränderungen der chemischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur und der OP-Behandlung. WF steht für die Austrittsarbeit (engl. *work function*) und R für den Widerstand (engl. *resistivity*) der sNiO-Schichten.

HOMO von F_4ZnPc liegt bei 5,3 eV und müsste rein energetisch besser zu NiO passen als zu NiO+OP. Eine vergrößerte Austrittsarbeit allein kann also nicht der Grund sein, weshalb die Bauteile besser funktionieren. Der bessere Füllfaktor im Falle der OP-Behandlung könnte auf das NiOOH zurückzuführen sein, da es die Oberfläche elektronisch gesehen lateral homogener macht. Allerdings könnte eine verbesserte Effizienz auch aus einer morphologischen Änderung des F_4ZnPc an der NiO-Oberfläche mit und ohne Plasmabehandlung und auch im Vergleich zu ITO resultieren. Die folgenden IR-Studien sollen deshalb im Detail auf lösen welche morphologischen oder chemischen Änderungen zusätzlich zu den elektronischen stattfinden.

5.2 Das IR-Spektrum von F_4ZnPc

Das IR-Transmissionsspektrum des Moleküls in einer isotropen Schicht wurde mit Hilfe eines KBr-Presslings gemessen (siehe Abschnitt 4.2.4).

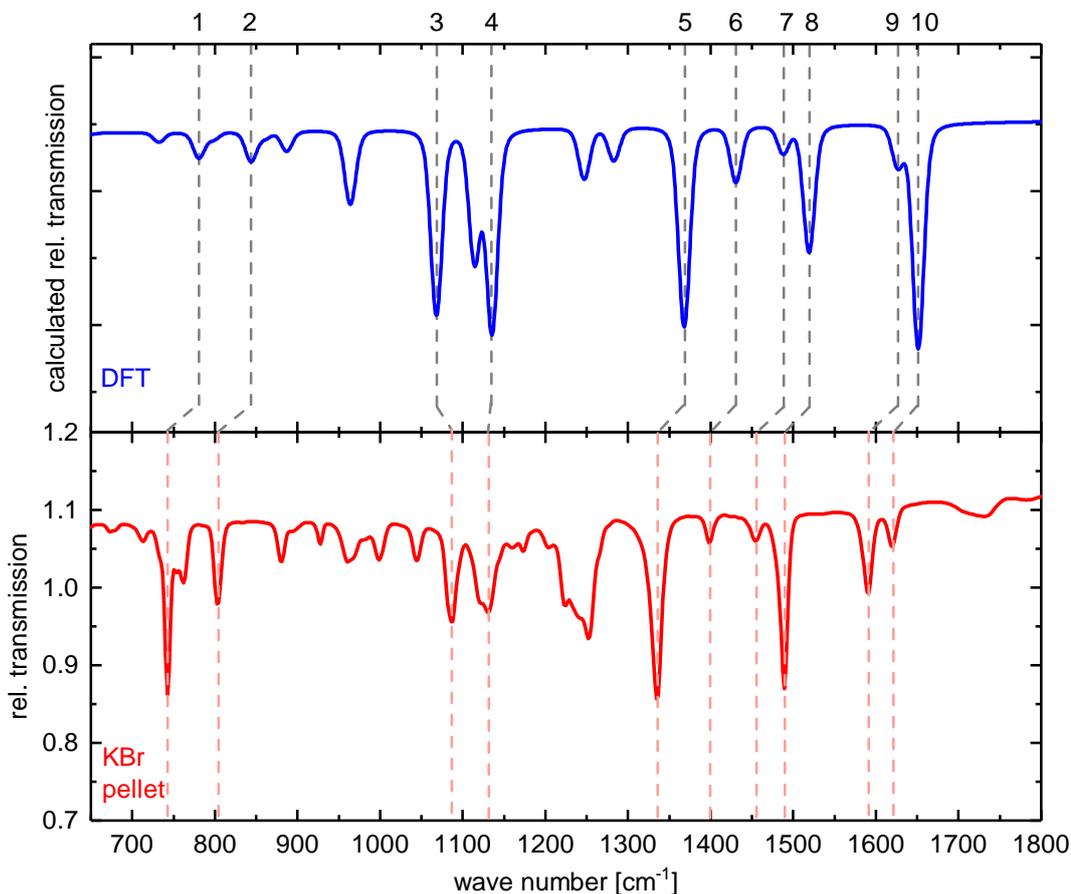


Abbildung 5.11: Oben: simuliertes Spektrum der DFT-Rechnung eines F_4ZnPc Moleküls. Unten: experimentelles Spektrum von F_4ZnPc in einem KBr-Pressling.

In Abbildung 5.11 ist das Spektrum des Presslings im Fingerabdruckbereich gezeigt. Zum Vergleich wird das Spektrum der quantenmechanischen Rechnung eines einzelnen Moleküls in Gasphase gegenübergestellt. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms GAUSSIAN 09W durchgeführt und die ermittelten Oszillatoren in SCOUT als dünne Schicht auf Silizium modelliert (siehe Abschnitt 4.2.7 und 4.2.6). Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse des berechneten Spektrums mit denen der Messung, so ist die Übereinstimmung ausreichend um die Form des Spektrums wiederzugeben. Entsprechende Zuordnungen in Abbildung 5.11 sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet und ermöglichen eine Identifizierung der molekularen Schwingungen.

Mode	Position [cm^{-1}]		Assignment	Orientation
	Exp.	DFT Calc.		
1	743	781	Pc ring	oop
2	802	844	$\delta(\text{C-H})$	oop
3	1086	1068	$\delta(\text{C-H})$, $\nu(\text{CN})$,	ip
4	1130	1135	$\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{CNC pyrrole})$	ip
5	1335	1368	$\nu_s(\text{isoindol})$	ip
6	1398	1431	$\nu(\text{isoindol})$, $\nu(\text{pyrrol})$, $\nu(\text{C-H})$	ip
7	1454	1488	$\nu(\text{isoindol})$, $\nu(\text{CN})$	ip
8	1489	1519	$\nu(\text{isoindol})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{CN})$	ip
9	1591	1627	$\nu_s(\text{C-C})$	ip
10	1620	1651	$\nu_{as}(\text{C-C})$	ip

Tabelle 5.1: Bandenzuordnung von F_4ZnPc : Vergleich der Bandenpositionen aus der DFT-Rechnung mit den experimentellen Bandenpositionen einer isotropen Schicht. Außerdem sind die Molekülschwingungen und die Richtung der Änderung des Übergangsdipolmomentes relativ zur Molekülebene dargestellt. Dabei steht δ für Deformations- und ν für Streckerschwingungen; die Indizes s und as für symmetrisch und asymmetrisch. Mit ip sind Moden gekennzeichnet, deren Übergangsdipolmomente in der Ebene des Moleküls orientiert ist (in plane) und oop kennzeichnet die Moden mit einem Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülebene (out of plane).

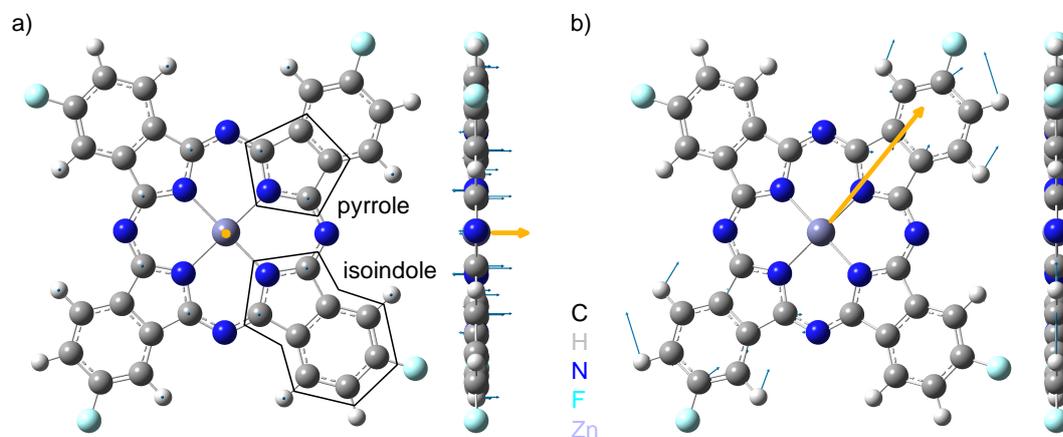


Abbildung 5.12: Schwingungen der a) Mode 1 und b) Mode 8 in F_4ZnPc . Der Farbcode der Atome ist wie folgt: grau für Kohlenstoff, dunkelblau für Stickstoff, weiß für Wasserstoff, cyan für Fluor und in der Mitte des Moleküls in einem Blauton das Zinkatom. Blaue Pfeile markieren die Bewegung der Atome in der Schwingung und gelbe Pfeile stellen die so entstehende Änderung des Übergangsdipolmoments dar. Die Teilgruppen Pyrrol und Isoindol sind optisch hervorgehoben.

Die Position der sich entsprechenden Schwingungsbanden im theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Spektrum sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Schwingungen Nummer 1 und 8 des Moleküls sind zusammen mit der resultierenden Dipolmomentänderung in Abbildung 5.12 beispielhaft dargestellt. Nummer 1 ist eine oop-Mode, so werden Schwingungsmoden mit der Orientierung des Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülebene (engl. *out of plane*) bezeichnet. Nummer 8 ist im Gegenzug eine ip-Schwingungsmode, deren Übergangsdipolmoment in der Molekülebene (engl. *in plane*) liegt. Für die Analyse einer Orientierung der Moleküle in einem dünnen Film braucht es, wie in Gleichung 2.1.46 beschrieben, die Zuordnung und Intensität zweier Moden, deren Übergangsdipolmoment senkrecht zueinander stehen. Deshalb wurden für die folgenden Orientierungsbestimmungen die Intensitäten dieser beiden Moden im Pressling (isotroper Fall) und im dünnen Film miteinander verglichen.

5.3 F_4ZnPc auf Indiumzinnoxid

Die erste Anodengrenzfläche, die untersucht wird, ist zwischen F_4ZnPc und ITO. Dünne Schichten von F_4ZnPc werden im UHV durch thermisches Verdampfen auf ITO+OP aufgebracht und zeitgleich IRRA-Spektren aufgenommen. Zunächst wird die dielektrische Funktion eines etwa 21 nm dicken Films bestimmt, um einen Ausgangspunkt für weitere Analysen direkt an der Grenzfläche zu setzen. XPS-Messungen geben dann einen ersten Einblick in die Vorgänge an dieser Grenzschicht. Daraufhin werden IRRA-Spektren der ersten Monolage auf die Zusammensetzung des Films und eventuelle Orientierungsänderungen untersucht.

5.3.1 Dielektrische Funktion von F_4ZnPc auf ITO+OP

In Abbildung 5.13 sind die IR-Spektren des Fingerabdruckbereichs des isotropen Materials in Transmission (rot) und einer 21 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf ITO+OP in Reflexion (schwarz) gezeigt. Die Dünnschicht wurde dabei im UHV präpariert und gemessen. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen der Banden 1, 2, 5, 8, 9 und 10 der bisherigen Zuordnung, wobei 1 und 2 oop-Moden und die restlichen ip-Moden sind. Moden im Bereich zwischen 1000 und 1260 cm^{-1} werden nicht verglichen, da in diesem Bereich die LO-Mode des Glassubstrats Änderungen in der Basislinie hervorrufen kann (siehe Abbildung 5.2). Die Bandenpositionen der Transmissions- und Reflexionsmessungen stimmen sehr gut überein, allerdings weichen die Intensitätsverhältnisse der oop- und ip-Moden stark voneinander ab. Deutlich ist zu erkennen, dass die Intensitäten der oop-Banden des Spektrums des isotrop verteilten Materials ebenso stark wie die der ip-Moden sind. Im Fall der dünnen Schicht sind die oop-Moden im Vergleich zu den ip-Moden in ihrer Intensität reduziert. Da die oop-Moden in

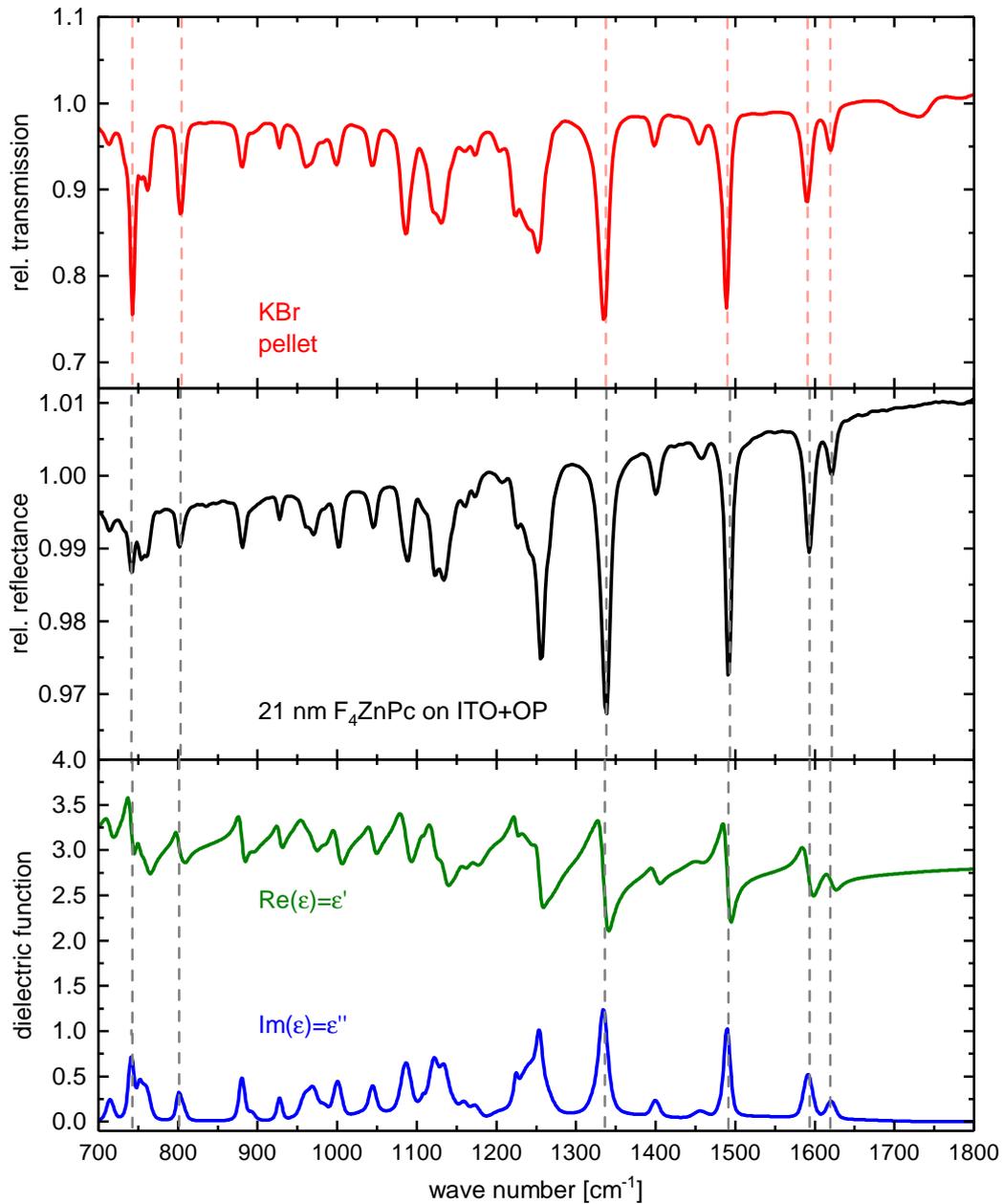


Abbildung 5.13: Oben: Transmissionsspektrum der isotrop verteilten Moleküle im Vergleich zu einem IRRA-Spektrum einer 21 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf ITO+OP (Mitte). Unten: Realteil und Imaginärteil des Modells der dielektrischen Funktion, die durch Anpassen an das Spektrum des Films erstellt wurde.

ihrer Intensität schwach sind, lässt sich daraus schließen, dass das Molekül in der Schicht eine mittlere Orientierung besitzt in der die Molekülebene vorwiegend senkrecht zum Substrat steht. Die Oberflächenauswahlregel auf Materialien mit freien Ladungsträgern bewirkt so, dass Moden, die ein Übergangsdipolmoment parallel zum Substrat haben, abgeschwächt oder sogar ausgelöscht werden und Moden mit Übergangsdipolmoment senkrecht zum Substrat verstärkt werden. Eine genauere Aussage über die Orientierung lässt sich mit Hilfe des Neigungswinkels bestimmen, der aus dem Vergleich der Intensitäten in isotropem Material und dünner Schicht nach Gleichung 2.1.46 berechnet werden kann.

Aus dem experimentelle Dünnschichtspektrum von F_4ZnPc soll nun eine dielektrische Funktion für F_4ZnPc extrahiert werden. In SCOUT wurde dazu ein Schichtstapel modelliert, der die dielektrischen Eigenschaften des ITO+OP Substrats (siehe Abschnitt 5.1.1) beinhaltet und außerdem eine zusätzliche Schicht, die mit 45 Brendeloszillatoren mit einem dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_\infty = 2,9$ (aus UV-Vis Ellipsometriemessungen) versehen wurde. Die Dämpfung wurde dabei konstant auf 4 cm^{-1} gehalten, um der experimentellen Auflösung zu entsprechen. Die restlichen Parameter der Brendeloszillatoren wie Position, Stärke und Gaußverbreiterung wurden frei gelassen. Schwingungsmoden von F_4ZnPc bestehen aus schwachen Oszillatoren, weshalb der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ' im gesamten Fitbereich größer als Null ist. Im Folgenden wird dieses Modell dazu verwendet nähere Informationen über eine Veränderung der Moleküle, deren Orientierung und Ladungstransfer aus den IRRA-Spektren zu extrahieren.

5.3.2 Die Grenzfläche F_4ZnPc / ITO+OP

Im Folgenden werden die XPS-Daten, die zeigen, dass an der Grenzfläche zwischen F_4ZnPc und ITO eine chemische Interaktion stattfindet, vorgestellt und zusammengefasst. Im Anschluss werden IRRAS-Messungen detailliert analysiert, um den Mechanismus der Wechselwirkung an der Grenzfläche zu untersuchen.

5.3.2.1 Photoelektronenspektroskopische Untersuchung

Die XPS-Messungen wurden von P. REISER durchgeführt und ausgewertet. Die Proben wurden dabei im Clustertool vom Autor und M. SCHERER gedampft und nach jedem Aufdampfvorgang wurde die Probe aus der Dampfkammer in die XPS-Messkammer transferiert, vermessen, zurück transferiert und weiter bedampft.

In Abbildung 5.14 sind die F1s und C1s Emissionslinien der unterschiedlich dicken F_4ZnPc -Schichten auf ITO+OP zu erkennen. Die F1s und C1s Spektren zeigen, dass sich immer mehr Material auf der Oberfläche befindet und anhand der Dämpfung der Emissionslinien des Substrats konnten die mit der Quarzwaage bestimmten Schichtdicken im Rahmen der Fehler bestätigt werden. Die

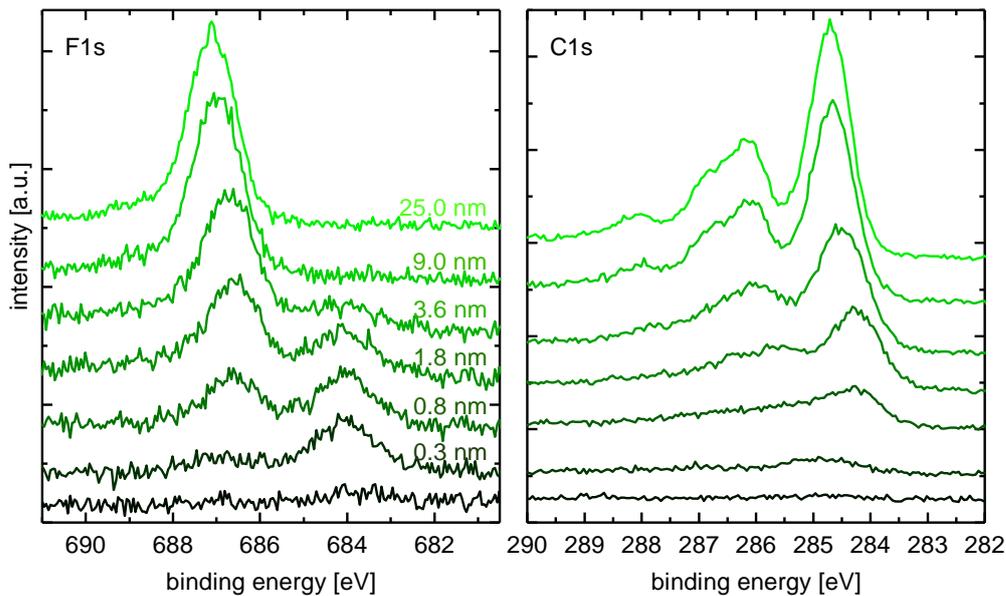


Abbildung 5.14: XP-Spektren von F_4ZnPc -Schichten auf ITO+OP mit zunehmender Schichtdicke. Gezeigt sind die F1s und C1s Emissionslinien im Verlauf des Grenzflächenexperiments, gemessen von P. REISER.

C1s Spektren zeigen verschiedene Kohlenstoffspezies, was bei einem Molekül wie F_4ZnPc zu erwarten ist. Die unterschiedlichen Bindungspartner der C-Atome führen zu charakteristischen Bindungsenergien der 1s-Elektronen. Da aufgrund der Molekülsymmetrie alle vier Fluoratome chemisch äquivalent sind, erwartet man eine Fluorspezies, wie sie auch für die 25 nm-Schicht zu erkennen ist. Interessant ist, dass für sehr dünne Schichten im Bereich einer Monolage (ca. 1 nm) zunächst eine zweite Bande zu erkennen ist, die später nicht weiter anzuwachsen scheint und bei dicken Schichten nicht mehr vorhanden ist. Da die XPS sehr oberflächensensitiv ist, heißt das, dass direkt an der Grenzfläche zwei Fluorspezies vorhanden sind. Bei dicken Schichten ist nur noch die Spezies mit der höheren Bindungsenergie zu erkennen. Der Unterschied in der Bindungsenergie beträgt etwa 2,5 eV. Eine Oxidation des Moleküls würde bei dem stark elektronegativen Fluor (3,98 auf der Pauling-Skala [184]) zu einer chemischen Verschiebung zu höheren Bindungsenergie führen. Dies ist allerdings nicht der Fall in den hier gezeigten Spektren, da die Emissionslinie bei kleineren Bindungsenergien auftritt und zusätzlich die Änderung mit 2,5 eV zu groß für eine chemische Verschiebung ist.[185] Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass F_4ZnPc an der Grenzfläche eine chemische Interaktion mit dem Substrat ITO+OP eingeht. Allerdings kann außer an den F1s Emissionslinien keine Veränderung der Substrat- und nur geringe, beziehungsweise undefinierte Änderungen der Molekülspektren beobachtet werden. Zu beobachten ist außerdem, dass die zu F_4ZnPc gehörenden Emissionslinien

und auch die HOMO-Einsatzkante (hier nicht gezeigt) sich um etwa 0,5 eV verschieben. Das bedeutet, dass sich im Verlauf der Schicht das Fermi-niveau dem LUMO annähert und so eine Raumladungszone gebildet wird. Direkt an der Grenzfläche entsteht ein Grenzflächendipol von 0,55 eV.[159]

IR-Spektren sollen im Folgenden Aufschluss darüber geben, welche mögliche Interaktion an der Grenzfläche stattfindet, und ob Ladungstransfer oder Orientierung an dieser Stelle auch eine Rolle spielen.

5.3.2.2 IRRAS und die resultierende dielektrische Funktion

Abbildung 5.15 zeigt ausgewählte Spektren von F_4ZnPc im Bereich der oop-Moden ($720 - 825 \text{ cm}^{-1}$) und ip-Moden ($1250 - 1700 \text{ cm}^{-1}$), die während des Aufdampfprozesses aufgenommen wurden. Innerhalb dieser Spektren ist gut zu erkennen, dass die Banden im Spektrum stärker werden, sich somit immer mehr F_4ZnPc auf der Oberfläche anlagert. Im Gegensatz zu den XPS-Messungen, die vor allem die Oberfläche eines Materials bis etwa 3 nm Eindringtiefe charakterisieren [185], stellen die IRRAS-Messungen die Informationen der kompletten Schicht dar. Die Position der oop-Mode bei 743 cm^{-1} ändert sich im Verlauf des Schichtwachstums, die hellgraue Linie markiert dabei die Bandenposition bei 745 cm^{-1} der ersten Schicht und die dunklere Linie markiert die Position der Bande bei der bis hierhin dicksten gezeigten Schicht von 4,3 nm bei 743 cm^{-1} . Bei den ip-Moden ist zu erkennen, dass sich die Position der Banden nicht verändert. Allerdings kann man bei 1332 cm^{-1} eine asymmetrische Bandenverbreiterung für dünne Schichten feststellen, die von einer zusätzlichen Bande bei etwa 1327 cm^{-1} (hellgrau) herrührt. Die Frequenzverschiebung mit wachsender Schichtdicke bei 743 cm^{-1} liegt zwar im Bereich der hier verwendeten Auflösung, allerdings zeigt die Bandenform diese Veränderung auch deutlich an. Ein solcher Effekt kann verschiedene Ursachen haben: Zum einen kann bei wachsender Schichtdicke der dielektrische Hintergrund durch Wechselwirkungen mit dem Substrat und den weiteren Molekülen so verändert werden, dass es zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz kommen kann (siehe Gleichung 2.1.19). Zusätzlich könnte sich eine Änderung der Orientierung des Moleküls auf die Schwingungsbande in ähnlichem Maße auswirken, da dann manche Schwingungen durch die Orientierungsänderung nicht mehr frei schwingen könnten. Zum anderen kann das Molekül an der direkten Grenzfläche auch eine starke Wechselwirkung eingehen, so dass es chemisch verändert wird und dadurch zusätzliche Schwingungsbanden im Spektrum entstehen, wie eventuell an der ip-Mode bei 1332 cm^{-1} zu erkennen ist.

Zunächst soll ein Vergleich der Bandenform dieser dünnen Schichten mit der 21 nm Schicht in Abbildung 5.16 durchgeführt werden. Dabei wurden die Schichtdicken 0,4 nm, 1 nm und 6,1 nm verwendet und das aus der 21 nm Schicht extrahierte

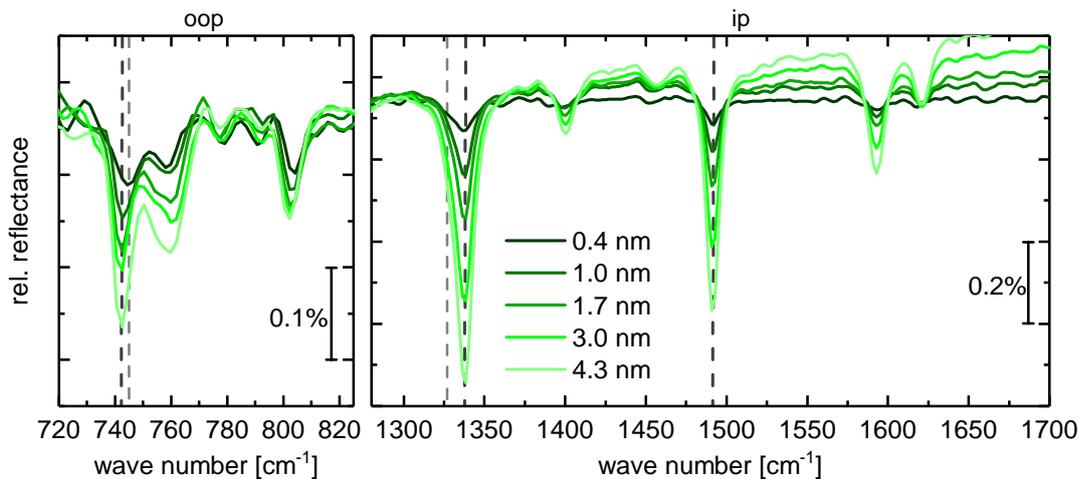


Abbildung 5.15: IRRA-Spektren von F_4ZnPc für einige Schichtdicken bis 4,3 nm im Bereich der oop-Moden ($720 - 825 \text{ cm}^{-1}$) und ip-Moden ($1250 - 1700 \text{ cm}^{-1}$). Die zwei hellgrauen Linien markieren dabei die Bandenpositionen in der ersten Schicht und die dunkleren Linien die Positionen der Banden in der 4,3 nm-Schicht.

Modell der dielektrischen Funktion an das jeweilige Spektrum angepasst und in schwarz dargestellt. Bei der Modellierung wurde allein die Schichtdicke variiert und eine lineare Basislinienanpassung zugelassen. Die Gesamtheit der Brendeloszillatoren und der dielektrische Hintergrund bleiben unverändert.

Für die beiden dünnsten Schichten 0,4 nm und 1,0 nm sind deutliche Abweichungen in der Intensität der oop-Mode bei 743 cm^{-1} im Vergleich zu den Fits zu erkennen: Die Frequenz ist zu höheren Wellenzahlen verschoben, was die bisherigen Beobachtungen unterstützt. Zusätzlich sind die Bandenintensitäten der oop-Moden stärker, die der ip-Moden weichen ebenfalls vom Fit ab. Es ist zu erkennen, dass das Verhalten den Intensitäten der oop-Moden entgegengesetzt verläuft: Die Moden bei 1489 und 1591 cm^{-1} sind im Spektrum deutlich schwächer ausgeprägt als der Fit erwarten lässt. Bei der etwas dickeren Schicht mit 6,1 nm sind die Abweichung zwischen Spektrum und Modell für die ip-Moden deutlich geringer, die oop-Mode weicht immer noch deutlich vom Modell ab. Die Änderung in den Bandenverhältnissen zwischen oop- und ip-Moden ist ein Hinweis auf eine Orientierungsänderung, die im nächsten Abschnitt genauer analysiert wird.

Es ist zu erkennen, dass die oop-Mode neben einer höheren Intensität bei der dünnsten Schichtdicke eine Frequenzverschiebung von 4 cm^{-1} aufweist. Da im Verlauf der Messung der Fit an dieser Stelle immer weniger abweicht, ergibt sich die Interpretation, dass die Bande bei 745 cm^{-1} aus den ersten Spektren erhalten bleibt, bei zunehmender Schichtdicke aber durch die Bande bei 741 cm^{-1} in ihrer Intensität übertroffen wird. Dies kann auch durch die Abweichung zwischen experimentellem Spektrum und Modell veranschaulicht werden, die in rot dargestellt

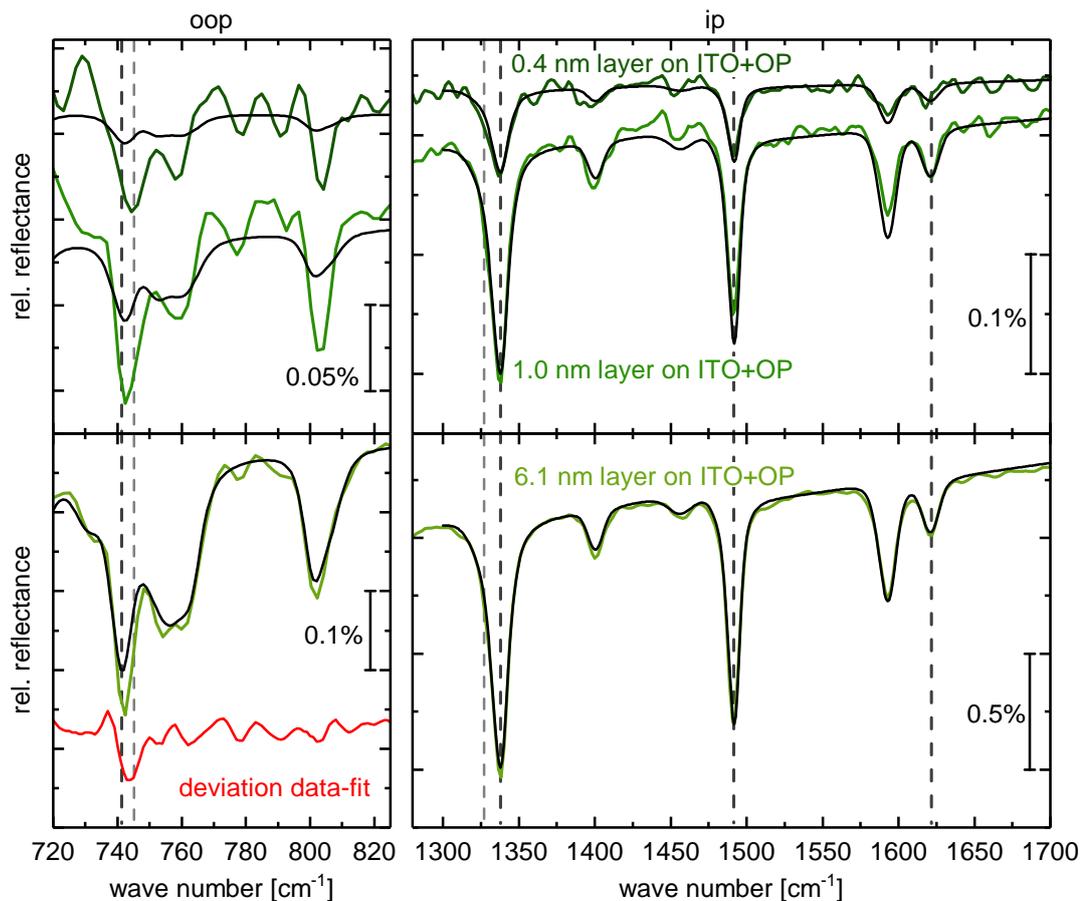


Abbildung 5.16: IRRA-Spektren von F_4ZnPc für 0,4 nm, 1,0 nm und 6,1 nm auf ITO+OP im Bereich der oop- und ip-Moden. In grün sind die experimentellen Daten dargestellt und in schwarz die Anpassung des optischen Modells der 21 nm-Schicht mit der Schichtdicke als freiem Parameter. In rot im linken unteren Graphen ist die Abweichung des Modells vom Spektrum gezeigt.

ist: Die stärkste Abweichung befindet sich etwa bei 744 cm^{-1} und hat eine Stärke von 0,05 %, was in etwa der Position und Stärke der Bande im Spektrum der 0,4 nm dicken Schicht entspricht. Eine besonders starke Abweichung des Fits bei den ip-Moden, abgesehen von der Bandenintensität der Moden bei 1489 und 1591 cm^{-1} , ist die abweichende Bandenform der Mode bei 1335 cm^{-1} für die dünnste Schicht, was auf die bereits erwähnte zusätzliche Bande bei 1327 cm^{-1} zurückzuführen ist. Zusätzliche Banden an der Grenzfläche innerhalb der ersten Monolage lassen vermuten, dass das Molekül an der Grenzfläche verändert wird, sei es beispielsweise durch einen Ladungsübertrag oder durch eine chemische Veränderung. Bei einem Ladungsübertrag an der Grenzfläche müsste man den spektralen Abdruck eines Kations sehen. Aufgrund der Messungen von F_4ZnPc

auf MoO_3 in Abschnitt 5.5 kann ein Ladungsübertrag an der Grenzfläche bei dem hier vorhandene Spektrum von F_4ZnPc auf ITO+OP ausgeschlossen werden. Das lässt eine chemische Veränderung an der Grenzfläche vermuten, worauf auch die XPS-Messungen hindeuten.

In der Literatur findet man Hinweise darauf, dass fluorierte Moleküle an einigen Metalloxid-Oberflächen wie Magnesiumoxid, Chromoxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid defluoriert werden können.[186–190] Auch an der Grenzfläche ITO+OP/ F_4ZnPc könnte dieser Mechanismus ablaufen. Das Metall wird fluoriert während das Molekül ein Wasserstoffatom aufnimmt, man spricht deshalb auch von einer Dehydrohalogenierung. Das ist an der Oberfläche durchaus möglich, da das ITO zuvor den Umgebungsbedingungen ausgesetzt und OP-behandelt wurde, dabei wird die Oberfläche hydroxyliert. Die Verschiebung der Bindungsenergie von 2,5 eV liegt ebenfalls im Bereich für Metall-Fluoride und kann dies bestätigen. Anhand dieser Annahme kann im Fingerabdruckbereich der IR-Spektren gezielt nach C-F-Schwingungen gesucht werden, die aufgrund dieser Reaktion verändert würden. Nach den DFT-Rechnungen sind nur sehr wenige Moden vorhanden an denen C-F-Schwingungen beteiligt sind und diese haben zusätzlich auch relativ geringe Intensitäten. Außerdem sind keine Moden zu finden, in denen nur C-F-Schwingungen angeregt werden. Somit ist immer das gesamte Molekül beteiligt und der Anteil der C-F-Schwingung gering. Auch zusätzliche C-H Schwingungen sind schwierig zu detektieren, da es energetisch gleichwertige bereits gibt. Daher sind die kleinen Änderungen, die in den IR-Spektren zu sehen sind, nicht im Widerspruch mit dieser Annahme.

Es kann festgehalten werden, dass an der direkten Grenzfläche zu ITO+OP kein Ladungstransfer stattfindet, es aber starke Hinweise auf eine chemische Veränderung des F_4ZnPc im Sinne einer möglichen Defluorierung gibt. Im nachfolgenden Abschnitt soll nun die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche analysiert werden. Die Orientierung von F_4ZnPc ist entscheidend für den Ladungstransport, da sie den Orbitalüberlapp zwischen den angrenzenden Schichten der Anode oder aktiver C_{60} -Schicht beeinflusst. Außerdem ist zu analysieren, ob die Wahl des Substrats einen Einfluss auf die Orientierung des F_4ZnPc an der Grenzfläche zum Akzeptormaterial hat und dies die Ladungstrennung, beziehungsweise den Ladungstransport dort beeinflussen könnte.

5.3.3 Orientierung von F_4ZnPc auf ITO+OP

Ausgehend von Abbildung 5.13 kann man erkennen, dass die relativen Intensitätsverhältnisse zwischen oop- und ip-Moden in der isotropen Schicht im Vergleich zum dünnen Film auf ITO+OP unterschiedlich ausfallen. Im Dünnschichtspektrum sind die oop-Moden schwächer ausgeprägt als die ip-Moden, das lässt durch die Oberflächenauswahlregel die Vermutung zu, dass das Molekül auf der Oberfläche eher aufrecht orientiert ist. Da sowohl die oop-Moden als auch die

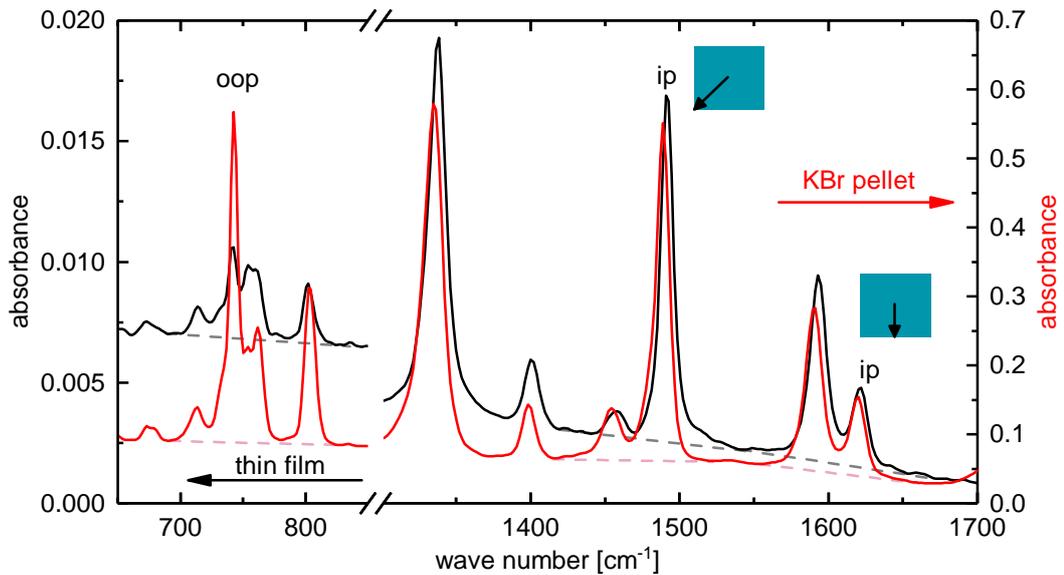


Abbildung 5.17: Absorbanzen des isotropen F_4ZnPc (rot) und der 21 nm Schicht auf ITO+OP (schwarz). Die oop- und ip-Moden sind markiert und bei den ip-Moden ist zusätzlich die Orientierung des Übergangsdipolmoments innerhalb des Moleküls skizziert. In gestrichelten Linien ist der angenommenen Hintergrund der Spektren dargestellt.

ip-Moden in den Spektren vorhanden sind, können die Moleküle weder perfekt aufrecht stehend noch vollkommen flach liegend angeordnet sein.

Ein mittlerer Neigungswinkel kann für die dickste Schicht von 21 nm F_4ZnPc auf ITO+OP berechnet werden. Dazu wurden die Absorbanzen der isotropen Schicht und des dünnen Films berechnet und in Abbildung 5.17 dargestellt. Das Verhältnis der oop- und ip-Moden wird nun verglichen und mit Hilfe von Gleichung 2.1.46 der Neigungswinkel berechnet. Die ip-Moden haben innerhalb der Molekülebene unterschiedliche Orientierung, wie in Abbildung 5.17 dargestellt. Schematisch wird das Molekül als Quadrat gezeigt und die jeweilige Orientierung des Übergangsdipolmoments der ip-Moden eingezeichnet. Die ip-Mode bei 1489 cm^{-1} zeigt eine Orientierung entlang der Diagonalen des Moleküls und die ip-Mode bei 1620 cm^{-1} eine Orientierung zur Mitte der Kante des Moleküls. Je nachdem wie das Molekül auf der Oberfläche steht, ob mit der Kante oder der Ecke, ist der Winkel aus der einen Bande oder der anderen derjenige, welcher der Realität näher kommt.

Die Absorbanzen wurden nun unter Subtraktion der Basislinie miteinander verglichen und ergaben für die beiden verschiedenen ip-Moden folgende Winkel:

$$\vartheta_{ip1489} = (36 \pm 3)^\circ, \vartheta_{ip1620} = (26 \pm 3)^\circ$$

Je nachdem, ob das Molekül auf der Kante steht oder nicht, ist einer der beiden Winkel die bessere Abschätzung für eine mittlere Orientierung. Da eine Beeinflussung der Banden durch die Defluorierung an der Grenzfläche nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, geben beide Winkel einen Hinweis auf die Orientierung. Wenn die Moleküle in den ersten 7 nm einen etwas größeren Neigungswinkel besitzen, dann sind diese Werte für die Orientierung der obersten Molekülschicht unterschätzt. Generell kann der Winkel auch als Ordnungsparameter angesehen werden. Verwendet man in Gleichung 2.1.46 das gleiche Verhältnis der ip- und oop-Moden, sowohl für die isotrope Schicht als auch für einen dünnen Film, so ergibt sich ein Winkel von 35° . Dies bedeutet, dass Schichten, die entweder eine isotrope Verteilung der Moleküle oder Moleküle mit einem Neigungswinkel von 35° besitzen, nicht eindeutig voneinander unterschieden werden können. Um das in diesem Fall herauszufinden, bedarf es weiterer Methoden zur Strukturbestimmung. Der Neigungswinkel von $ZnPc$ wurde in Literatur mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt und beträgt 26° relativ zur Oberflächennormalen auf ITO+OP.[135] Das ist in sehr guter Übereinstimmung zu den berechneten Neigungswinkeln für F_4ZnPc auf ITO+OP, weshalb von einer geordneten Schicht ausgegangen wird, bei der das Molekül auf der Kante steht.

Neben der Frage nach dem Neigungswinkel der Moleküle auf der Oberfläche, gilt es auch festzustellen, ob es während des Aufdampfprozesses zu Orientierungsänderungen der Moleküle kommt. Im einfachsten Falle wachsen die Moleküle beeinflusst durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Substrat immer mit der gleichen Orientierung auf und bilden eine geordnete Schicht. Je nach Wechselwirkung mit dem Substrat kann allerdings auch eine andere Orientierung direkt an der Grenzfläche vorliegen und diese sich während des Aufdampfens mit der Schichtdicke ändern. Der komplizierteste Fall ist gegeben, wenn die Moleküle sich in der ersten Monolage mit einer gewissen Orientierung anlagern, beeinflusst durch darauffolgende Moleküle wird diese Orientierung allerdings aufgehoben, da die Wechselwirkung zwischen den Moleküle stärker ist als mit dem Substrat. Einen Einblick in die möglichen Veränderungen der Orientierung können die relativen Änderungen zwischen den aufgedampften Schichten geben. Dabei wird das relative Reflexionsspektrum einer Schicht durch das Spektrum der vorherigen Schicht geteilt, um nur die Änderung zwischen den beiden Schichten zu sehen.

Die spektralen relativen Änderungen im Bereich der oop- und ip-Moden zwischen ausgewählten Schichtdicken sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Der Zuwachs der oop-Moden ist allgemein viel schwächer als bei den ip-Moden, deshalb ist es hier schwierig eine Änderung des Bandenzuwachses von Rauschen zu unterscheiden. Eine Änderung der Bandenposition beim Zuwachs der Bande bei etwa 741 cm^{-1} ist jedoch zu erkennen. Im Bereich der ip-Moden ist zu erkennen, dass sich die Verhältnisse der ip-Moden leicht ändern. Aufgrund der verschiedenen Orientie-

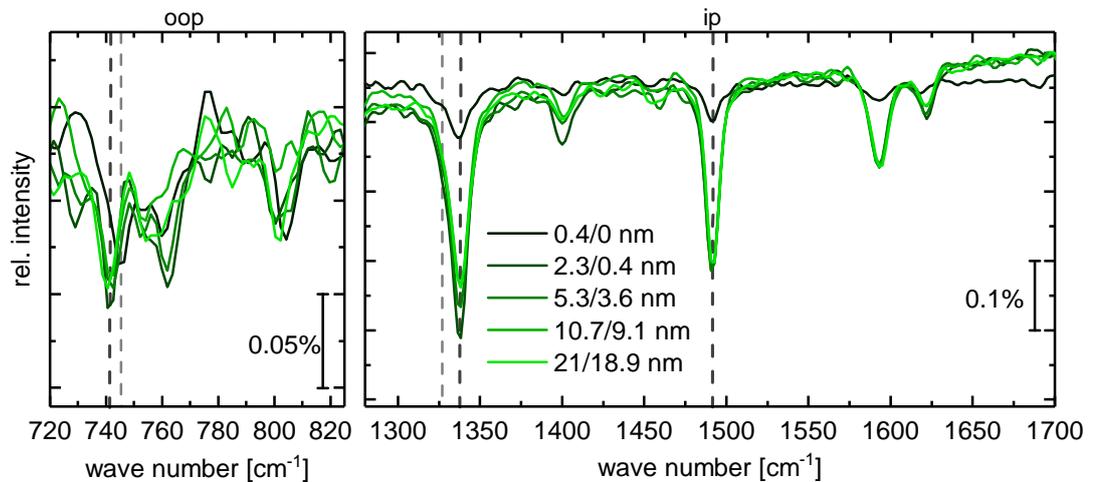


Abbildung 5.18: Relative Änderungen der IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf ITO+OP im Bereich der oop- und ip-Moden.

rungen der ip-Moden innerhalb der Molekülebene, könnte dies für eine leicht veränderte Ordnung im Film sprechen. Für die dünnen Schichten haben die Effekte der chemischen Veränderung vor allem bei 741 cm^{-1} und 1338 cm^{-1} einen großen Einfluss und daher ist es in diesem Fall schwierig einen Neigungswinkel zu berechnen. Da sich die relativen Änderungen ab einer Schichtdicke von etwa 10 nm gleichen, kann jedoch gezeigt werden, dass es ab dieser Schichtdicke keine weiteren Orientierungsänderungen gibt.

5.4 F_4ZnPc auf Nickeloxid

Aus den bisher verwendeten Ausheiztemperaturen wird 325 °C ausgewählt, da die Umwandlung des Präkursors zu NiO von hohen Ausheiztemperaturen begünstigt wird. Zusätzlich erzeugt eine OP-Behandlung eine größere Austrittsarbeitsänderung für sNiO mit höheren Ausheiztemperaturen. Für eine Ausheiztemperatur von 400 °C konnte jedoch keine Solarzellenkennlinie aufgenommen werden, da die Leitfähigkeit des ITO bei diesen Temperaturen immer weiter abnimmt.[79, 191] Daher werden im Folgenden F_4ZnPc -Schichten auf sNiO mit einer Ausheiztemperatur von 325 °C mit IR- und XPS-Messungen untersucht und charakterisiert. Bei der Charakterisierung der Solarzellen hat sich gezeigt, dass das mit Sauerstoffplasma behandelte sNiO eine noch bessere Leistung erzeugt, als das unbehandelte Material. Neben anderen Faktoren, die sNiO als Anodenmaterial favorisieren (siehe Abschnitt 4.1.2) stellt sich nun die Frage, ob die Leistungssteigerung bei OP-Behandlung allein daher rührt, dass die Leitfähigkeit der NiO-Oberfläche verbessert wird oder ob es noch weitere Grenzflächeneffekte gibt, die eine bessere

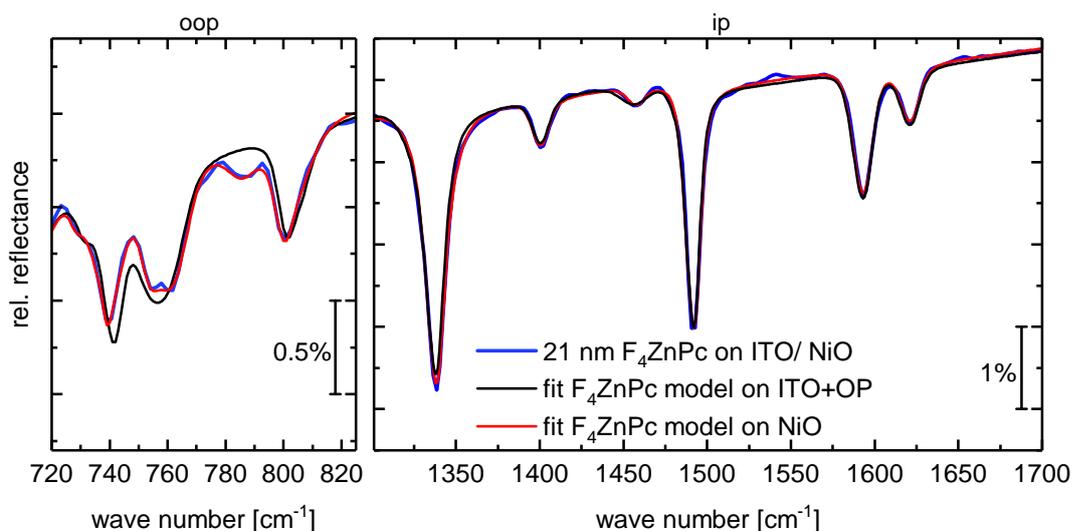


Abbildung 5.19: IRRA-Spektrum von 21 nm F_4ZnPc auf sNiO (ohne OP Behandlung, blau) im Vergleich zu modellierten Spektren: in schwarz mit dem Modell der dielektrischen Funktion von F_4ZnPc auf ITO+OP; in rot mit der auf diese Schicht angepassten dielektrische Funktion für F_4ZnPc auf NiO. Für das Scoutmodell wurde eine weitere Schicht zwischen ITO und F_4ZnPc simuliert, die einen dielektrischen Hintergrund von 4,8 besitzt.

Leistung begünstigen. Aufklärung über Ladungsüberträge, Orientierungsänderungen oder weitere chemische Prozesse lassen sich anhand der detaillierten Auswertung von IRRA-Spektren ziehen. In dieser Arbeit war das unbehandelte sNiO-325°C (NiO) ebenso Substrat wie das mit Sauerstoffplasma behandelte sNiO-325°C (NiO+OP).

Wie bereits im Fall von ITO+OP beschrieben, wurden auch hier F_4ZnPc -Schichten im UHV aufgedampft und gleichzeitig während des kontinuierlichen Aufdampfprozesses IRRAS-Messungen durchgeführt. Zunächst ist in Abbildung 5.19 das Spektrum einer etwa 21 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf Nickeloxid ohne Plasmabehandlung dargestellt. In schwarz ist der Fit des Modells der dielektrischen Funktion von F_4ZnPc auf ITO+OP (s. Abschnitt 5.3.1) mit der Schichtdicke des F_4ZnPc als einzigem freien Parameter gezeigt. Der Schichtstapel in SCOUT wurde dazu mit einer Schicht Nickeloxid erweitert, die keine Brendeloszillatoren, aber einen mittels UV-Vis-Ellipsometrie ermittelten dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_\infty = 4,8$ besitzt. Im Fingerabdruckbereich kommen vor allem Banden des $Ni(OH)_2$ zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} vor, die bei 325 °C zu schwach ausgeprägt sind, um sie in das Modell des sNiO mit einzuarbeiten. In rot ist das Spektrum simuliert, in dem die dielektrische Funktion des F_4ZnPc an das Spektrum auf sNiO angepasst wurde, das heißt die Oszillatorstärken und -frequenzen der Bren-

5 Grenzfläche von F_4ZnPc und Übergangsmetalloxiden auf der Anodenseite

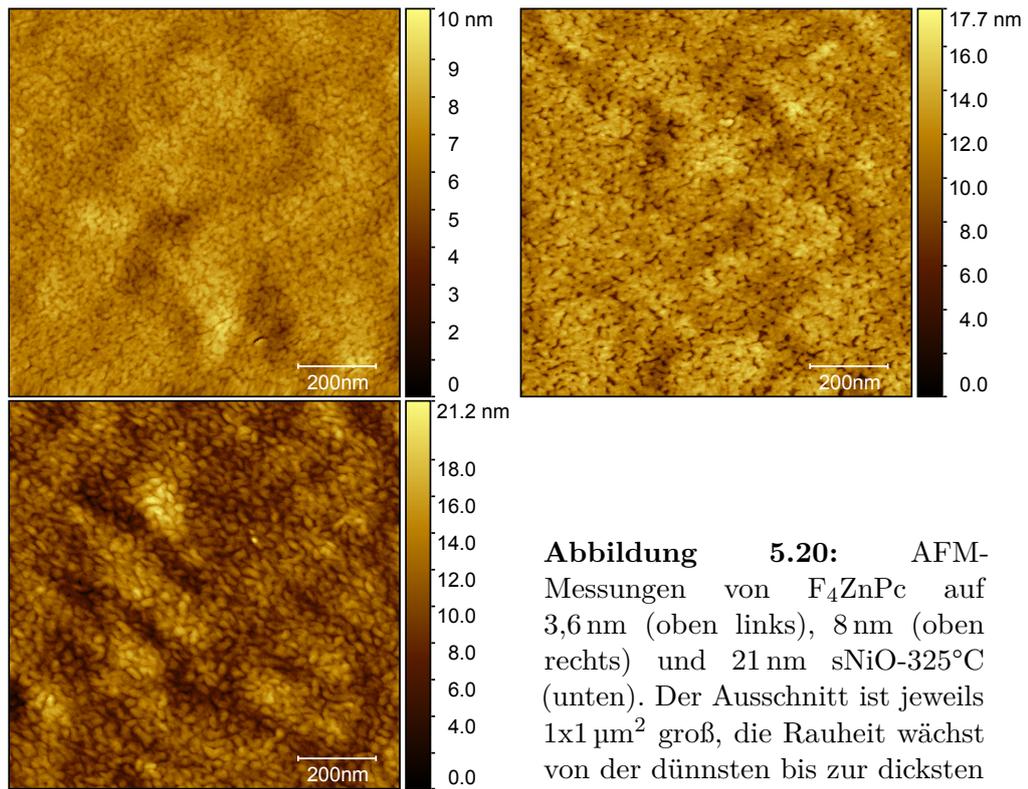


Abbildung 5.20: AFM-Messungen von F_4ZnPc auf 3,6 nm (oben links), 8 nm (oben rechts) und 21 nm $sNiO-325^\circ C$ (unten). Der Ausschnitt ist jeweils $1 \times 1 \mu m^2$ groß, die Rauheit wächst von der dünnsten bis zur dicksten Schicht an.

deloszillatoren wurden angepasst, die Schichtdicke jedoch konstant gehalten. Das führt im Bereich der ip-Moden zu nahezu keinen Veränderungen, im Bereich der oop-Moden sind die Veränderungen jedoch signifikant. Dieses Modell wird im Folgenden dazu verwendet dünne Schichten zu analysieren.

Die oop-Moden auf $sNiO$ im Vergleich zu $ITO+OP$ sind deutlich zu kleineren Wellenzahlen (741 cm^{-1} - 739 cm^{-1}) verschoben, zusätzlich ist die Intensität reduziert. Auf die ip-Moden scheint das Substrat einen geringen Einfluss bei dieser Schichtdicke zu haben. Insgesamt schwächere oop-Moden würden für eine aufrechtere Orientierung des F_4ZnPc auf $sNiO$ sprechen. Eine leichte energetische Verschiebung der oop-Moden könnte ein Hinweis auf eine geänderte Situation an der direkten Grenzfläche im Vergleich zu $ITO+OP$ sein.

Rasterkraftmikroskopieaufnahmen

In Abbildung 5.20 sind AFM-Aufnahmen von drei Schichten F_4ZnPc mit verschiedenen Schichtdicken auf $ITO/ sNiO-325^\circ C$ zu sehen: 3,6, 8,0 und 21 nm. Gemessen wurde im intermittierenden Modus (vergleiche Abschnitt 3.3). In allen drei Bildern ist noch deutlich die Unterstruktur des ITO zu erkennen, allerdings bildet sich mit zunehmender Schichtdicke auch eine feinere Überstruktur aus.

Die Rauheit der Proben nimmt mit wachsender Schichtdicke von $(1,2 \pm 0,5)$ nm über $(1,6 \pm 0,5)$ nm zu $(2,1 \pm 0,5)$ nm zu. Die Körner, die sich hier ausbilden, haben für die 21 nm dicke F_4ZnPc -Schicht in etwa Abmessungen von 45×15 nm². Im Vergleich dazu gibt es AFM-Aufnahmen von $ZnPc$ und SEM-Aufnahmen von F_4ZnPc von 50 nm dicken Schichten, die Körnergrößen von etwa 70×20 nm² zeigen. RAND ET AL. und BRINKMANN ET AL. konnten zeigen, dass das die kristallinen Bereiche der α -Phase des F_4ZnPc darstellt.[131, 135] Die AFM-Aufnahmen verdeutlichen, dass F_4ZnPc für Schichten im Bereich von etwa 21 nm auf NiO ähnlich aufwächst wie auch auf anderen Substraten (ITO, Glas) und kristalline Strukturen in der α -Phase ausbildet.

5.4.1 Die Grenzfläche F_4ZnPc / NiO

Neben der IRRAS-Messungen wurden XPS-Messungen an ausgewählten Schichtdicken durchgeführt, die im Clustertool aufgedampft und im UHV transferiert wurden. Für beide Messmethoden wurde jeweils ein sNiO-325°C und ein sNiO-325°C+OP identisch und simultan hergestellt und bedampft, sodass keine Unterschiede in den verwendeten Materialien bestanden.

5.4.1.1 IRRAS und resultierende dielektrische Funktion

IRRA-Spektren der ersten Schichten bis etwa 4 nm F_4ZnPc auf NiO sind in Abbildung 5.21 für den Bereich der oop- und ip-Moden dargestellt. Markiert sind in dicken gestrichelten Linien die Bandenpositionen für größere Schichtdicken. Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kann zu den dünnsten Schichten und deren Bandenpositionen in den Spektren vorerst keine Aussage getroffen werden. Allein bei der ip-Mode bei 1338 cm⁻¹ kann eine Schulter in der Bande erkannt werden, die erneut wie auf ITO auf eine zusätzliche Mode bei niedrigeren Wellenzahlen zurückzuführen ist. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist im Vergleich zu ITO dadurch verschlechtert, dass auf die leitende ITO-Schicht eine etwa 25 nm dicke isolierende sNiO aufgebracht wurde. Der Verstärkungsfaktor, der mit der Reflektivität und den freien Ladungsträgern zusammenhängt, trägt zum guten Signal-Rausch-Verhältnis bei IRRAS-Messungen bei (siehe Abschnitt 2.1.4). Der Verstärkungsfaktor wird je nach Wellenzahl und Einfallswinkel unterschiedlich stark gedämpft und durch eine isolierende und transparente Schicht ebenfalls stark reduziert. Bei Aluminium (Einfallswinkel 85°) und einer 5 nm dicken Aluminiumoxidschicht wird bei Wellenzahlen unter 2000 cm⁻¹ der Verstärkungsfaktor kaum verändert, bei hohen Wellenzahlen im Bereich von 4000 cm⁻¹ jedoch um 8 % reduziert.[56] Bei einer etwa 25 nm dicken organischen Schicht auf einem leitfähigen Substrat (Silber, Einfallswinkel 85°) wird der Verstärkungsfaktor bei 700 cm⁻¹ um etwa 5 % verringert, bei 1600 cm⁻¹ sind es hingegen schon 15 %.[56] Für eine 25 nm dicke sNiO-Schicht sollte daher eine

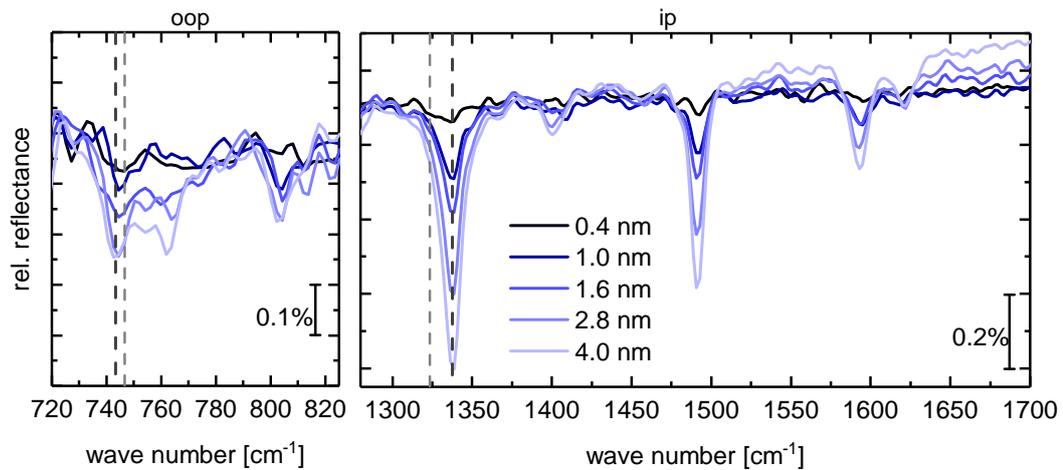


Abbildung 5.21: IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf NiO für die ersten sechs Schichten bis 4,0 nm. Mit hellgrauen Linien sind die Bandenpositionen für dünne Schichten und mit dunkelgrauen für dicke Schichten markiert.

Änderung im Verstärkungsfaktor und somit auch im Signal-Rausch-Verhältnis zu bemerken sein. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass die Bandenverstärkungen je nach Wellenzahlbereich voneinander abweichen und für höhere Wellenzahlen der Verlust größer ist. Dies ist womöglich auch der Grund, weshalb in Abbildung 5.19 die oop-Mode des Spektrums aus dem Scoutmodell für ITO stärker erscheint als die Mode in der Messung: Da die ip-Moden in etwa gleichstark angepasst wurden und der Verstärkungsfaktor dort stärker reduziert wird, wird die Bandenintensität der oop-Moden dadurch überschätzt. In der hier gezeigten Messung sind allerdings die oop-Moden so schwach, dass sie bereits im Rauschen untergehen. Die ip-Moden hingegen sind stark genug, sodass sie besser sichtbar sind. Aufgrund dieser experimentellen Herausforderung wurden im Folgenden auch sNiO-Schichten auf Gold aufgebracht um den wesentlich besseren Verstärkungsfaktor von Gold im Vergleich zu ITO auszunutzen und das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.[56]

Um dennoch einen Vergleich zwischen den F_4ZnPc -Schichten auf ITO/ NiO und ITO/ NiO+OP zu ziehen, sind in Abbildung 5.22 die Spektren von 0,4 nm, 1,0 nm und 6,0 nm F_4ZnPc auf NiO und NiO+OP dargestellt. In dunklen Blautönen sind die Spektren mit NiO als Substrat und in helleren Blautönen die Spektren auf NiO+OP dargestellt. Für das Spektrum der 6 nm Schicht auf NiO und auf NiO+OP wurde die dielektrische Funktion entsprechend der Schichtdicke des F_4ZnPc auf dem Schichtstapel ITO/ NiO(+OP) angepasst. Dabei wurde wie bereits beschrieben das neue Modell für F_4ZnPc auf NiO verwendet. Markiert sind zum einen die Position der oop- und ip-Moden für dicke Schichten auf NiO und die der oop-Mode bei 746 cm^{-1} und der ip-Mode bei 1323 cm^{-1} für dünne Schichten.

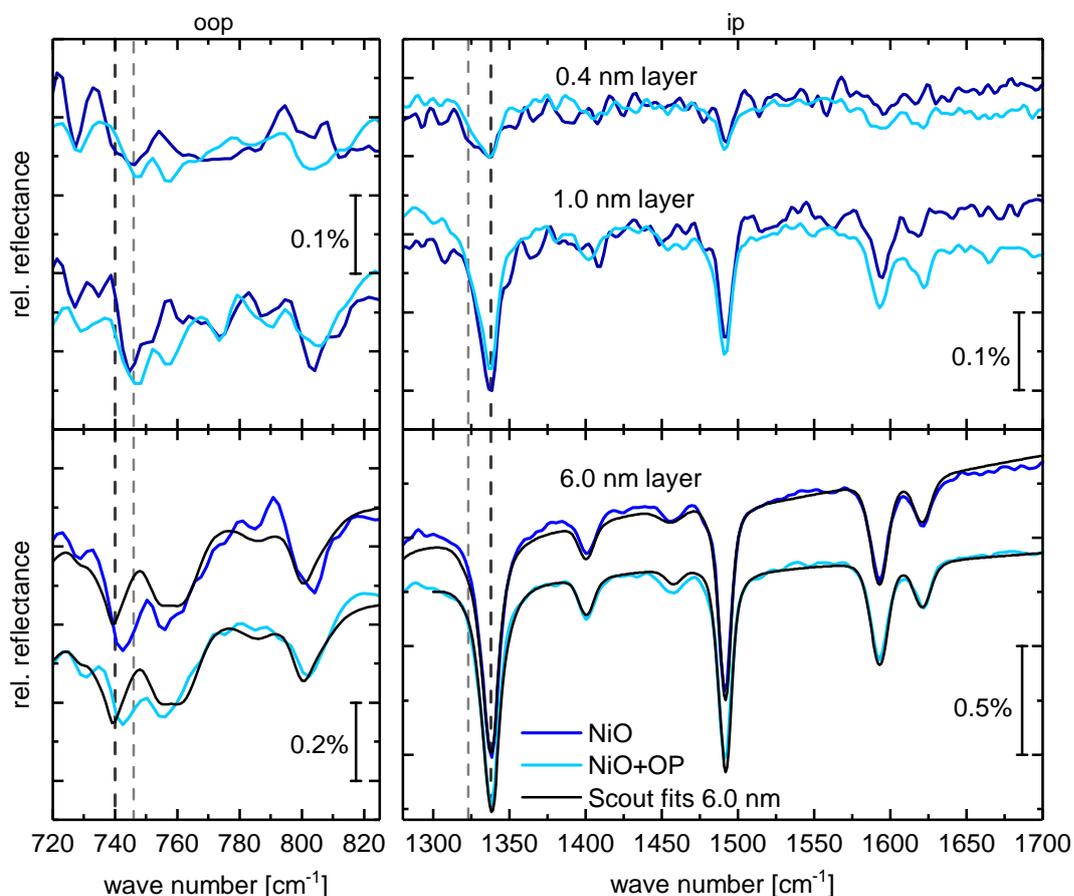


Abbildung 5.22: IRRA-Spektren dünner F_4ZnPc -Schichten auf NiO und NiO+OP. Oben: 0,4 nm und 1,0 nm, unten: 6,0 nm. In dunklen Blautönen sind jeweils die Spektren von F_4ZnPc auf NiO und in helleren Blautönen die Spektren von F_4ZnPc auf NiO+OP dargestellt. Es wurde ein Spektrum an die 6 nm-Schicht angepasst, das die dielektrische Funktion, die für dicke Schichten auf ITO+OP modelliert wurde, enthält.

Für die dünnste Schicht reicht das Signal-Rausch-Verhältnis wie bereits erläutert kaum aus um die Banden im Bereich der oop-Moden zu erkennen. Mit größer werdender Schichtdicke sind die Signale stark genug und es zeigt sich, dass zunächst eine Schwingungsbande bei 746 cm^{-1} anwächst. Bei 6 nm ist die Bandenposition vermutlich wie schon bei ITO+OP eine Überlagerung der Banden bei 746 cm^{-1} und 739 cm^{-1} . Das ist ein Hinweis darauf, dass sowohl auf ITO+OP als auch auf NiO und NiO+OP eine chemische Veränderung an der direkten Grenzfläche stattfindet, die sich nicht durch den Film fortsetzt.

Im Bereich der ip-Moden zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} können die einzelnen Banden bereits auch bei den dünnsten Schichten identifiziert werden. Besonders

auffällig ist die Mode bei 1332 cm^{-1} : Die Bande setzt sich aus zwei Moden zusammen, sowohl im Falle von NiO als auch NiO+OP als Substrat. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Anteil der Bande bei höheren Wellenzahlen größer, die zweite Bande ist daher kaum noch zu erkennen. Auch diese Mode kann der Defluorierung zugeordnet werden und zeigt den gleichen Trend wie die oop-Mode. Für 6 nm Schichtdicke zeigt sich, dass die Intensitätsverhältnisse der ip-Banden sehr ähnlich sind, die Mode bei 1332 cm^{-1} weicht nahezu nicht ab, ebenso wie die Mode bei 1620 cm^{-1} . Die ip-Moden bei 1489 cm^{-1} und 1591 cm^{-1} zeigen kleinere Intensitäten als im Falle des Modells. Zusammen mit den Ergebnissen der oop-Moden deutet das darauf hin, dass die Moleküle wie im Fall der Messung auf ITO+OP zu Anfang etwas flacher auf dem Substrat angeordnet sind. Bei einer möglichen chemischen Veränderung ist eine Aussage über die Orientierung der Moleküle mit Vorsicht zu betrachten.

Die leicht veränderte Bandenpositionen bei 746 cm^{-1} und 1323 cm^{-1} , die im vorherigen Abschnitt der chemischen Veränderung des Moleküls an der Grenzfläche zugeordnet wurden, stammen vermutlich daher, dass die chemische Interaktion mit NiO eine andere ist als mit ITO. Weitere Informationen über die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche werden im Folgenden XPS-Messungen und weiterführende IR-Messungen liefern.

5.4.1.2 Photoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen der F1s und C1s Emissionslinien für drei Schichtdicken (0,8 nm, 1,8 nm und 3,6 nm) sind in Abbildung 5.23 gezeigt. Ebenso wie bereits in den XP-Spektren von F_4ZnPc auf ITO+OP kann in der Emissionslinie von Fluor eine zweite Bande bei niedrigeren Bindungsenergien festgestellt werden. Betrag der Unterschied in den Bindungsenergien der beiden Spezies bei ITO+OP 2,5 eV, so sind es in diesem Fall 4,0 eV. Das zeigt, dass auch an der Grenzfläche eine chemische Veränderung des F_4ZnPc stattfindet, allerdings ist die chemische Konfiguration im Vergleich zu ITO+OP leicht verändert. Entsprechend sind in den IR-Spektren leichte Verschiebungen der Banden zwischen F_4ZnPc auf NiO oder ITO+OP zu erkennen, die dieser chemischen Veränderung zugeordnet wurden. Außerdem ist in den XP-Spektren zu erkennen, dass die zweite Fluorspezies nur an der Grenzfläche, vermutlich innerhalb der ersten Monolage zu erkennen ist und bei dickeren Schichten nicht mehr hinzukommt. Ein Vergleich wie stark die chemische Veränderung auf NiO oder ITO+OP auftritt, wird im Abschnitt 5.6 erläutert werden. Die C1s Emissionslinien sind in ihrer Form vergleichbar mit den Spektren auf ITO+OP und zeigen den Zuwachs der Schichtdicke.

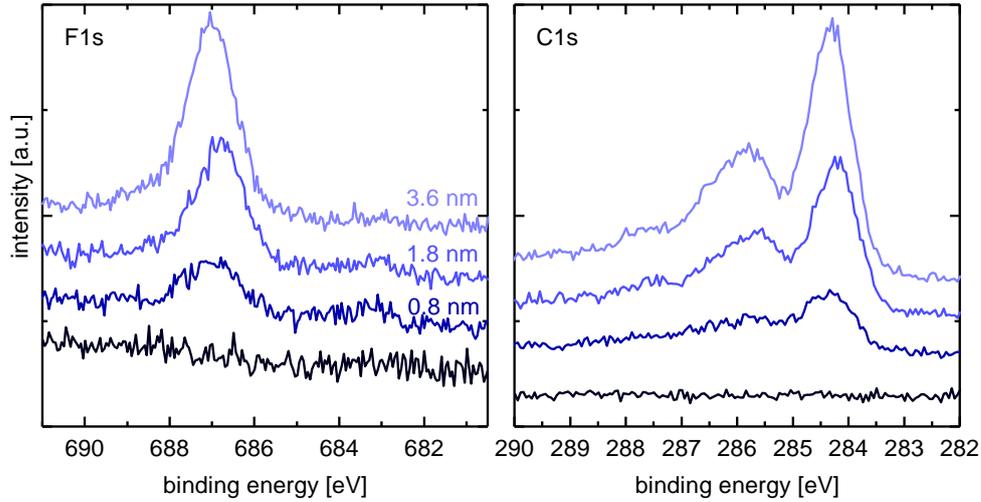


Abbildung 5.23: Die F1s (links) und C1s (rechts) Emissionslinien für verschiedene Schichtdicken von F_4ZnPc auf NiO sind dargestellt. Die Messungen wurden von F. ULLRICH durchgeführt.

Dargestellt waren zunächst nur die Spektren von F_4ZnPc auf NiO, nun sollen diese Spektren auch mit denen auf NiO+OP in Abbildung 5.24 verglichen werden. Die Daten zu NiO werden in dunkelblau dargestellt, die Ergebnisse zu NiO+OP in hellblau. Eine Gegenüberstellung der F1s Emissionslinien für eine Schichtdicke von 1,8 nm und 8,0 nm zeigt, dass auch an der NiO+OP Grenzfläche das F_4ZnPc -Molekül chemisch verändert wird. Die Form der Emissionslinien stimmt dabei sehr gut überein, bei beiden Schichten findet daher die chemische Veränderung an der Grenzfläche statt.

Die Austrittsarbeiten der vermessen Schichten sind ebenfalls in Abbildung 5.24 zu sehen. Dabei ist für NiO+OP, das eine anfängliche Austrittsarbeit von etwa 5,7 eV besitzt, ein sehr ähnliches Verhalten zu F_4ZnPc auf ITO+OP zu erkennen.[159] An der Grenzfläche bildet sich ein Dipol aus (-0,4 eV) und im Verlauf des Schichtdickenwachstums nähert sich die Austrittsarbeit einem Wert von etwa 4,4 eV, welcher der Fermienergie von F_4ZnPc entspricht. Im Diagramm wurde in grün der Wert der Austrittsarbeit von F_4ZnPc auf ITO+OP für die dickste gemessene Schicht von 25 nm zum Vergleich eingetragen. Im Falle von NiO, das eine Austrittsarbeit von 5,0 eV besitzt, wird die Austrittsarbeit beim Aufdampfen von F_4ZnPc zunächst auf etwa 5,1 eV erhöht (+0,1 eV) und folgt dann dem Verlauf von F_4ZnPc auf NiO+OP. Diese anfängliche Änderung im Verlauf könnte auf eine unterschiedliche Bandstruktur im NiO zurückzuführen und hängt mit einer Bandverbiegung im NiO zusammen.⁴

⁴Persönliche Kommunikation Florian Ullrich, Technische Universität Darmstadt.

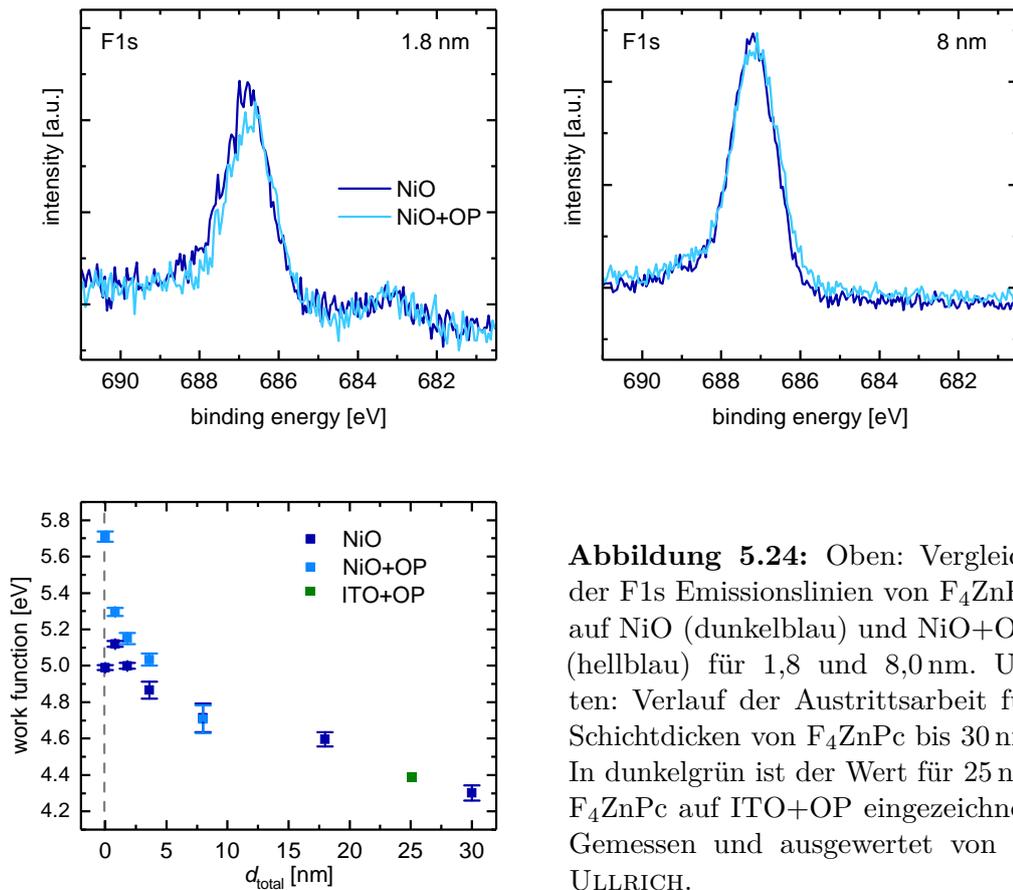


Abbildung 5.24: Oben: Vergleich der F1s Emissionslinien von F_4ZnPc auf NiO (dunkelblau) und NiO+OP (hellblau) für 1,8 und 8,0 nm. Unten: Verlauf der Austrittsarbeit für Schichtdicken von F_4ZnPc bis 30 nm. In dunkelgrün ist der Wert für 25 nm F_4ZnPc auf ITO+OP eingezeichnet. Gemessen und ausgewertet von F. ULLRICH.

5.4.2 F_4ZnPc auf Gold/ NiO - Wechselwirkung mit dem Substrat

Um die Wechselwirkung des Nickeloxids mit F_4ZnPc näher aufzuschlüsseln, ist es interessant Änderungen im Nickeloxid zu untersuchen. Eine Veränderung der Phononenbanden im FIR-Bereich wird nicht beobachtet werden können, da der Grenzflächeneffekt dafür zu schwache Änderungen induzieren würde. Aus Experimenten von SAMs auf sNiO konnte bereits beobachtet werden, dass die Interaktion der Moleküle mit dem Substrat stark von $Ni(OH)_2$ abhängt.[79] Charakteristische Banden des $Ni(OH)_2$ sind, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} vorhanden. Da, wie in Abschnitt 5.1.1 vorgestellt, die dielektrischen Eigenschaften von ITO im Bereich von 4000 cm^{-1} durch Änderungen der elektronischen Eigenschaften stark beeinflusst werden, wurde ein anderes Substratmaterial verwendet, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erlangen. Der so hergestellte Stapel war aufgedampftes Gold (siehe Abschnitt 4.1.1.3), darauf NiO und F_4ZnPc . Die gedampfte Goldschicht weist eine viel

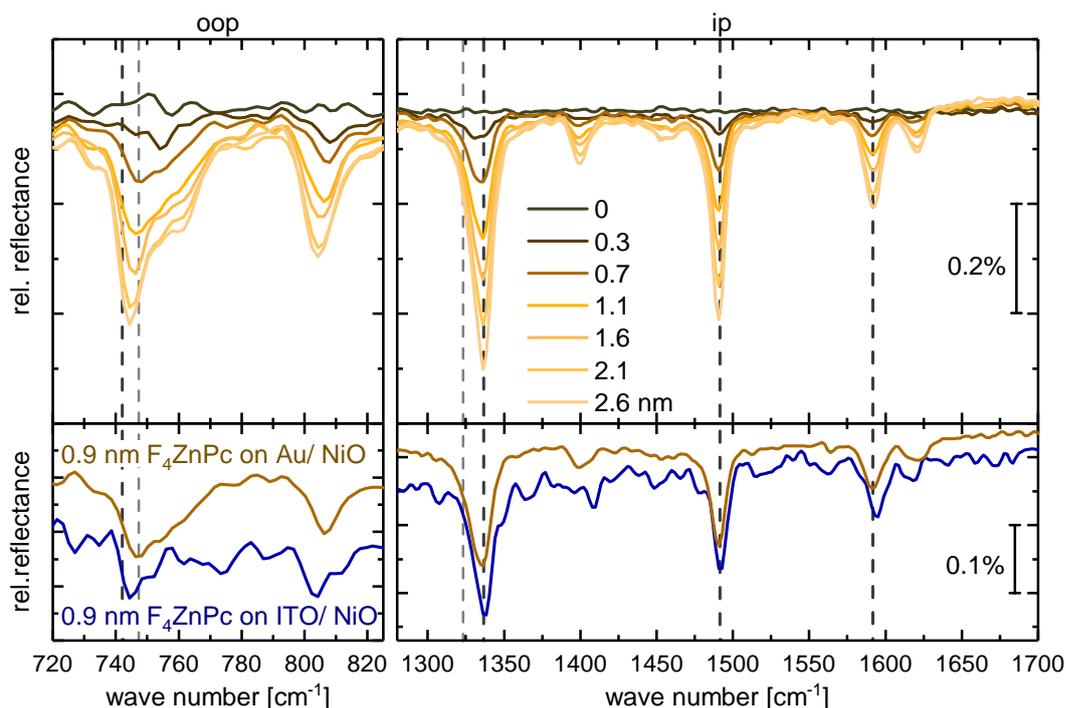


Abbildung 5.25: Oben: IRRA-Spektren von F_4ZnPc -Schichten bis zu einer Schichtdicke von 2,6 nm auf Gold/ NiO. Markiert sind die aus den bisherigen Messungen auf ITO/ NiO extrahierten Bandenpositionen für dünne und dicke F_4ZnPc -Schichten. Unten: Vergleich von IRRA-Spektren einer 0,9 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf Gold/ NiO und ITO/ NiO.

kleinere Rauheit auf als das verwendete ITO [98], allerdings konnte bisher auch gezeigt werden, dass NiO auf verschiedenen Substraten die gleiche körnige Oberflächenstruktur ausbildet. Unter dieser Annahme sollte die Wechselwirkung an der NiO-Oberfläche unabhängig vom verwendeten Substrat sein.

Die IRRA-Spektren im Fingerabdruckbereich, die auf Gold aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.25 zu sehen. Im Vergleich zu bisherigen oop-Moden sind diese im Fall von Gold als Substrat stärker, was an der höheren Reflektivität von Gold in diesem Bereich liegen kann. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist deutlich verbessert, auch für die dünnsten Schichten von 0,3 nm und 0,7 nm können sowohl ip- als auch oop-Moden deutlich erkannt werden. Das ist vor allem im direkten Vergleich zweier F_4ZnPc -Schichten auf NiO zu erkennen, die zum einen auf Gold und zum anderen auf ITO aufgebracht wurden. Hier ist zu beobachten, dass für eine Schichtdicke von 0,9 nm das Signal-Rausch-Verhältnis auf ITO für die oop-Moden kaum ausreicht, bei Gold aber deutlich Banden in diesem Bereich entstehen.

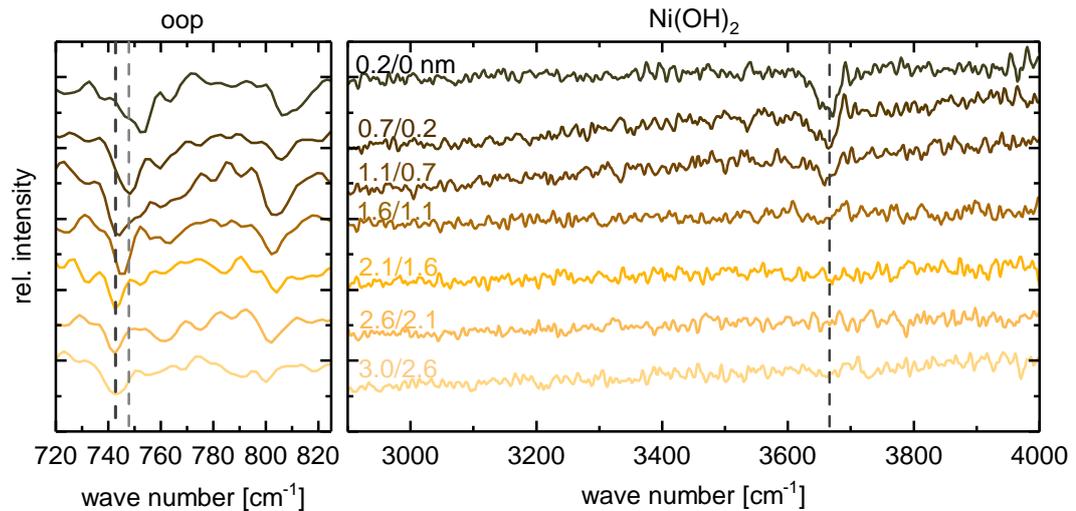


Abbildung 5.26: Relative spektrale Änderungen für F_4ZnPc -Schichten bis 3,0 nm auf Gold/ NiO im Bereich der oop-moden und der $Ni(OH)_2$ -Banden zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} .

Für die dünnste Schicht sieht es so aus, als würde eine Bande bei 755 cm^{-1} existieren. Das kann aber nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, da auch in der 100 %-Linie ein relativ starkes Rauschen in diesem Bereich vorhanden ist. Ab einer Schichtdicke von $0,7\text{ nm}$ ist die Bande bei 746 cm^{-1} wie auch auf den ITO/ NiO-Substraten zu erkennen. Außerdem kann bei den ip-Moden bei 1323 cm^{-1} ebenfalls die Bande bei dünnen Schichten erkannt werden. Für anwachsende Schichtdicken werden diese beiden Banden mit den jeweiligen Banden bei 743 cm^{-1} und 1338 cm^{-1} überlagert. Somit passen die Beobachtungen im Fingerabdruckbereich an diesem geänderten Schichtstapel zu denen, die auf ITO gemacht wurden.

In XP-Spektren kann kein Hinweis auf signifikante Veränderungen des Nickels oder Sauerstoffs festgestellt werden.⁵ Um aus den IR-Spektren Informationen über das Nickeloxid, beziehungsweise das Nickelhydroxid zu erhalten, müssen die Spektren bis 4000 cm^{-1} analysiert werden. In Abbildung 5.26 sind die relativen Änderungen in den Spektren für die ersten $3,0\text{ nm}$ dargestellt. Der Bereich der oop-Moden ist dabei direkt mit dem Bereich der $Ni(OH)_2$ -Banden zu vergleichen. Hier fällt auf, dass bei 3680 cm^{-1} eine Bande sich so lange verändert wie im Bereich der oop-Moden eine Veränderung in der Bandenposition bei 743 cm^{-1} stattfindet. Diese Änderung setzt sich bis etwa 1 nm fort und ist danach nicht mehr zu beobachten. Das heißt, dass die chemische Veränderung im ersten Nanometer

⁵Persönliche Kommunikation Florian Ullrich, Institut für Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt.

der Schicht auftritt und mit einer Veränderung des $Ni(OH)_2$ an der Oberfläche des NiO einhergeht. Dieser Wert von etwa 1 nm kann auch in der Literatur für den Abstand zwischen zwei Monolagen ZnPc auf ITO+OP gefunden werden. [135]

5.4.3 Orientierung von F_4ZnPc auf NiO

Die Orientierung von F_4ZnPc auf ITO+OP wurde bereits bestimmt, nun soll dies für die Grenzfläche zwischen ITO/ NiO und F_4ZnPc ebenfalls geschehen.

Ein Neigungswinkel für dünne Schichten ist nicht zu bestimmen, da die chemische Veränderung an der Grenzfläche die Bandenverhältnisse beeinflusst. Bei großen Schichtdicken ist dieser Einfluss allerdings sehr gering, da die chemische Veränderung nur an der Grenzfläche geschieht und sich nicht im Film fortsetzt. Deshalb kann für die Schichtdicke von 21 nm eine mittlere Orientierung der F_4ZnPc -Moleküle berechnet werden. Für die oop-Moden gilt, dass die Intensität der F_4ZnPc -Schicht auf ITO+OP stärker ist, als die im Spektrum der Schicht auf NiO vorhandene Bandenstärke (vergleiche Abbildung 5.19). Außerdem ist die Bandenposition noch stark verschoben, was vermutlich aus dem energetisch veränderten Zustand an der Grenzfläche resultiert. Falls der Grund für diese Abweichungen eine Orientierungsänderung ist, dann würde das dafür sprechen, dass das Molekül aufrechter auf der Oberfläche des NiO als auf ITO+OP steht. Die aus den Absorbanzen der oop- und ip-Moden (siehe Abbildung A.9) bestimmten Winkel sind

$$\vartheta_{ip1489} = (35 \pm 3)^\circ, \text{ und } \vartheta_{ip1620} = (25 \pm 3)^\circ.$$

Im Vergleich zu den Winkeln auf ITO+OP stimmen diese Werte in ihren Fehlergrenzen überein, die Orientierung ist folglich sehr ähnlich. Die Abweichung der Bandenposition und Bandenintensität, verursacht durch die Grenzflächenveränderung des F_4ZnPc -Moleküls, hat somit bei der Bestimmung eines mittleren Orientierungswinkels für dicke Schichten einen vernachlässigbaren Einfluss.

In Abbildung 5.27 sind die relativen Änderungen für die ip-Moden zwischen verschiedenen Schichtdicken von F_4ZnPc auf NiO zu sehen. Die Verhältnisse der ip-Moden ändern sich im Verlauf des Aufdampfprozesses, was aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der ip-Moden innerhalb der Molekülebene für eine leicht veränderte Orientierung im Film sprechen könnte. Bei einer Schichtdicke von etwa 15 nm ist im Vergleich zu den Änderungen bei einer Schichtdicke von 20 nm kein Unterschied mehr zu erkennen. Das heißt, dass ab etwa 15 nm F_4ZnPc auf NiO die Orientierungsänderungen der Moleküle abgeschlossen sind.

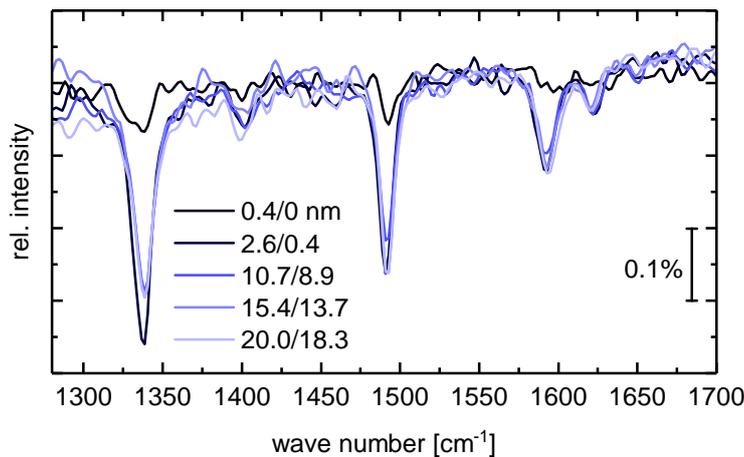


Abbildung 5.27:
Relative Änderungen
zwischen den IRRA-
Spektren von F_4ZnPc
auf ITO/NiO.

5.5 F_4ZnPc auf Molybdänoxid

In diesem Fall wird zunächst MoO_3 mit einer Schichtdicke von etwa 9 nm auf das ITO+OP Substrat aufgedampft. Das Aufdampfen geschieht im UHV unter simultaner Messung der IRRA-Spektren. Spektren der MoO_3 -Schicht sind in Abschnitt 5.1.2 zu finden.

Bringt man F_4ZnPc auf das MoO_3 auf, so ergibt sich für eine etwa 20 nm dicke F_4ZnPc -Schicht das in Abbildung 5.28 dargestellte IRRA-Spektrum. Zu sehen ist erneut ein relatives Spektrum der F_4ZnPc -Schicht gegen die ITO+OP/ MoO_3 Referenz mit den charakteristischen Schwingungsbanden im Fingerabdruckbereich. Allerdings weist das Spektrum unterhalb von 1100 cm^{-1} positive Banden auf, die in ihrer Position und Form stark an das MoO_3 selbst erinnern. Im einfachsten Fall würde eine positive Bande dafür sprechen, dass das MoO_3 im Vergleich zur Referenz abnimmt. Dies ist allerdings keine physikalisch sinnvolle Schlussfolgerung, da zwischen dem Ende des Aufdampfvorgangs von MoO_3 und dem Anfang des Aufdampfen für F_4ZnPc nur wenige Minuten liegen (siehe Abschnitt 4.2.5). Eine mögliche Erklärung, die in Abschnitt 5.1.2 Erwähnung findet, ist, dass sich die dielektrischen Eigenschaften der MoO_3 -Schicht ändern, sodass es zu diesen positiven Banden kommt. Angenommen der Ladungstransfer an der Grenzfläche zu F_4ZnPc führt zu ähnlichen Änderungen im Spektrum wie bei ITO+OP/ MoO_3 , kann eine zusätzliche MoO_3 -Oberflächenschicht in das Modell mit dem erhöhten dielektrischem Hintergrund $\epsilon_\infty = 4,5$ eingeführt werden. Somit kann die Oberflächenschicht von $d_s = 0$ bis theoretisch 9 nm verändert werden und die Volumenschicht MoO_3 mit d_b reduziert sich entsprechend; die Gesamtschichtdicke bleibt erhalten. Ein Modell des in Abbildung 5.28 gezeigten Schichtstapels ergibt einen Fit mit Oberflächenschichtdicke $d_s = 4\text{ nm}$ und gibt den Verlauf der Basislinie sehr gut wieder. Eine Abweichung ist erneut im Bereich

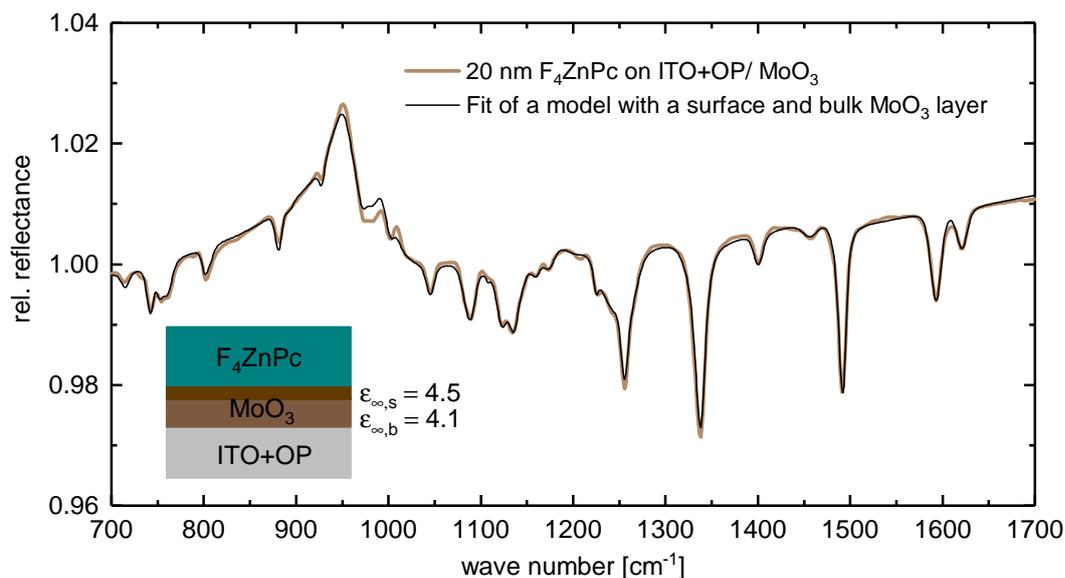


Abbildung 5.28: IRRA-Spektrum von 20 nm von F_4ZnPc auf MoO_3 mit modellierter dielektrischer Funktion des Schichtstapels. Der verwendete Schichtstapel ist schematisch dargestellt, für die Oberflächenschicht MoO_3 ergibt sich eine Schichtdicke von 4 nm.

der $Mo=O$ Oberflächenmoden bei etwa 1000 cm^{-1} zu erkennen, wie bereits bei den reinen MoO_3 -Schichten auf ITO+OP.

Solche Änderungen im Spektrum der MoO_3 -Schicht sind ein deutlicher Hinweis auf einen Ladungsübertrag an der Grenzfläche. Dabei sollte sich auch das Spektrum des F_4ZnPc ändern und charakteristische Banden des Kations sichtbar werden. Bei einer Schichtdicke von 20 nm ist es schwierig den Beitrag der Moleküle an der direkten Grenzfläche am Spektrum aufzuklären. Kleine Abweichungen zwischen Modell und experimentellem Spektrum zeigen sich bei etwa 1610 cm^{-1} und bei 1340 cm^{-1} . Allerdings sind sie zu schwach um auf einen Ladungsübertrag schließen zu können. Um genauere Informationen über den Ladungstransfer zwischen F_4ZnPc und MoO_3 zu erhalten, werden im Folgenden dünne Schichten von F_4ZnPc auf MoO_3 untersucht.

5.5.1 Die Grenzfläche MoO_3/ F_4ZnPc

Auch für die Grenzfläche MoO_3/ F_4ZnPc konnten IRRAS- und XPS-Messungen durchgeführt werden, die im Folgenden diskutiert werden.

5.5.1.1 IRRAS

Die IRRASpektren ausgewählter Schichten bis 3,2 nm im Bereich der oop-Moden und ip-Moden sind im unteren Teil von Abbildung 5.29 dargestellt. Die blau-gestrichelten Linien markieren die Bandenpositionen des neutralen F_4ZnPc , die sich aus den bisherigen Messungen auf ITO+OP und NiO ergeben haben. Die orangen Linien zeigen die Position der Banden an, die vor allem in den ersten beiden Spektren deutlich zu erkennen sind und neu auftreten. Dazu gehören Banden bei 757 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} (mit einer leichten Schulter), 1483 cm^{-1} und 1606 cm^{-1} . Für dickere Schichten wachsen die Banden des neutralen F_4ZnPc immer weiter an und bilden die bereits bekannte Form des Spektrums von neutralem F_4ZnPc .

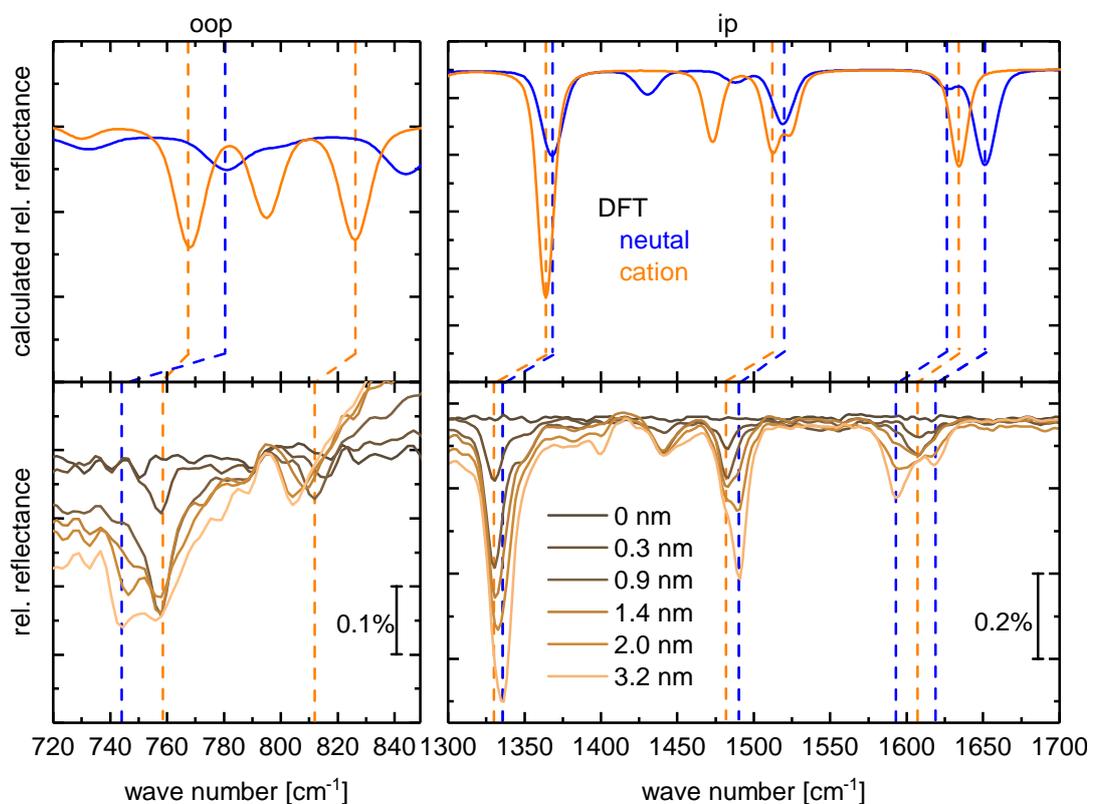


Abbildung 5.29: IRRASpektren von dünnen Schichten F_4ZnPc auf MoO_3 im Vergleich zur Simulation von IRRASpektren des neutralen und einfach positiv geladenen Moleküls aus DFT-Rechnungen. In blau-gestrichelten Linien sind die Banden des neutralen F_4ZnPc markiert. Orange Linien markieren die davon abweichenden Banden des Kations bei dünnen Schichtdicken.

Diese Entwicklung der Bandenintensitäten zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bereits CBP auf MoO_3 in der Arbeit von S. BECK [44]. CBP ist ein ambipolarer organischer Halbleiter, der vor allem in OLEDs als Matrixmaterial verwendet

wird.[192] Findet an der Grenzfläche zu MoO_3 ein Ladungstransfer zwischen dem organischen Molekül und Substrat statt, so bilden sich direkt an der Grenzfläche aufgrund der sehr großen Austrittsarbeit des MoO_3 positiv geladene Moleküle, also Kationen. Ab einer bestimmten Schichtdicke können keine weiteren Ladungen übertragen werden und es kommen nur noch neutrale Moleküle in der Schicht hinzu. Das heißt, dass die Bandenintensität des neutralen Moleküls wächst, die des Kations jedoch bleibt konstant und wird überlagert. Mittels DFT-Rechnungen wurden ergänzend zum neutralen F_4ZnPc die Schwingungsmoden des Kations berechnet. Mit dieser Rechnung wurde ein Spektrum auf ITO+OP/ MoO_3 simuliert, das die Moden des Kations beinhaltet. Somit konnten die experimentellen Spektren der ersten Schichten mit den theoretisch berechneten des neutralen und einfach positiv geladenen F_4ZnPc in Abbildung 5.29 verglichen werden. Die simulierten Spektren stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Vor allem im Bereich der ip-Moden können die Veränderungen im Spektrum durch das Kation mit den Änderungen in den simulierten Spektren korreliert werden: Die Bande bei etwa 1600 cm^{-1} für das experimentelle Kationenspektrum ist so auch in der Simulation zu finden, für das neutrale Molekül bilden sich in diesem Bereich zwei Banden aus. Auch die Banden bei etwa 1330 und 1470 cm^{-1} im experimentellen Spektrum ändern sich deutlich zwischen Kation und neutralem Molekül, sowohl in der Rechnung als auch in der Messung.

Hier sollte noch einmal kurz auf den Schichtstapel Gold/ NiO/ F_4ZnPc eingegangen werden: Im Spektrum der $0,3\text{ nm}$ dicken Schicht konnte ein mögliche Bande bei 755 cm^{-1} festgestellt werden (vergleiche Abbildung 5.25). Ein Ladungstransfer an dieser Grenzfläche kann jedoch verworfen werden, da keine der anderen hier aufgezählten Banden sichtbar sind.

So wie sich das Spektrum des F_4ZnPc -Moleküls bei einem Ladungstransfer verändert, ändern sich auch die dielektrischen Eigenschaften des darunterliegenden Substrats MoO_3 . Betrachtet man in Abbildung 5.30 die relativen Änderungen der Spektren der ersten Schichten, so sind erneut die positiven Banden, erzeugt durch eine Änderung im Substrat, zu erkennen. In den beiden dünnsten Schichten sind deutlich die Banden des Kations zu sehen, die in ihren Intensitätsänderungen deutlich stärker sind als die des neutralen Moleküls, da bei der gleichen Schichtdickenänderung der Bandenzuwachs viel größer ist. Dieser Effekt konnte bereits bei CBP beobachtet werden.[29, 44] Die Änderungen des MoO_3 sind bis zu einer F_4ZnPc -Schichtdicke von etwa 5 nm zu beobachten, wohingegen die spektrale Charakteristik des Kations bereits nach etwa 1 nm nicht mehr weiter zu sehen ist. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Absorptionsbanden des Kations im Vergleich zur Stärke der Änderungen des MoO_3 deutlich schwächer sind und daher die Detektionsgrenze weiterer Änderungen der Kationenbanden nach 1 nm erreicht ist. Bei MoO_3 sind die Änderungen weiterhin sichtbar, da sie deutlich stärker ausfallen. Eine genauere Analyse des Kations und des Ladungstransfers

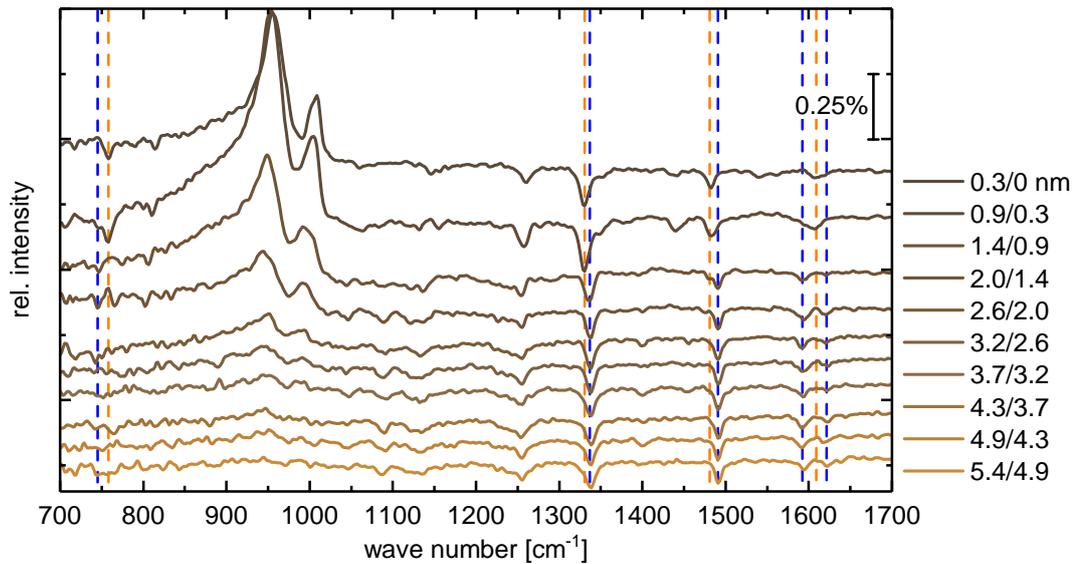


Abbildung 5.30: Relative Änderungen der IRRA-Spektren in den dünnsten F_4ZnPc -Schichten. Deutlich zu sehen sind die Änderungen im Spektrum, hervorgerufen durch eine Änderung des MoO_3 -Substrats zwischen 800 und 1050 cm^{-1} . Markiert sind die Banden des neutralen (blau) F_4ZnPc und des Kations (orange).

an der Grenzfläche folgt in Abschnitt 5.5.2.

5.5.1.2 Photoelektronenspektroskopie

In Abbildung 5.31 sind die Spektren der F1s und C1s Emissionslinie vom Schichtstapel ITO+OP/ MoO_3 / F_4ZnPc dargestellt. Die F_4ZnPc -Schichtdicken reichen von 0,8 bis 25 nm. Das MoO_3 ist auch in diesem Fall 9 nm dick und im Clustertool aufgedampft worden. Eine Aufspaltung der F1s Linie in zwei separate Komponenten ist in diesem Fall nicht zu sehen. Das bedeutet, dass an der F_4ZnPc - MoO_3 Grenzfläche das F_4ZnPc -Molekül nicht chemisch verändert wird und das Fluormolekül keine Reaktion mit dem Substrat eingeht.

Ein Hinweis auf einen möglichen Ladungstransfer kann weder in den F1s noch die C1s Spektren gefunden werden. Die Ladung auf dem F_4ZnPc ist vornehmlich auf dem Zink lokalisiert.[193, 194] Somit sollten vor allem das Zinkspektrum und die N1s Emissionslinie Veränderungen aufweisen. Die N1s Emissionslinie ist allerdings durch eine Emissionslinie des MoO_3 überlagert und kann daher nicht zur Auflösung des Ladungstransfers beitragen. Im Fall von Zink wurde Zn2p im Spektrum vermessen. Es konnten keine Änderungen für dünne Schichten nachgewiesen werden. Das könnte damit zusammenhängen, dass es sich um ein tiefliegendes Niveau handelt und daher eine Änderung der äußeren Elektronen

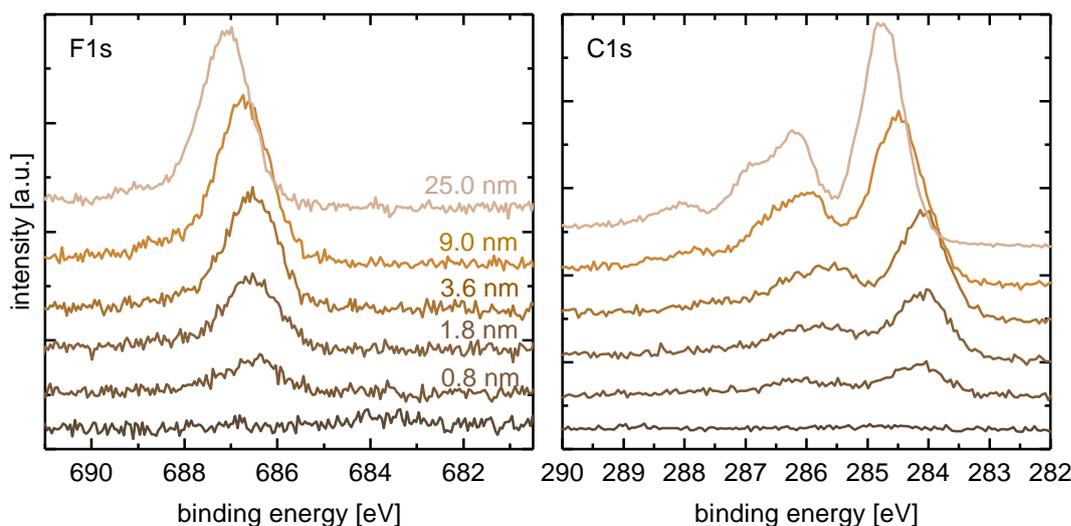


Abbildung 5.31: Die F1s und C1s Emissionslinien für verschiedene Schichtdicken von F_4ZnPc auf MoO_3 sind dargestellt.

bereits abgeschirmt wurde und nicht mehr zu detektieren ist. Im Bezug auf MoO_3 konnten ebenfalls keine Änderungen der Emissionslinien beobachtet werden. Vermutlich liegt das daran, dass das durch einen Ladungsübertrag veränderte MoO_3 im Vergleich zum großen Hintergrund des neutralen MoO_3 in der XPS nicht detektiert werden kann.[159]⁶

Die Verschiebung der Emissionslinienposition geht einher mit einer Bandverbiegung innerhalb der F_4ZnPc -Schicht, die sich in etwa auf 0,6 eV für die dickste Schicht von 25 nm beläuft. Der Verlauf der Austrittsarbeit ist ähnlich dem auf ITO+OP und NiO+OP: Zunächst fällt an der Grenzfläche ein Grenzflächendipol mit einer Größe von 1,7 eV ab und danach nähert sich die Austrittsarbeit den 4,4 eV, die der Austrittsarbeit des F_4ZnPc entspricht.[159] Somit kann mit der XPS der Ladungsübertrag an dieser Grenzfläche nicht aufgeklärt werden und es bedarf der IR-Spektroskopie um das näher zu untersuchen.

5.5.2 Quantifizierung der Kationen und Orientierung an der MoO_3/ F_4ZnPc Grenzfläche

Eine Orientierung der Moleküle in der Schicht, und insbesondere an der Grenzfläche, festzustellen, ist aufgrund des Ladungstransfers nicht möglich.

Für eine 20 nm-Schicht des F_4ZnPc auf MoO_3 kann, wie bereits auf ITO+OP und NiO, der Neigungswinkel als Maß für eine mittlere Orientierung bestimmt werden.

⁶Persönliche Kommunikation Patrick Reiser und Florian Ullrich, Institut für Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt.

5 Grenzfläche von F_4ZnPc und Übergangsmetalloxiden auf der Anodenseite

Dazu werden die Absorbanzen des isotropen F_4ZnPc und des dünnen Films der oop-Mode bei 743 cm^{-1} und der ip-Mode bei 1491 cm^{-1} oder 1620 cm^{-1} (siehe Abbildung A.9) miteinander verglichen, wie in Gleichung 2.1.46 beschrieben. Für F_4ZnPc auf MoO_3 ergeben sich daraus die Neigungswinkel

$$\vartheta_{ip1489} = (37 \pm 3)^\circ \text{ und } \vartheta_{ip1620} = (27 \pm 3)^\circ.$$

Die mittlere Orientierung weicht somit kaum von den beiden vorherigen Substraten ab und wird womöglich am meisten durch die erste geladene Monolage beeinflusst.

Schaut man sich die relativen Änderungen durch die komplette Schicht des F_4ZnPc im Bereich der oop- und ip-Moden in Abbildung 5.32 an, dann erkennt man für dünne Schichten vor allem Änderungen aufgrund des Kations (orange Linien). Bei dickeren Schichten von etwa 7 nm sehen die relativen Änderungen der ip-Moden bereits so aus, wie sie bei dicken Schichten für das neutrale F_4ZnPc (blaue Linien) von etwa 20 nm auftreten. Die Intensitätsänderungen der oop-Moden zeigen nur für dünne Schichten starke Änderungen, danach sind sie relativ schwach.

Eine Orientierungsänderung bei Schichtdicken über 7 nm ist somit nicht zu erkennen. Für Schichtdicken unter 7 nm ist es, wie bereits erwähnt, schwierig eine Auskunft über Orientierungsänderungen zu treffen, da es zu einem Ladungstransfer kommt.

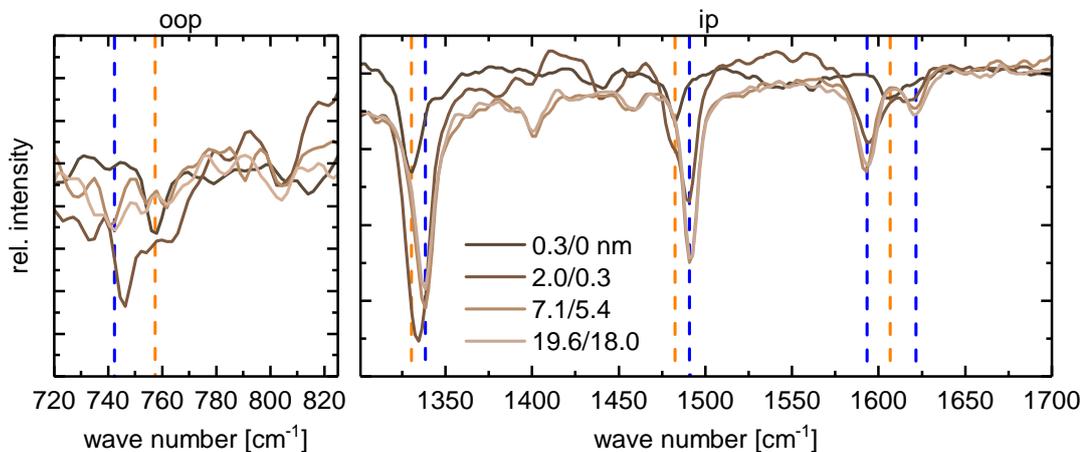


Abbildung 5.32: Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf MoO_3 . Markiert sind Banden des neutralen F_4ZnPc (blau) und des F_4ZnPc -Kations (orange).

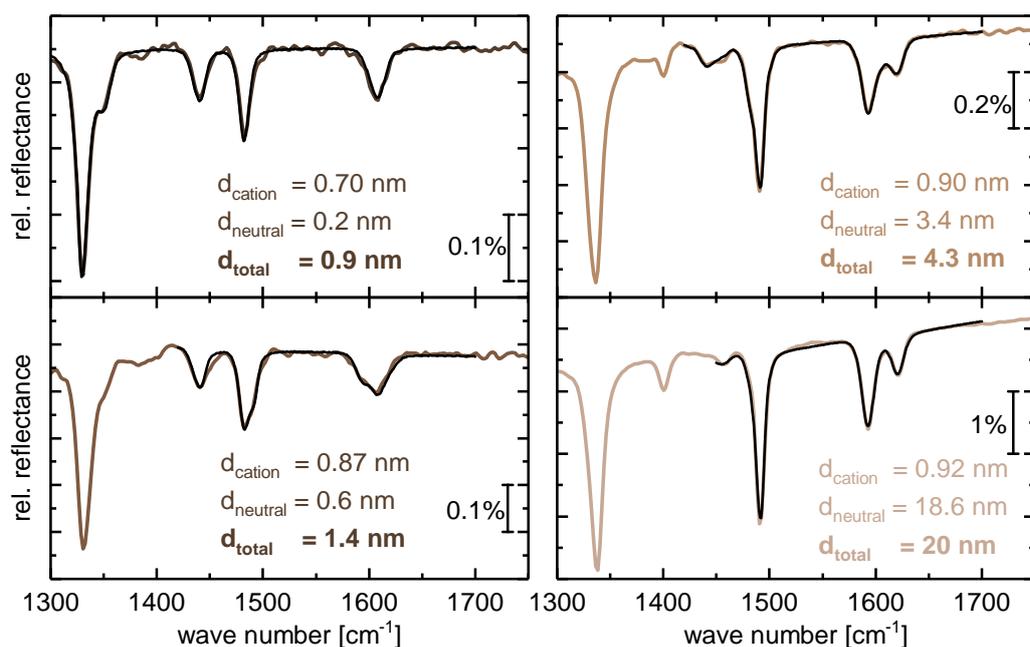


Abbildung 5.33: IRRA-Spektren von F_4ZnPc -Schichten auf MoO_3 mit Anpassung der Summe aus dielektrischem Modell des Kations und des neutralen Moleküls (schwarz) für verschiedene Gesamtschichtdicken von 0,9, 1,4, 4,3 und 20 nm.

Im Folgenden soll die mit der IR-Spektroskopie messbare Raumladungszone untersucht werden. Unter der Annahme, dass an der direkten Grenzfläche nur geladenen Moleküle existieren, wird in SCOUT dafür ein neues Modell für die dielektrische Funktion des F_4ZnPc -Kations erstellt. In diesem Modell werden Brendeloszillatoren an die erste Schicht mit einer nominellen Schichtdicke von 0,3 nm angepasst. Für die dickeren Schichten werden dann im Schichtstapel die beiden Modelle für geladenes und neutrales F_4ZnPc angepasst. Ergebnisse für ausgewählte Schichtdicken sind in Abbildung 5.33 gezeigt. Das Modell stimmt sehr gut mit den Spektren überein und die Beiträge der Schichtdicken d_{cation} des F_4ZnPc -Kations und $d_{neutral}$ des neutralen F_4ZnPc sind in den Spektren angegeben. Ab einer bestimmten Gesamtschichtdicke d_{total} , scheint kein zusätzliches Kation mehr an der Grenzfläche zu entstehen.

In Abbildung 5.34 sind die Werte für die Kation-Schichtdicke d_{cation} aus den Scoutfits gegen die Gesamtschichtdicke aufgetragen. Der Anteil des Kations wächst bis zu einem gewissen Wert an und bleibt dann konstant, unabhängig von der F_4ZnPc -Schichtdicke. Der Sättigungswert ist 0,9 nm Kation und wird bereits ab einer Gesamtschichtdicke von 1,2 nm, was in etwa der ersten Monolage entspricht, erreicht. Dabei gilt die Annahme, dass das Molekül eine ähnliche Orientierung wie in einer dicken Schicht hat. Zum Vergleich dazu ist ebenfalls

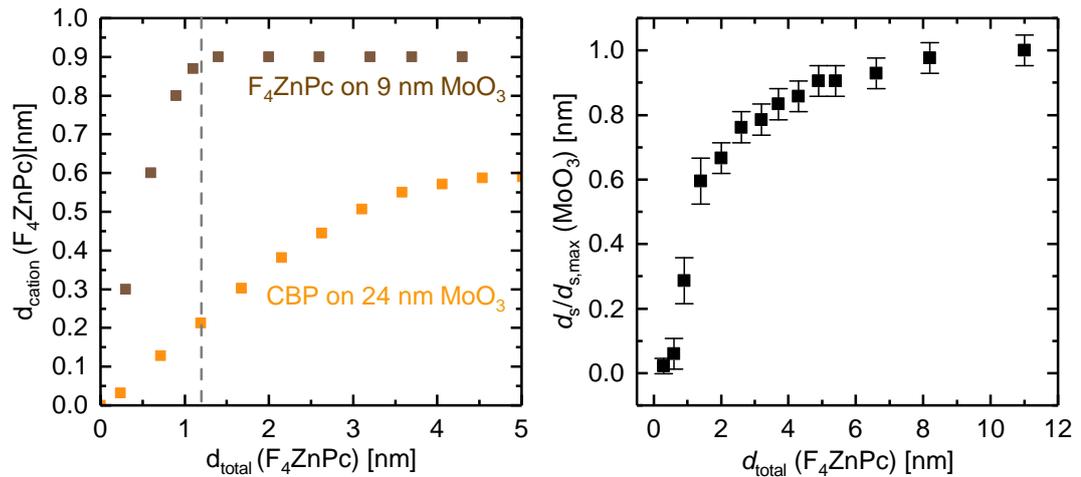


Abbildung 5.34: Links: Verlauf der Schichtdicke des F_4ZnPc -Kations d_{cation} gegenüber der Gesamtschichtdicke d_{total} des F_4ZnPc . Im Vergleich dazu Daten von S. BECK von CBP auf 24 nm MoO_3 . [29, 44] Rechts: Verlauf der Oberflächenschichtdicke $d_s(MoO_3)$ normiert auf die Oberflächenschichtdicke des MoO_3 bei der dicksten F_4ZnPc -Schicht (20 nm), aufgetragen gegen die Gesamtschichtdicke des F_4ZnPc .

der Verlauf des CBP-Kation auf 24 nm MoO_3 zu sehen. Die Form des Verlaufs von F_4ZnPc -Kationen auf MoO_3 stimmt in etwa mit dem Verlauf der Raumladungszone von CBP auf MoO_3 überein. Der Anteil des F_4ZnPc -Kations scheint dabei immer größer als der des CBP-Kations und auch schneller in Sättigung zu gehen. Der Verlauf des F_4ZnPc -Kations wurde dabei in Reflexion gemessen, der des CBP-Kations in Transmission. Das heißt Effekte, die sich eventuell aus der geänderten Reflexionsgeometrie ergeben, können hier nicht ausgeschlossen werden. Deshalb kann über das Verhalten von F_4ZnPc im Vergleich zu CBP auf MoO_3 keine quantitative Aussage getroffen werden. Es ist dabei allerdings zu beachten, dass die Oszillatoren des CBP-Kations deutlich stärker sind als die des F_4ZnPc -Kations (siehe Anhang). Daher besteht die Möglichkeit, dass weitere Änderungen in der Kationenanzahl bei F_4ZnPc in den IRRASpektren nicht aufgelöst werden können, da sie zu schwach sind.

Daher wurden die Spektren auf die Änderung des MoO_3 untersucht, die zu den positiven Banden in den Spektren führen. Dazu wurde der in Abschnitt 5.5.1.1 beschriebene Schichtstapel in SCOUT modelliert und neben der Schichtdicke des neutralen und geladenen F_4ZnPc die Schichtdicke d_s der MoO_3 -Oberflächenschicht frei gelassen. Diese Oberflächenschicht d_s wurde auf die bei 20 nm F_4ZnPc vorhandene maximale Ausdehnung der Oberflächenschicht im MoO_3 $d_{s,\text{max}}$ normiert. Dieses Verhältnis wurde in Abbildung 5.34 gegen die Gesamtschichtdicke von F_4ZnPc aufgetragen. Die ersten Werte bis 1 nm F_4ZnPc -Schichtdicke sind stark

fehlerbehaftet, da dort die Bandenform im Bereich zwischen 800 und 1050 cm^{-1} von der simulierten am meisten abweicht. Deshalb wurde beim Fit vor allem darauf geachtet, dass die Bande bei 1000 cm^{-1} in ihrer Stärke wiedergegeben wird, die exakte Form konnte nicht reproduziert werden. Die Änderung des MoO_3 setzt sich, wie bereits schon bei den relativen Änderungen zwischen den F_4ZnPc -Schichten in Abbildung 5.30 zu erkennen, deutlich länger fort als es für das F_4ZnPc -Kation beobachtet werden kann. Ab einer F_4ZnPc -Schichtdicke von etwa 8 nm scheint die Schichtdicke der Oberflächenschicht in MoO_3 zu sättigen. Dieser Verlauf passt deutlich besser zu den Ergebnissen, die bisher zu CBP auf MoO_3 erzielt wurden. Sie zeigen, dass die Sensitivität der IRRAS-Messungen für sehr schwache Banden durchaus limitiert ist, allerdings können in diesem Fall trotzdem wertvolle Informationen über den Ladungstransfer an der Grenzfläche gewonnen werden.

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse von F_4ZnPc auf verschiedenen Anodenmaterialien

In diesem Kapitel wurde die Anodengrenzfläche zwischen ITO+OP und F_4ZnPc mit Hilfe von IR-Messungen analysiert und untersucht welche Auswirkungen das Aufbringen der Modifikationsschichten der Übergangsmetalloxide NiO und MoO_3 hat. Aus den IR-Spektren konnten Informationen im Monolagenbereich, ebenso wie für Schichtdicken von etwa 20 nm extrahiert werden. Dabei wurden mögliche Orientierungsänderungen, Ladungstransfers und chemische Veränderungen an der Grenzfläche und im Verlauf des Aufdampfvorgangs aufgelöst. IR-Messungen im Zusammenspiel mit XPS-Messungen konnten ein umfassendes Bild liefern.

5.6.1 Direkte Grenzfläche

Im Bereich von Submonolagen und Monolagen wurden folgende Ergebnisse vorgestellt. Eine chemische Reaktion des F_4ZnPc auf ITO+OP und sNiO tritt im Bereich der ersten Monolage auf, den stärksten Hinweis darauf ist in XP-Spektren sichtbar, in denen sich aufgrund der Wechselwirkung des F_4ZnPc und des Substrats die Fluoremissionslinie verändert. Eine Dehydrohalogenierung ist wahrscheinlich, bei der Indium- oder Zinnfluorid und Nickelfluorid entstehen, der Vorgang ist bei Nickeloxid unabhängig von der durchgeführten OP-Behandlung der Oberfläche vor dem Aufbringen des F_4ZnPc . Dies kann aus den zusätzlichen Fluoremissionslinien bei Bindungsenergien, die um $2,5\text{ eV}$ (ITO), bzw. $4,0\text{ eV}$ (sNiO) verschoben sind, bestimmt werden.

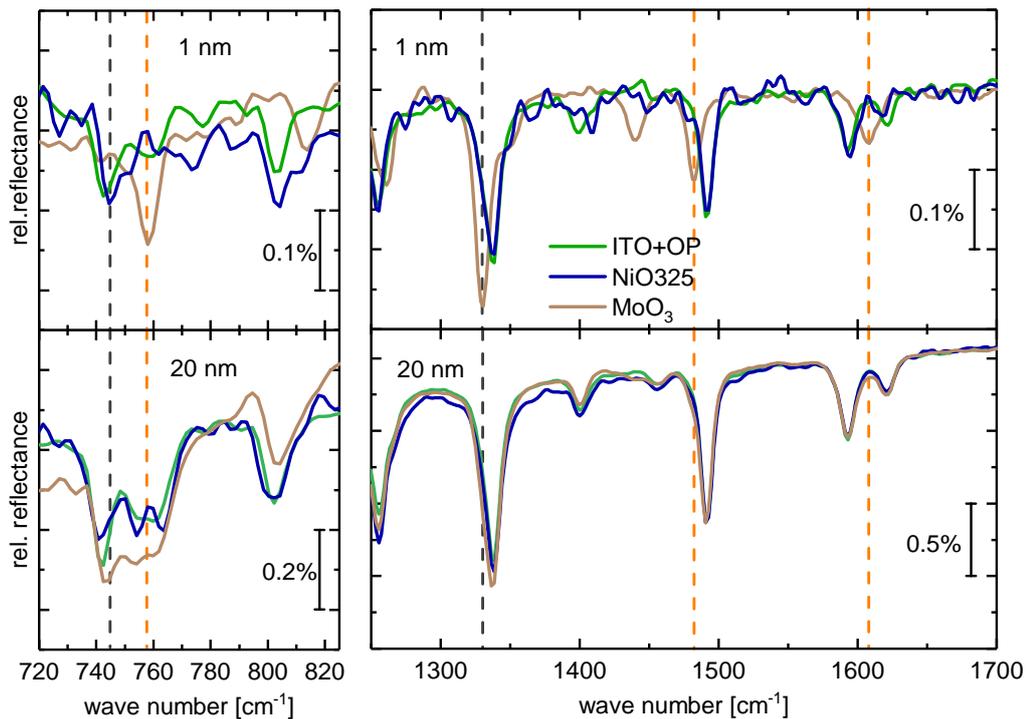


Abbildung 5.35: Vergleich der IRRA-Spektren von 1,8 und 20 nm F_4ZnPc auf den verschiedenen Substraten ITO+OP (grün), sNiO (dunkelblau), sNiO+OP (hellblau) und MoO_3 (braun). In Orange sind die Moden markiert, die dem Kation zugeordnet wurden. In schwarz sind die Positionen markiert in denen der Fingerabdruck des Moleküls bei einer chemischen Änderung und auch bei einem Ladungstransfer verändert wurde.

In den IRRA-Spektren der Aufdampfserien sind in den Spektren der ersten Monolagen auf ITO und sNiO schwache Änderungen im Fingerabdruckbereich zu erkennen. Davon ist vor allem die oop-Mode bei 743 cm^{-1} beeinflusst, ebenso wie die ip-Mode bei 1338 cm^{-1} . Zu Beginn des Aufdampfens treten an beiden Positionen Banden auf, die energetisch um einige Wellenzahlen verschoben sind. Für ITO sind diese bei 745 cm^{-1} und 1327 cm^{-1} und für sNiO bei 746 cm^{-1} und 1323 cm^{-1} . Energetisch liegen die Unterschiede der Werte noch im Bereich der verwendeten spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} . Legt man allerdings wie in Abbildung 5.35 die Spektren übereinander, so kann man deutlich Unterschiede der Bandenform, vor allem an der oop-Mode bei etwa 745 cm^{-1} erkennen. Dies könnte mit der veränderten energetischen Situation an der Grenzfläche zu ITO oder sNiO liegen. Bei zunehmender Schichtdicke werden diese Banden durch die Banden des unveränderten F_4ZnPc überlagert. Eine mögliche Erklärung, weshalb die spektralen Änderungen im Fingerabdruckbereich so schwach ausfallen, ist, dass die Fluoratome einen sehr geringen Beitrag an der Gesamtheit aller

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse von F_4ZnPc auf verschiedenen Anodenmaterialien

Schwingungen in diesem Bereich haben und daher eine Änderung dieser Atome nicht zu einer großen spektralen Änderung führt.

Eine Wechselwirkung mit der Modifikationsschicht sNiO ist auch in den spektralen Eigenschaften des sNiO bei etwa $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die IRRAS-Messungen zeigen dabei, dass das $Ni(OH)_2$ bis zu einer F_4ZnPc -Schichtdicke von 1 nm - was in etwa einer Monolage entspricht - chemisch verändert wird. Diese Änderungen sind im MIR-Bereich die stärksten Hinweise auf eine chemische Reaktion an der Grenzfläche, an der vor allem das $Ni(OH)_2$ beteiligt ist. In jedem Fall ist das Detektieren der Unterschiede in den oop-Moden und ip-Moden nur möglich, da das Signal-Rausch-Verhältnis und die Basislinie bei diesem Aufbau eine so hohe Qualität haben.

Für die Modifikationsschicht MoO_3 liegt an der Grenzfläche zu F_4ZnPc ein anderer Fall vor: es findet ein Ladungstransfer zwischen F_4ZnPc und MoO_3 statt, sodass F_4ZnPc -Kationen entstehen und das MoO_3 ebenfalls verändert wird. Der spektrale Fingerabdruck des Kations ist eindeutig von dem des neutralen Moleküls zu unterscheiden (siehe Abbildung 5.35), obwohl er in der Intensität der Banden schwächer ausfällt als beispielsweise im Fall von CBP. Betrachtet man alleinig die Änderungen der F_4ZnPc -Kationenbanden, so lässt sich bis zu einer Schichtdicke von etwa 1 nm ein Zuwachs der Banden erkennen, darüber hinaus sind keine weiteren Änderungen detektierbar. Eine Analyse der Änderungen der MoO_3 -Banden, vornehmlich bei etwa 1000 cm^{-1} , lässt eine Änderung des MoO_3 bis etwa 8 nm F_4ZnPc -Schichtdicke erkennen. An dieser Stelle ist die Sensitivität der IR-Messungen nicht groß genug um die kleinen Änderungen in den F_4ZnPc -Banden sichtbar zu machen. Da die Änderungen im MoO_3 stärkere spektrale Änderungen hervorrufen, kann so mit Hilfe des MoO_3 eine Raumladungszone von etwa 8 nm bestimmt werden. Die XPS-Messungen konnten in diesem Fall zeigen, dass an der Grenzfläche keine chemische Reaktion mit dem Substrat stattfindet.

In Abbildung 5.36 sind zusammenfassend die F1s Emissionslinien für je 1,8 nm F_4ZnPc auf ITO+OP, sNiO, sNiO+OP und MoO_3 dargestellt. Für die Grenzflächen F_4ZnPc mit ITO+OP, sNiO und sNiO+OP sind die zusätzlichen Emissionslinien, verschoben um 2,5 eV, beziehungsweise 4,0 eV neben der Hauptlinie zu erkennen, bei MoO_3 ist diese Emissionslinie nicht vorhanden. In dieser Gegenüberstellung ist gut zu erkennen, dass die zusätzliche Komponente bei ITO+OP stärker ausgeprägt ist als bei Nickeloxid. Dies kann möglicherweise dadurch begründet sein, dass das ITO+OP eine rauere Oberfläche als das sNiO besitzt, was anhand der bisher bestimmten Rauheiten in den AFM-Aufnahmen (Abbildung 4.1 und Abbildung 5.20) zu sehen ist. Ein Faktor, der gegebenenfalls eine chemische Veränderung beeinflussen könnte, ist die Hydroxylierung der Metalloxydoberfläche vor dem Aufbringen des F_4ZnPc , wovon bei sNiO durch die Veränderung des $Ni(OH)_2$ ausgegangen werden kann. MoO_3 , das keine chemische Veränderung im F_4ZnPc erzeugt, ist das einzige der Materialien, das nicht in Kontakt mit

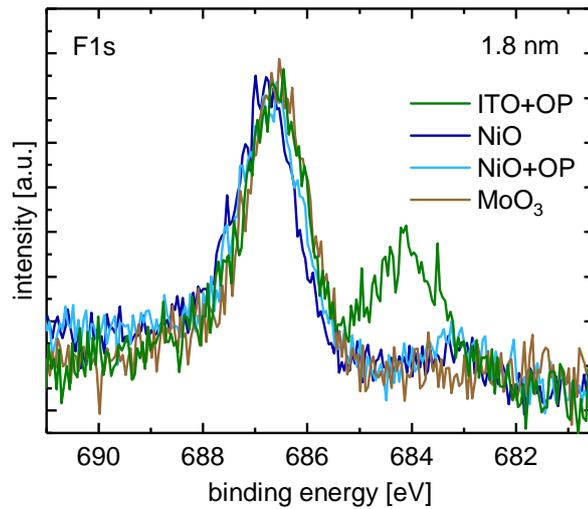


Abbildung 5.36: Vergleich der F1s-Emissionslinien von 1,8 nm F_4ZnPc auf den verschiedenen Substraten ITO+OP (grün), sNiO (dunkelblau), sNiO+OP (hellblau) und MoO_3 (braun).

Umgebungsbedingungen und Luftfeuchtigkeit war. Eine Überprüfung durch Aus- und Einschleusen der Probe wurde nicht durchgeführt, da dieser Prozess alle energetischen Eigenschaften des MoO_3 ändert und somit wahrscheinlich auch die Dotiereigenschaften stark beeinflussen würde.

Zusammenfassend konnte im Bezug auf die Grenzfläche mit Hilfe der IR, XPS und AFM-Aufnahmen eine sehr gute Aufschlüsselung der Prozesses erreicht werden. Weitere hochauflösende Methoden wie STM benötigen in der Regel für eine Grenzflächenanalyse/Monolagenanalyse sehr geordnete Oberflächen. In diesem Fall konnten mit den genannten Methoden allerdings bauteilrelevante Grenzflächen, insbesondere ITO, untersucht werden.

5.6.2 Orientierung

Anhand der IRRA-Spektren konnten Orientierungsänderungen im Verlauf des Aufdampfprozesses und auch eine mittlere Orientierung für die dickste aufgedampfte Schicht jeweils im Bereich von 20 nm bestimmt werden. Dazu wurden Banden ausgewählt, deren Übergangsdipolmoment zum einen aus der Molekülebene heraus orientiert (oop-Mode) ist und zum anderen innerhalb der Ebene (ip-Mode) verläuft. Im Vergleich mit Spektren des isotrop verteilten Moleküls konnten so Informationen über die Orientierung erhalten werden.

Für Orientierungsänderungen wurden die relativen Änderungen zwischen zwei Spektren während des Aufdampfvorgangs verglichen und die Änderung der oop-Moden und ip-Moden analysiert. Daraus wurde auf ITO+OP eine Änderung der Orientierung bis zu einer F_4ZnPc -Schichtdicke von etwa 10 nm, auf Nickeloxid bis etwa 15 nm und auf MoO_3 bis 7 nm bestimmt.

Die mittleren Neigungswinkel des F_4ZnPc für die 20 nm dicken Schichten auf je

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse von F_4ZnPc auf verschiedenen Anodenmaterialien

ITO+OP, sNiO und MoO_3 liegen in einem sehr ähnlichen Bereich und sind je nach verwendeter Bande bei Werten von etwa $35 - 37^\circ$ oder $25 - 27^\circ$. Innerhalb des Fehlers von 2° stimmen sie noch miteinander überein.

Das lässt darauf schließen, dass die Orientierung des F_4ZnPc zum Ende der aufgedampften Schicht unabhängig vom Substrat ähnlich ist und daher die Grenzfläche zu C_{60} durch die Wahl der hier verwendeten Substrate nicht beeinflusst wird. Die Orientierung der Moleküle ist im Allgemeinen sensitiv auf die Oberflächenenergie und somit auf den Kontaktwinkel. Da für ITO+OP, NiO und NiO+OP die Kontaktwinkel gemessen wurden und alle auf unter 10° bestimmt wurden, ist daher eine Orientierungsänderung nicht sehr wahrscheinlich. Der hier bestimmte Neigungswinkel von $25 - 27^\circ$ stimmt mit Werten aus der Literatur für $ZnPc$ auf ITO+OP mit 26° sehr gut überein und lässt vermuten, dass das Molekül mit der Kante auf der Oberfläche steht.[135]

5.6.3 Vergleich der Effizienz in Bauteilen

Die Modifikation der Bauteile durch die sNiO und MoO_3 Zwischenschichten führt, wie bereits in Abbildung 5.1 gezeigt, zur Verbesserung der offenen Klemmspannung V_{oc} sowie des Füllfaktors und folglich zu einer Steigerung der Effizienz. Die Information der Austrittsarbeit allein enthält zu wenig Informationen für eine sinnvolle Schlussfolgerung aus den Daten. Für sNiO- $325^\circ C$ mit einer Austrittsarbeit von $\Phi = 4,8 eV$ kann eine ähnliche V_{oc} erreicht werden wie für sNiO+OP- $325^\circ C$ mit $\Phi = 5,6 eV$ und MoO_3 mit $\Phi = 6,7 eV$. Wichtiger für die Leistung der OPV ist die Reduzierung der Ladungstransportbarriere an der Grenzfläche. Wie in AFM-Aufnahmen sichtbar, wird die ITO-Oberfläche durch die NiO-Schicht morphologisch homogener, ebenso wird sie elektronisch homogener, wie in Abschnitt 5.1.3 erläutert. Für MoO_3 führt der Ladungstransfer an der Grenzfläche zu einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration und Bandverbiegung, die durch die elektrischen Felder die Barriere für den Lochtransport reduziert. Interessanterweise spielt die Defluorierung an der Grenzfläche zwischen ITO+OP/ F_4ZnPc oder NiO(+OP)/ F_4ZnPc keine Rolle beim Ladungstransport. Die IR-Spektren enthalten keine Hinweis darauf, dass diese Defluorierung auch zu einer stark unterschiedlichen Orientierung der Moleküle führen würde. Ein Unterschied in der Orientierung konnte generell nicht festgestellt werden, deshalb kann ein möglicher Einfluss auf die Effizienz im Bauteil nicht analysiert werden.

Eine Möglichkeit die Oberflächenenergie stark zu verändern bietet sich durch die Verwendung selbstorganisierender Monolagen (SAMs). Dies wird im folgenden Kapitel untersucht werden.

6 Grenzfläche von BPE-PTCDI und SAM-modifizierten Oberflächen

Selbstorganisierende Monolagen (SAMs) werden in der organischen Elektronik an Grenzflächen verwendet, um die Oberflächeneigenschaften der darunterliegenden Materialien entsprechend anzupassen. Wichtige Eigenschaften der SAM sind dabei der intrinsische Dipol, die Kopfgruppe, die Moleküllänge und die funktionelle Gruppe. Diese Faktoren beeinflussen die Austrittsarbeitsänderung durch die SAM, die Oberflächenenergie und die räumliche Trennung zwischen zwei Schichten. Die hier verwendeten Phosphonate unterscheiden sich nicht in ihrer Länge und auch die Kopfgruppe ist identisch. Durch die Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Fluor im Fall von Molekül **2** wird allerdings der Dipol des Moleküls verändert, wie in Abschnitt 4.1.6 beschrieben. Wie sich die beiden SAMs nun auf der Kontaktfläche von ITO verhalten, wird im Folgenden untersucht. Anschließend werden die SAMs an der Zwischenschicht ITO/ BPE-PTCDI angewendet, um herauszufinden welchen energetischen und morphologischen Einfluss sie dort haben. Die SAMs werden auf ITO flüssigprozessiert und in das IR-Tool eingeschleust. Anschließend wird BPE-PTCDI auf das so vorbereitete Substrat im UHV aufgedampft und zeitgleich in IRRAS-Geometrie vermessen.

6.1 Charakterisierung der SAM-Moleküle

Zunächst werden IR-Messungen der Phosphonate auf ITO gezeigt und mit DFT-Rechnungen, sowie ATR-Messungen des isotropen Materials verglichen. Um die Monolagenbildung zu kontrollieren, ist es wichtig reproduzierbare Schichten herzustellen und auch zu überprüfen, welchen Einfluss beispielsweise die Konzentration des Moleküls in der Lösung hat. Mittels IR-Spektroskopie können Hinweise auf Reproduzierbarkeit, Bindungsmechanismus und mögliche Orientierung der Moleküle gefunden werden. Ergänzende XPS-Messungen und Kontaktwinkelmessungen geben Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche.

6.1.1 IR-Spektrum von Molekül 1 (4'-(dimethylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure)

In Abbildung 6.1 sind das in SCOUT simulierte IRRAS-Spektrum der DFT-Rechnung des Moleküls auf ITO (dunkelblau, oben), das experimentelle IRRAS-

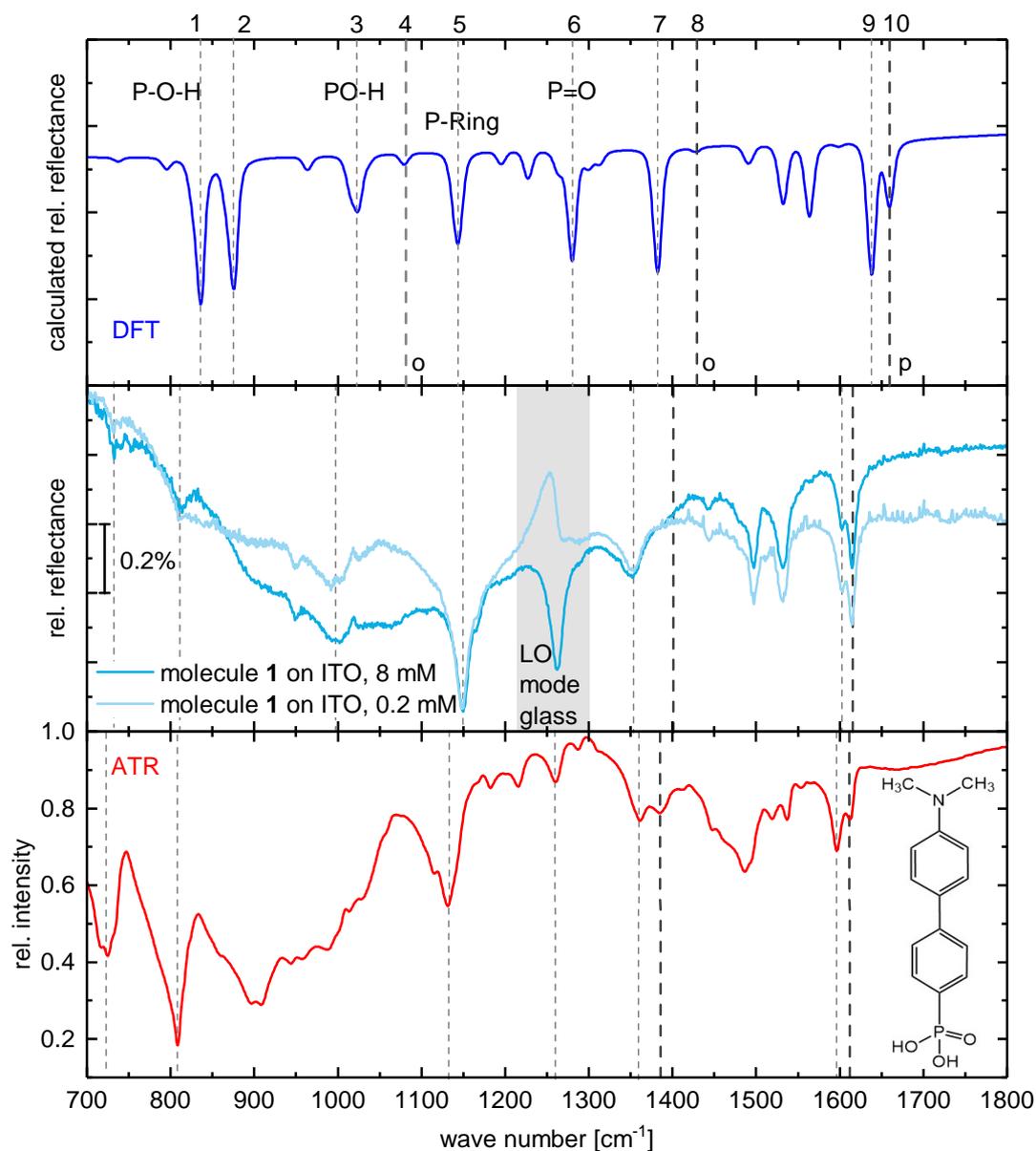


Abbildung 6.1: Simuliertes IRRA-Spektrum der DFT-Rechnung auf ITO (oben) im Vergleich mit IRRA-Spektren von **1** auf ITO (Mitte) und ATR-Spektrum des isotropen Materials (unten). Markiert sind die Banden, die aus der Rechnung dem Experiment zugeordnet werden können. Die Banden der Phosphonatgruppe sind beschriftet, ebenso wie die Banden, denen eine eindeutige Orientierung gegenüber der Molekülachse zugeordnet werden konnte (o für orthogonal, p für parallel).

Spektrum von Molekül **1** auf ITO (blau, Mitte) und eine ATR-Messung (von F. S. BENNECKENDORF) des isotropen reinen Materials (rot, unten) gezeigt. Dort ist ebenfalls die Molekülstruktur zu sehen.

Die experimentellen Spektren von Molekül **1** auf ITO stammen von zwei Schichten, die aus zwei unterschiedlichen Konzentrationen prozessiert wurden. In blau ist das Spektrum der Schicht dargestellt, die aus einer 8 mM Lösung hergestellt wurde und in hellblau das Spektrum einer Schicht mit einer 0,2 mM Lösung. Abgesehen von der Konzentration der Moleküle in der Lösung wurden die beiden Proben identisch prozessiert. Die maximalen Bandenintensitäten liegen bei 0,2 – 0,3 %, was in der Regel der Intensität entspricht, die eine Monolage im IRRA-Spektrum aufweist.[19, 26, 31, 76, 195] Die Bandenform und auch die energetischen Positionen stimmen in beiden Spektren sehr gut überein. Abweichungen in den Spektren sind im Bereich von 1200 bis 1300 cm^{-1} zu sehen und können einer veränderten Basislinie zugeordnet werden. Der Grund hierfür ist, dass die Proben von ITO/ Molekül **1** in der Probenkammer des Spektrometers gemessen und als Referenz ein gereinigtes ITO-Substrat verwendet wurde. Durch das Aufbringen der SAM wird, wie schon bei der Plasmabehandlung, die Oberflächeneigenschaften des ITO verändert. Dadurch wird die Plasmafrequenz und die Dämpfung und damit die Reflektivität des ITO leicht beeinflusst. Da sich die ITO-Schicht unter der SAM und die unbehandelte ITO-Oberfläche nicht entsprechen, kommt es zu den Abweichungen in der Basislinie zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} , was der Frequenz der LO-Mode des Glassubstrats unter dem ITO entspricht (siehe Abbildung 5.2). Dadurch ist zu erklären, dass im hellblauen Spektrum die Bande nach oben zeigt und im dunkelblauen beispielsweise nach unten.

Eine Tabelle mit den Zuordnungen der mit Zahlen markierten Banden findet sich im Anhang wieder (Tabelle A.4). Vor allem unterhalb von 1100 cm^{-1} sind die Bandenintensitäten im Experiment deutlich schwächer oder kaum zu erkennen, im Gegensatz zu den Banden im simulierten Spektrum und in der ATR-Messung. In diesem Bereich liegen nach der DFT-Rechnung vor allem Schwingungen der Phosphonatgruppe. Bei einer Bindung des Moleküls an das ITO-Substrat bilden sich Metall-Sauerstoff-Phosphonatbindungen aus, der Wasserstoff und ein Sauerstoffatom werden als Wasser bei dieser Reaktion frei (siehe Abschnitt 2.2.5). Dabei können sich monodentate, bidentate und tridentate Bindungsformen ausbilden. In Fall von **1** sind die P-O-H-Bindungen noch sehr schwach zu erkennen (1-3), die Bande bei 1000 cm^{-1} ist stark verbreitert. Mono- und bidentate Bindungsformen sind die wahrscheinlichsten Bindungen des Phosphonats an die ITO-Oberfläche (siehe Abschnitt 2.2.5) und eine Mischung der beiden würde auch für eine Verwitterung der P-O-H-Banden sprechen. Bei reinen bidentaten Bindungen würde die Schwingungsmode der P=O-Gruppe eher erhalten bleiben.[63] Da in diesem Frequenzbereich die LO-Mode des Glassubstrats liegt, kann über ein detailliertes Bild der Bindungsverhältnisse keine nähere Aussage getroffen werden.

Sind die Schwingungen der Phosphonatgruppe im Spektrum des Moleküls auf der ITO-Oberfläche nicht mehr zu erkennen, ist das ein starker Hinweis darauf, dass das Molekül an die Oberfläche gebunden ist.

Bei 1149 cm^{-1} ist Bande 5 zu erkennen, deren Mode eindeutig der Phosphor-Benzolring-Schwingung zugeordnet werden kann und ein weiteres, klares Indiz für die Anlagerung des Moleküls an die Oberfläche ist.

Die Banden des simulierten Spektrums oberhalb von 1400 cm^{-1} können eindeutig denen des Experiments zugeordnet werden. Eine klare Abweichung ergibt sich in den Intensitäten des experimentellen Spektrums bei 1602 und 1614 cm^{-1} (9 und 10), dort ist das Verhältnis im experimentellen Spektrum umgekehrt als im berechneten. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Bande bei höheren Wellenzahlen vor allem Schwingungen des Benzolrings der funktionellen Gruppe beinhaltet und die bei niedrigeren Wellenzahlen vor allem Beiträge aus Schwingungen des Benzolrings der Kopfgruppe. Eine mögliche Wechselwirkung mit dem Substrat, bei der der Benzolring der Kopfgruppe durch die Phosphonatbindung der Oberfläche näher ist und somit stärker beeinflusst wird, könnte diese Änderung des Bandenverhältnisses beeinflussen.

Für eine Abschätzung der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche des ITO sind Banden von Interesse, deren Übergangsdipolmoment eine klare Vorzugsorientierung entlang der Molekülachse aufweist. Zum einen betrachten wir Moden mit der Orientierung orthogonal zur Molekülachse (o-Mode) und parallel dazu (p-Mode). In der Abbildung sind zwei Banden mit einem o markiert (4, 8), deren Übergangsdipolmomente eindeutig orthogonal zur Molekülachse orientiert sind. Im Fingerabdruckbereich sind das die einzigen klar zu trennenden Schwingungen, die diese Orientierung aufweisen. Moden mit einem Übergangsdipolmoment parallel (p) zur Molekülachse gibt es viele und ihre Intensität ist deutlich stärker als die der orthogonalen Schwingungen, exemplarisch ist ebenfalls eine Mode markiert (10). Zusätzlich zu diesen Informationen ist es weiterhin interessant, ob das Molekül bei der Chemiesorption an die Oberfläche eine einheitliche Orientierung der Achse besitzt oder ob verschiedene Neigungswinkel eine mittlere Orientierung hervorrufen. Eine Variation von mono- und bidentaten Bindungen, ebenso wie schwache intermolekulare Wechselwirkungen, die von der Bedeckung abhängen, könnten dazu führen, dass das Molekül zwar bindet, aber sich nicht ordnet. Um die Zuordnung der Moden zu überprüfen und um festzustellen, ob das Molekül eine einheitliche Orientierung auf der Oberfläche besitzt, wurde **1** ebenfalls auf Silizium mit einer nativen Siliziumoxidschicht (Si/ SiO_x) aufgebracht. Mit Hilfe der winkelaufgelösten Transmissionsmessungen in Abbildung A.10 konnte so die Monolagenbildung mit einer gewissen Ordnung auf Siliziumoxid festgestellt werden, was ein starker Hinweis darauf ist, dass auch auf ITO eine einheitliche Orientierung der Moleküle vorhanden ist.

Für eine nähere Aussage bezüglich der Orientierung ist es zudem wichtig zu wissen, wie das Spektrum des isotrop verteilten Moleküls aussieht und welche

relativen Intensitäten der markierten Moden dort auftreten. Deshalb ist im unteren Teil von Abbildung 6.1 das ATR-Spektrum des Moleküls gezeigt. Da es als Feststoff vorliegt, wurde das Pulver in ATR-Geometrie gemessen. Die Zuordnung der Banden oberhalb von 1300 cm^{-1} ist eindeutig. Unterhalb dieser Wellenzahl ist aufgrund der starken Basislinienänderung zwischen 800 und 1100 cm^{-1} eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Die beiden starken Banden bei etwa 720 und 810 cm^{-1} können den P-O-H-Schwingungen zugeordnet werden.

Da ein Vergleich der Intensitäten der o- und p-Moden aus ATR- und IRRAS-Geometrie für eine Winkelabschätzung von Nöten ist, ist es wichtig, dass die entsprechenden Banden einander zugeordnet werden können. Für die o-Mode bei etwa 1060 cm^{-1} ist es im ATR-Spektrum schwierig die entsprechende Mode zu identifizieren. Die o-Mode kurz unterhalb von 1400 cm^{-1} kann in ATR- und IRRA-Spektrum wiedergefunden werden, obwohl sie im IRRA-Spektrum sehr schwach ist. In den berechneten Absorbanzspektren im Anhang A.11 ist sie jedoch besser zu erkennen. Die p-Mode bei etwa 1615 cm^{-1} ist aufgrund der Doppelstruktur eindeutig zuzuordnen. Diese Informationen werden in Abschnitt 6.1.3 dazu verwendet werden einen Neigungswinkel zu bestimmen.

Unabhängig von der Bestimmung des Neigungswinkels lassen die IR-Spektren bisher den Schluss zu, dass sich eine SAM auf der ITO-Oberfläche bildet.

6.1.2 IR-Spektrum von Molekül 2 (4'-(dimethylamino)-3,5-difluoro-[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure)

Molekül **2** unterscheidet sich von Molekül **1** durch die Substitution der beiden Fluoratome am Benzolring, eine Molekülstruktur ist in Abbildung 6.2 unten zu sehen. Die Prozessierung erfolgte ebenso wie für Molekül **1** und die IRRA-Spektren von ITO/ Molekül **2** werden ebenfalls mit einem simulierten IRRA-Spektrum der DFT-Rechnung und einer ATR-Messung des isotrop verteilten Moleküls verglichen. Das ATR-Spektrum des Pulvers wurde von F. S. BENECKENDORF gemessen.

Für die Herstellung der SAM wurden wiederum zwei Konzentrationen des Moleküls in Ethanol (8 mM und $0,2\text{ mM}$) verwendet, um eine eventuelle Abhängigkeit der SAM-Bildung von der verwendeten Konzentration zu bestimmen. Beide Spektren sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Bandenintensitäten weisen keine Abhängigkeit von der Konzentration auf und die Absorptionen sind erneut im Bereich von $0,2$ bis $0,4\%$ analog zu den Spektren von Molekül **1**. Die Basislinie im Bereich der LO-Mode des Glases weicht in den experimentellen Spektren voneinander ab, was wiederum durch unterschiedliche Oberflächeneigenschaften von Probe und Referenz erklärt werden kann.

Die Zuordnung der Banden mit Hilfe der ATR-Messung und dem simulierten Spektrum der DFT-Rechnung zeigt erneut, dass im IRRA-Spektrum die Banden

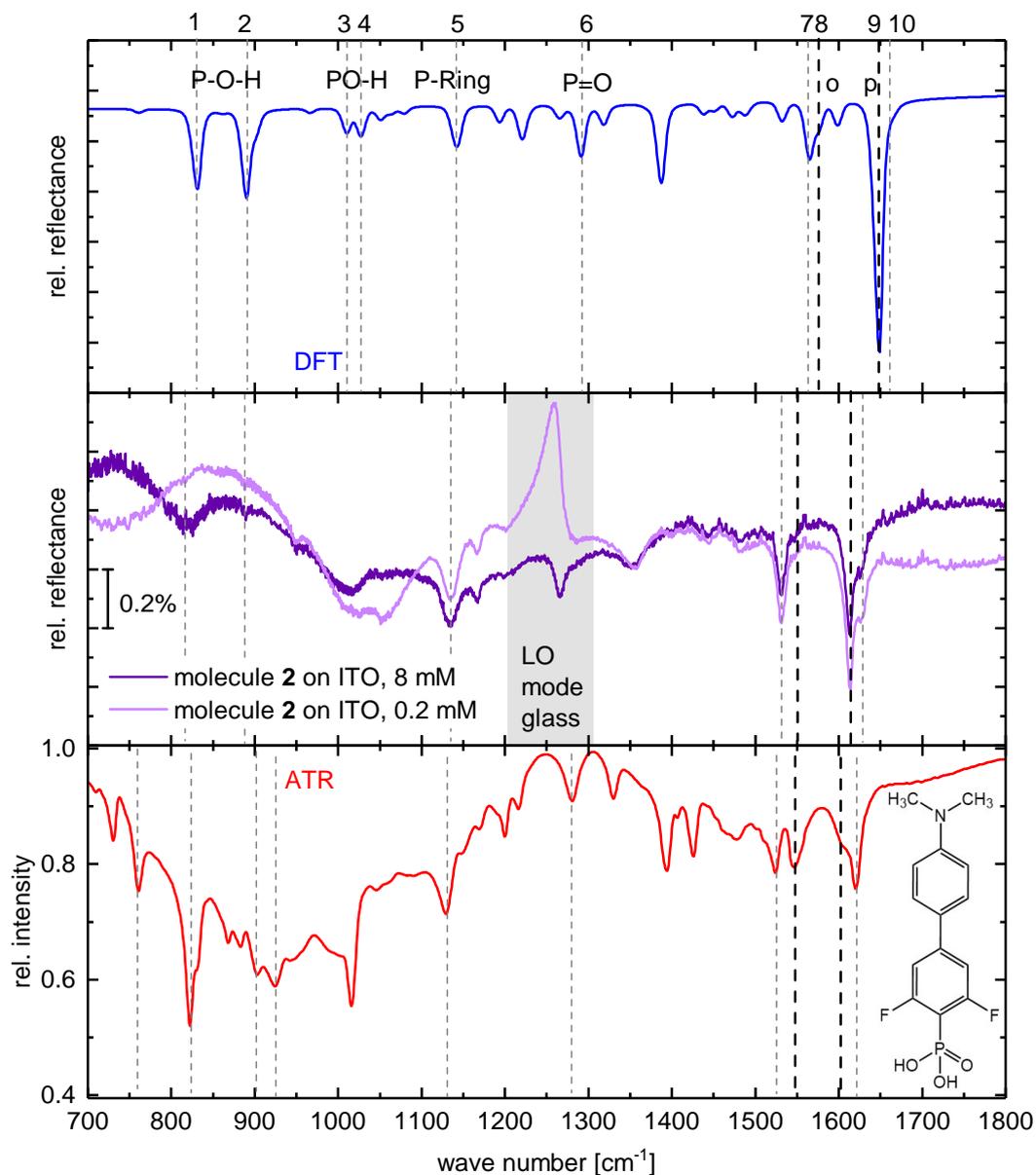


Abbildung 6.2: Simuliertes IRRA-Spektrum der DFT-Rechnung von Molekül **2** auf ITO (oben) im Vergleich mit IRRA-Spektren von **2** auf ITO (Mitte) und der ATR-Messung des isotropen Materials (unten). Markiert sind die Banden, die aus der Rechnung dem Experiment zugeordnet werden können. Die Banden der Phosphonatgruppe sind beschriftet, ebenso wie die Banden, denen eine eindeutige Orientierung gegenüber der Molekülachse zugeordnet werden konnte (o für orthogonal, p für parallel).

der Phosphonatgruppe (1-4) kaum zu erkennen sind und wenn, dann stark verbreitert vorliegen. Eine Tabelle mit den Zuordnungen befindet sich im Anhang in Tabelle A.4. Die Schwingung der P=O-Bindung (6) liegt erneut im Bereich der Schwingung der LO-Mode des Glases, weshalb über deren Stärke keine Aussage getroffen werden kann.

Die Banden oberhalb von 1300 cm^{-1} können wie schon zuvor für **1** gut zugeordnet werden und mit Mode 8 und 9 finden sich zwei Banden, deren Übergangsdipolmoment senkrecht zueinander orientiert ist. Das Übergangsdipolmoment von 8 ist dabei orthogonal zur Molekülachse orientiert, wohingegen das von 9 parallel dazu verläuft. Bei 1133 cm^{-1} ist erneut die Schwingung der Phosphor-Bezoring-Bindung deutlich zu erkennen, die zusätzlich zu den schwachen Phosphonatschwingungen ein Hinweis darauf ist, dass eine SAM auf der Oberfläche gebildet wird.

Mit Hilfe der winkelaufgelösten Transmissionsmessungen von **2** auf Si/ SiO_x in Abbildung A.10 konnte durch die Änderungen im Spektrum auf eine Ordnung auf SiO_x geschlossen werden, was wie bereits erwähnt ein Hinweis darauf ist, dass auf ITO auch eine einheitliche Orientierung der Moleküle vorhanden ist. Von V. ROHNACHER wurde eine Austrittsarbeitsänderung von 0,6 eV durch den SAM auf Si/ SiO_x gemessen, was der Austrittsarbeitsänderung von 0,8 eV auf ITO sehr ähnlich ist und für eine ähnliche SAM-Anlagerung auf SiO_x spricht. Eine Zuordnung der o- und p-Mode im ATR-Spektrum des isotrop verteilten Moleküls ist möglich und so kann eine Abschätzung der Orientierung mittels der Berechnung eines Neigungswinkels folgen.

6.1.3 Bestimmung des Neigungswinkels der SAM-Moleküle

Im Folgenden wird eine SAM aus Molekül **1** SAM 1 genannt und mit SAM 2 wird die Monolage aus Molekül **2** bezeichnet werden. Anhand der Bestimmung der Absorbanzen der o- und p-Moden aus den bereits gezeigten IRRA- und ATR-Spektren und unter Verwendung von Gleichung 2.1.49 kann ein Neigungswinkel der SAM-Moleküle in der Schicht bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass die Moleküle unter einem festen Neigungswinkel stehen, aber der Azimutwinkel frei ist. Die Absorbanzspektren sind im Anhang in den Abbildungen A.11 und A.11 aufgeführt.

Für Molekül **1** in der Monolage ergibt sich ein Winkel von $(42 \pm 3)^\circ$ und für **2** ein Winkel von $(27 \pm 4)^\circ$.

Die Fehler ergeben sich dabei aus der Bestimmung des Verlaufs der Basislinie. Die Winkelbestimmung ist aufgrund der recht schwachen o-Moden mit Vorsicht zu verwenden. Nach der Theorie ist bei einem Winkel von 45° aus der Formel nicht zu unterscheiden, ob es sich bei der Schicht um eine geordnete Schicht mit Molekülen unter einem Neigungswinkel von 45° oder um eine vollständig ungeordnete Schicht handelt. Bei einer Bindung der Moleküle an die Oberfläche,

was aufgrund der schwachen Schwingungen der Phosphonatgruppe der Fall sein sollte, würde ungeordnet bedeuten, dass die Moleküle alle möglichen Neigungswinkel besitzen. Die winkelaufgelösten Transmissionsmessungen auf Si/ SiO_x zeigen jedoch durch ihre Intensitätsänderungen eine einheitliche Orientierung der Moleküle an. Deshalb wird auch im Fall von **1** von geordneten Molekülen in der Monolage ausgegangen.

Neben IR-Messungen sind Untersuchungen mit Photoelektronenspektroskopie und Kontaktwinkelmessungen hilfreich, um weitere Informationen über die Eigenschaften der SAMs zu bestimmen und um die Ergebnisse der Winkelbestimmung zu diskutieren. Dazu sind in Tabelle 6.1 die Austrittsarbeiten der Substrate ohne und mit SAM-Behandlung zu sehen, ebenso wie die entsprechenden Kontaktwinkel. XPS-Messungen wurden von F. ULLRICH durchgeführt, Kontaktwinkelmessungen von V. ROHNACHER und S. HIETZSCHOLD¹.

Material	Treatment	Work Function [eV]	Contact Angle [°]
ITO	cleaned	4.5	67 ± 3
	+OP	5.4	<10
	+SAM1	3.8 ± 0.1	75 ± 5
	+SAM2	3.7 ± 0.1	72 ± 5

Tabelle 6.1: Austrittsarbeiten und Kontaktwinkel im Überblick. XPS-Messungen wurden von F.ULLRICH durchgeführt, Kontaktwinkelmessungen von V. ROHNACHER und S. HIETZSCHOLD.

Die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ von SAM1 und SAM2 auf ITO liegen bei 0,7 und 0,8 eV und verlaufen in die aufgrund der Dipolmomente zu erwartende Richtung (siehe Abschnitt 4.1.6). Bei einer vergleichbaren Orientierung und einer ähnlichen Bedeckung würde man aufgrund des größeren Dipolmoments von **2** eine deutlich größere $\Delta\Phi$ für SAM2 erwarten, was nicht der Messung entspricht. Geht man davon aus, dass die errechneten Neigungswinkel stimmen, so müsste die Bedeckung variieren um ähnliche $\Delta\Phi$ zu erzielen. Setzt man die ermittelten Winkel θ und die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi$ in Gleichung 4.1.6 und 4.1.7, so ergibt sich für die Moleküle in SAM2 eine halb so große Bedeckung wie für SAM1 ($0,5 \cdot N_1 = N_2$), natürlich unter der Voraussetzung, dass sich beispielsweise der dielektrische Hintergrund nicht ändert. Die Beobachtung, dass die Bedeckung abhängig ist von der Fluorierung der Moleküle wurde bereits in der Literatur beobachtet: Die fluorierten Moleküle wiesen dabei eine Bedeckung von etwas weniger als der Hälfte der nicht-fluorierten auf. [196, 197]

¹Sebastian Hietzschold, Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig.

Den Kontaktwinkel scheint dies nicht stark zu beeinflussen, da die Ergebnisse für beide SAMs ähnlich sind: $(75 \pm 5)^\circ$ für SAM 1 und $(72 \pm 5)^\circ$ für SAM 2. Das kann auch darin begründet sein, dass der Kontaktwinkel von ITO bereits bei 65° liegt und daher keine deutliche Veränderung dieses Werts durch die SAM-Behandlung entsteht. Dies ist durchaus eine gewünschte Eigenschaft der SAM, da so eventuelle Änderungen in der nachfolgenden Schicht, seien es elektronische oder morphologische, eher nicht durch eine veränderte Oberflächenenergie auftreten, sondern in dem SAM-immanenten Dipol begründet sind.

Um nun morphologische und elektronische Einflüsse der SAMs auf die nachfolgende organische Schicht zu untersuchen, wurde der n-Typ Halbleiter BPE-PTCDI, mit einer Elektronenaffinität von etwa 4,1 eV (siehe Abschnitt 4.1.5) ausgewählt. Unbehandeltes und OP-behandeltes ITO sollten mit einer Austrittsarbeit von 4,5, bzw. 5,4 eV keinen Ladungsübertrag auf BPE-PTCDI vorweisen. Mit Hilfe der SAM-Behandlung wird die Austrittsarbeit auf 3,7 (SAM 1), beziehungsweise 3,8 eV (SAM 2) reduziert. So könnte ein Elektronenübertrag ermöglicht werden, der zu einer Anionbildung an der Grenzfläche führt. Um das zu untersuchen, wird nun BPE-PTCDI auf die unterschiedlichen Substrate aufgedampft.

6.2 Das Spektrum von BPE-PTCDI

Im Folgenden wird das Verhalten des organischen Halbleiters BPE-PTCDI auf ITO und auf den mit SAMs modifizierten Oberflächen untersucht. Dazu wird zunächst ein Transmissionsspektrum des isotropen Materials in einem KBr-Pressling analysiert, um die Absorptionsbanden den entsprechenden Schwingungen zuzuordnen zu können.

Im oberen Teil von Abbildung 6.3 ist ein simuliertes Transmissionsspektrum einer DFT-Rechnung des Moleküls aufgetragen, unten ist das experimentelle Spektrum des KBr-Presslings dargestellt. Der KBr-Pressling wurde wie in Abschnitt 4.2.4 beschrieben von J. BERNHARDT angefertigt und gemessen. Moden, die in Tabelle 6.2 beschrieben und zugeordnet sind, wurden markiert und mit Zahlen versehen. Moden 1-4 unterhalb von 900 cm^{-1} haben dabei ein Übergangsdipolmoment, das aus der Ebene des Moleküls herausragt und werden deshalb als oop-Moden bezeichnet, die Absorptionsbanden 5-9 oberhalb von 1400 cm^{-1} können ip-Moden zugeordnet werden. Zusätzlich zur Unterscheidung zwischen oop und ip kann die Orientierung der ip-Moden bei BPE-PTCDI unterschieden werden in parallel zur Molekülachse und senkrecht dazu, gekennzeichnet durch ip, \parallel und ip, \perp . Bei F_4ZnPc ergab sich diese Unterscheidung nicht, da das Molekül entsprechend symmetrisch ist. Aus diesen Zuordnungen können später über die Intensitätsverhältnisse in den Filmen im Vergleich zu denen des isotropen Materials Informationen über die mittlere Orientierung der Moleküle gewonnen werden. Um eine möglichst genaue Information über die Ordnung

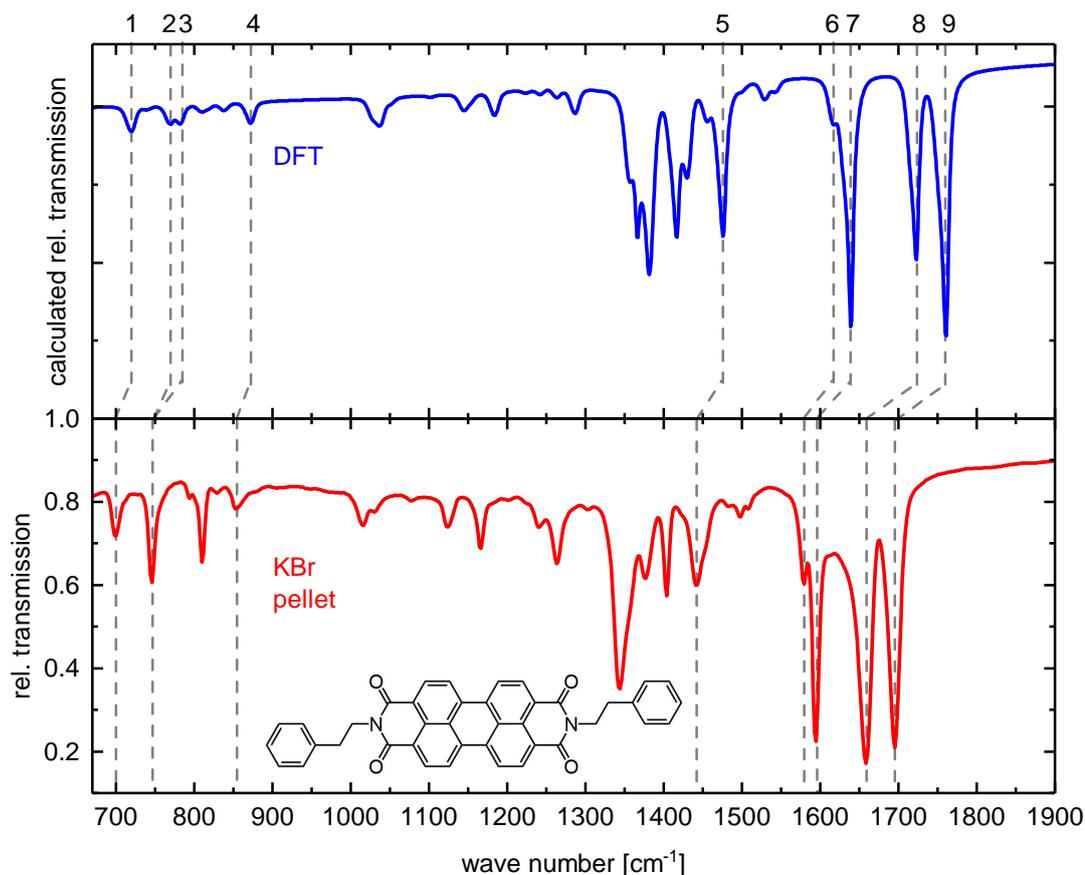


Abbildung 6.3: Oben: Quantenmechanische Rechnung eines BPE-PTCDI-Moleküls in Gasphase. Unten: Experimentelles IR-Spektrum von BPE-PTCDI in einem KBr-Pressling. In grau und mit Zahlen sind die Banden markiert, die dem experimentellen Spektrum zugeordnet werden konnten. Die entsprechenden Moden sind in Tabelle 6.2 beschrieben.

im Film zu bekommen, werden oop- und ip-Moden miteinander verglichen, die entweder C-H-Schwingungen beinhalten oder C=O-Schwingungen. Daher werden die Verhältnisse der Moden 4 und 7 und Moden 1 und 9 zueinander verglichen werden.

6.3 BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP

Um möglichst detaillierte Informationen über die Eigenschaften der BPE-PTCDI-Schicht während des Aufdampfvorgangs zu ermitteln, ist es von Vorteil neben der Bandenzuordnung auch die dielektrische Funktion des Materials zu bestimmen. Dies geschieht, wie bereits beschrieben, mittels SCOUT, einem kommerziell

Mode	Position [cm ⁻¹]		Assignment	Orientation
	Exp.	DFT Calc.		
1	699	716	$\rho(\text{C=O,PTCDI}), \omega(\text{phenylring})$	oop
2,3	746	768, 781	$\delta(\text{phenyl}), \delta(\text{PTCDI})$	oop
4	855	871	$\omega(\text{CH,PTCDI})$	oop
5	1442	1471	$\delta(\text{ethylgroup})$	ip,
6	1578	1616	$\delta(\text{PTCDI})$	ip,
7	1595	1632	$\nu_s(\text{C-C,PTCDI})$	ip,
8	1658	1723	$\nu_{as}(\text{C=O})$	ip, \perp
9	1695	1760	$\nu_s(\text{C=O})$	ip,

Tabelle 6.2: Bandenzuordnung von BPE-PTCDI: Vergleich der Bandenpositionen aus der DFT-Rechnung mit den experimentellen Bandenpositionen einer isotropen Schicht. Außerdem sind die Molekülschwingungen und die Richtung der Änderung des Übergangsdipolmomentes relativ zur Molekülebene dargestellt. Dabei steht ω für Wipp-, ρ für Schaukel-, δ für Deformations- und ν für Streckschwingungen; die Indizes s und as für symmetrisch und asymmetrisch. Mit ip sind Moden gekennzeichnet, deren Übergangsdipolmomente in der Ebene des Moleküls orientiert ist (in plane) und oop kennzeichnet die Moden mit einem Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülebene (out of plane).|| und \perp geben die Orientierung der ip-Moden relativ zur langen Achse des Moleküls an.

erhältlichen Programm (siehe Abschnitt 4.2.6). Das Substrat für BPE-PTCDI ist ITO, das zum einen OP-behandelt oder zum anderen mit SAMs versehen wurde. Deshalb wird zunächst das Molekül auf ITO charakterisiert, um anschließend den Einfluss der Behandlungsschritte zu analysieren.

6.3.1 Dielektrische Funktion von BPE-PTCDI auf ITO

In Abbildung 6.4 ist oben das Transmissionsspektrum des isotropen Moleküls im KBr-Pressling im Fingerabdruckbereich gezeigt. Im Vergleich dazu ist in der Mitte das IRRA-Spektrum einer 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf ITO zu sehen, die im UHV präpariert und zeitgleich vermessen wurde. Mit grauen gestrichelten Linien sind die Banden markiert, die zuvor schon zugeordnet wurden. Unterhalb von 900 cm⁻¹ liegen die oop-Moden und oberhalb von 1400 cm⁻¹ die ip-Moden. Im Vergleich zum Spektrum des KBr-Presslings ist das Verhältnis der Bandenintensitäten der oop-Moden im Vergleich zu den ip-Moden im Film kleiner. Das könnte auf eine Orientierung im Film hindeuten, eine Berechnung des Orientierungswinkels in Abschnitt 6.3.3 wird dazu nähere Informationen bereitstellen.

Mit Hilfe von SCOUT wurde ein Schichtstapel simuliert, der sowohl die dielektrischen Eigenschaften des ITO-Substrats beinhaltet als auch eine zusätzliche

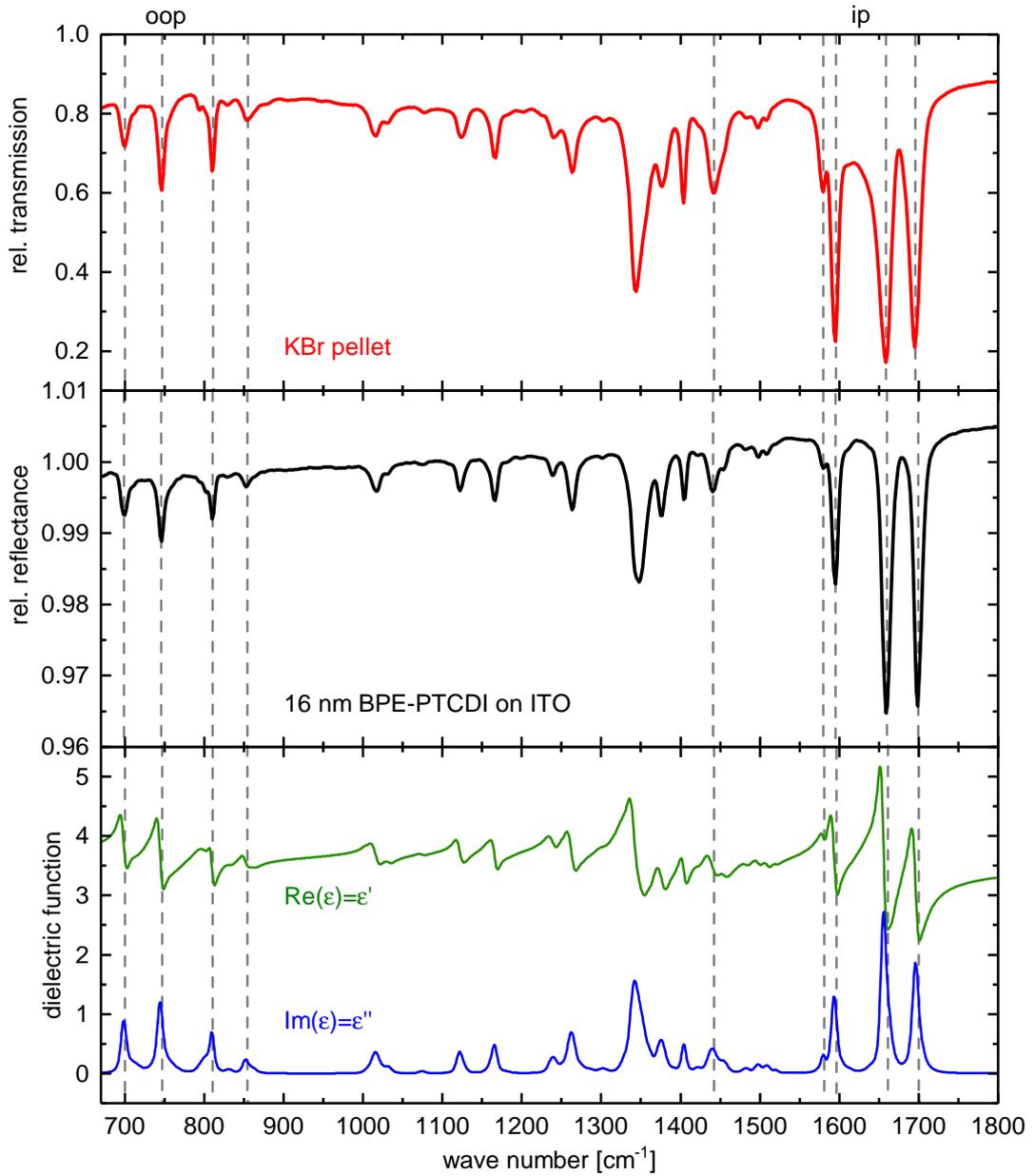


Abbildung 6.4: Oben: Transmissionsspektrum der isotrop verteilten Moleküle im Vergleich zu einer 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf ITO (Mitte). Unten: Real- und Imaginärteil des Modells der dielektrischen Funktion, die durch Anpassung an das Spektrum des Films erstellt wurde.

Schicht mit dielektrischem Hintergrund und Brendeloszillatoren, die das BPE-PTCDI beschreiben soll. Der dielektrische Hintergrund ist 3,5 und es wurden 57 Brendeloszillatoren verwendet, um das Spektrum ausreichend beschreiben zu können. Im unteren Graphen sind der Real- und der Imaginärteil der so angepassten dielektrischen Funktion des BPE-PTCDI dargestellt. Dieses Modell soll als Grundlage dienen, um im Folgenden Informationen über die Eigenschaften des Films während des Aufdampfvorgangs und in Abhängigkeit von der Substratbehandlung zu erlangen.

6.3.2 Grenzfläche BPE-PTCDI und ITO(+OP)

Abbildung 6.5 zeigt die IRRA-Spektren sowohl von 0,7, als auch 1,3 und 4 nm BPE-PTCDI auf ITO im Bereich der oop-Moden und ip-Moden in Rottönen. In schwarz sind die Scoutfits hinzugefügt, die aus dem Model für 16 nm BPE-PTCDI durch Anpassung der Schichtdicke erstellt wurden.

Vergleicht man die experimentellen Spektren mit den simulierten, sind deutliche Abweichungen in den Bandenintensitäten der oop- und ip-Moden zu erkennen. Bei so starken Änderungen vieler Oszillatoren ist ein Anpassen der Schichtdicke relativ schwierig. Um es dennoch zu ermöglichen wurden zum einen die nominellen Schichtdicken als grobe Orientierungshilfe verwendet. Zum anderen wurden die Fits des Modells bei frei gelassener Schichtdicke verwendet, die die mittlere quadratische Abweichung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum minimieren. Für alle drei gezeigten Schichten ist die Abweichung der oop- und ip-Moden vom Fit deutlich zu erkennen. Die oop-Moden zeigen dabei eine größere Intensität als die der simulierten Spektren, die ip, \parallel -Moden weisen eine geringere Intensität auf, vor allem bei den Moden bei 1595 und 1695 cm^{-1} . Dies lässt aufgrund der Oberflächenauswahlregel darauf schließen, dass die Moleküle zu Anfang weniger aufrecht auf der Oberfläche stehen, als es bei einer 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht der Fall ist. Die Bestimmung eines Neigungswinkels im nächsten Abschnitt wird dazu nähere Informationen liefern. Die ip, \perp -Mode bei 1658 cm^{-1} weist eine leicht veränderte Bandenform bei kleineren Schichtdicken auf als der Fit anzeigt. Dies kann dadurch begründet sein, dass diese Bande auch in der Rechnung aus zwei Oszillatoren besteht und das Verhältnis bei unterschiedlicher Schichtdicke leicht voneinander abweicht. Diese Mode durch C=O-Schwingungen hervorgerufen wird, könnte eine Interaktion mit dem Substrat über den Sauerstoff auch zu einer Bandenänderung führen. Dabei müsste die ip, \parallel allerdings auch betroffen sein. Dies ist aufgrund der bereits angesprochenen Orientierungsänderungen an dieser Stelle nicht vollständig aufzuklären.

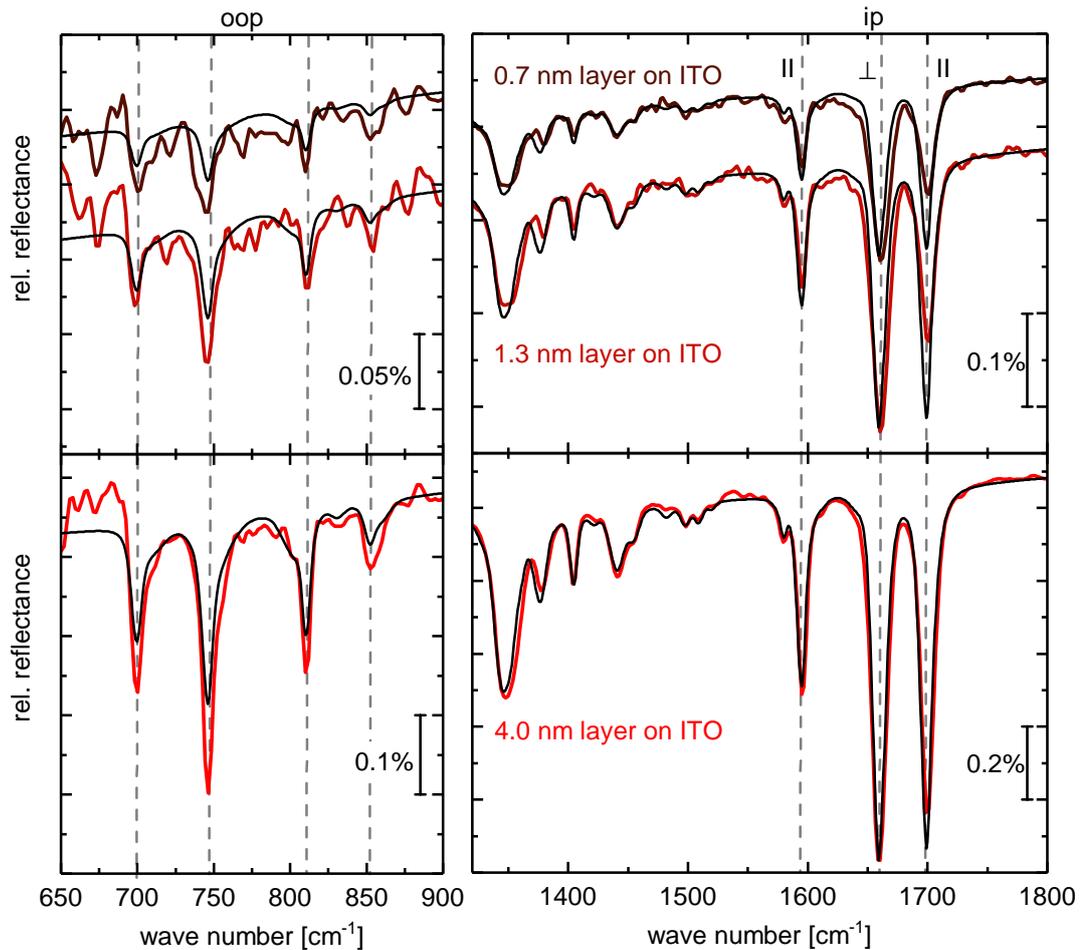


Abbildung 6.5: IRRA-Spektren von BPE-PTCDI für 0,7 nm, 1,3 nm und 4,0 nm auf ITO im Bereich der oop- und ip-Moden. In rot sind die experimentellen Daten dargestellt und in schwarz die Anpassung des Modells der 16 nm-Schicht mit der Schichtdicke als freiem Parameter.

Außerdem ist zu erkennen, dass die Banden bei den dünneren Schichten im Vergleich zu der Simulation verbreitert sind. Das spricht im Allgemeinen für ungeordnetere Schichten, da in dem Fall die Gaußverbreiterung der Oszillatoren anwächst. Für die 4 nm dicke BPE-PTCDI-Schicht sind die Abweichungen in den oop-Moden noch deutlicher zu erkennen als für die ip-Moden. Allerdings muss hier beachtet werden, dass die oop-Moden deutlich schwächer und schmaler als die ip-Moden sind und daher die gleiche Änderung in der Intensität stärker sichtbar ist.

Eine genauere Analyse der Orientierung folgt nun im nächsten Abschnitt, in dem gleichzeitig die Spektren von BPE-PTCDI auf ITO+OP verglichen werden sollen.

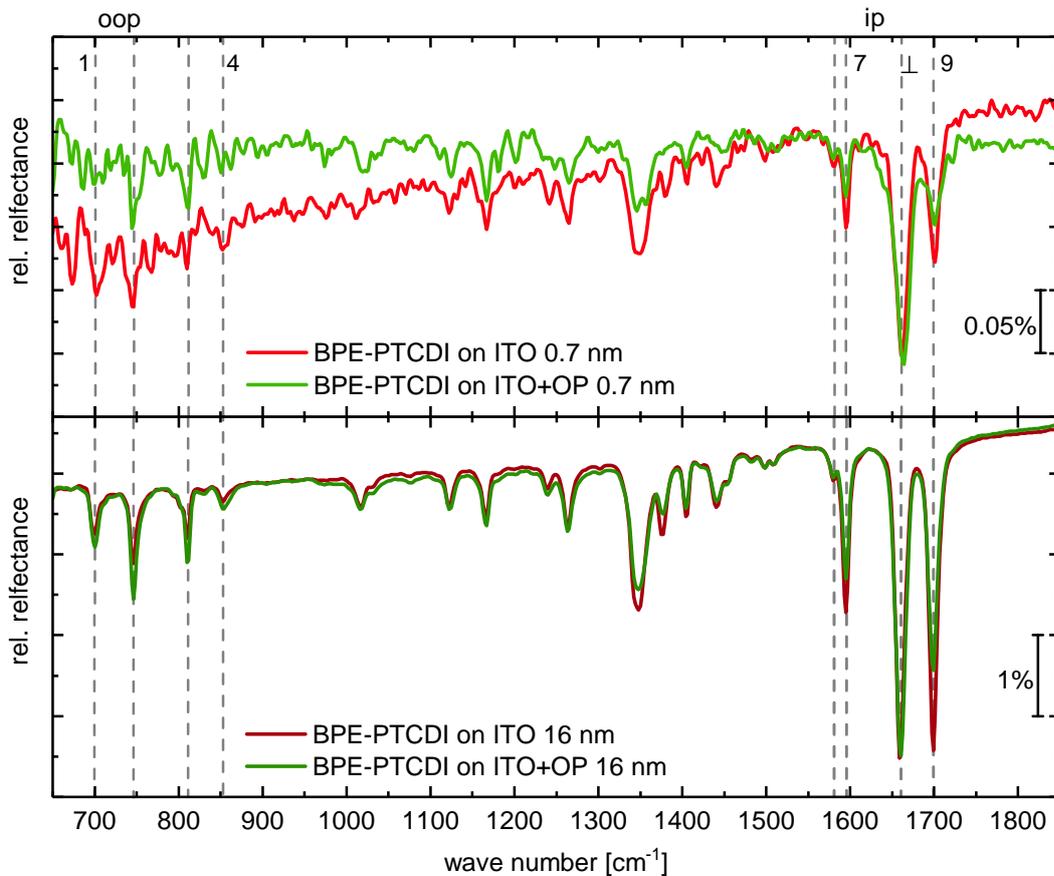


Abbildung 6.6: Oben: Vergleich der IRRA-Spektren von 0,7 nm BPE-PTCDI auf ITO (rot) und ITO+OP (grün). Unten: 16 nm BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP. Markiert sind die oop-Moden unterhalb von 900 cm^{-1} und die ip-Moden oberhalb von 1500 cm^{-1} .

6.3.3 Orientierung von BPE-PTCDI auf ITO(+OP)

Abbildung 6.6 zeigt die IR-Spektren im Fingerabdruckbereich von 0,7 und 16 nm BPE-PTCDI auf ITO (rot) und ITO+OP (grün) im Vergleich.

Für die erste Schichtdicke sind die Intensitätsverhältnisse der ip-Moden des BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP deutlich unterschiedlich. Abgesehen von der ip, \perp -Mode sind die Intensitäten der ip-Moden auf ITO stärker als die ip-Moden auf ITO+OP. Die Baselinien im Bereich der ip, \perp -Mode weicht für das Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO+OP von der auf ITO ab, es scheint eine Änderung der Bandenform der ip, \perp und ip, \parallel -Moden oberhalb von 1650 cm^{-1} , die bei ITO+OP in einem breiten Untergrund resultieren.

Im Bereich der oop-Moden ist das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstiger, die Moden können erkannt werden, allerdings ist ihre Bandenform nicht klar zu

6 Grenzfläche von BPE-PTCDI und SAM-modifizierten Oberflächen

erkennen. Es lässt sich nur vermuten, dass die Moden des Spektrums von BPE-PTCDI auf ITO+OP in dem Bereich stärker sind.

Diese Änderungen im Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO+OP im Vergleich zu ITO lassen darauf schließen, dass die lange Achse des Moleküls auf ITO+OP flacher auf dem Substrat liegt, der Neigungswinkel somit größer ist, da die ip-Moden schwächer sind.

Die Spektren der etwa 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf ITO und ITO+OP zeigen ähnliche Unterschiede wie die Spektren bei 0,7 nm Schichtdicke: Die ip-Moden sind stärker im Fall von ITO, während die oop-Moden deutlich schwächer sind. Dies deutet darauf hin, dass das Molekül auch für eine Schichtdicke von 16 nm eine andere Orientierung auf ITO als auf ITO+OP besitzt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der in den Spektren der dünnen Schicht sichtbare Untergrund zwischen 1650 und 1700 cm^{-1} auch weiterhin im Spektrum der 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf ITO+OP zu erkennen sind. Weitere Informationen darüber werden die relativen Änderungen zwischen den einzelnen Spektren geben. Zunächst werden für drei ausgewählte Schichtdicken in Tabelle 6.3 die Winkel für die beiden zuvor beschriebenen Kombinationen der oop- und ip-Moden 1 und 9, bzw. 4 und 7 aufgeführt.

Substrates	Modes	BPE-PTCDI Thickness		
		1.3 nm	4 nm	16 nm
		Tilt Angle [°]		
ITO	1 and 9	71 ±4	65 ±3	62 ±2
	4 and 7	67 ±4	63 ±3	59 ±2
ITO+OP	1 and 9	70 ±4	71 ±3	67 ±2
	4 and 7	72 ±4	71 ±3	64 ±2

Tabelle 6.3: Neigungswinkel von BPE-PTCDI für verschiedene Schichtdicken auf den Substraten ITO und ITO+OP.

Der Fehler der Winkelbestimmung ergibt sich aus der Bestimmung des Basislinienverlaufs in den Absorbanzspektren, die in Abbildung A.12 im Anhang dargestellt sind. Für die dünnste Schicht ist der Fehler am größten, da vor allem bei den oop-Moden das Signal-Rausch-Verhältnis eine exakte Bestimmung der Absorbanz erschwert. Nach Abbildung 6.6 ergibt sich aus den Spektren der Eindruck, dass die Orientierung deutlich unterschiedlich ist. Dies kann jedoch für die dünnste Schicht anhand des Winkels nicht eindeutig ermittelt werden, da das Signal-Rausch-Verhältnis bei der Bandenhöhenbestimmung vor allem bei den oop-Moden einen großen Fehler ergibt. Ab 4 nm Schichtdicke kann jedoch festgestellt werden, dass der mittlere Neigungswinkel der Moleküle auf ITO mit etwa 65° deutlich kleiner ist als auf ITO+OP mit 71°. Für 16 nm BPE-PTCDI ist

der Neigungswinkel bei beiden Schichten verkleinert, aber immer noch deutlich unterschiedlich. Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, würde ein Winkel von 45° entweder eine geordnete Schicht mit einem Neigungswinkel von 45° beschreiben oder eine isotrope Schicht. Die Werte für die Neigungswinkel in dieser Messreihe nähern sich langsam diesem Wert an, was auch für eine größere Unordnung im dickeren Film sprechen könnte. Andererseits werden die Banden im Verlauf der Messung schmaler, was vor allem in Abbildung 6.5 zu sehen ist. Dies deutet auf eine größere Ordnung und dadurch kleinere Gaußverbreiterung der Schwingungsfrequenzen hin. Weiterhin wird in der Literatur berichtet, dass BPE-PTCDI Schichten bildet, in denen es kristalline und amorphe Bereiche gibt. In den Kristalliten ist die Orientierung der Längsachse der Moleküle relativ zum Substrat einheitlich, was für eine gewisse Ordnung im Film spricht und somit eine homogene mittlere Orientierung ergibt.[142]

Zusätzlich muss beachtet werden, dass dies ein mittlerer Neigungswinkel ist, da das Spektrum den spektralen Abdruck der ganzen Schicht beinhaltet. Dadurch, dass größere Winkel für die ersten Monolagen bestimmt werden als für die dickste Schicht, kann darauf geschlossen werden, dass der Wert für den Winkel der obersten Schicht vermutlich kleiner ist als hier errechnet. In der Literatur wird ein Winkel von 43° zwischen langer Achse des Moleküls und Oberflächennormalen für kristalline Schichten auf Glas bestimmt.[142] Dieser Wert weicht deutlich von dem hier bestimmten mittleren Winkel ab. Allerdings konnte bisher auch gezeigt werden, dass die Orientierung der Moleküle mit der Wahl des Substrats variiert und dies hier der Grund für den großen Unterschied ist. Auf Silizium ist der Winkel beispielsweise mit 42° sehr ähnlich zu dem in der Literatur bestimmten.[198]

In jedem Fall ist die Orientierung von BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP eine andere und diese bleibt auch bis hin zu 16 nm bestehen. Für ein Bauteil ist das eine wichtige Information, da sich dadurch die elektronischen und morphologischen Eigenschaften zur nächsten Schicht ändern können.

Dabei stellt sich nun die Frage, bis zu welcher Schichtdicke in den Filmen weiterhin Orientierungsänderungen stattfinden oder wann diese abgeschlossen sind. Der Verlauf der relativen Änderungen während des Aufdampfvorgangs auf ITO (rot) und auf ITO+OP (grün) ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Ein Spektrum steht jeweils für die Änderungen zwischen zwei Spektren, je heller der Farbton, desto dicker die Schichten. Gezeigt ist der Bereich der oop-Moden zwischen 650 und 900 cm^{-1} und der Bereich der ip-Moden zwischen 1500 und 1800 cm^{-1} .

Für BPE-PTCDI auf ITO gibt es Änderungen im Zuwachs der Banden der ip- und oop-Moden für die ersten Schichten. Bei den oop-Moden ist zu sehen, dass für dünne Schichtdicken ein Zuwachs der Banden vorhanden ist, ab 10 nm ist der Zuwachs so gering, dass er nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden

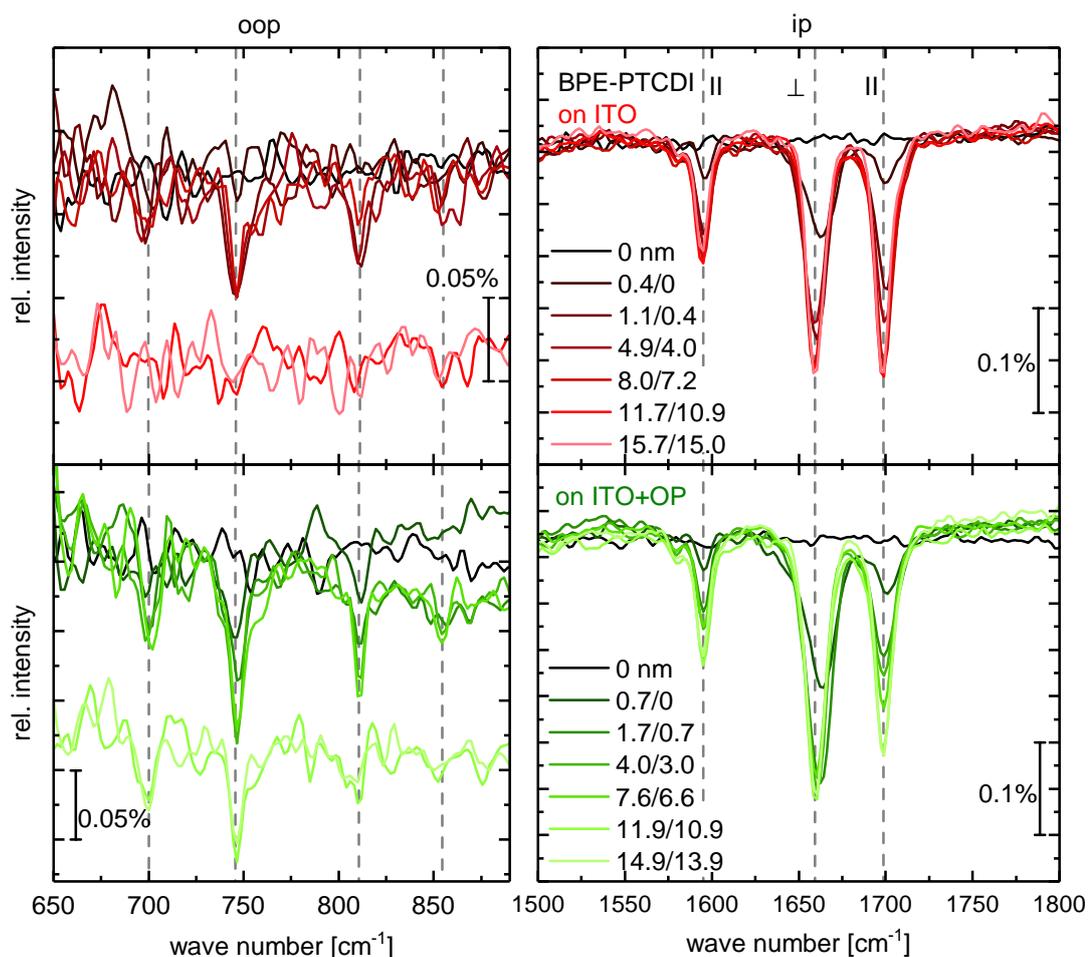


Abbildung 6.7: Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO (rot) und ITO+OP (grün) innerhalb des Bereichs der oop- und ip-Moden.

kann. Dies spricht für eine aufrechtere Orientierung der Moleküle für dickere Schichten im Vergleich zu dünnen, was bereits anhand der absoluten Werte für den Neigungswinkel gezeigt wurde. Die Änderungen der ip-Moden werden im Verlauf des Aufdampfens immer stärker, was ebenfalls für die aufrechtere Orientierung der Moleküle spricht. Ab etwa 10 nm entspricht die Bandenform und Intensität der relativen Änderungen den Änderungen in den dicksten Schichten von etwa 16 nm.

Bei dem Substrat ITO+OP ist analog zu ITO zu beobachten, dass sich ab einer Schichtdicke von etwa 10 nm die Bandenform und Intensität in den Relativspektren nicht mehr verändert, was für eine einheitliche Orientierung ab dieser Schichtdicke spricht. Allerdings gibt es einen deutlichen Unterschied zu ITO im Bezug auf die Bandenverhältnisse: Die oop-Moden nehmen stärker zu und auch für dicke Schichten größer 10 nm ist weiterhin ein Zuwachs zu erkennen.

Das bedeutet, dass die Moleküle in der obersten Schicht flacher liegen als bei ITO und keine weitere Änderung zu erwarten ist. Auch die ip-Moden zeigen ein anderes Verhältnis, der Zuwachs der ip, \parallel ist schwächer als auf ITO.

Für beide Substrate ist zu erkennen, dass die ip, \perp und ip, \parallel oberhalb von 1650 cm^{-1} eine Änderung im Bandenzuwachs erfahren, wie bereits schon in den Spektren der ersten Schichten auf ITO und im Vergleich zu der $0,7\text{ nm}$ BPE-PTCDI-Schicht auf ITO und ITO+OP. Eine mögliche Erklärung könnte eine Interaktion der C=O-Gruppe mit dem Substrat sein, da beide Moden aus Schwingungen dieser Gruppe resultieren. Eine Untersuchung mittels XPS könnte darüber in Zukunft weiteren Aufschluss bringen. Diese Änderung ist bis etwa 2 nm zu erkennen, danach ist die Form des Bandenzuwachses konstant.

Die Gesamtheit der Ergebnisse aus Winkelbestimmung und Orientierungsänderungen zeigt, dass anders als zuvor bei F_4ZnPc die Orientierung des BPE-PTCDI nachhaltig beeinflusst ist, je nachdem welches Substrat verwendet wird. Auf OP-behandelten ITO liegt es somit flacher als bei unbehandeltem ITO. Zum einen ist dadurch der Orbitalüberlapp an der Grenzfläche zu ITO verändert und ebenso der Orbitalüberlapp zur nächsten darauffolgenden Schicht. Dies kann ein entscheidender Einflussfaktor für den Ladungstransport sein.

6.4 BPE-PTCDI auf SAMs

Im Folgenden wird der Einfluss einer SAM-Behandlung der ITO-Oberfläche auf die Eigenschaften der BPE-PTDCI-Schichten analysiert.

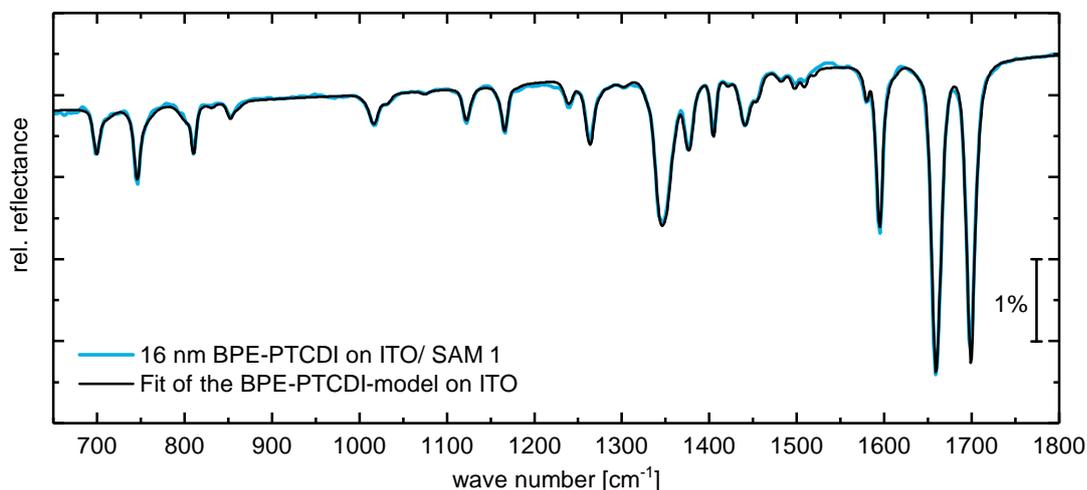


Abbildung 6.8: IRRA-Spektrum von 16 nm BPE-PTCDI auf ITO/ SAM 1 (blau) im Vergleich zu einem modellierten Spektrum (schwarz) mit den Modellen der dielektrischen Funktionen von BPE-PTCDI und ITO.

Die ITO-Substrate wurden mit SAM 1 und SAM 2 präpariert, in das UHV des IR-Tools eingeschleust und mit BPE-PTCDI bedampft. Das IRRA-Spektrum einer etwa 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf SAM 1 ist in Abbildung 6.8 dargestellt. An das Spektrum wurde das Modell der dielektrischen Funktion von BPE-PTCDI auf ITO angepasst, indem allein die Schichtdicke freigelassen wurde. Der Schichtstapel wurde zunächst nicht modifiziert, da es aufgrund der schwachen Banden relativ schwierig ist ein dielektrisches Modell für eine Monolage zu erstellen. Außerdem ist die Schichtdicke der Monolage sehr klein, sodass ein Einfluss auf das resultierende Spektrum als relativ gering eingeschätzt werden kann. Das simulierte Spektrum stimmt jedoch sehr gut mit dem experimentellen Spektrum von BPE-PTCDI überein, die Bandenverhältnisse der oop- und ip-Moden passen zu denen im Modell. Abweichungen in der Basislinie treten bei etwa 1200 bis 1250 cm^{-1} auf, was höchstwahrscheinlich erneut im Bereich der LO-Mode des Glases liegt und hier nicht weiter betrachtet wird. Weitere Abweichungen im Spektrum gibt es auch zwischen 1500 und 1650 cm^{-1} , davon ist vor allem die Basislinie betroffen. Um die restlichen Abweichungen weiter zu analysieren wird die Grenzfläche zwischen SAM und organischem Halbleiter analysiert werden, dabei werden beide SAMs als Substratmaterial vorgestellt.

6.4.1 Grenzfläche BPE-PTCDI und SAM 1 oder SAM 2

In Abbildung 6.9 sind oben die Spektren von SAM 1 (blau) und SAM 2 (violett) auf ITO dargestellt, unten sind die Spektren für drei Schichtdicken unter 2 nm von BPE-PTCDI auf SAM 1 und SAM 2 zu sehen.

In den Spektren ist zu erkennen, dass die Intensitäten der Spektren je Schichtdicke ein wenig voneinander abweichen, das hat jedoch eine leicht veränderte Schichtdicke, bzw. Aufdampftrate zur Begründung. Die Verhältnisse der ip-Moden der Spektren stimmen allerdings sehr gut überein und scheinen nicht von der Wahl der SAM abhängen. Das Signal-Rausch-Verhältnis für die oop-Moden bei diesen Schichtdicken ist noch nicht so gut, dass eine definitive Aussage über deren Verhältnisse getroffen werden könnte. Zusätzlich zu diesen Spektren wurde zum Vergleich ein Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO (rot) hinzugefügt, das zeigt, dass die Orientierung von BPE-PTCDI auf SAMs, wie schon in Abbildung 6.8 zu vermuten war, auch an der Grenzfläche sehr ähnlich zu der auf ITO ist.

Besonders auffällig in den Spektren des BPE-PTCDI auf SAM 1 sind die Abweichungen von der Basislinie bei 1145, 1530 und etwa 1615 cm^{-1} , für SAM 2 zählt 1145 cm^{-1} nicht dazu. Diese Abweichungen von der Basislinie passen energetisch sehr gut zu den starken Absorptionsbanden der beiden verwendeten Moleküle, die mit Hilfe der gestrichelten Linien markiert wurden. Bei 1145 cm^{-1} hat vor allem Molekül **1** eine starke Absorption (P-Benzolring), die bei Molekül **2** deutlich schwächer ausfällt. An den beiden anderen Positionen bei 1530 und 1615 cm^{-1} zeigen beide Moleküle Absorptionsbanden.

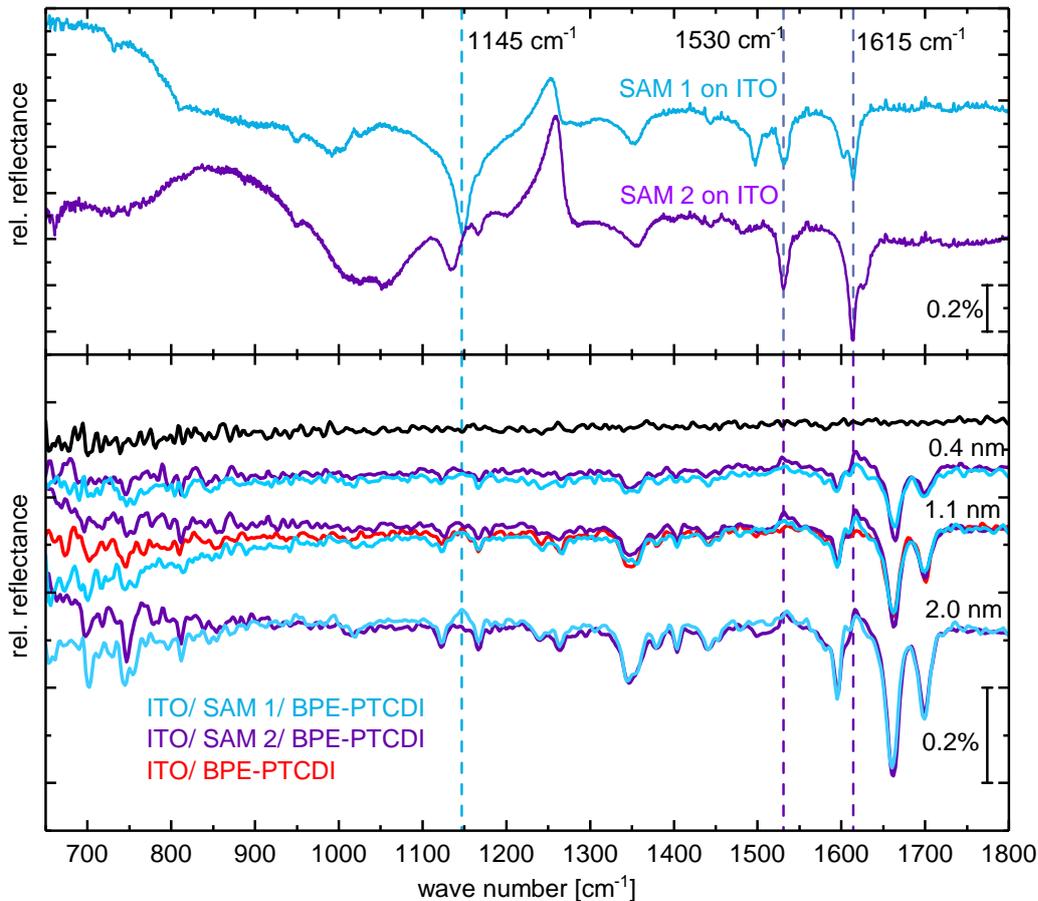


Abbildung 6.9: Oben: IRRA-Spektrum von SAM 1 (blau) und SAM 2 (violett) auf ITO. Unten: BPE-PTCDI-Spektren auf SAM 1 und SAM 2 bis zu einer Schichtdicke von 2 nm. Im Vergleich dazu das Spektrum von BPE-PTCDI für eine ähnliche Schichtdicke auf ITO (rot). Markiert sind die Banden, die in den oberen Spektren den jeweils stärksten Schwingungsmoden der SAM-Moleküle in der Monolage zugeordnet wurden.

Positive Banden in den BPE-PTCDI-Spektren deuten darauf hin, dass das Substrat, beziehungsweise das SAM-Spektrum, sich verändert. Schwächere Absorptionsbanden der SAM können verschiedene Gründe haben: Eine Möglichkeit wäre, dass die SAM-Moleküle von BPE-PTCDI auf der Oberfläche verdrängt und somit ersetzt werden. Allerdings sollte die Chemisorption einer SAM nicht durch das Aufbringen des BPE-PTCDI aufgehoben werden. Dass dies nicht geschieht, kann man auch anhand der Änderung im Spektrum erkennen. Der Rückgang der Banden liegt etwa bei 0,05 %. Die Stärke der Absorptionsbanden der SAM liegt zwischen 0,2 und 0,5 % und ist damit deutlich größer als die Änderung im BPE-PTCDI-Spektrum. Somit könnte der Grund für die Intensitätsänderung der SAM-Moden eine intermolekulare Wechselwirkung mittels VAN-DER-WAALS-

Kräften zwischen den SAM-Molekülen und den aufgedampften Molekülen sein. Das könnte dazu führen, dass die SAM-Moleküle sich umorientieren, damit beispielsweise eine Wechselwirkung der π -Systeme der beiden Moleküle günstiger wird. Dies ist der wahrscheinlichere Grund für die Änderungen im Spektrum. Da die Banden, die hier schwächer werden, alle p-Moden des SAM-Moleküls sind, ist es möglich, dass die Moleküle flacher auf der Oberfläche angeordnet sind, damit die Geometrie für eine mögliche Wechselwirkung mit BPE-PTCDI optimiert wird.[15, 199, 200]

Eine theoretische Berechnung der für eine Wechselwirkung notwendigen Anordnung zwischen den SAM-Molekülen und BPE-PTCDI könnte weiteren Aufschluss über die Umorientierung geben. Zudem ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass eine so schwache Änderung in der Basislinie eines IR-Spektrums allein durch die Sensitivität des hier verwendeten Aufbaus möglich ist. Dadurch, dass während des Aufdampfens die Spektren an derselben Position fortlaufend gemessen werden können, ist die verlässliche Detektion einer Bandenänderung von 0,05 % überhaupt möglich.

Elektronisch ist an der Grenzfläche von SAM und BPE-PTCDI die Möglichkeit eines Ladungsübertrags gegeben, da die Austrittsarbeit der SAM-behandelten ITO-Oberfläche mit 3,7 und 3,8 eV (siehe Abschnitt 6.1.3) unter der des BPE-PTCDI LUMO (4,1 eV) liegt. Daher ist es interessant, ob es zur Bildung eines BPE-PTCDI-Anions an der Grenzfläche kommt. Dazu werden in Abbildung 6.10 simulierte Spektren von DFT-Rechnungen des neutralen und des einfach negativ geladenen Moleküls gezeigt und mit IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO, ITO+OP und ITO/ SAM verglichen. Dargestellt ist allein der Bereich der ip-Moden. In den experimentellen Spektren wurden Bereiche in orange markiert, in denen der Einfluss des Anions sichtbar sein müsste, da etwa in diesem Bereich starke Absorptionsbanden zu erwarten sind.

Bei etwa 1660 cm^{-1} ist die Bandenform der Spektren auf ITO und ITO/ SAM für eine Schichtdicke von 0,7 nm unterschiedlich. Zum einen besteht die Bande des neutralen Moleküls aus zwei Oszillatoren, deren Verhältnisse sich ändern können. Zum anderen kann man bei dem Substrat ITO/ SAM eine leichte Schulter erkennen, die bei kleineren Wellenzahlen liegt. Dies ist aber nicht eindeutig vom Rauschen zu trennen. Bei einer Schichtdicke von 1,3 nm ist diese Schulter weiterhin zu erkennen. Ein eindeutiger Hinweis auf einen Ladungsübertrag gibt es an dieser Stelle allerdings nicht, da die Signale sehr schwach sind.

Der zweite markierte Bereich zwischen 1570 und 1610 cm^{-1} sollte nach der DFT-Rechnung ebenfalls Hinweise auf eine Anionbildung enthalten. Man kann argumentieren, dass die Bandenform der Mode bei 1595 cm^{-1} zwischen ITO und ITO/ SAM Substrat unterschiedlich ist und eine Änderungen in der Flanke vor allem bei 1,3 nm bei niedrigeren Wellenzahlen zu sehen ist. Insgesamt ist noch anzuführen, dass die Bande im Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM

etwas stärker erscheint als auf ITO. An dieser Stelle sind Änderungen aber noch schwieriger zu erkennen, da die Basislinie an den blau markierten Stellen durch eine Änderung im SAM zu Anfang des Aufdampfvorgangs beeinflusst wird.

Bei 1350 cm^{-1} sind auch im neutralen Fall bereits viele Oszillatoren vorhanden und eine Unterscheidung ob Anion oder nicht kann an dieser Stelle ebenfalls nicht getroffen werden.

Zusammenfassend ist es sehr schwer für die dünnen Schichten den Einfluss eines möglichen Anions im Spektrum von Orientierungseffekten, Rauschen und Änderungen in der Basislinie zu trennen. Der Fingerabdruckbereich lässt somit keine eindeutige Aussage über einen Ladungstransfer zu. Ein entscheidender Einfluss eines möglichen Anions in den Spektren des BPE-PTCDI auf ITO/SAM im Fingerabdruckbereich kann somit für die weitere Analyse vernachlässigt werden.

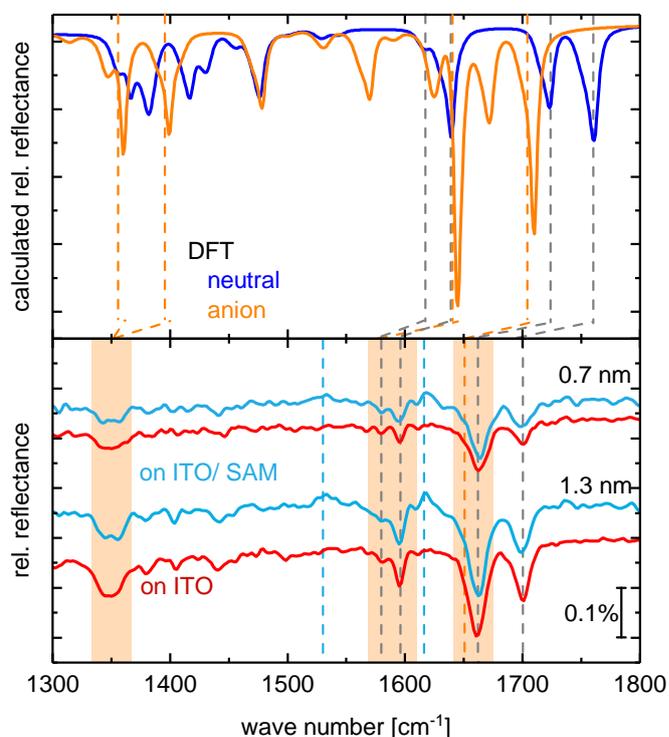


Abbildung 6.10: IRRA-Spektren von dünnen Schichten BPE-PTCDI auf ITO (rot) und ITO/SAM (hellblau) im Vergleich zur Simulation von IRRA-Spektren des neutralen (blau) und einfach negativ geladenen (orange) Moleküls aus DFT-Rechnungen. In grau-gestrichelten Linien sind die Banden des neutralen BPE-PTCDI markiert. Orange Linien und Bereiche markieren die davon abweichenden Banden des Anions bei dünnen Schichtdicken.

Welche Orientierung das BPE-PTCDI nun auf der Oberfläche der SAMs hat und ob es eventuell Orientierungsänderungen innerhalb des Schichtwachstum gibt, wird im folgenden Abschnitt analysiert. Das Wachstum von BPE-PTCDI auf SAM 1 wird repräsentativ für beide SAM-Substrate betrachtet, da sich die Spektren von BPE-PTCDI auf SAM 1 oder SAM 2 an der direkten Grenzfläche nicht oder kaum unterscheiden.

6.4.2 Orientierung von BPE-PTCDI auf SAM 1

Auch für BPE-PTCDI auf SAM 1 wurde der Neigungswinkel des Moleküls für verschiedene Schichtdicken bestimmt, was in Tabelle 6.4 zusammengefasst ist.

Substrate	Modes	BPE-PTCDI Thickness		
		1.3 nm	4 nm	16 nm
		Tilt Angle [°]		
SAM 1	1 and 9	66 ± 4	64 ± 3	60 ± 2
	4 and 7	63 ± 4	64 ± 3	60 ± 2

Tabelle 6.4: Neigungswinkel für verschiedene Schichtdicken von BPE-PTCDI auf SAM 1 für die beiden Kombinationen der oop- und ip-Moden. Die entsprechenden Absorbanzspektren finden sich im Anhang in Abbildung A.12.

Die anfänglichen Neigungswinkel für die ersten beiden Schichten auf SAM 1 sind kleiner als bisher für BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP. Das Molekül ist in den ersten Lagen wahrscheinlich etwas aufrechter orientiert als auf ITO. Der endgültige mittlere Neigungswinkel der 16 nm Schicht BPE-PTCDI von 60° stimmt sehr gut mit dem mittleren Winkel auf ITO überein (siehe Tabelle 6.3) und passt zur Beobachtung, dass BPE-PTCDI auf ITO und ITO/ SAM ähnlich orientiert ist.

Wie die Orientierungsänderungen im Verlauf des Aufdampfens anhand der Relativspektren aussehen, ist in Abbildung 6.11 veranschaulicht. Im Bereich der oop-Moden können keine Signale vom Rauschen unterschieden werden, das heißt der Zuwachs der oop-Moden ist relativ gering. Es gibt ihn allerdings, da sonst keine oop-Moden in den Spektren in Abbildung 6.8 vorhanden wären. Die ip-Moden zeigen bei kleineren Schichtdicken des BPE-PTCDI ein anderes Verhältnis der ip-Moden als bei Schichtdicken zwischen 9 und 10 nm. Ab dieser Schichtdicke sind die relativen Änderungen identisch für die darauffolgenden Schichten und es kann der Schluss gezogen werden, dass die Orientierung sich nicht weiter ändert. Dies entspricht ebenfalls der Schichtdicke, ab der auf ITO und ITO+OP keine weiteren Änderungen mehr zu erkennen sind. Zusätzlich können bei 1530 und 1615 cm⁻¹ in den relativen Änderungen der ersten Schichten positive Signale beobachtet werden, die wie bereits erwähnt vermutlich durch eine Orientierungsänderung in der SAM hervorgerufen werden. Dieses Merkmal tritt jedoch nur für die ersten Schichten unter 1 nm auf, was zu erwarten ist, da die Wechselwirkung nur innerhalb der ersten Monolage zustande kommen sollte.

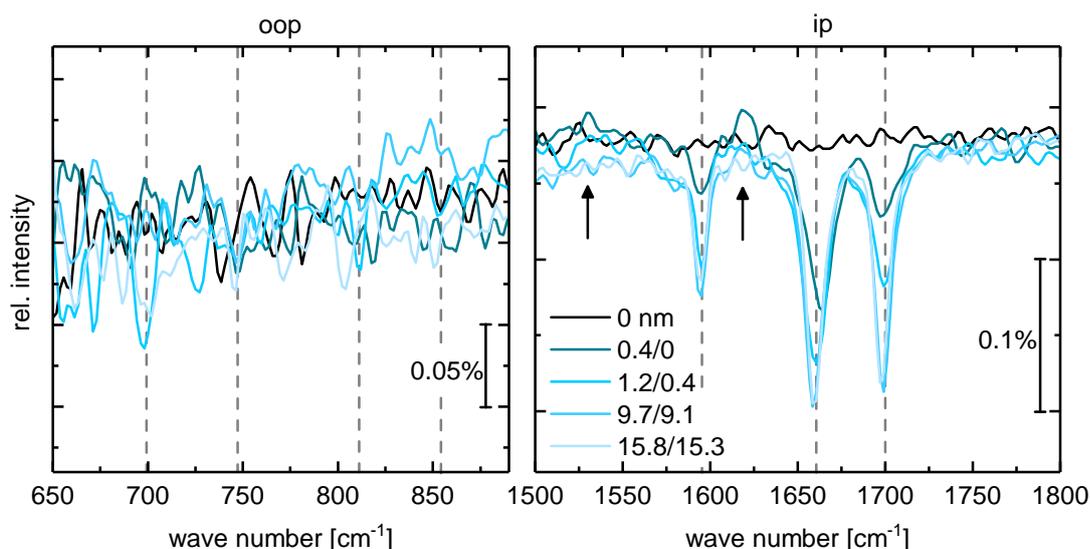


Abbildung 6.11: Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM1 innerhalb des Bereichs der oop- und ip-Moden. Die gestrichelten Linien markieren die Banden des BPE-PTCDI. Mit Pfeilen sind die Abweichungen in der Basislinie markiert, die aus Änderungen der darunterliegenden SAM resultieren.

6.5 Elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat

Bisher konnten noch keine Hinweise auf eine stark veränderte elektronische oder morphologische Situation an der Grenzfläche zwischen BPE-PTCDI und ITO oder ITO/ SAM gefunden werden. Eine leicht veränderte, aufrechtere Orientierung im Vergleich zu ITO ist bisher die einzige Schlussfolgerung nach Betrachtung des Fingerabdruckbereichs.

Analysiert man allerdings nun den kompletten Messbereich des MCT-Detektors im MIR (Abbildung 6.12), so zeigen sich Änderungen der Basislinie im Frequenzbereich oberhalb von 3000 cm^{-1} . Sowohl auf ITO als auch auf OP-behandeltem und SAM-behandeltem ITO können breite Absorptionsbanden detektiert werden, allerdings unterscheiden sie sich energetisch deutlich voneinander. Für ITO und ITO+OP ähnelt Position und Form dieser Absorption dem Verlauf der Basislinie des jeweiligen Substrats, wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt und beschrieben. Dazu würde auch passen, dass auf ITO die Position der breiten Absorption zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu ITO+OP verschoben ist. Eine Erklärung für die breite Absorption ist eine Veränderung der Oberflächenschicht des ITO durch Aufdampfen von BPE-PTCDI und somit eine Veränderung der Basislinie. Für das Spektrum von BPE-PTCDI auf SAM1 sieht die Absorptionsbande allerdings anders aus und besteht nicht wie bei den beiden anderen Fällen aus einer breiten

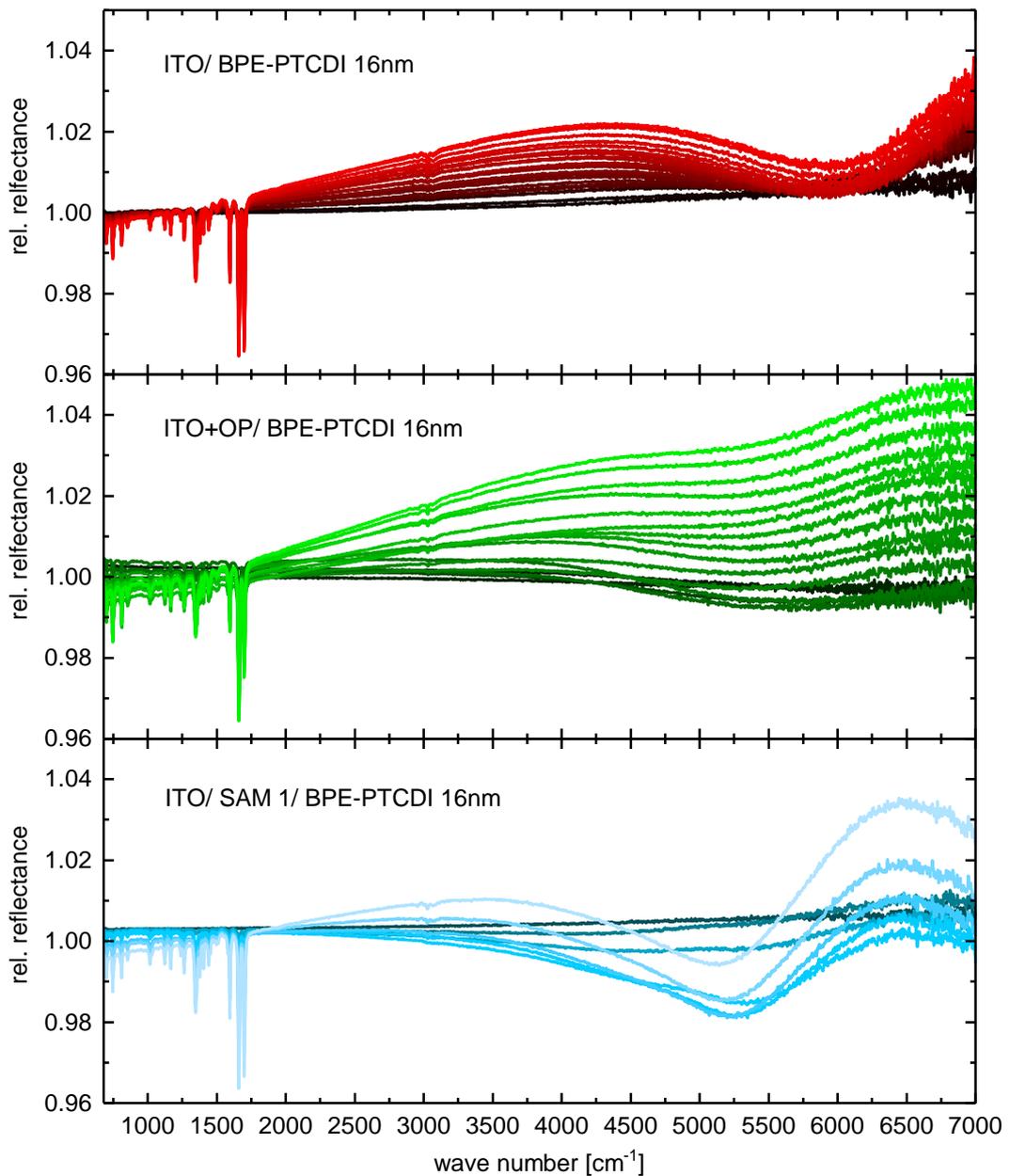


Abbildung 6.12: IRRA-Spektren der drei Aufdampfserien von BPE-PTCDI auf ITO (rot), ITO+OP (grün) und ITO/ SAM 1 (blau) im Messbereich zwischen 650 und 7000 cm⁻¹. Die Spektren sind nicht gegeneinander verschoben, sondern so graphisch dargestellt wie sie gemessen wurden. Die finale Schichtdicke der Filme beträgt in allen drei Fällen etwa 16 nm.

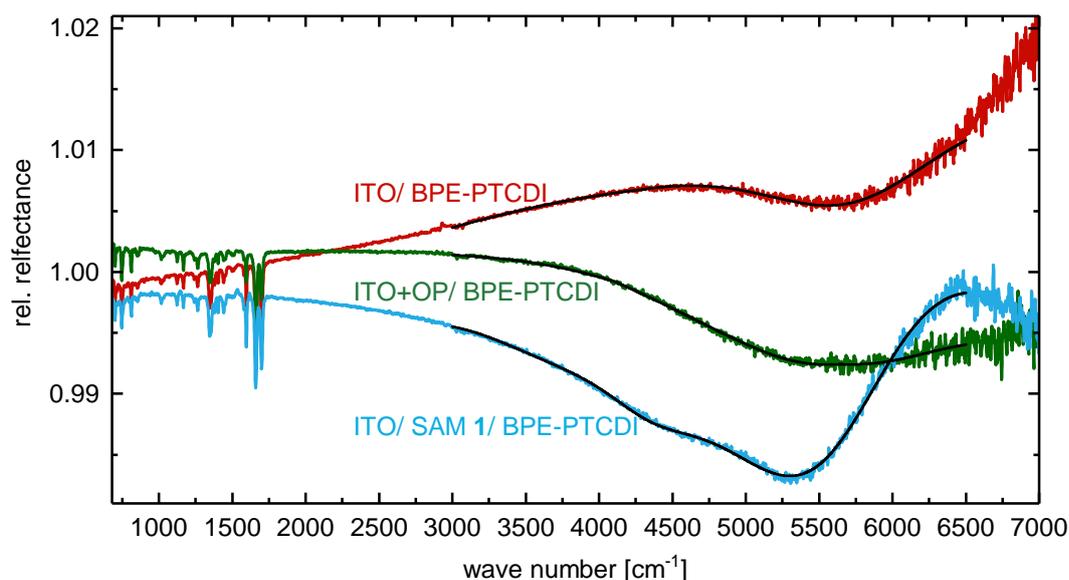


Abbildung 6.13: IRRA-Spektren von 4 nm BPE-PTCDI auf ITO (rot), ITO+OP (grün) und ITO/ SAM 1 (blau) mit Anpassung der Basislinie des Modells (schwarz) im Bereich der breiten Absorptionen zwischen 3000 und 6500 cm^{-1} .

Absorption, sondern vermutlich aus mehreren. Das Gleiche ist für die Spektren von BPE-PTCDI auf SAM 2 zu erkennen, die im Anhang in Abbildung A.13 dargestellt sind.

Für alle drei hier gezeigten Grenzflächen wurde versucht mittels einer Veränderung der Oberflächenschicht des ITO-Substrats in simulierten Spektren die Basislinie wiederzugeben wie sie in den experimentellen Spektren zu erkennen ist. Dazu wurde exemplarisch je ein Spektrum von BPE-PTCDI bei einer Schichtdicke von 4 nm verwendet. In Abbildung 6.13 sind die experimentellen Spektren bis 7000 cm^{-1} mit den simulierten Spektren (schwarz) im Bereich zwischen 3000 und 6500 cm^{-1} dargestellt. Im Fall von ITO wurde die Plasmafrequenz der Oberflächenschicht dazu von 11093 auf 11244 cm^{-1} erhöht, die Dämpfung wurde reduziert von 2610 auf 2495 cm^{-1} . Ein Grund für diese Veränderung kann eine vergrößerte Ladungsträgerdichte/veränderte Ladungsträgerdichte in der Oberflächenschicht sein. Die Basislinie wird dadurch sehr gut beschrieben und somit kann die breite Absorption im Spektrum durch eine wie bereits vermutete Änderung in der ITO-Oberflächenschicht erklärt werden.

Im Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO+OP ist die breite Absorptionsbande zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, ähnlich zu der Situation des unbehandelten und mit OP-behandelten ITO. Versucht man nun durch eine Anpassung der Oberflächenschicht die Basislinie in der Simulation wiederzugeben,

so verändern sich erneut die Plasmafrequenz und die Dämpfung. Dabei wird ω_p von 11330 auf 11253 cm^{-1} reduziert und ω_r von 2018 auf 2053 cm^{-1} leicht vergrößert. Bei einem Fehler von etwa 50 cm^{-1} liegen diese Werte noch in den Fehlergrenzen des OP-behandelten ITO. Allerdings wird die Basislinie in den Spektren sichtbar verändert, was für einen tatsächlichen Unterschied der Werte spricht. Die so entstehende Basislinie trifft die des experimentellen Spektrums sehr gut. Damit sind die Änderungen des OP-behandelten ITO nicht so stark wie des unbehandelten, allerdings wird der Effekt, der durch die Plasmabehandlung erzielt wurde, nämlich eine Erhöhung der Plasmafrequenz und Reduzierung der Dämpfung für eine bessere Leitfähigkeit an der Oberfläche, durch das Aufbringen von BPE-PTCDI teilweise rückgängig gemacht.

Der Bereich zwischen 3000 und 7000 cm^{-1} kann im Spektrum von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM in den simulierten Spektren nicht allein durch die Anpassung der ITO-Oberflächenschicht angefitet werden, da, wie bereits in den Spektren zu sehen ist, weitere Absorptionsbanden auftreten. Fügt man in das dielektrische Modell des BPE-PTCDI zwei weitere Oszillatoren bei 3656 cm^{-1} und 4340 cm^{-1} ein, so kann die Basislinie wie in Abbildung 6.13 sehr gut beschrieben werden. Durch die Schichtdicke wächst somit auch der Einfluss der Oszillatoren auf den Verlauf des Spektrums. Die Plasmafrequenz wird von 11093 auf 10876 cm^{-1} reduziert und auch die Dämpfung nimmt von 2610 auf 2292 cm^{-1} ab. Allerdings wachsen die Oszillatoren im BPE-PTCDI ab einer bestimmten Schichtdicke nicht weiter an, die Skalierung mit der Schichtdicke ist nicht mehr möglich. Breite Oszillatoren in diesem Bereich stehen für eine elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und dem organischen Halbleiter. Wenn ab einer bestimmten Schichtdicke die Oszillatoren nicht mehr stärker werden, dann ist die elektronische Wechselwirkung auf eine bestimmte Schichtdicke im organischen Material beschränkt.

Um eine Abschätzung der Reichweite der elektronischen Wechselwirkung im Film zu erlangen, wurden die relativen Änderungen zwischen den Spektren in Abbildung 6.14 dargestellt. Im Fall von ITO/ BPE-PTCDI kann man erkennen, dass für Schichtdicken unter 5 nm ein Zuwachs der breiten Absorption bei etwa 5500 cm^{-1} vorhanden ist. Für Schichten darüber hinaus zeigen die relativen Änderungen keine weiteren Änderungen in diesem Bereich. Bei BPE-PTCDI auf ITO/ SAM ist der Zuwachs von mindestens zwei breiten Absorptionen bei etwa 4400 cm^{-1} und 5400 cm^{-1} zu beobachten. Der Zuwachs bei 4400 cm^{-1} , der einer elektronischen Wechselwirkung mit dem BPE-PTCDI zugeordnet wird, ist zu Beginn deutlich stärker als der bei 5400 cm^{-1} , der aus der Änderung der ITO-Oberflächenschicht resultiert. Ab einer Schichtdicke von etwa 5 nm ist kein Zuwachs bei 4400 cm^{-1} zu erkennen. In der Oberflächenschicht des ITO scheint es bis etwa 10 nm weiterhin leichte Änderungen zu geben.

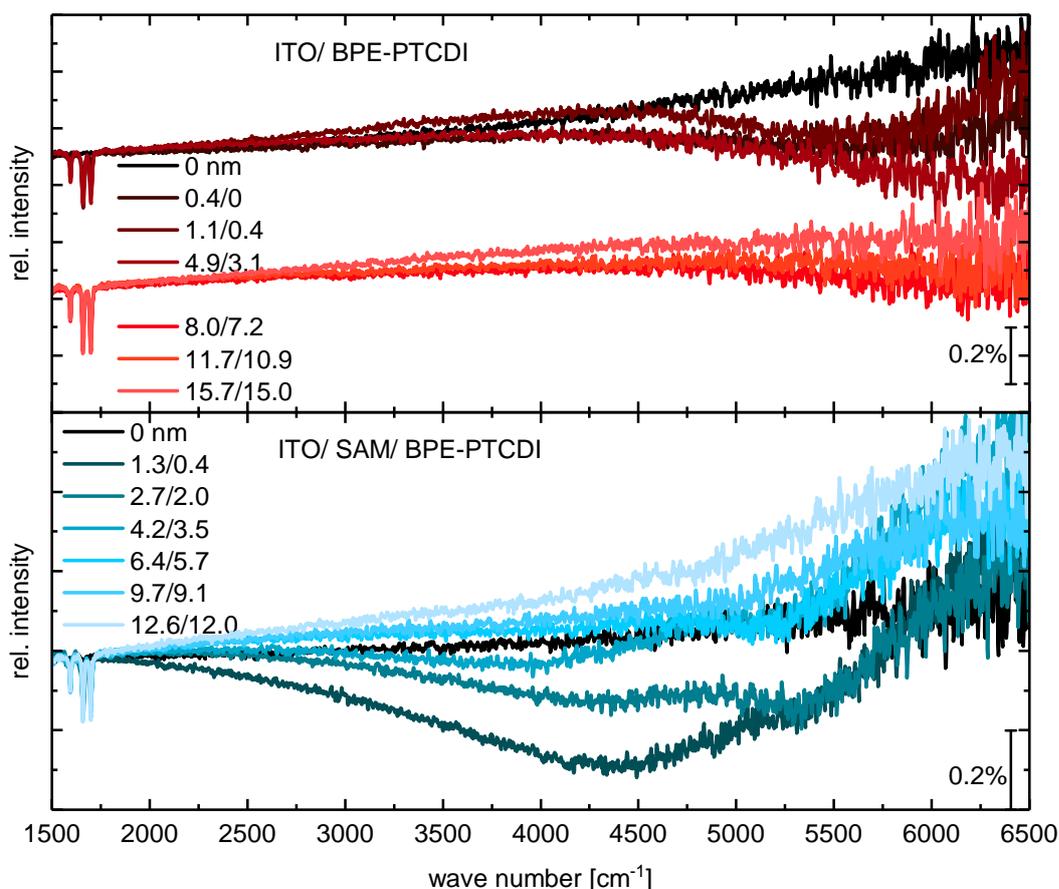


Abbildung 6.14: Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO (oben, rot) und ITO/ SAM1 (unten, blau) im Bereich zwischen 1500 und 7000 cm^{-1} . Deutlich ist der zusätzliche Beitrag der elektronischen Anregungen im Fall des SAM behandelten ITO zu erkennen.

Diese Änderungen im Bereich zwischen 3000 und 7000 cm^{-1} in den Spektren von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM sprechen dafür, dass ein Ladungsübertrag an der Grenzfläche abläuft und so neue elektronische Anregungen entstehen. Im Fingerabdruckbereich konnte bisher keine eindeutige Aussage über eine elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat getroffen werden. Das kann daran liegen, dass der spektrale Abdruck des Anions relativ schwach ist, noch schwächer als bei F_4ZnPc . Außerdem könnten auch nur relativ wenige Ladungen ausgetauscht werden, die somit ein kleines Signal ergeben. Die Oszillatoren der elektronischen Wechselwirkungen sind in dem Fall wesentlich stärker und daher im Spektrum besser zu erkennen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass kein ganzzahliger Ladungsübertrag von BPE-PTCDI auf das Substrat geschieht, sondern nur ein teilweiser. Das würde auch erklären, dass beispielsweise der Abdruck des Anions nicht zu erkennen ist. Dazu müssten in Zukunft noch detailliertere Rechnungen

durchgeführt werden, um so einen tieferen Einblick in die genauen Abläufe an der Grenzfläche zu erhalten.

Nun stellt sich die Frage, welche Voraussetzungen die Wechselwirkung des BPE-PTCDI mit dem SAM-behandelten Substrat besitzt. Ist die Interaktion allein mit dem SAM oder trägt das ITO wesentlich zu diesem Mechanismus bei? Ein Aufdampfen des BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x/ SAM zeigt, dass in diesem Fall die Wechselwirkung nicht auftritt. Die Basislinie weist keine breiten Absorptionsbanden oberhalb von 3000 cm⁻¹ auf, wie in Abbildung A.14 zu sehen. Energetisch liegt die SAM-behandelte SiO_x-Oberfläche in etwa bei 3,5 eV, da für die unbehandelte Oberfläche eine Austrittsarbeit von 4,1 eV und durch den SAM eine Änderung von 0,6 eV erzeugt wurde (siehe Abschnitt 4.1.1.1 und 6.1.3). Dies zeigt, dass die Änderung in der BPE-PTCDI-Schicht nicht allein auf eine Wechselwirkung mit dem SAM-Molekül zurückzuführen ist und durchaus vom verwendeten Substrat abhängt. Mit dem Substrat werden die elektronischen Eigenschaften verändert: Die Austrittsarbeit, die Leitfähigkeit und die Oberflächenzustände. Allein die Austrittsarbeit ist nicht ausschlaggebend für die elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat, da auf Silizium eine ähnliche Austrittsarbeit erreicht wird.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst konnte mittels IRRAS-Messungen die Charakterisierung neuer Moleküle für die SAM-Prozessierung durchgeführt werden. Dabei konnte eine einheitliche Orientierung von Molekül **1** und Molekül **2** festgestellt und eine SAM-Bildung bestätigt werden. Austrittsarbeitsmessungen im Zusammenspiel mit den IR-Messungen lassen den Schluss zu, dass die Bedeckung von SAM 2 in etwa halb so groß ist wie die von SAM 1. Die Moleküle konnten somit dazu verwendet werden die ITO-Oberfläche zu modifizieren.

In Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse zu den Untersuchungen von BPE-PTCDI auf ITO, ITO+OP und ITO/ SAM 1 zusammengefasst. Dabei sind der Kontaktwinkel der verschiedenen Oberflächen vor dem Aufdampfen und die Orientierung des BPE-PTCDI in einer 16 nm dicken Schicht aufgelistet. Ebenso werden die Austrittsarbeit der Substrate mit dem Vorhandensein einer elektronischen Wechselwirkung verglichen.

Dabei ergibt sich aus dieser Tabelle die Korrelation zwischen Kontaktwinkel und Orientierung von BPE-PTCDI: Je größer der Kontaktwinkel von Wasser, desto kleiner ist der Neigungswinkel der Moleküle in der darauffolgenden Schicht. Für eine Anwendung in Bauteilen ist dies eine sehr nützliche Erkenntnis, da so die Orientierung der Filme an den Grenzflächen beeinflusst werden kann. Der Orbitalüberlapp an der Grenzfläche ist entscheidend für den Ladungstransfer an derselben und kann somit die Effizienz des Bauteils beeinflussen.

BPE-PTCDI on	Contact Angle [°]	Tilt Angle [°], 16 nm	Work function [eV]	Electronic Interaction
ITO	65	60	4.5	–
ITO+OP	<10	65	5.4	–
ITO/ SAM 1	75	60	3.8	✓

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der bestimmten Werte für Kontakwinkel der Oberflächen, Orientierung von BPE-PTCDI, Austrittsarbeit der Substrate und elektronische Wechselwirkung an der Grenzfläche in Abhängigkeit der Substrate.

Wie bereits in der Auswertung angesprochen, können außerdem die Austrittsarbeit und die elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat miteinander verglichen werden. Die Austrittsarbeiten von ITO und ITO+OP und somit auch das Leitungsband liegen zu hoch um einen Ladungsübertrag von BPE-PTCDI auf das Substrat zu ermöglichen. ITO+OP wurde dazu bewusst als Substrat gewählt, da es die Austrittsarbeit für einen Ladungstransfer in die falsche Richtung, zu höheren Werten, schiebt. Die verwendeten neu-synthetisierten SAMs verkleinern die Austrittsarbeit von ITO. Hier ist zu sehen, dass daraufhin eine elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und organischem Halbleiter zu beobachten ist. Allerdings ist dafür nicht allein die Austrittsarbeit verantwortlich. Für Si/SiO_x wurde eine Austrittsarbeit von 4,1 eV gemessen und eine Austrittsarbetsänderung durch den SAM von 0,6 eV, was die Austrittsarbeit auf 3,5 eV reduziert. In Transmissionsmessungen von BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x/ SAM kann keine breite Absorptionsbande beobachtet werden, was zu dem Schluss führt, dass das ITO-Substrat mit den vorhandenen Ladungsträgern eine entscheidende Rolle spielt. Um dies näher zu untersuchen, könnten PES-Messungen an der Grenzfläche von ITO/ SAM/ BPE-PTCDI durchgeführt werden, womit Aufschluss über die elektronischen und energetischen Vorgänge erhalten werden kann.

Eine weitere Herangehensweise ist das Aufbringen von anderen SAMs, die vorzugsweise den Kontaktwinkel nicht ändern, wohl aber die Austrittsarbeit und den Abstand zur Oberfläche. Dazu sind die Moleküle in Abbildung A.15 von F.S. BENNECKENDORF synthetisiert worden, welche eine Möglichkeit darstellen, die Grenzfläche weiter zu charakterisieren. Allerdings muss die Charakterisierung mittels IR- und XP-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessungen noch vollständig durchgeführt werden, um eine Anwendung an der Grenzfläche zu ermöglichen.

Des Weiteren könnten weiterführende quantenmechanische Berechnungen des Ladungsübertrags von BPE-PTCDI und den SAM-Molekülen helfen zu erklären, welche Orientierung sie zueinander haben sollten, um einen Ladungstransfer zu ermöglichen. Rechnungen könnten neben einem ganzzahligen Ladungstransfer auch nur Bruchteile davon simulieren, um die spektralen Änderungen genauer zu analysieren.

Für die Anwendung ist eine elektronische Wechselwirkung von Vorteil, wenn sie freie Ladungsträger generiert. Da eine Änderung in den Relativspektren bis zu einer BPE-PTCDI-Schichtdicke etwa 5 nm, das heißt Multilagen von BPE-PTCDI, detektiert werden kann, können nicht nur Ladungstransferkomplexe gebildet werden. Ladungstransferkomplexe würden dazu führen, dass die Ladungen allein an der Grenzfläche in einem Komplex gebunden wären. Da es einen weiteren Beitrag geben muss, sollte die elektronische Wechselwirkung zu einer effektiven Vergrößerung der Ladungsträgeranzahl beitragen. Um herauszufinden, ob dies der Fall ist, können „*electron-only*“-Bauteile gebaut werden, die wie der Name schon sagt nur Elektronen als Ladungsträger zulassen. Eine Verbesserung der Bauteile würde für eine Verwendung der SAMs als Kathodenmodifikation sprechen.

Insgesamt konnte bereits allein mit den IR-Messungen und Ergänzungen durch Austrittsarbeits- und Kontaktwinkelmessungen ein umfassendes Bild über die Situation an der Grenzfläche zwischen dem organischen Halbleiter BPE-PTCDI und der ITO Kathode erstellt werden. Die Modifizierung der Kathode durch OP-Behandlung und SAM-Behandlung konnte ebenfalls untersucht werden. Dadurch konnten Erkenntnisse über die Orientierung der Moleküle und elektronische Eigenschaften der Grenzfläche des neuen Materialsystems gewonnen werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mittels Infrarotspektroskopie sowohl Anodengrenzflächen als auch Kathodengrenzflächen charakterisiert, die in der organischen Elektronik von Relevanz sind. Dazu zählt vor allem das verwendete Substrat ITO, ein leitfähiges und im sichtbaren Spektralbereich transparentes Kontaktmaterial. Die Modifikation dieses Substrats wurde durch vakuum- und flüssigprozessierte Übergangsmetalloxide für die Anodenseite und SAMs für die Kathodenseite durchgeführt. Die aufgedampften organischen Halbleiter waren F_4ZnPc sowie BPE-PTCDI. Dabei wurden IR-Spektren vom FIR bis hin zum NIR Spektralbereich aufgenommen und mit quantenmechanischen Rechnungen verglichen, um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Schichten, die Orientierung der Moleküle und einen möglichen Ladungstransfer zu gewinnen. Ergänzend dazu wurden die Ergebnisse der IR-Spektren XP-Spektren gegenübergestellt, um die chemische Zusammensetzung der Oberflächen und die elektronischen Eigenschaften zu analysieren.

7.1 Modifikation und Analyse der Anodengrenzfläche

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Substrat für die IRRA-Spektren ist ITO, das für die Anwendung mit Sauerstoffplasma behandelt wird, um eine saubere Oberfläche mit homogenen elektrischen Eigenschaften zu gewinnen. Die Einflüsse auf die dielektrischen Eigenschaften des ITO, insbesondere auf die Oberflächenschicht, wurden in dieser Arbeit festgehalten. Vakuumprozessiertes MoO_3 und flüssigprozessiertes Nickeloxid (sNiO) wurden als Modifikationsschichten verwendet, da ihre Verwendung in Solarzellen eine Verbesserung der Leistung hervorruft.

Modifikationsschichten Molybdänoxid wurde im UHV sublimiert und so auf ITO aufgebracht. Die IRRA-Spektren, aufgenommen während des Aufdampfens der 9 nm dicken Schicht, lieferten Aufschluss über die dielektrischen Eigenschaften der Schicht. Das Modell der dielektrischen Funktion für dicke Schichten MoO_3 wurde durch eine zusätzliche Schicht erweitert, die durch einen möglichen Ladungstransfer an der Grenzfläche entsteht. Dabei wurde die vereinfachte Annahme getroffen, dass sich der dielektrische Hintergrund verändert, was die gemessenen Spektren sehr gut beschreibt.

Die Herstellung des sNiO aus einem Präkursor wurde in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur (275, 325 und 400 °C) durchgeführt, um ein detailliertes Bild der chemischen Zusammensetzung und deren Beitrag zu optischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften aufzuschlüsseln. FIR-Messungen zeigen, dass mit steigender Temperatur die Phononenbanden des NiO anwachsen und somit die Ordnung des sNiO wächst. Gleichzeitig fällt mit steigender Temperatur der Anteil an Ni(OH)₂ und NiOOH in den MIR-Spektren. NiOOH, genauer gesagt β -NiOOH, konnte aufgrund des Umwandlungsprozesses von Ni(OH)₂ in NiOOH eine Bande bei 1286 cm⁻¹ zugeordnet werden. Die Austrittsarbeit, die mit Hilfe von XPS-Messungen bestimmt wurde, sinkt mit steigender Temperatur von 4,8 eV bei 275 °C auf 4,4 eV bei 400 °C. Ebenso fällt die Leitfähigkeit, die durch I-V-Messungen bestimmt wurde. Das zeigt, dass der Anteil an Ni(OH)₂ und NiOOH für die elektronischen Eigenschaften verantwortlich ist und dass für die Anwendung eine höhere Austrittsarbeit und Leitfähigkeit von Vorteil sind. Bei OP-Behandlung wird β -Ni(OH)₂ in β -NiOOH umgewandelt, vermutlich existiert ebenfalls der Umwandlungspfad NiO in β -Ni(OH)₂ und β -NiOOH. Diese Umwandlung führt zu einer deutlich höheren Leitfähigkeit der Schichten für alle drei Temperaturen und zur Erhöhung der Austrittsarbeit auf einen Sättigungswert von etwa 5,6 eV, unabhängig von der Ausheiztemperatur. Daher wird ein Modell angenommen, bei dem eine leitfähige Oberflächenschicht mit hoher Ladungsträgerdichte entsteht, sodass eine mögliche Raumladungszone kleiner ist als die Oberflächenschicht aus NiOOH. Dies führt zu einer elektronisch betrachtet homogenen Oberfläche des sNiO. Für die Anwendung in der OPV auf ITO wurde eine Ausheiztemperatur von 325 °C gewählt, um einen gewissen Anteil Ni(OH)₂ und NiOOH und damit gute Leitfähigkeit, aber auch eine möglichst große Austrittsarbetsänderung bei OP-Behandlung zu erreichen.

Grenzfläche zu F₄ZnPc Das Donormaterial F₄ZnPc wurde auf die unterschiedlichen Substrate im UHV aufgedampft, die zeitgleich mit IRRA-Spektren untersucht wurden. Im Vergleich mit DFT-Rechnungen wurden die Schwingungsbanden im Fingerabdruckbereich zugeordnet, um beispielsweise Informationen über Orientierung und möglichen Ladungstransfer zu erhalten. Mit Hilfe von Simulationen der dielektrischen Funktionen der Substrate und der dünnen Schichten konnten so verschiedene Wechselwirkungen beobachtet werden.

An der direkten Grenzfläche zu ITO+OP und NiO(+OP) findet innerhalb der ersten Monolage (< 1,2 nm) eine chemische Veränderung des F₄ZnPc statt. Das IR-Spektrum zeigt nur leichte Veränderungen in den Absorptionsbanden im Fingerabdruckbereich des Moleküls. XP-Spektren hingegen geben einen eindeutigen Hinweis darauf, dass die Fluoratome des Moleküls verändert werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Molekül teilweise defluoriert wird und eine sogenannte Dehydrohalogenierung stattfindet. Das konnte bisher für F₄ZnPc noch nicht beobachtet werden. Weiteren Aufschluss über den Mechanismus liefern

7.1 Modifikation und Analyse der Anodengrenzfläche

IRRA-Spektren von Gold/ NiO/ F₄ZnPc, die durch eine höhere Reflektivität ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Dort ist deutlich zu erkennen, dass die chemische Wechselwirkung in den F₄ZnPc-Schichten so lange anhält wie auch das Ni(OH)₂ verändert wird. Das bedeutet für die chemische Wechselwirkung ist vor allem das Ni(OH)₂ verantwortlich. Das könnte auch der Grund sein, weshalb auf MoO₃ keine chemische Veränderung des F₄ZnPc vorkommt: MoO₃ erfährt als einziges der drei verwendeten Substrate keine Anlagerung von Hydroxid durch Kontakt zu Luftfeuchtigkeit und hat daher auch keine hydroxylierte Oberfläche.

Darüber hinaus ist die Methode sehr sensitiv auf mögliche Ladungsüberträge an Grenzflächen, was in der organischen Elektronik einen grundlegenden Mechanismus darstellt. Auf MoO₃ wird F₄ZnPc nicht chemisch verändert, allerdings findet an der Grenzfläche ein Ladungstransfer statt. Aufgrund der hohen Elektronenaffinität des MoO₃, wird ein Elektron aus dem HOMO des F₄ZnPc auf das MoO₃ übertragen und es entsteht ein F₄ZnPc-Kation. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen des Kations konnten die Banden eindeutig von denen des neutralen Moleküls unterschieden werden. Ein Modell der dielektrischen Funktion des Kations konnte für die dünnste Schicht von 0,3 nm erstellt werden und so der Anteil des Kations an der jeweiligen Schichtdicke bestimmt werden. Die Ausdehnung solch einer Raumladungszone im F₄ZnPc konnte anhand des Beitrags des Kations auf etwa eine Monolage festgelegt werden. Dies würde auf Charge-Transfer-Komplexe hindeuten. Allerdings konnten im spektralen Abdruck des MoO₃ auch noch Änderungen in dickeren Schichten beobachtet werden. Zur Analyse des Beitrags des veränderten MoO₃ in der Schicht wurden die Ergebnisse der ITO+OP/ MoO₃-Messung verwendet. Hier wurde angenommen, dass beim Ladungsübertrag eine Zwischenschicht entsteht, deren dielektrischer Hintergrund verändert ist. Das Ergebnis dieser Analyse war eine Ausdehnung der Raumladungszone von etwa 8 nm, was auch einen Ladungstransfer unabhängig von Ladungstransferkomplexen zulässt. Die Ausdehnung der Raumladungszone ist in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Messungen von CBP auf MoO₃. Bei der alleinigen Betrachtung des spektralen Abdrucks des Kations stößt die IR-Messung aufgrund der im Vergleich zu MoO₃ schwachen Banden an die Auflösungsgrenze der Intensitätsänderungen. Dennoch konnten Informationen über einen Ladungsübertrag an der Grenzfläche gewonnen werden.

Des Weiteren konnten Informationen über die Orientierung der Moleküle ebenfalls aus den IRRA-Spektren extrahiert werden. Für sehr dünne Schichten ist eine Orientierungsbestimmung schwierig, da der Einfluss der chemischen Veränderung oder des Ladungstrfers in den Spektren dominiert. Eine Orientierungsänderung durch den Vergleich der relativen Änderungen ist allerdings möglich gewesen. Das Ergebnis ist, dass bei ITO+OP ab einer Schichtdicke von 10 nm, bei NiO ab 15 nm und MoO₃ ab 7 nm keine Änderungen mehr in der

Orientierung der Moleküle stattfinden.

Für dicke Schichten im Bereich von etwa 20 nm ist der Einfluss der direkten Grenzfläche verschwindend gering und so konnte für alle F₄ZnPc-Schichten ein mittlerer Winkel bestimmt werden. Er betrug je nach Auswahl der ip-Mode zwischen 35-37° oder 25-27°. Dies ist auch in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von ZnPc auf ITO. Die Orientierung ist für alle drei Materialsysteme für dicke Schichten sehr ähnlich und weder anfängliche chemische Veränderung des F₄ZnPc noch ein Ladungstransfer beeinflussen die mittlere Orientierung bei 20 nm maßgeblich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Grenzfläche zu dem Akzeptormaterial C₆₀ in Bauteilen mit ähnlichen Schichtdicken nicht beeinflusst wird. Der Orbitalüberlapp zu C₆₀ und somit die Ladungstrennung an der Grenzfläche wird durch die Wahl der hier verwendeten Substrate nicht verändert.

In Kombination mit XP-Messungen konnte so ein schlüssiges Bild der morphologischen und elektronischen Eigenschaften der neuen Materialsysteme ITO/sNiO/ F₄ZnPc und ITO/ MoO₃/ F₄ZnPc entstehen, das ein tiefes Verständnis für weitere Anwendungen bereitstellt.

7.2 Modifikation und Analyse der Kathodengrenzfläche

Die Kathodenmodifikation wurde mit einer weiteren bekannten Methode, der Verwendung von SAMs, realisiert.

SAMs Für die SAM-Herstellung wurden neu-synthetisierte Moleküle verwendet, die aufgrund ihrer Struktur in gleichem Maße die morphologischen Eigenschaften und den Abstand zwischen Substrat und organischem Halbleiter besitzen sollten. Es handelt sich um Phosphonate, die die gleiche Länge und die gleiche funktionelle Gruppe besitzen. Allerdings unterscheidet sich durch Einbringen zweier Fluoratomme ihr immanenter Dipol und damit der theoretische Einfluss auf die Austrittsarbeitsänderung. Bei Molekül **1** handelt es sich um 4'-(dimethylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure und bei Molekül **2** um 4'-(dimethylamino)-3,5-difluoro[1,1'-biphenyl]-4-Phosphonsäure. IRRAS-Messungen ließen im Vergleich zu DFT-Rechnungen auf eine SAM-Bildung aufgrund schwacher Phosphonatschwingungen schließen und auch die mit Hilfe der XPS bestimmten Schichtdicken, die allesamt unter einer Moleküllänge lagen, bestätigten diese Vermutung. Der gemessene Kontaktwinkel von Wasser lag im Bereich des Kontaktwinkels auf ITO (67°) für SAM1 bei 75° und bei 72° für SAM2. Die Austrittsarbeitsänderung betrug für SAM1 in etwa 0,7 eV und für SAM2 0,8 eV.

Mit Hilfe der IRRA-Spektren der SAMs und dem Spektrum der isotrop orientierten Moleküle konnte ein Neigungswinkel für **1** von $(42 \pm 3)^\circ$ und für **2** von $(27 \pm 4)^\circ$ bestimmt werden. Die Zusammenschau der IR- und XP-Messungen im Vergleich zu dem bekannten Dipol des Moleküls ließ den Schluss zu, dass die Bedeckung im Fall von SAM 2 in etwa halb so groß ausfallen muss als bei SAM 1, damit die gemessene Austrittsarbeitsänderungen möglich ist.

Grenzfläche zu BPE-PTCDI Beim Aufdampfen des organischen n-Typ Halbleiters BPE-PTCDI im UHV wurden *in situ* IRRA-Spektren aufgenommen und später mit DFT-Rechnungen des neutralen und geladenen Moleküls und Spektren des isotrop verteilten Moleküls verglichen. Die Substrate waren ITO, ITO+OP, ITO/ SAM 1, ITO/ SAM 2 und darauf wurden jeweils etwa 16 nm BPE-PTCDI aufgebracht. Eine Austrittsarbeitsreduzierung durch die SAMs sollte dazu führen, dass ein Elektron vom Substratmaterial auf das LUMO des BPE-PTCDI übergeht und so ein BPE-PTCDI-Anion entsteht.

Dabei konnte eine Korrelation zwischen der Orientierung von BPE-PTCDI mit dem Kontaktwinkel des Substrats hergestellt werden. Für ITO und ITO/ SAM, die in etwa den gleichen Kontaktwinkel besitzen, liegt das Molekül unter einem Neigungswinkel von 60° auf der Oberfläche. Wird der Kontaktwinkel beispielsweise durch die OP-Behandlung reduziert, ist das Molekül noch flacher orientiert. Für die Änderung der Orientierung gilt jedoch, dass sie für alle Substrate ab einer Schichtdicke von 10 nm abgeschlossen ist.

Des Weiteren konnten in IRRA-Spektren die breiten Absorptionsbanden von elektronischen Anregungen im Bereich zwischen 3000 und 7000 cm^{-1} detektiert werden. Die Wechselwirkung im Fall von ITO als Substrat ist darauf begründet, dass die Oberflächenschicht des ITO beim Aufbringen einer weiteren Schicht in jedem Fall verändert wird. Bei einer Reduktion der Austrittsarbeit auf einen Wert von etwa $3,8 \text{ eV}$, wie im Fall der SAMs, konnten allerdings weitere Anregungen beobachtet werden, die auf einen Ladungsübertrag schließen lassen. Dieser ist zum einen von der Austrittsarbeit abhängig zum anderen vom verwendeten Substrat, da auf einem ähnlichen Schichtstapel auf Silizium (Si/ SiO_x / SAM/ BPE-PTCDI) kein solcher Übertrag trotz vergleichbarer Austrittsarbeit detektiert werden konnte. Ein Ladungstransferkomplex zwischen der SAM und BPE-PTCDI ist somit auszuschließen, allerdings konnte im Fingerabdruckbereich kein eindeutiger Hinweis auf den spektralen Abdruck eines Anions gefunden werden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre beispielsweise ein partieller Ladungsübertrag. Um den Charakter dieses Ladungsübertrags näher zu bestimmen können Untersuchungen der Grenzfläche mittels XPS oder die Herstellung von „*electron-only*“ Bauteilen weiteren Aufschluss geben.

Die Charakterisierung der neuen Materialien für SAMs und des neuen Materialsystems mit BPE-PTCDI mittels IR-Spektroskopie konnte somit bereits

7 Zusammenfassung und Ausblick

Vorgänge an den Grenzflächen auflösen, die die Grundlage für Verbesserungen in Bauteilen bilden können. Das verwendete Materialsystem soll in Ergänzung mit weiteren SAM-Molekülen als Modellsystem dienen, um die Voraussetzungen und Mechanismen des Ladungsübertrags im Bezug auf die Austrittsarbeit, die Oberflächenenergie und die Interaktion mit dem Substrat aus elektronischer und morphologischer Sicht zu untersuchen und aufzuklären.

Literaturverzeichnis

- [1] LEE, M. H., S. M. SEOP, J. S. KIM, J. H. HWANG, H. J. SHIN, S. K. CHO, K. W. MIN, W. K. KWAK, S. I. JUNG, C. S. KIM, W. S. CHOI, S. C. KIM und E. J. YOO: *Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 40(1):802, 2009.
- [2] RAUPP, S., L. MERKLEIN, M. PATHAK, P. SCHARFER und W. SCHABEL: *An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating*. Chemical Engineering Science, 160:113–120, März 2017.
- [3] BRÜTTING, W., C. ADACHI und R. J. D. HOLMES: *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2. Auflage, 2012.
- [4] [HTTP://WWW.LG.COM/US/EXPERIENCE-TVS/OLED-TV/RELIABILITY](http://www.lg.com/us/experience-tvs/oled-tv/reliability): *LG Electronics*, 2017.
- [5] ZHANG, Y., J. LEE und S. R. FORREST: *Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes*. Nature Communications, 5:5008, September 2014.
- [6] SCHOLZ, S., D. KONDAKOV, B. LÜSSEM und K. LEO: *Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices*. Chemical Reviews, 115(16):8449–8503, August 2015.
- [7] BRABEC, C., U. SCHERF und V. DYAKONOV: *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. Wiley-VCH-Verl, Weinheim, 2. ed Auflage, 2014.
- [8] BEILEY, Z. M., M. G. CHRISTOFORO, P. GRATIA, A. R. BOWRING, P. EBERSPACHER, G. Y. MARGULIS, C. CABANETOS, P. M. BEAUJUGE, A. SALLEO und M. D. MCGEHEE: *Semi-Transparent Polymer Solar Cells with Excellent Sub-Bandgap Transmission for Third Generation Photovoltaics*. Advanced Materials, 25(48):7020–7026, Dezember 2013.
- [9] KALTENBRUNNER, M., M. S. WHITE, E. D. GLOWACKI, T. SEKITANI, T. SOMIYA, N. S. SARICIFTCI und S. BAUER: *Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility*. Nature Communications, 3:770, April 2012.
- [10] OPVIUS GMBH: <http://www.opvius.com/en/lab.html>, 2017.
- [11] MERCK GROUP: http://www.merck-performance-materials.de/de/solar_and_energy/bipv/bipv.html, 2016.

Literaturverzeichnis

- [12] TANG, C. W.: *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 48(2):183–185, Januar 1986.
- [13] TANG, C. W. und S. A. VANSLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51(12):913–915, September 1987.
- [14] BÄSSLER, H.: *Charge Transport in Organic Semiconductors*. In: *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*, Band 312, Seiten 1–65. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [15] KÖHLER, A. und H. BÄSSLER: *Electronic processes in organic semiconductors: an introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [16] WANG, C., H. DONG, W. HU, Y. LIU und D. ZHU: *Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics*. Chemical Reviews, 112(4):2208–2267, April 2012.
- [17] ISHII, H., K. SUGIYAMA, E. ITO und K. SEKI: *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. Advanced Materials, 11(8):605–625, Juni 1999.
- [18] BOER, B. DE, A. HADIPOUR, M. M. MANDOC, T. VAN WOUDEBERGH und P. W. M. BLOM: *Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers*. Advanced Materials, 17(5):621–625, März 2005.
- [19] ALT, M., M. JESPER, J. SCHINKE, S. HILLEBRANDT, P. REISER, T. RÖDLMEIER, I. ANGELOVA, K. DEING, T. GLASER, E. MANKEL, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, U. LEMMER, U. H. F. BUNZ, W. KOWALSKY, G. HERNANDEZ-SOSA, R. LOVRINCIC und M. HAMBURGER: *The Swiss-Army-Knife Self-Assembled Monolayer: Improving Electron Injection, Stability, and Wettability of Metal Electrodes with a One-Minute Process*. Advanced Functional Materials, 26(18):3172–3178, Mai 2016.
- [20] KRÖGER, M., S. HAMWI, J. MEYER, T. RIEDL, W. KOWALSKY und A. KAHN: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. Organic Electronics, 10(5):932–938, August 2009.
- [21] FRASER, D.: *Sputtered films for display devices*. Proceedings of the IEEE, 61(7):1013–1018, 1973.
- [22] TAMANAI, A., T. D. DAO, M. SENDNER, T. NAGAO und A. PUCCI: *Mid-infrared optical and electrical properties of indium tin oxide films: Optical and electrical properties of indium tin oxide films*. physica status solidi (a), November 2016.
- [23] ZAKI, T.: *Introduction to Organic Electronics*. In: *Short-Channel Organic Thin-Film Transistors*, Seiten 5–31. Springer International Publishing, Cham, 2015.

- [24] [HTTPS://WWW.OPTICSBALZERS.COM/DE/ANWENDUNGEN/LUFT-UND-RAUMFAHRT-COCKPIT.HTML](https://www.opticsbalzers.com/de/anwendungen/luft-und-raumfahrt-cockpit.html): *Optics Balzers AG*.
- [25] ARMSTRONG, N. R., P. A. VENEMAN, E. RATCLIFF, D. PLACENCIA und M. BRUMBACH: *Oxide Contacts in Organic Photovoltaics: Characterization and Control of Near-Surface Composition in Indium-Tin Oxide (ITO) Electrodes*. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1748–1757, November 2009.
- [26] KOH, S. E., K. D. McDONALD, D. H. HOLT, C. S. DULCEY, J. A. CHANEY und P. E. PEHRSSON: *Phenylphosphonic Acid Functionalization of Indium Tin Oxide: Surface Chemistry and Work Functions*. *Langmuir*, 22(14):6249–6255, Juli 2006.
- [27] KEDEM, N., S. BLUMSTENGEL, F. HENNEBERGER, H. COHEN, G. HODES und D. CAHEN: *Morphology-, synthesis- and doping-independent tuning of ZnO work function using phenylphosphonates*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(18):8310, 2014.
- [28] CHEN, S., J. R. MANDERS, S.-W. TSANG und F. SO: *Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(46):24202, 2012.
- [29] BECK, S., D. GERBERT, T. GLASER und A. PUCCI: *Charge Transfer at Organic/Inorganic Interfaces and the Formation of Space Charge Regions Studied with Infrared Light*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(22):12545–12550, Juni 2015.
- [30] 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, Februar 2013.
- [31] ALT, M., J. SCHINKE, S. HILLEBRANDT, M. HÄNSEL, G. HERNANDEZ-SOSA, N. MECHAU, T. GLASER, E. MANKEL, M. HAMBURGER, K. DEING, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, W. KOWALSKY, U. LEMMER und R. LOVRINCIC: *Processing Follows Function: Pushing the Formation of Self-Assembled Monolayers to High-Throughput Compatible Time Scales*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(22):20234–20241, November 2014.
- [32] ZIMMERMANN, JOHANNES: *Eine infrarotspektroskopische Studie an organischen Materialien bezüglich molekularer Orientierung und dem Nachweis chemischer Reaktionen*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [33] STEIRER, K. X., J. P. CHESIN, N. E. WIDJONARKO, J. J. BERRY, A. MIEDNER, D. S. GINLEY und D. C. OLSON: *Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics*. *Organic Electronics*, 11(8):1414–1418, August 2010.

Literaturverzeichnis

- [34] DIESBACH, H. DE und E. VON DER WEID: *Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine*. Helvetica Chimica Acta, 10(1):886–888, 1927.
- [35] LIAO, M.-S. und S. SCHEINER: *Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*. The Journal of Chemical Physics, 114(22):9780–9791, Juni 2001.
- [36] SCHWARZE, M., W. TRESS, B. BEYER, F. GAO, R. SCHOLZ, C. POELKING, K. ORTSTEIN, A. A. GUNTHER, D. KASEMANN, D. ANDRIENKO und K. LEO: *Band structure engineering in organic semiconductors*. Science, 352(6292):1446–1449, Juni 2016.
- [37] BASF A.-G.: *Coatings and molded parts made of thermoplastic material containing black pigments*, 1978. Patent.
- [38] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 13., korrigierte Auflage, 2002.
- [39] IBACH, HARALD und LÜTH, HANS: *Festkörperphysik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-85795-2.
- [40] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. De Gruyter Studium. De Gruyter, Berlin ; Boston, 4. Auflage, 2014.
- [41] GRIFFITHS, P. R. und J. A. DE HASETH: *Fourier transform infrared spectroscopy*. Nummer v. 171 in *Chemical analysis*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2. Auflage, 2007.
- [42] GÜNZLER, H. und H.-U. GREMLICH: *IR-Spektroskopie: eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Auflage, 2003.
- [43] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg ; New York, 3. Auflage, 2005.
- [44] BECK, SEBASTIAN: *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [45] GLASER, T.: *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [46] SENDNER, MICHAEL: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskiten*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.

- [47] SCHOLZ, R., M. FRIEDRICH, G. SALVAN, T. U. KAMPEN, D. R. ZAHN und T. FRAUENHEIM: *Infrared spectroscopic study of the morphology of 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride films grown on H-passivated Si (111)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(38):S2647, 2003.
- [48] BRENDDEL, M., S. KRAUSE, A. STEINDAMM, A. K. TOPCZAK, S. SUNDARRAJ, P. ERK, S. HÖHLA, N. FRUEHAUF, N. KOCH und J. PFLAUM: *The Effect of Gradual Fluorination on the Properties of F_n ZnPc Thin Films and F_n ZnPc/ C_{60} Bilayer Photovoltaic Cells*. Advanced Functional Materials, 25(10):1565–1573, März 2015.
- [49] GERVAIS, F. und B. PIRIOU: *Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al_2O_3 and TiO_2 to fit infrared reflectivity*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 7(13):2374–2386, Juli 1974.
- [50] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.
- [51] SOMMERFELDT, A. und BETHE, H.: *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1933.
- [52] LEHMANN, A.: *Theory of Infrared Transmission Spectra of Thin Insulating Films*. physica status solidi (b), 148(1):401–405, Juli 1988.
- [53] BERREMAN, D. W.: *Infrared Absorption at Longitudinal Optic Frequency in Cubic Crystal Films*. Physical Review, 130(6):2193–2198, Juni 1963.
- [54] MCINTYRE, J. und D. ASPNES: *Differential reflection spectroscopy of very thin surface films*. Surface Science, 24(2):417–434, Februar 1971.
- [55] GREENLER, R. G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics, 44(1):310, 1966.
- [56] UMEMURA, J., T. KAMATA, T. KAWAI und T. TAKENAKA: *Quantitative evaluation of molecular orientation in thin Langmuir-Blodgett films by FT-IR transmission and reflection-absorption spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry, 94(1):62–67, Januar 1990.
- [57] LOUIS, J. S., D. LEHMANN, M. FRIEDRICH und D. R. T. ZAHN: *Study of dependence of molecular orientation and optical properties of zinc phthalocyanine grown under two different pressure conditions*. Journal of Applied Physics, 101(1):013503, Januar 2007.
- [58] GORDAN, O. D., S. HERMANN, M. FRIEDRICH und D. R. T. ZAHN: *Optical Properties of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride/copper phthalocyanine superlattices*. Journal of Applied Physics, 97(6):063518, März 2005.

- [59] HILLEBRANDT, SABINA: *Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen auf Gold*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [60] ULMAN, A.: *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*. Academic Press, Boston, 1991.
- [61] YANG, S. Y., K. SHIN und C. E. PARK: *The Effect of Gate-Dielectric Surface Energy on Pentacene Morphology and Organic Field-Effect Transistor Characteristics*. *Advanced Functional Materials*, 15(11):1806–1814, November 2005.
- [62] PANIAGUA, S. A., P. J. HOTCHKISS, S. C. JONES, S. R. MARDER, A. MUDALIGE, F. S. MARRIKAR, J. E. PEMBERTON und N. R. ARMSTRONG: *Phosphonic Acid Modification of Indium-Tin Oxide Electrodes: Combined XPS/UPS/Contact Angle Studies*[†]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(21):7809–7817, Mai 2008.
- [63] HOTCHKISS, P. J., S. C. JONES, S. A. PANIAGUA, A. SHARMA, B. KIPPELEN, N. R. ARMSTRONG und S. R. MARDER: *The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for Use in Organic Electronic Applications*. *Accounts of Chemical Research*, 45(3):337–346, März 2012.
- [64] PANIAGUA BARRANTES, S.: *Interfacial engineering of transparent electrodes and nanoparticles with phosphonic acids and metal-organic dopants for organic electronic applications*. 2013.
- [65] MA, H., H.-L. YIP, F. HUANG und A. K.-Y. JEN: *Interface Engineering for Organic Electronics*. *Advanced Functional Materials*, 20(9):1371–1388, April 2010.
- [66] KIM, J.-S., F. CACIALLI und R. FRIEND: *Surface conditioning of indium-tin oxide anodes for organic light-emitting diodes*. *Thin Solid Films*, 445(2):358–366, Dezember 2003.
- [67] MUTIN, P., G. GUERRERO und A. VIOUX: *Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides*. *Comptes Rendus Chimie*, 6(8-10):1153–1164, August 2003.
- [68] MACARAIG, L., T. SAGAW und S. YOSHIKAWA: *Self-Assembly Monolayer Molecules for the Improvement of the Anodic Interface in Bulk Heterojunction Solar Cells*. *Energy Procedia*, 9:283–291, 2011.
- [69] BREWER, S. H., D. A. BROWN und S. FRANZEN: *Formation of Thiolate and Phosphonate Adlayers on Indium-Tin Oxide: Optical and Electronic Characterization*. *Langmuir*, 18(18):6857–6865, September 2002.

- [70] PARAMONOV, P. B., S. A. PANIAGUA, P. J. HOTCHKISS, S. C. JONES, N. R. ARMSTRONG, S. R. MARDER und J.-L. BRÉDAS: *Theoretical Characterization of the Indium Tin Oxide Surface and of Its Binding Sites for Adsorption of Phosphonic Acid Monolayers*. Chemistry of Materials, 20(16):5131–5133, August 2008.
- [71] SCHWARTZ, D. K.: *Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation*. Annual Review of Physical Chemistry, 52(1):107–137, 2001.
- [72] CHEN, X., E. LUIS, N. DARWISH, S. CIAMPI, P. THORDARSON und J. J. GOODING: *Studies on the Effect of Solvents on Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids on Indium Tin Oxide*. Langmuir, 28(25):9487–9495, Juni 2012.
- [73] CHOCKALINGAM, M., N. DARWISH, G. LE SAUX und J. J. GOODING: *Importance of the Indium Tin Oxide Substrate on the Quality of Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids*. Langmuir, 27(6):2545–2552, März 2011.
- [74] PETERLINZ, K. A. und R. GEORGIADIS: *In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy*. Langmuir, 12(20):4731–4740, Januar 1996.
- [75] BRODARD-SEVERAC, F., G. GUERRERO, J. MAQUET, P. FLORIAN, C. GERVAIS und P. H. MUTIN: *High-Field ¹⁷O MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania*. Chemistry of Materials, 20(16):5191–5196, August 2008.
- [76] SANG, L., K. M. KNESTING, A. BULUSU, A. K. SIGDEL, A. J. GIORDANO, S. R. MARDER, J. J. BERRY, S. GRAHAM, D. S. GINGER und J. E. PEMBERTON: *Effect of time and deposition method on quality of phosphonic acid modifier self-assembled monolayers on indium zinc oxide*. Applied Surface Science, 389:190–198, Dezember 2016.
- [77] SANG, L., A. MUDALIGE, A. K. SIGDEL, A. J. GIORDANO, S. R. MARDER, J. J. BERRY und J. E. PEMBERTON: *PM-IRRAS Determination of Molecular Orientation of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Zinc Oxide*. Langmuir, 31(20):5603–5613, Mai 2015.
- [78] GUERRERO, G., P. H. MUTIN und A. VIOUX: *Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles*. Chemistry of Materials, 13(11):4367–4373, November 2001.
- [79] ROHNACHER, VALENTINA: *Infrarotspektroskopische Untersuchung zur Charakterisierung und Oberflächenmodifikation von Nickeloxid*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [80] SCHULZ, P., S. R. COWAN, Z.-L. GUAN, A. GARCIA, D. C. OLSON und A. KAHN: *NiOx /MoO3 Bi-Layers as Efficient Hole Extraction Contacts in*

Literaturverzeichnis

- Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 24(5):701–706, Februar 2014.
- [81] WHEELER, S., F. DELEDALLE, N. TOKMOLDIN, T. KIRCHARTZ, J. NELSON und J. R. DURRANT: *Influence of Surface Recombination on Charge-Carrier Kinetics in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells with Nickel Oxide Interlayers*. Physical Review Applied, 4(2), August 2015.
- [82] MANDERS, J. R., S.-W. TSANG, M. J. HARTEL, T.-H. LAI, S. CHEN, C. M. AMB, J. R. REYNOLDS und F. SO: *Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells*. Advanced Functional Materials, 23(23):2993–3001, Juni 2013.
- [83] BRUKER OPTIK GMBH: *VERTEX 80v Benutzerhandbuch*. Ettlingen, Germany, 2006.
- [84] BECK, SEBASTIAN: *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [85] THORLABS GMBH: *Holographic Wire Grid Polarizers*. Dachau, Germany, 2017.
- [86] SCHILLING, PATRICK: *Infrarotspektroskopie an Nickeloxidschichten*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [87] PIKE TECHNOLOGIES: GLADIATR™: <https://www.piketech.com/ATR-GladiATR-TM.html>, 2017.
- [88] PIKE TECHNOLOGIES: ATR - THEORY AND APPLICATIONS: <https://www.piketech.com/applications.html>, 2017.
- [89] BINNIG, G., C. F. QUATE und C. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, März 1986.
- [90] KIM, J., B. LÄGEL, E. MOONS, N. JOHANSSON, I. BAIKIE, W. SALANECK, R. FRIEND und F. CACIALLI: *Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison*. Synthetic Metals, 111-112:311–314, Juni 2000.
- [91] HE, P., S. WANG, W. WONG, L. CHENG, C. LEE, S. LEE und S. LIU: *Vibrational analysis of oxygen-plasma treated indium tin oxide*. Chemical Physics Letters, 370(5-6):795–798, März 2003.
- [92] IRFAN, I., S. GRABER, F. SO und Y. GAO: *Interplay of cleaning and de-doping in oxygen plasma treated high work function indium tin oxide (ITO)*. Organic Electronics, 13(10):2028–2034, Oktober 2012.

- [93] BRUMBACH, M., P. A. VENEMAN, F. S. MARRIKAR, T. SCHULMEYER, A. SIMMONDS, W. XIA, P. LEE und N. R. ARMSTRONG: *Surface Composition and Electrical and Electrochemical Properties of Freshly Deposited and Acid-Etched Indium Tin Oxide Electrodes*. Langmuir, 23(22):11089–11099, Oktober 2007.
- [94] KIM, J. S., F. CACIALLI, A. COLA, G. GIGLI und R. CINGOLANI: *Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium–tin–oxide anodes*. Applied Physics Letters, 75(1):19–21, Juli 1999.
- [95] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 416(7):636–664, 1935.
- [96] TROLLMANN, J.: *Infrarot-Ellipsometrie-Untersuchungen zum Einfluss von Wärme und Feuchte auf organische Halbleiter sowie zum Einfluss der Morphologie von Goldfilmen auf ihre dielektrische Funktion*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2014.
- [97] GOLAN, Y., L. MARGULIS und I. RUBINSTEIN: *Vacuum-deposited gold films*. Surface Science, 264(3):312–326, März 1992.
- [98] HÄNSEL, MARC: *Präparation und Charakterisierung selbstorganisierender Monolagen auf polykristallinen Substraten*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [99] 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, Juli 2014.
- [100] JOHNSTON, R. W. und D. C. CRONEMEYER: *Infrared Absorption of NiO*. Physical Review, 93(3):634–635, Februar 1954.
- [101] BOER, J. H. D. und E. J. W. VERWEY: *Semi-conductors with partially and with completely filled d -lattice bands*. Proceedings of the Physical Society, 49(4S):59–71, August 1937.
- [102] NEWMAN, R. und R. M. CHRENKO: *Optical properties of nickel oxide*. Physical Review, 114(6):1507, 1959.
- [103] GIELISSE, P. J., J. N. PLENDL, L. C. MANSUR, R. MARSHALL, S. S. MITRA, R. MYKOLAJEWYCZ und A. SMAKULA: *Infrared Properties of NiO and CoO and Their Mixed Crystals*. Journal of Applied Physics, 36(8):2446, 1965.
- [104] SAWATZKY, G. A. und J. W. ALLEN: *Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO*. Physical Review Letters, 53(24):2339–2342, Dezember 1984.

- [105] FEINLEIB, J. und D. ADLER: *Band Structure and Electrical Conductivity of NiO*. Physical Review Letters, 21(14):1010–1013, September 1968.
- [106] HÜFNER, S.: *Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds*. Advances in Physics, 43(2):183–356, April 1994.
- [107] RAO, K. V. und A. SMAKULA: *Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals*. Journal of Applied Physics, 36(6):2031, 1965.
- [108] GREINER, M. T., M. G. HELANDER, Z.-B. WANG, W.-M. TANG und Z.-H. LU: *Effects of Processing Conditions on the Work Function and Energy-Level Alignment of NiO Thin Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(46):19777–19781, November 2010.
- [109] YU, J., K. M. ROSSO und S. M. BRUEMMER: *Charge and Ion Transport in NiO and Aspects of Ni Oxidation from First Principles*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(2):1948–1954, Januar 2012.
- [110] CASTELL, M. R., P. L. WINCOTT, N. G. CONDON, C. MUGGELBERG, G. THORNTON, S. L. DUDAREV, A. P. SUTTON und G. A. D. BRIGGS: *Atomic-resolution STM of a system with strongly correlated electrons: NiO(001) surface structure and defect sites*. Physical Review B, 55(12):7859–7863, März 1997.
- [111] KEEM, J. E., J. M. HONIG und L. L. VAN ZANDT: *Localized charge carrier transport in pure single crystals of NiO*. Philosophical Magazine Part B, 37(4):537–543, April 1978.
- [112] IRWIN, M. D., D. B. BUCHHOLZ, A. W. HAINS, R. P. CHANG und T. J. MARKS: *p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105(8):2783–2787, 2008.
- [113] TSCHAMMER, CARSTEN: *Wachstum mit Molekularstrahlepitaxie - Eigenschaften und Anwendungen von Nickeloxid*. Masterarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2016.
- [114] KUMAGAI, H., M. MATSUMOTO, K. TOYODA und M. OBARA: *Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions*. Journal of Materials Science Letters, 15(12):1081–1083, 1996.
- [115] CHAN, I.-M. und F. C. HONG: *Improved performance of the single-layer and double-layer organic light emitting diodes by nickel oxide coated indium tin oxide anode*. Thin Solid Films, 450(2):304–311, März 2004.
- [116] IRWIN, M. D., J. D. SERVAITES, D. B. BUCHHOLZ, B. J. LEEVER, J. LIU, J. D. EMERY, M. ZHANG, J.-H. SONG, M. F. DURSTOCK, A. J. FREEMAN, M. J. BEDZYK, M. C. HERSAM, R. P. H. CHANG, M. A. RATNER und T. J.

- MARKS: *Structural and Electrical Functionality of NiO Interfacial Films in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*. Chemistry of Materials, 23(8):2218–2226, April 2011.
- [117] KAMAL, H., E. ELMAGHRABY, S. ALI und K. ABDEL-HADY: *Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis*. Journal of Crystal Growth, 262(1-4):424–434, Februar 2004.
- [118] RATCLIFF, E. L., J. MEYER, K. X. STEIRER, A. GARCIA, J. J. BERRY, D. S. GINLEY, D. C. OLSON, A. KAHN und N. R. ARMSTRONG: *Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiO_x Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics*. Chemistry of Materials, 23(22):4988–5000, November 2011.
- [119] MUSTAFA, B., J. GRIFFIN, A. S. ALSULAMI, D. G. LIDZEY und A. R. BUCKLEY: *Solution processed nickel oxide anodes for organic photovoltaic devices*. Applied Physics Letters, 104(6):063302, Februar 2014.
- [120] DE JESUS, J. C., I. GONZÁLEZ, A. QUEVEDO und T. PUERTA: *Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 228(1-2):283–291, März 2005.
- [121] BODE, H., K. DEHMELT und J. WITTE: *Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat*. Electrochimica Acta, 11(8):1079–IN1, August 1966.
- [122] OLIVA, P., J. LEONARDI, J. LAURENT, C. DELMAS, J. BRACONNIER, M. FIGLARZ, F. FIEVET und A. GUIBERT: *Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides*. Journal of Power Sources, 8(2):229–255, Januar 1982.
- [123] HALL, D. S., D. J. LOCKWOOD, C. BOCK und B. R. MACDOUGALL: *Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 471(2174):20140792–20140792, Dezember 2014.
- [124] TKALYCH, A. J., K. YU und E. A. CARTER: *Structural and Electronic Features of β -Ni(OH)₂ and β -NiOOH from First Principles*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(43):24315–24322, Oktober 2015.
- [125] MOTORI, A., F. SANDROLINI und G. DAVOLIO: *Electrical properties of nickel hydroxide for alkaline cell systems*. Journal of Power Sources, 48(3):361–370, März 1994.

- [126] CHANG, C.-C., M.-T. HSIEH, J.-F. CHEN, S.-W. HWANG und C. H. CHEN: *Highly power efficient organic light-emitting diodes with a p-doping layer*. Applied Physics Letters, 89(25):253504, Dezember 2006.
- [127] HAMWI, S., J. MEYER, T. WINKLER, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *p-type doping efficiency of MoO₃ in organic hole transport materials*. Applied Physics Letters, 94(25):253307, Juni 2009.
- [128] BERKOWITZ, J., M. G. INGRAM und W. A. CHUPKA: *Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Molybdenum Trioxide*. The Journal of Chemical Physics, 26(4):842–846, April 1957.
- [129] MEYER, J., R. KHALANDOVSKY, P. GÖRRN und A. KAHN: *MoO₃ Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics*. Advanced Materials, 23(1):70–73, Januar 2011.
- [130] IRFAN, I., A. JAMES TURINSKE, Z. BAO und Y. GAO: *Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films*. Applied Physics Letters, 101(9):093305, August 2012.
- [131] BRINKMANN, H., C. KELTING, S. MAKAROV, O. TSARYOVA, G. SCHNURPFEL, D. WÖHRLE und D. SCHLETTWEIN: *Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films*. physica status solidi (a), 205(3):409–420, März 2008.
- [132] MEISS, J., A. MERTEN, M. HEIN, C. SCHUENEMANN, S. SCHÄFER, M. TIETZE, C. UHRICH, M. PFEIFFER, K. LEO und M. RIEDE: *Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 22(2):405–414, Januar 2012.
- [133] SHIROTA, Y.: *Organic materials for electronic and optoelectronic devices*. Journal of Materials Chemistry, 10(1):1–25, 2000.
- [134] SCHÜNEMANN, C., C. ELSCHNER, A. LEVIN, M. LEVICHKOVA, K. LEO und M. RIEDE: *Zinc phthalocyanine — Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology*. Thin Solid Films, 519(11):3939–3945, März 2011.
- [135] RAND, B. P., D. CHEYNS, K. VASSEUR, N. C. GIEBINK, S. MOTHY, Y. YI, V. COROPCEANU, D. BELJONNE, J. CORNIL, J.-L. BRÉDAS und J. GENOE: *The Impact of Molecular Orientation on the Photovoltaic Properties of a Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction*. Advanced Functional Materials, 22(14):2987–2995, Juli 2012.
- [136] ALONSO, M. I., M. GARRIGA, J. O. OSSÓ, F. SCHREIBER, E. BARRENA und H. DOSCH: *Strong optical anisotropies of F16CuPc thin films studied by spectroscopic ellipsometry*. The Journal of Chemical Physics, 119(12):6335–6340, September 2003.

- [137] MEISS, J., A. MERTEN, M. HEIN, C. SCHUENEMANN, S. SCHÄFER, M. TIETZE, C. UHRICH, M. PFEIFFER, K. LEO und M. RIEDE: *Fluorinated Zinc Phthalocyanine as Donor for Efficient Vacuum-Deposited Organic Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 22(2):405–414, Januar 2012.
- [138] MIZUGUCHI, J.: *Electronic characterization of N,N'-bis(2-phenylethyl)perylene-3,4:9, 10-bis(dicarboximide) and its application to optical disks*. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4479–4486, Oktober 1998.
- [139] HEIN, C., E. MANKEL, T. MAYER und W. JAEGERMANN: *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO₃ doping of CuPc*. *physica status solidi (a)*, Seiten NA–NA, November 2009.
- [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, März 2008.
- [141] LING, M.-M., P. ERK, M. GOMEZ, M. KOENEMANN, J. LOCKLIN und Z. BAO: *Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Perylene Diimide Derivatives without Strong Electron Withdrawing Groups*. *Advanced Materials*, 19(8):1123–1127, April 2007.
- [142] LIU, S.-G., G. SUI, R. A. CORMIER, R. M. LEBLANC und B. A. GREGG: *Self-Organizing Liquid Crystal Perylene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity, and Molecular Orientation*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6):1307–1315, Februar 2002.
- [143] DITTMER, J., K. PETRITSCH, E. MARSEGLIA, R. FRIEND, H. ROST und A. HOLMES: *Photovoltaic properties of MEH-PPV/PPEI blend devices*. *Synthetic Metals*, 102(1-3):879–880, Juni 1999.
- [144] GREGG, B. A.: *Bilayer molecular solar cells on spin-coated TiO₂ substrates*. *Chemical Physics Letters*, 258(3-4):376–380, August 1996.
- [145] DIAMANT, Y. und A. ZABAN: *Electrochemical Deposition of Organic Semiconductors. The Method, Mechanism, and Critical Deposition Parameters*. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(11):C709, 2001.
- [146] MÄKINEN, A. J., A. R. MELNYK, S. SCHOEMANN, R. L. HEADRICK und Y. GAO: *Effect of crystalline domain size on the photophysical properties of thin organic molecular films*. *Physical Review B*, 60(21):14683–14687, Dezember 1999.
- [147] MIZUGUCHI, J. und K. TOJO: *Electronic Structure of Perylene Pigments as Viewed from the Crystal Structure and Excitonic Interactions*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(4):767–772, Januar 2002.

Literaturverzeichnis

- [148] LI, H., P. PARAMONOV und J.-L. BREDAS: *Theoretical study of the surface modification of indium tin oxide with trifluorophenyl phosphonic acid molecules: impact of coverage density and binding geometry*. Journal of Materials Chemistry, 20(13):2630, 2010.
- [149] SCHINKE, JANUSZ: *Processing and Characterization of Organic Thin Films: Self-Assembled Monolayers for Interface Engineering and Semiconductors with Thermally Activated Solubility Reduction*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2014.
- [150] THEISS, W.: *Scout 3.77*. Hard- and Software. Aachen, Germany, 2014.
- [151] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 140(4A):A1133–A1138, November 1965.
- [152] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [153] BECKE, A. D.: *Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics*. The Journal of Chemical Physics, 140(18):18A301, Mai 2014.
- [154] SCOTT, A. P. und L. RADOM: *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*. The Journal of Physical Chemistry, 100(41):16502–16513, Januar 1996.
- [155] 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, März 2005.
- [156] FRISCH, M.J. ET AL.: *Gaussian 09W*. Gaussian Inc. Wallingford, USA, 2009.
- [157] WONG, M. W.: *Vibrational frequency prediction using density functional theory*. Chemical Physics Letters, 256(4-5):391–399, Juli 1996.
- [158] FRISCH M.J. ET AL.: *GaussView 5.0*. Gaussian Inc. Wallingford, USA, 2009.
- [159] SCHERER, M.: *Correlating structure and function in small molecule organic solar cells by means of scanning probe and electron microscopy*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2016.
- [160] NANOVA, D., M. SCHERER, F. SCHELL, J. ZIMMERMANN, T. GLASER, A. K. KAST, C. KREKELER, A. PUCCI, W. KOWALSKY, R. R. SCHRÖDER und R. LOVRINCIC: *Why Inverted Small Molecule Solar Cells Outperform Their Noninverted Counterparts*. Advanced Functional Materials, 25(41):6511–6518, November 2015.

- [161] BREWER, S. H. und S. FRANZEN: *Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity*. Journal of Alloys and Compounds, 338(1-2):73–79, Mai 2002.
- [162] GREINER, M. T., L. CHAI, M. G. HELANDER, W.-M. TANG und Z.-H. LU: *Metal/Metal-Oxide Interfaces: How Metal Contacts Affect the Work Function and Band Structure of MoO₃*. Advanced Functional Materials, 23(2):215–226, Januar 2013.
- [163] HUANG, P.-R., Y. HE, C. CAO und Z.-H. LU: *Impact of lattice distortion and electron doping on α -MoO₃ electronic structure*. Scientific Reports, 4(1), Mai 2015.
- [164] AKIN, Ü. und H. ŞAFAK: *Thickness dependence of dispersion parameters of the MoO_x thin films prepared using the vacuum evaporation technique*. Journal of Alloys and Compounds, 647:146–151, Oktober 2015.
- [165] INZANI, K., M. NEMATOLLAHI, F. VULLUM-BRUEER, T. GRANDE, T. W. REENAAS und S. M. SELBACH: *Electronic properties of reduced molybdenum oxides*. Phys. Chem. Chem. Phys., 19(13):9232–9245, 2017.
- [166] LIU, S., R. LIU, Y. CHEN, S. HO, J. H. KIM und F. SO: *Nickel Oxide Hole Injection/Transport Layers for Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes*. Chemistry of Materials, 26(15):4528–4534, August 2014.
- [167] DALMAI-IMELIK, G., J. C. BERTOLINI und J. ROUSSEAU: *Relationship between vibrational states of O-Ni systems and their superficial structure on (100) face of nickel single crystal*. Surface Science, 63:67–78, 1977.
- [168] BANTIGNIES, J. L., S. DEABATE, A. RIGHI, S. ROLS, P. HERMET, J. L. SAUVAJOL und F. HENN: *New Insight into the Vibrational Behavior of Nickel Hydroxide and Oxyhydroxide Using Inelastic Neutron Scattering, Far/Mid-Infrared and Raman Spectroscopies*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(6):2193–2201, Februar 2008.
- [169] KOBER, F. P.: *Analysis of the Charge-Discharge Characteristics of Nickel-Oxide Electrodes by Infrared Spectroscopy*. Journal of The Electrochemical Society, 112(11):1064, 1965.
- [170] JOHNSON, F. A.: *Lattice absorption bands in silicon*. Proceedings of the Physical Society, 73(2):265, 1959.
- [171] FUCHS, R. und K. L. KLIEWER: *Optical modes of vibration in an ionic crystal slab*. Physical Review, 140(6A):A2076, 1965.
- [172] RUPPIN, R. und R. ENGLMAN: *Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: II*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1(3):630, 1968.

Literaturverzeichnis

- [173] ENGLMAN, R. und R. RUPPIN: *Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: I.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 1(3):614, 1968.
- [174] ENGLMAN, R. und R. RUPPIN: *Optical lattice vibrations in finite ionic crystals: III.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 1(6):1515, 1968.
- [175] WULSER, K. und M. LANGELL: *Fuchs-Kliewer phonon structure and surface integrity of NiO(100).* Surface Science, 314(3):385–397, August 1994.
- [176] HUNT, A. J., T. STEYER und D. R. HUFFMAN: *Infrared surface modes in small NiO particles.* Surface Science, 36(2):454–461, Mai 1973.
- [177] QUEENEY, K. T., M. K. WELDON, J. P. CHANG, Y. J. CHABAL, A. B. GUREVICH, J. SAPJETA und R. L. OPILA: *Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon.* Journal of Applied Physics, 87(3):1322–1330, Februar 2000.
- [178] MATSUMOTO, T., A. BANDARA, J. KUBOTA, C. HIROSE und K. DOMEN: *Adsorption and Reaction of Formic Acid on a (2 × 2) NiO(111)/Ni(111) Surface. 3. IRAS Studies on the Characterization of Reaction Sites Using CO and the Behavior of Surface Hydroxyl Species.* The Journal of Physical Chemistry B, 102(16):2979–2984, April 1998.
- [179] MATSUMOTO, T., J. KUBOTA, J. N. KONDO, C. HIROSE und K. DOMEN: *Adsorption Structures of Carbon Dioxide on NiO(111) and Hydroxylated NiO(111) Studied by Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy.* Langmuir, 15(6):2158–2161, März 1999.
- [180] BANDARA, A., J. KUBOTA, A. WADA, K. DOMEN und C. HIROSE: *Adsorption and Reactions of Formic Acid on (2×2)-NiO(111)/Ni(111) Surface. 1. TPD and IRAS Studies under Ultrahigh Vacuum Conditions.* The Journal of Physical Chemistry, 100(36):14962–14968, Januar 1996.
- [181] LANGELL, M., C. BERRIE, M. NASSIR und K. WULSER: *Adsorption of acetic acid on hydroxylated NiO(111) thin films.* Surface Science, 320(1-2):25–38, Januar 1994.
- [182] STEIRER, K. X., R. E. RICHARDS, A. K. SIGDEL, A. GARCIA, P. F. NDIONE, S. HAMMOND, D. BAKER, E. L. RATCLIFF, C. CURTIS, T. FURTAK, D. S. GINLEY, D. C. OLSON, N. R. ARMSTRONG und J. J. BERRY: *Nickel oxide interlayer films from nickel formate–ethylenediamine precursor: influence of annealing on thin film properties and photovoltaic device performance.* J. Mater. Chem. A, 3(20):10949–10958, 2015.
- [183] MORONEY, L. M., R. S. C. SMART und M. W. ROBERTS: *Studies of the thermal decomposition of βNiO(OH) and nickel peroxide by X-ray photoelectron spectroscopy.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 79(8):1769, 1983.

- [184] PAULING, L.: *The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms*. Journal of the American Chemical Society, 54(9):3570–3582, September 1932.
- [185] MOULDER, J. F. und J. CHASTAIN (Herausgeber): *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn, Update Auflage, 1992.
- [186] MISHAKOV, I. V., A. F. BEDILO, R. M. RICHARDS, V. V. CHESNOKOV, A. M. VOLODIN, V. I. ZAIKOVSKII, R. A. BUYANOV und K. J. KLABUNDE: *Nanocrystalline MgO as a Dehydrohalogenation Catalyst*. Journal of Catalysis, 206(1):40–48, Februar 2002.
- [187] KEMNITZ, E. und D.-H. MENZ: *Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts*. Progress in Solid State Chemistry, 26(2):97–153, Januar 1998.
- [188] JOHN, P. J. und J. LIANG: *Initial metal fluoride formation at metal/fluorocarbon interfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 12(1):199–203, Januar 1994.
- [189] PETITTO, S. C., E. M. MARSH und M. A. LANGELL: *Adsorption of Bromobenzene on Periodically Stepped and Nonstepped NiO(100)*. The Journal of Physical Chemistry B, 110(3):1309–1318, Januar 2006.
- [190] ZAAANEN, J., C. WESTRA und G. A. SAWATZKY: *Determination of the electronic structure of transition-metal compounds: 2p x-ray photoemission spectroscopy of the nickel dihalides*. Physical Review B, 33(12):8060–8073, Juni 1986.
- [191] BOMBSCH, JAKOB: *Solution-processed nickel oxide as hole transport layer in organic solar cells*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [192] KANG, J.-W., S.-H. LEE, H.-D. PARK, W.-I. JEONG, K.-M. YOO, Y.-S. PARK und J.-J. KIM: *Low roll-off of efficiency at high current density in phosphorescent organic light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 90(22):223508, Mai 2007.
- [193] SILVA FILHO, D. A. DA, V. COROPCEANU, N. E. GRUHN, P. H. DE OLIVEIRA NETO und J.-L. BRÉDAS: *Intramolecular reorganization energy in zinc phthalocyanine and its fluorinated derivatives: a joint experimental and theoretical study*. Chemical Communications, 49(54):6069, 2013.
- [194] OTEYZA, D. G. DE, A. EL-SAYED, J. M. GARCIA-LASTRA, E. GOIRI, T. N. KRAUSS, A. TURAK, E. BARRENA, H. DOSCH, J. ZEGENHAGEN, A. RUBIO, Y. WAKAYAMA und J. E. ORTEGA: *Copper-phthalocyanine based metal-organic interfaces: The effect of fluorination, the substrate, and its symmetry*. The Journal of Chemical Physics, 133(21):214703, Dezember 2010.

Literaturverzeichnis

- [195] JESPER, M., M. ALT, J. SCHINKE, S. HILLEBRANDT, I. ANGELOVA, V. ROHNACHER, A. PUCCI, U. LEMMER, W. JAEGERMANN, W. KOWALSKY, T. GLASER, E. MANKEL, R. LOVRINCIC, F. GOLLING, M. HAMBURGER und U. H. F. BUNZ: *Dipolar SAMs Reduce Charge Carrier Injection Barriers in n-Channel Organic Field Effect Transistors*. *Langmuir*, 31(37):10303–10309, September 2015.
- [196] GLIBOFF, M., L. SANG, K. M. KNESTING, M. C. SCHALNAT, A. MUDALIGE, E. L. RATCLIFF, H. LI, A. K. SIGDEL, A. J. GIORDANO, J. J. BERRY, D. NORDLUND, G. T. SEIDLER, J.-L. BRÉDAS, S. R. MARDER, J. E. PEMBERTON und D. S. GINGER: *Orientation of Phenylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Transparent Conductive Oxide: A Combined NEXAFS, PM-IRRAS, and DFT Study*. *Langmuir*, 29(7):2166–2174, Februar 2013.
- [197] ABRAHAM, F., W. E. FORD, F. SCHOLZ, G. NELLES, G. SANDFORD und F. VON WROCHEM: *Surface Energy and Work Function Control of AlO_x /Al Surfaces by Fluorinated Benzylphosphonic Acids*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(18):11857–11867, Mai 2016.
- [198] BERNHARDT, JAKOB: *Infrarotspektroskopische Untersuchung organischer Halbleiter*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [199] MARCUS, R. A.: *Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 438(1-2):251–259, November 1997.
- [200] MARCUS, R. A.: *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I*. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, Mai 1956.
- [201] GLASER, T., C. MÜLLER, M. SENDNER, C. KREKELER, O. E. SEMONIN, T. D. HULL, O. YAFFE, J. S. OWEN, W. KOWALSKY, A. PUCCI und R. LOVRINCIC: *Infrared Spectroscopic Study of Vibrational Modes in Methylammonium Lead Halide Perovskites*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(15):2913–2918, August 2015.

A Anhang

A.1 Die verwendeten (organischen) Materialien und ihre Molekülstrukturen

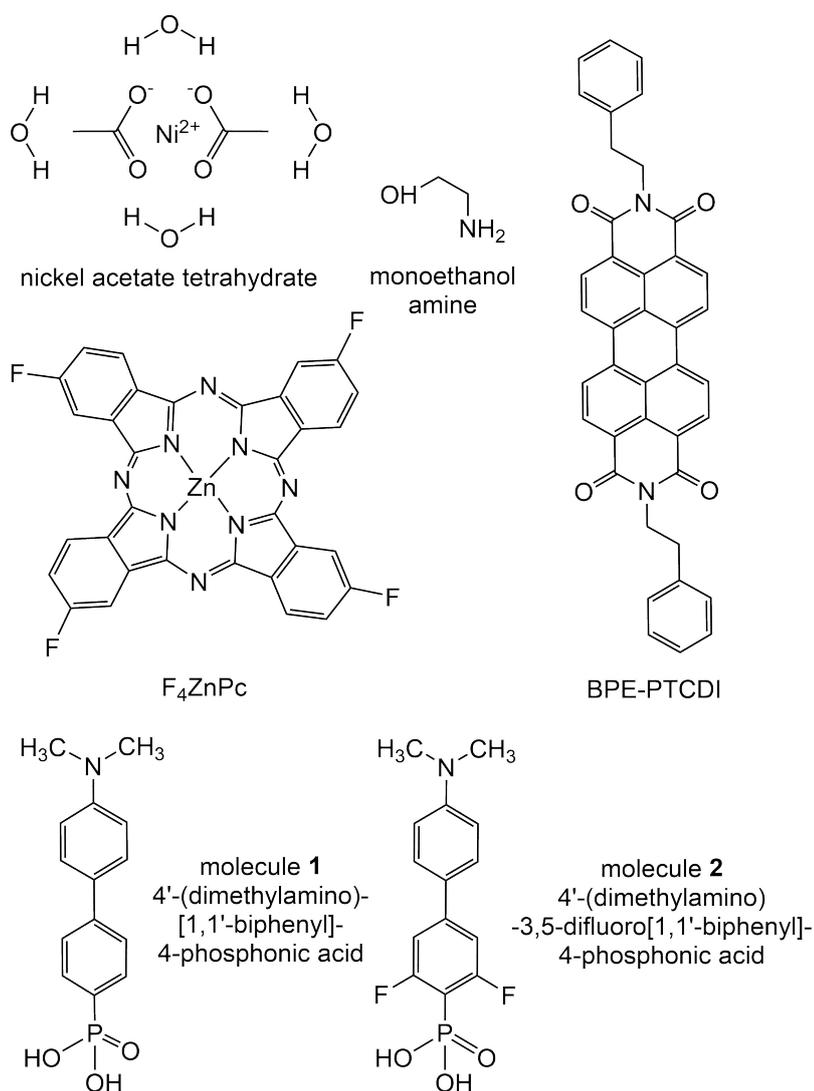


Abbildung A.1: Übersicht der Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

A.2 Die dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Substrate

A.2.1 Silizium

Für das 1 mm dicke beidseitig polierte Siliziumsubstrat von SIL'TRONIX wurde ein Siliziummodell verwendet, das von T. GLASER entworfen und von S. BECK und M. SENDNER erweitert wurde, und in einigen Arbeiten bereits verwendet wurde.[29, 30, 44, 46, 201]. Das Modell besteht aus 20 Brendeloszillatoren mit einem dielektrischen Hintergrund von $\varepsilon_\infty = 11,7$. In Abbildung A.2 ist oben ein Transmissionsspektrum unter senkrechtem Lichteinfall von Silizium (schwarz) gezeigt, dass gegen den Leerkanal referenziert wurde. Der Fit des dielektrischen Modells ist in hell darüber gelegt. Unten sind in grün der Realteil der dielektrischen Funktion und in blau deren Imaginärteil dargestellt. Die dielektrische Funktion für dieses Substrat wird vor allem durch die optischen Eigenschaften der Siliziumoxidschicht bestimmt.

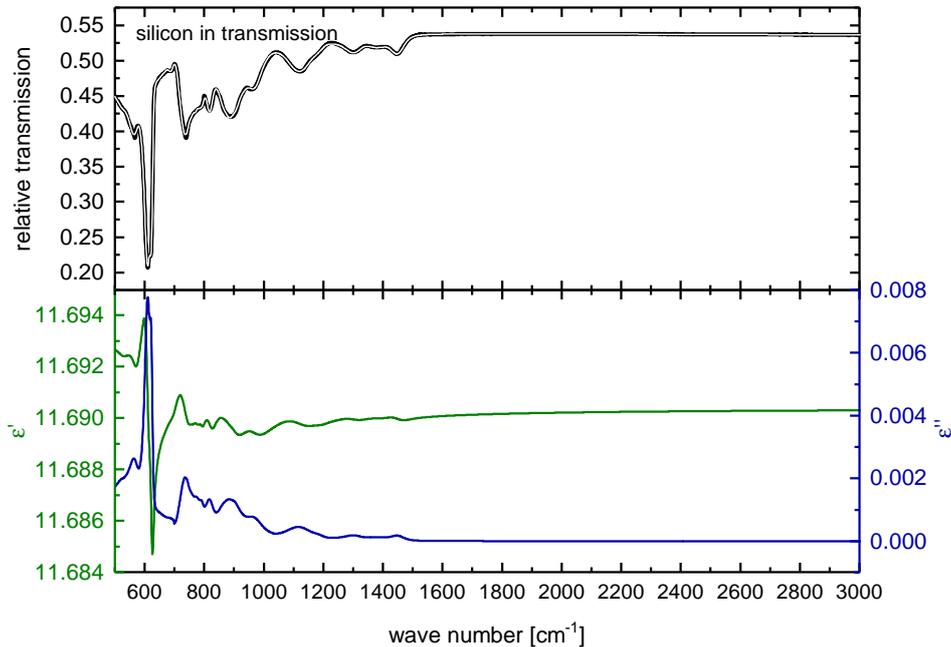


Abbildung A.2: Modell der dielektrischen Funktion des Siliziumsubstrats im Frequenzbereich zwischen 500 und 3000 cm⁻¹ mit dem ermittelten Realteil ε' (grün) und Imaginärteil ε'' (blau).

A.2.2 ITO

Für das kommerziell erhältliche ITO auf Glas von GEOMATEC wurde eine dielektrische Funktion verwendet, die von M. SENDNER und A. TAMANAI mittels IR-Ellipsometrie bestimmt wurde. Dabei besitzt das ITO, wie bereits in 4.1.1.2 beschrieben, eine Volumenschicht (engl. *bulk layer*) und eine Oberflächenschicht (engl. *surface layer*), die Rauheit der Oberfläche wird mittels eines BRUGGEMAN-Modells berücksichtigt. Da ITO im MIR-Bereich ein metallisches Verhalten aufweist, können die Schichten mit Hilfe eines DRUDE-Modells und entsprechender Plasmafrequenz ω_p und Dämpfungskonstanten ω_τ beschrieben werden.[22]

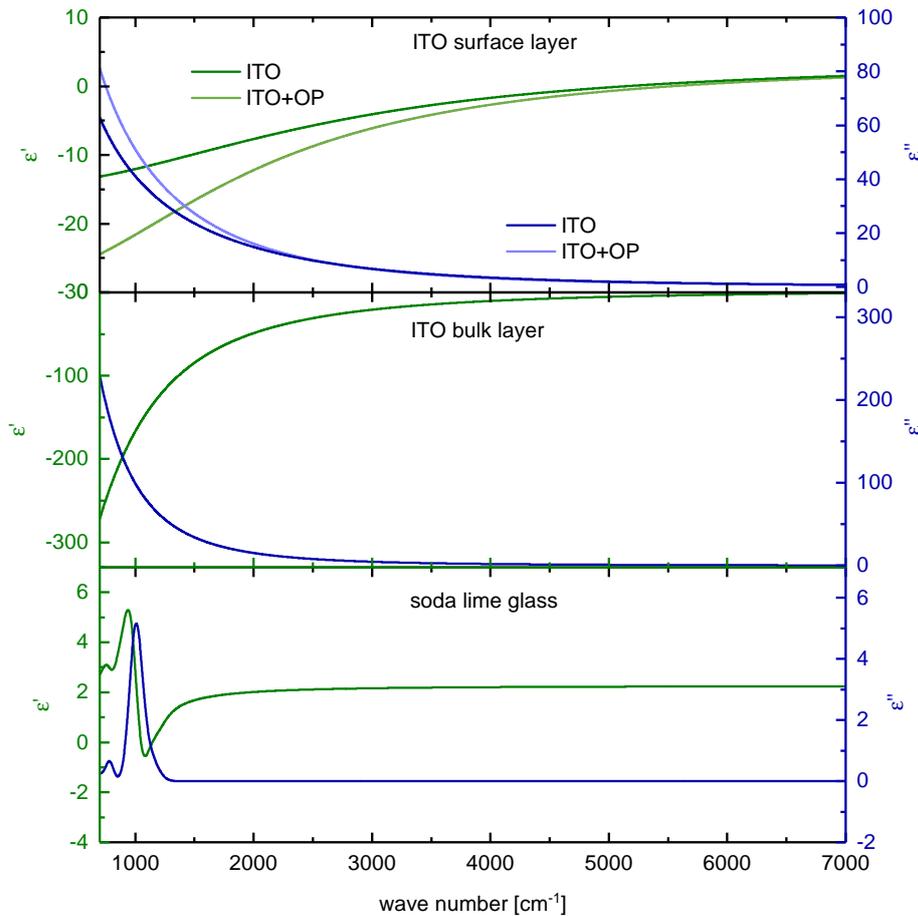


Abbildung A.3: Modell der dielektrischen Funktionen des ITO-Stapels im Bereich zwischen 500 und 7000 cm^{-1} mit dem ermittelten Realteil ε' (grün) und Imaginärteil ε'' (blau) für das Glas (unten), die ITO-Volumenschicht (Mitte) und die ITO-Oberflächenschicht (oben, in helleren Farbtönen für ITO+OP).

Für die Volumenschicht ist $\omega_{p,b} = 15100 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\tau,b} = 585 \text{ cm}^{-1}$. Für die

A Anhang

Oberflächenschicht des ITO werden aus der Anpassung an die IRRA-Spektren in Abbildung 5.2 $\omega_{p,s} = 11093$ und $\omega_{\tau,s} = 2610 \text{ cm}^{-1}$ extrahiert. Für die OP-behandelten ITO-Substrate ändert sich die Plasmafrequenz zu $\omega_{p,s} = 11330 \text{ cm}^{-1}$ und Dämpfung wird reduziert zu $\omega_{\tau,s} = 2018 \text{ cm}^{-1}$. Die einzelnen Werte können in etwa mit einem Fehler von 50 cm^{-1} belegt werden.

A.2.3 MoO₃

In Abbildung A.4 sind der Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' des für 8,8 nm MoO₃ auf ITO angepasste Modell der dielektrischen Funktion dargestellt. Das Modell enthält im Vergleich zu den bisher gezeigten dielektrischen Funktionen sehr viel stärkere Oszillatoren. Das führt dazu, dass der Realteil im Bereich zwischen 600 und 1000 cm^{-1} negativ wird. Das ursprüngliche Modell stammt von S. BECK und wurde an die Spektren des aufgedampften MoO₃ auf ITO angepasst. Insgesamt wurden sieben Brendeloszillatoren verwendet und ein dielektrischer Hintergrund von 4,1.

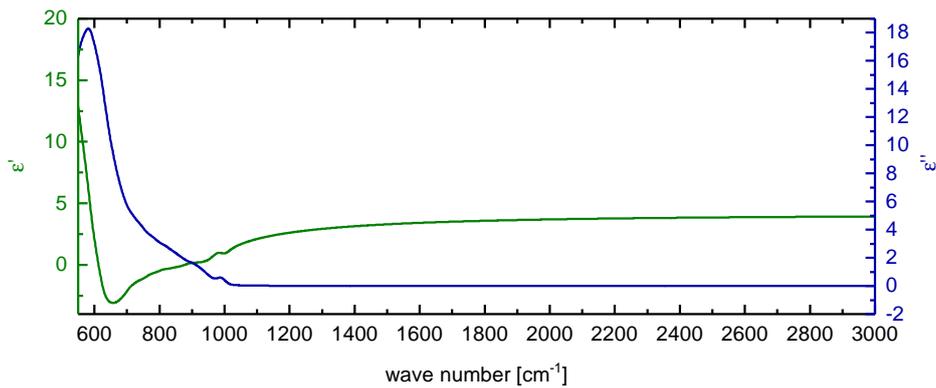


Abbildung A.4: Optische Eigenschaften des MoO₃ im Bereich zwischen 500 und 3000 cm^{-1} . Gezeigt sind der ermittelte Realteil ϵ' (grün) und Imaginärteil ϵ'' (blau) der dielektrischen Funktion.

A.3 Details der Aufdampfserien

F₄ZnPc wurde bei einer Tiegeltemperatur von etwa 410 °C auf Substrate mit Raumtemperatur aufgedampft, der Druck dabei war $< 2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Rate von F₄ZnPc fiel im Verlauf der Messung immer weiter ab, deshalb sind hier mittlere Aufdampfraten angegeben, die auf der Annahme eines linearen Abfalls der Rate beruhen. In Tabelle A.1 sind die Aufdampfrate und die erzielte Gesamtschichtdicke der für die Arbeit verwendeten Aufdampfserien aufgelistet.

sample	mean deposition rate [Å/min]	total thickness [nm]
F ₄ ZnPc on ITO+OP	3.9	21
F ₄ ZnPc ITO/ on sNiO	4.0	21
F ₄ ZnPc on ITO/ sNiO+OP	1.5	8
F ₄ ZnPc on Au/sNiO	2.7	11
MoO ₃	4.4	8.8
F ₄ ZnPc on ITO+OP/ MoO ₃	3.8	20

Tabelle A.1: Details zu Aufdampfrate und Gesamtschichtdicke der durchgeführten Aufdampfserien von F₄ZnPc.

BPE-PTCDI wurde bei einem Druck $< 8 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Tiegeltemperatur von etwa 310 °C. Die Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfserien sind in Tabelle A.2 aufgeführt.

sample	mean deposition rate [Å/min]	total thickness [nm]
BPE-PTCDI on ITO	5.5	16
ITO+OP	7.9	16
ITO/ SAM 1	4.9	16
ITO/ SAM 2	1.5	7
Si/ SiO _x / SAM 2	4.5	16

Tabelle A.2: Details zu Aufdampfrate und Gesamtschichtdicke der durchgeführten Aufdampfserien von BPE-PTCDI.

A.4 Nickeloxid

A.4.1 Degradation von sNiO in der Probenkammer

Nickeloxid wird häufig als Katalysator verwendet, da die Oberfläche sehr reaktiv ist. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sich auf der sNiO-Oberfläche schnell Adsorbate anlagern, die aus Kohlen-Wassersoff- oder Kohlen-Sauerstoffverbindungen bestehen. Für die IR-Messungen in der Probenkammer des Spektrometers hat sich herausgestellt, dass ein Vakuum von 3 mbar dazu führt, dass sich sehr schnell, das heißt innerhalb von 30 min Adsorbate auf der Oberfläche anlagern. Dies ist in Abbildung ?? anhand der C-H-Streckschwingungen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} zu erkennen, die bei einem Druck von 3 mbar innerhalb von 2 : 30 h stark anwachsen. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass durch das Vakuum das angelagerte Wasser auf der Oberfläche desorbiert. Zudem können Adsorbate von den Probenkammerwänden desorbieren und sich auf der freigelegten sNiO-Oberfläche anlagern. In Stickstoffatmosphäre (N_2) passiert dies nicht, da der Druck in der Probenkammer aufrecht erhalten wird und so keine neuen Adsorbate auf die Oberfläche gelangen können. Im UHV ist zwar auch ein verminderter Druck, allerdings sind deutlich weniger Moleküle in der Probenumgebung und an den Kammerwänden, weshalb es zu keiner Anlagerung von Molekülen kommt. sNiO wird daher in dieser Arbeit entweder in der mit Stickstoff gespülten Probenkammer oder im UHV gemessen.

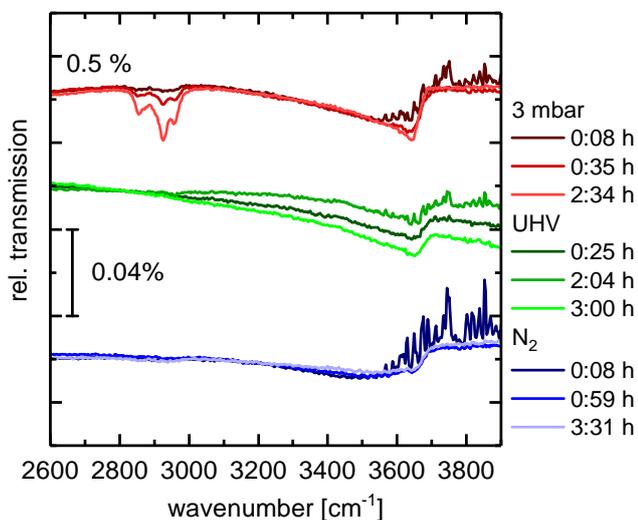


Abbildung A.5: IR-Spektren von sNiO-400°C gemessen nach einigen Minuten und 2,5 bis 3,5 h bei 3 mbar (rot), im UHV (grün) und in Stickstoff-Atmosphäre (N_2 , blau), . Im Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} sind die C-H-Streckschwingungen der Adsorbaten zu sehen.

A.4.2 AFM-Aufnahmen von sNiO auf ITO

In Abbildung A.6 ist das AFM Höhenbild von sNiO-325°C auf ITO gezeigt. Man kann die Unterstruktur des ITO noch erkennen, allerdings ist sie jetzt mit einer Überstruktur aus den Körnern der sNiO-Schicht überlagert. Damit wird die Oberfläche deutlich glatter als es bei reinem ITO der Fall ist. Die Rauheit sinkt von (5 ± 1) nm auf $(1,3 \pm 0,5)$ nm.

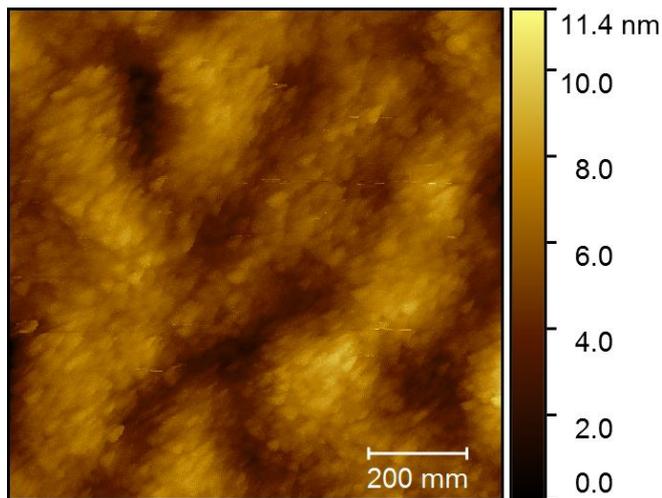


Abbildung A.6: AFM Höhenbild von sNiO-325°C auf ITO. Gemessen wurde dieses Höhenbild im Kraft-Abstand-Modus.

A.4.3 IRRAS von sNiO auf Gold

Die IR-Transmissionsmessungen von sNiO-325°C auf Silizium im Vergleich zu IRRASpektren auf Gold sind in Abbildung A.7 zu sehen.

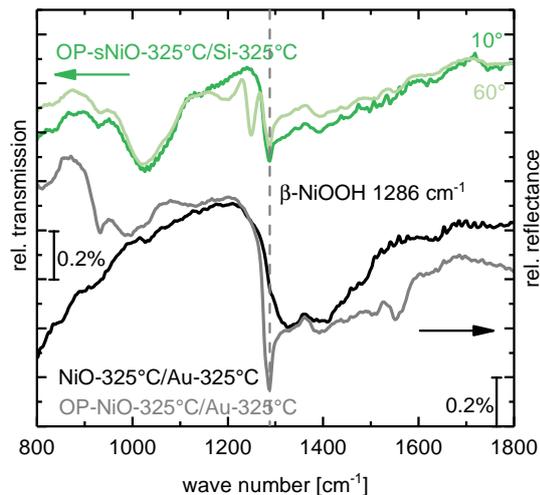


Abbildung A.7: In grün sind IR-Spektren von sNiO-325°C auf Silizium unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln gezeigt. Das Spektrum von sNiO auf Gold ist in schwarz und das der OP-behandelten NiO-Probe auf Gold ist in hellgrau dargestellt.

Der Graph zeigt den spektralen Bereich zwischen 800 und 1800 cm^{-1} , der vor allem durch Schwingungsbanden des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ beeinflusst wird. In den Transmissionspektren können unterhalb von 1300 cm^{-1} Banden bei 1250 und etwa 1030 cm^{-1} beobachtet werden, die dem Siliziumoxid zugeordnet wurden. Im Vergleich zu den IRRA-Spektren wird noch einmal deutlich, dass diese Moden dem Substrat angehören, da in den IRRA-Spektren keine Moden unterhalb von 1200 cm^{-1} zu erkennen sind. Auch auf Gold wird deutlich, dass bei einer OP-Behandlung des Substrats eine neue Bande bei 1286 cm^{-1} hinzukommt, die vor der Behandlung kaum oder nicht vorhanden war.

A.4.4 Strom-Spannungskurven - Widerstände

In Tabelle A.3 sind die Werte der Widerstände für die sNiO-Schichten mit verschiedenen Ausheiztemperaturen aufgeführt.

R [M Ω]	sNiO-275 $^\circ\text{C}$	sNiO-325 $^\circ\text{C}$	sNiO-400 $^\circ\text{C}$
AD	14 ± 3	208 ± 70	200 ± 10
OP	9 ± 2	18 ± 3	9 ± 2

Tabelle A.3: Widerstände der bei $275\text{ }^\circ\text{C}$, $325\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizten sNiO-Schichten vor und nach OP-Behandlung

In Abbildung A.8 sind die I-V-Messungen für unbehandeltes und OP-behandeltes sNiO-400 $^\circ\text{C}$ und einer Kanallänge von etwa $70\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Dabei ist die deutlich höhere Steigung bei OP-Behandlung zu sehen, die für eine höhere Leitfähigkeit, beziehungsweise einen kleineren Widerstand spricht.

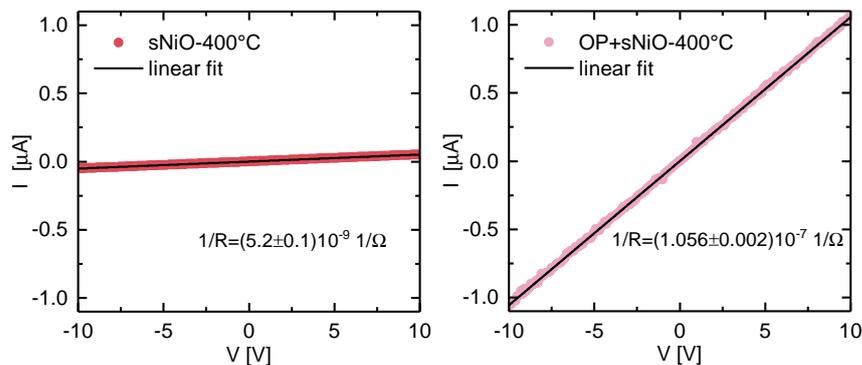


Abbildung A.8: Links: I-V-Kurve für eine bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizte, unbehandelte sNiO-Schicht mit einer Kanallänge von etwa $70\text{ }\mu\text{m}$. Rechts: I-V-Kurve für eine bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizte, mit OP behandelte sNiO-Schicht mit einer Kanallänge von etwa $70\text{ }\mu\text{m}$. In schwarz sind die entsprechenden linearen Fit angezeigt und der Wert für den inversen Widerstand.

A.5 F_4ZnPc - Absorbanzspektren zur Winkelbestimmung

In Ergänzung zu Abbildung 5.17 sind folgend die Absorbanzspektren von 21 nm F_4ZnPc auf NiO und 20 nm F_4ZnPc auf MoO_3 zu sehen. Aus den Verhältnissen der Absorbanzen der oop- und ip-Moden wurde der jeweilige Neigungswinkel bestimmt.

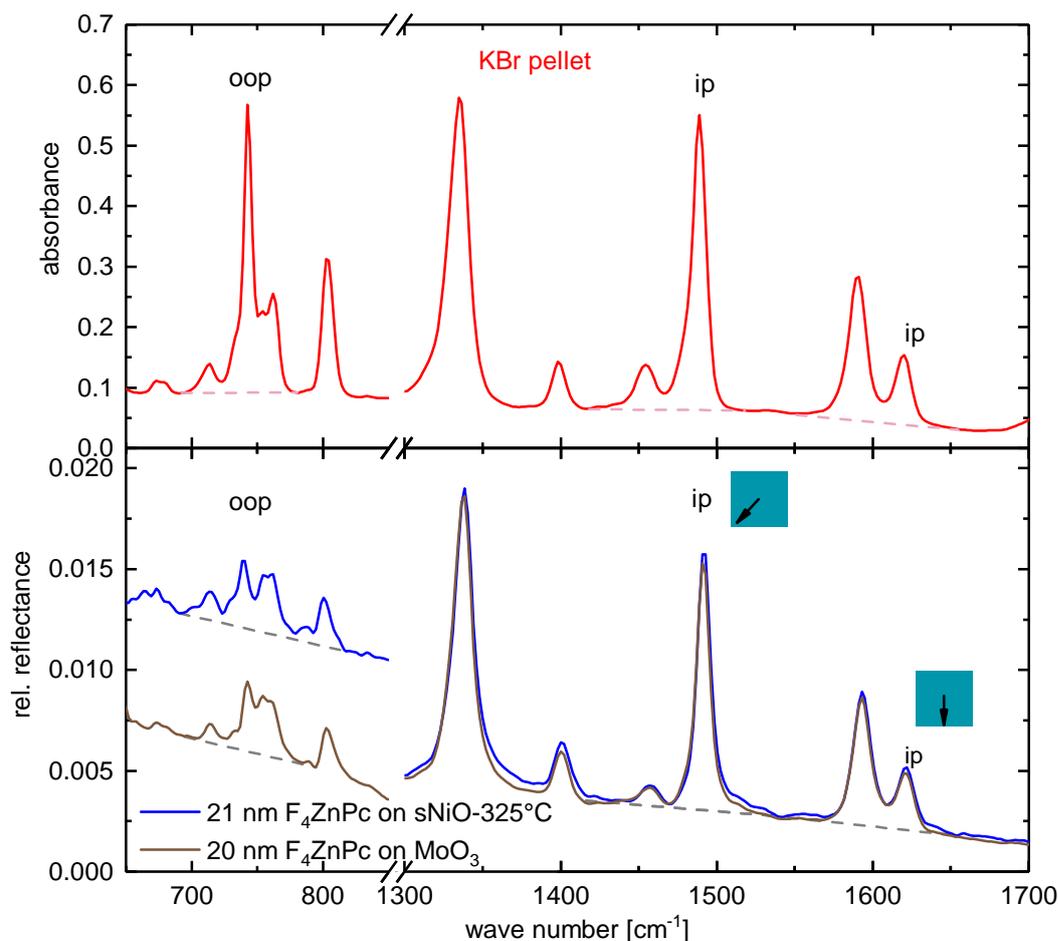


Abbildung A.9: Absorbanzen der IRRA-Spektren von 21 nm F_4ZnPc auf NiO (blau) und 20 nm F_4ZnPc auf MoO_3 (braun) im Vergleich zu der Absorbanz des Transmissionsspektrum des KBr-Presslings (rot, oben). Die subtrahierten Basislinienwerte sind mit gestrichelten Linien veranschaulicht und die verwendeten oop- und ip-Moden sind gekennzeichnet.

A.6 BPE-PTCDI

A.6.1 Schwingungsmoden - Molekül 1 und 2

Mode	Position [cm ⁻¹]			Assignment	Orientation
	SAM	Bulk	DFT		
1	732	724	834	ν_s P-OH, breathing ring	o
2	811	808	876	ν_{as} P-OH, δ ring	o
3	broad	–	1022	PO-H	p
4	–	–	1079	ω (CH ₃)	o
5	1149	1133	1143	ν P-ring	p
6	–	1260	1280	ν P=O	o,p
7	1354	1360	1382	δ anilin, CN	p
8	1400	1386	1427	δ benzylring	o
9	1601	1596	1638	ν C=C (benzyl)	p
10	1614	1613	1660	ν C=C (anilin)	p

Mode	Position [cm ⁻¹]			Assignment	Orientation
	SAM	Bulk	DFT		
1	816	760	831	ν_s P-OH	o
2	888	823	890	ν_{as} P-OH	o
3	–	904	1011	PO-H	o
4	–	925	1030	PO-H	p
5	1133	1131	1141	ν P-Ring	p
6	–	1280	1292	ν P=O, δ ring	o,p
7	1530	1523	1565	δ anilin, CN	p
8	1549	1548	1572	δ ring	o
9	1614	1604	1649	ν_s C=C	p
10	1628	1621	1663	ν_{as} C=C	p

Tabelle A.4: Bandenzuordnung von Molekül 1 und 2: Vergleich der Bandenpositionen aus der DFT-Rechnung mit den experimentellen Werten einer SAM und einer isotropen Schicht. Dabei steht δ für Deformations- und ν für Streckschwingungen; die Indizes s und as für symmetrisch und asymmetrisch. Mit p sind Moden gekennzeichnet, deren Übergangsdipolmomente parallel zur Molekülachse und o senkrecht dazu verlaufen.

A.6.2 Winkelaufgelöste Transmissionspektren der SAMs

In Abbildung A.10 sind die IRRA-Spektren von Molekül **1** und Molekül **2** dargestellt und mit den winkelaufgelösten Transmissionspektren der jeweiligen Moleküle auf Si/ SiO_x verglichen.

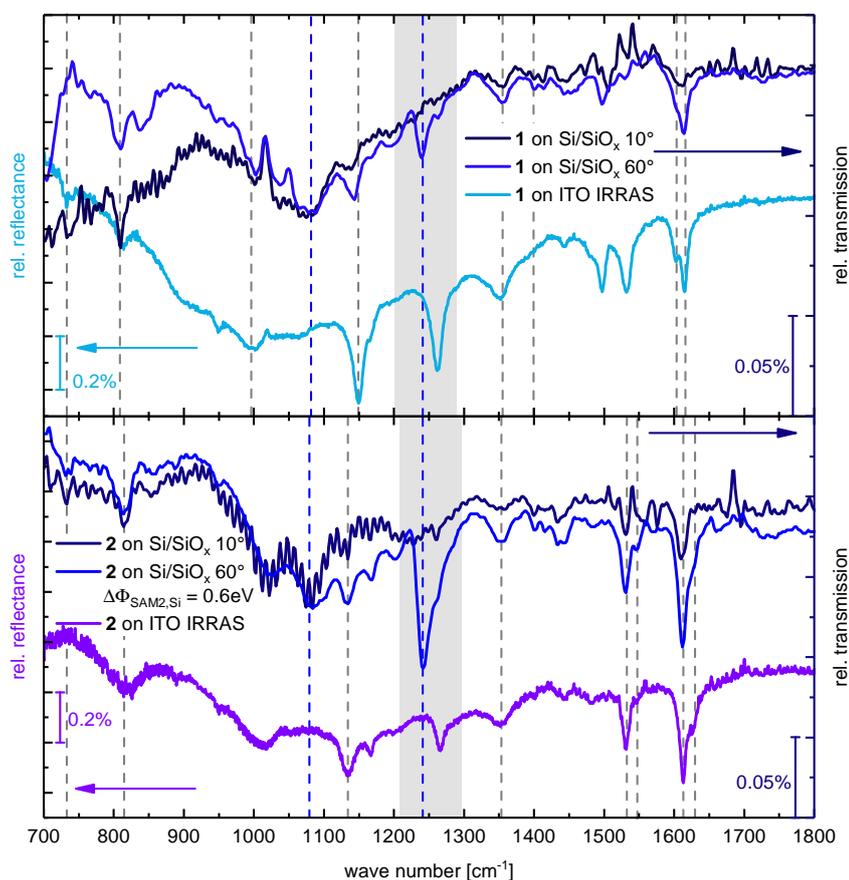


Abbildung A.10: Winkelaufgelöste IR-Transmissionsspektren der SAMs auf Si/ SiO_x und IRRA-Spektren der SAMs auf ITO. Grau hinterlegt ist der Bereich, in dem die LO-Mode des Glassubstrats einen Einfluss auf die IRRA-Spektren hat. Blau markiert sind Banden, die durch eine Variation im Siliziumoxid in Probe und Referenz beeinflusst werden können. Mit grauen Linien sind die Moden gekennzeichnet, die den Molekülen zugeordnet werden können.

Es ist zu erkennen, dass auch auf Si/ SiO_x die Banden der Phosphonatgruppe sehr schwach oder gar nicht vorhanden sind, was ebenfalls für eine SAM-Bildung auf diesem Substrat spricht. Die Bandenstärke der Transmissionsmessungen ist allgemein sehr viel schwächer, als die der IRRAS-Messungen, was an dem Verstärkungsfaktor und der Oberflächenauswahlregel des ITO liegt. Es ist zu erkennen,

dass mit steigendem Einfallswinkel die Banden zunehmen, die auch in den IRRA-Spektren zu beobachten sind. Die Transmissionsspektren bei 60° Einfallswinkeln ähneln den IRRA-Spektren bereits sehr, was aufgrund der Wechselwirkungen mit den Übergangsdipolmomenten, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, zu erwarten ist.

A.6.3 Absorbanzspektren für die Winkelbestimmung der SAMs

Für die Neigungswinkelbestimmung der SAMs auf der ITO-Oberfläche wurden ebenfalls aus den Spektren der relativen Reflexion die Absorbanzen berechnet und diese sind in Abbildung A.11 links gezeigt. Im Vergleich dazu sind rechts die Absorbanzen der ATR-Spektren zu sehen, die am Pulver der reinen Materialien von F. S. BENNECKENDORF gemessen wurden.

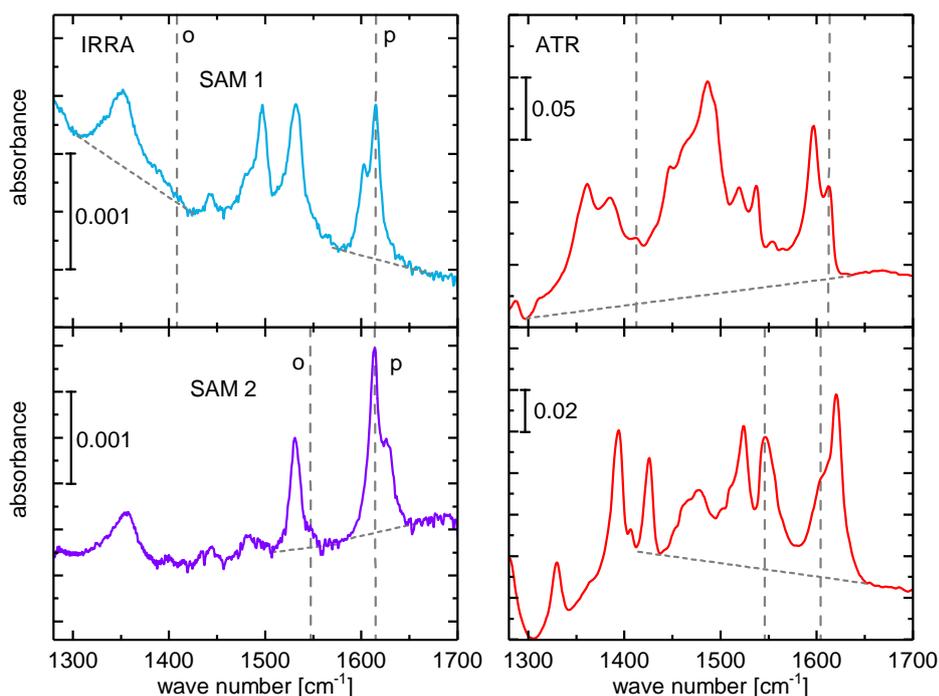


Abbildung A.11: Absorbanzen der IRRA-Spektren von SAM1 und SAM2 auf ITO im Vergleich zu der Absorbanz des ATR-Spektrums der reinen Materialien. Die subtrahierten Basislinienwerte sind mit gestrichelten Linien veranschaulicht und die verwendeten p- und p-Moden sind gekennzeichnet.

A.6.4 Absorbanzspektren von BPE-PTCDI zur Winkelbestimmung

Die Absorbanzspektren der 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schichten auf ITO, ITO+OP und ITO/ SAM 1 sind in Abbildung A.12 aufgeführt.

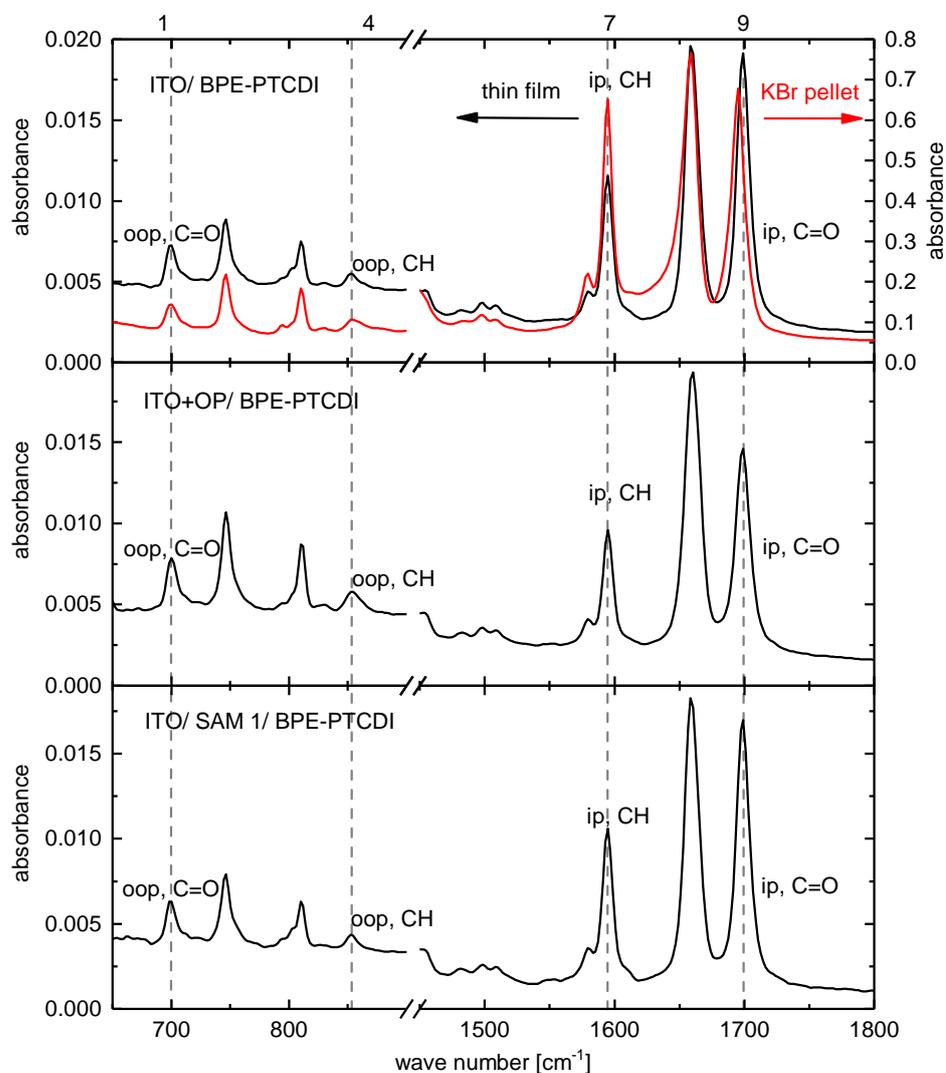


Abbildung A.12: Absorbanzen der IRRA-Spektren von 16 nm BPE-PTCDI auf ITO (oben), ITO+OP (mitte) und ITO/ SAM 1 (unten) im Vergleich zu der Absorbanz des Transmissionsspektrum des KBr-Presslings (rot, oben). Die subtrahierte Basislinienwerte sind mit gestrichelten Linien veranschaulicht und die verwendeten oop- und ip-Moden sind gekennzeichnet.

A.6.5 BPE-PTCDI auf ITO/ SAM1 und ITO/ SAM2

Im Bereich der elektronischen Anregung zwischen 3000 und 6500 cm^{-1} gleichen sich die Spektren von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM1 (blau) und ITO/ SAM2 (violett) in Abbildung A.13. Abweichungen ergeben sich durch eine Veränderung im Basislinienverlauf. Die Beiträge mindestens zweier breiter Anregungen sind deutlich zu erkennen und zum einen auf Änderungen des ITO (bei hohen Frequenzen) und zum anderen auf Änderungen im BPE-PTCDI zurückzuführen wie in Abschnitt 6.5 beschrieben.

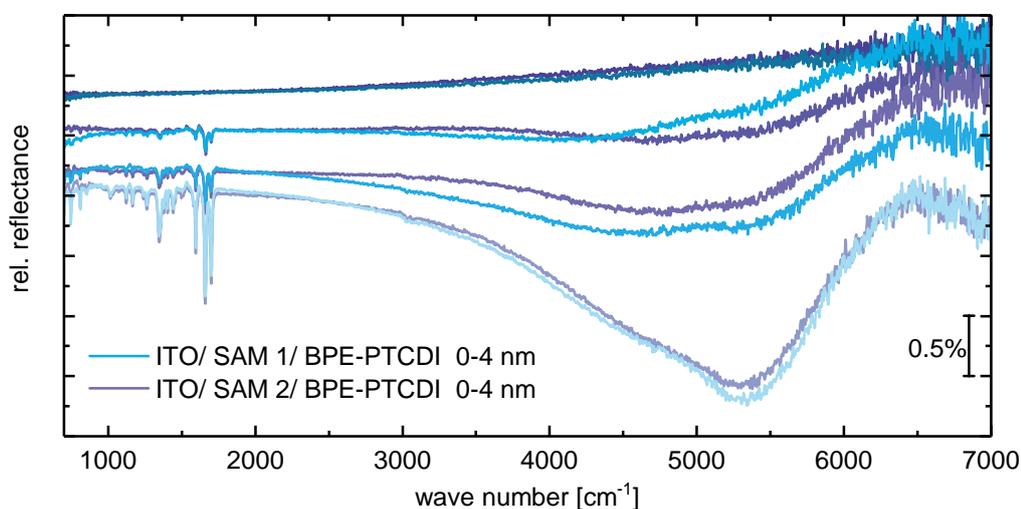


Abbildung A.13: Ausgewählte IRRA-Spektren der beiden Aufdampfserien von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM1 (blau) und ITO/ SAM2 (violett) im Messbereich zwischen 650 und 7000 cm^{-1} für Schichtdicken bis 4 nm .

A.6.6 BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x/ SAM2 in Transmission

Die ergänzenden Transmissionsmessungen von BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x/ SAM2 während des Aufdampfvorgangs von ebenfalls 16 nm sind in Abbildung A.14 gezeigt. Es sind keine Anregungen oberhalb von 3000 cm^{-1} zu erkennen.

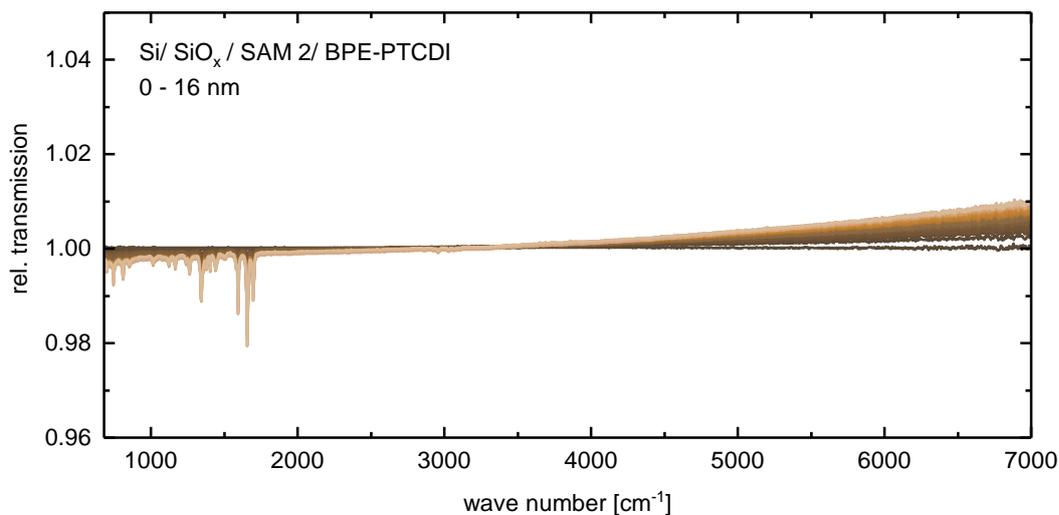


Abbildung A.14: Transmissionsspektren von BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x/ SAM2 im Messbereich zwischen 650 und 7000 cm⁻¹, die Skala wurde identisch zu 6.12 gewählt.

A.6.7 Weitere SAMs auf ITO und BPE-PTCDI

Zur näheren Untersuchung des Ladungsübertrags sind die beiden Moleküle in Abbildung A.15 vorgesehen, die ebenfalls von F. S. BENNECKENDORF synthetisiert wurden. Eine Charakterisierung des Neigungswinkels, der Austrittsarbeit und des Kontaktwinkels auf ITO werden folgen. Ebenso die Grenzflächenexperimente mit BPE-PTCDI um die elektronische Wechselwirkung weiter aufzuklären.

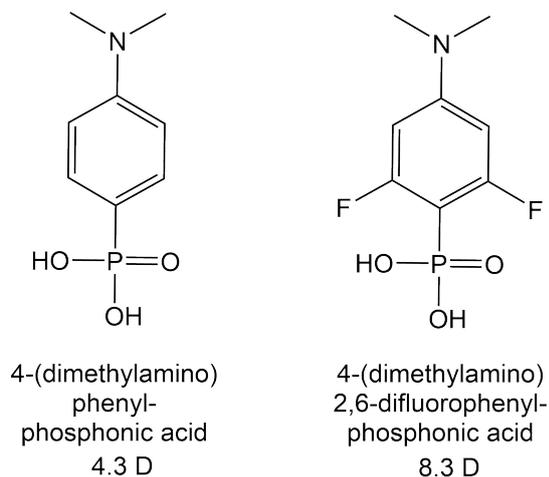


Abbildung A.15: 4-(dimethylamino)phenyl-Phosphonsäure und 4-(dimethylamino)2,6-difluorophenyl-Phosphonsäure synthetisiert von F. S. BENNECKENDORF. Die Dipolmomente sind den Strukturen beigegefügt.

Publikationsliste

Publikationen in Journalen (*peer-reviewed*)

F. ULLRICH*, **S. Hillebrandt***, S. HIETZSCHOLD, J. BOMBSCH, V. ROHNACHER, S. MA, W. LIU, A. KÖHN, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, W. KOWALSKY, E. MANKEL, S. BECK, AND R. LOVRINCIC: Analytical Study of Solution-Processed Nickel Oxide: New Insights into the Correlation of Chemical and Electronic Properties. *Submitted to ACS Chemistry of Materials*.

S. HIETZSCHOLD*, **S. Hillebrandt**, F. ULLRICH, J. BOMBSCH, V. ROHNACHER, S. MA, W. LIU, A. KÖHN, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, W. KOWALSKY, E. MANKEL, S. BECK, AND R. LOVRINCIC: Functionalized Nickel Oxide Hole Contact layers: Work Function versus Conductivity. *Just accepted in ACS Applied Materials and Interfaces*. DOI: 10.1021/acsami.7b12784

M. RUSCELLO*, S. STOLZ, D. L. GONZALEZ ARELLANO, F. ULLRICH, **S. Hillebrandt**, E. MANKEL, A. PUCCI, W. KOWALSKY, T. EMRICK, A. L. BRISENO, AND G. HERNANDEZ-SOSA: Electron Injection and Interfacial Trap Passivation in Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes Using a Polymer Zwitterion Interlayer. *Organic Electronics*, vol. 50, 384-388, 2017.

C. FRANCIS*, D. FAZZI, S. B. GRIMM, F. PAULUS, S. BECK, **S. Hillebrandt**, A. PUCCI AND J. ZAUMSEIL: Raman Spectroscopy and Microscopy of Electrochemically and Chemically Doped High-Mobility Semiconducting Polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 6176-6184, 2017.

S. Hillebrandt*, T. ADERMANN, M. ALT, J. SCHINKE, M. SENDNER, T. GLASER, E. MANKEL, G. HERNANDEZ-SOZA, W. JAEGERMANN, U. LEMMER, A. PUCCI, W. KOWALSKY, K. MÜLLEN, R. LOVRINCIC, AND M. HAMBURGER: Naphthalene Tetracarboxydiimide-Based n-Type Polymers with Removable Solubility via Thermally Cleavable Side Chains. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 4940–4945, 2016.

M. ALT*, M. JESPER, J. SCHINKE, **S. Hillebrandt**, P. REISER, T. RÖDLMEIER, I. ANGELOV, K. DEING, T. GLASER, E. MANKEL, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, U. LEMMER, U. H. F. BUNZ, W. KOWALSKY, G. HERNANDEZ-SOSA, R. LOVRINCIC, AND M. HAMBURGER: The Swiss-Army-Knife Self-Assembled

Monolayer: Improving Electron Injection, Stability, and Wettability of Metal Electrodes with a One-Minute Process. *Advanced Functional Materials*, 26, 3172–3178, 2016.

M. JESPER*, M. ALT, J. SCHINKE, **S. Hillebrandt**, I. ANGELOVA, V. ROHNACHER, A. PUCCI, U. LEMMER, W. JAEGERMANN, W. KOWALSKY, T. GLASER, E. MANKEL, R. LOVRINCIC, F. GOLLING, M. HAMBURGER, AND UWE H. F. BUNZ: Dipolar SAMs Reduce Charge Carrier Injection Barriers in n-Channel Organic Field Effect Transistors. *Langmuir*, 31, 10303-10309, 2015.

M. ALT*, J. SCHINKE*, **S. Hillebrandt**, M. HÄNSEL, G. HERNANDEZ-SOSA, N. MECHAU, T. GLASER, E. MANKEL, M. HAMBURGER, K. DEING, W. JAEGERMANN, A. PUCCI, W. KOWALSKY, U. LEMMER, AND R. LOVRINCIC: Processing Follows Function: Pushing the Formation of Self-Assembled Monolayers to High-Throughput Compatible Time Scales. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 20234-20241, 2014.

Conference Proceedings

S.Hillebrandt*, T. GLASER, A. PUCCI: Investigation of Self-Assembled Monolayer Formation Using Infrared Reflection-Absorption-Spectroscopy. *Proc. of SPIE*, 9137, 2014.

Im Rahmen dieser Arbeit mitbetreute Bachelor- und Masterarbeiten

JOSHUA KRESS, *Infrarotspektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen auf Gold*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014

DOMINIK LÜKE, *Infrarotspektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2015

PATRICK SCHILLING, *Infrarotspektroskopie an Nickeloxidschichten*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016

VALENTINA ROHNACHER, *Infrarotspektroskopische Untersuchung zur Charakterisierung und Oberflächenmodifikation von Nickeloxid*, Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017

PETER KREBSBACH, *Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung von Zinnoxid und Analyse einer neuen Prozessierungsrouten für selbstorganisierende Monolagen*, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)
BHJ	engl. <i>bulk heterojunction</i>
BPE-PTCDI	N,N'-bis(2-phenylethyl)perylen-3,4,9,10-bis-(dicarboximid)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapour deposition</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLaTGS	deutერიertes L-Alanin dotiertes Tri-Glycin-Sulfat
F₄ZnPc	Fluoriertes Zinkphthalocyanin
FF	Füllfaktor
FIR	Ferninfrarot
FHJ	engl. <i>flat heterojunction</i>
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot (Spektroskopie)
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
ip	in der Molekülebene verlaufend (engl. <i>in plane</i>)
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie
I-V-Kurve	Stromspannungskurve
KBr	Kaliumbromid
LO	longitudinal-optisch
LUMO	engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl. <i>molecular beam epitaxy</i>)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl. <i>mercury cadmium telluride</i>)
MIR	Mittelinfrarot
mM	Millimol pro Liter
MoO₃	Molybdänoxid
MSE	Quadratische Abweichung (engl. <i>mean square error</i>)
(s)NiO	(flüssigprozessiertes, engl. <i>solution-processed</i>) Nickeloxid
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. <i>organic light emitting diode</i>)

Abkürzungsverzeichnis

OP	Sauerstoffplasma (engl. <i>oxygen plasma</i>)
OPV	Organische Solarzelle (engl. <i>organic photovoltaic cell</i>)
oop	senkrecht zur Molekülebene orientiert (engl. <i>out of plane</i>)
PCE	Effizienz (engl. <i>power conversion efficiency</i>)
PLD	Laserstrahlverdampfen (engl. <i>pulsed laser deposition</i>)
rms	Quadratisches Mittel (engl. <i>root mean square</i>)
SAM	selbstorganisierende Monolage (engl. <i>self-assembled monolayer</i>)
Si, SiO_x	Silizium, Siliziumoxid
TO	transversal-optisch
UV	Ultraviolett
UHV	Ultrahochvakuum
Vis	Sichtbarer Spektralbereich (engl. <i>visible spectral range</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion.	8
2.2	Dreischichtsystem.	13
2.3	Strahlengang winkelaufgelöster Transmissions- und Reflexionsmessungen und die Wechselwirkung mit Dipolen.	15
2.4	Schematische Darstellung der Projektion auf die z-Achse (Oberflächennormale) der Achsen z' und y' eines Moleküls mit dem Neigungswinkel θ	17
2.5	Skizze der Orbitale in einem Ethenmolekül.	19
2.6	Molekülstruktur eines Benzolrings.	20
2.7	Darstellung der Energieniveaus und Zustandsdichtefunktion der Moleküle im Festkörper.	21
2.8	Schematische Darstellung des Kontaktwinkels und zwei häufige Strukturen geordneter organischer Filme.	22
2.9	Darstellung der Exzitonen im anorganischen und organischen Festkörper.	25
2.10	Energieniveaus des Elektrodenmaterials und des organischen Halbleiters vor und nach Kontakt der Materialien.	28
2.11	Schema der möglichen Phosphonatbindungen auf einer Metalloxidoberfläche.	30
2.12	Schematische Darstellung der Energieniveaus in einer Donor/Akzeptor Solarzelle in einem offenen Stromkreis.	31
2.13	Strom-Spannungskurven von FHJs mit charakteristischen Größen.	32
3.1	FT-IR Spektrometer Vertex 80v.	36
3.2	Transmissionseinheit TransformIR.	39
3.3	Modifizierte Reflexionseinheit A513.	40
3.4	Aufbau und Funktionsweise des ATR-Gerät.	41
3.5	Skizze des Clustertools im Reinraum des INNOVATIONLAB.	42
3.6	Strahlengang des IR-Tools.	43
3.7	Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.	45
4.1	AFM Höhenbild einer ITO-Schicht ohne Sauerstoffplasmabehandlung.	48
4.2	Schematische Darstellung der beiden Phasen des $\text{Ni}(\text{OH})_2$	52
4.3	Molekülstruktur von F_4ZnPc und Skizze eines Schichtstapels in einer Donor/Akzeptor Solarzelle.	55
4.4	Die Molekülstruktur von BPE-PTCDI.	56

Abbildungsverzeichnis

4.5	Molekülstrukturen der Dimethylamino-Biphenyl-Phosphonate. . . .	58
5.1	Strom-Spannungskurven der Bauteile aus dem Schichtstapel ITO+OP/ F ₄ ZnPc:C ₆₀ / TPBi/ Silber mit verschiedenen Modifikationsschichten.	66
5.2	IRRA-Spektrum von ITO mit und ohne Plasmabehandlung.	68
5.3	IRRA-Spektren von MoO ₃ auf ITO+OP.	69
5.4	AFM Höhenaufnahmen der sNiO-Oberflächen.	71
5.5	Winkelaufgelöste FIR und MIR Transmissionsmessungen der sNiO- Proben.	72
5.6	FIR-Spektrum von sNiO-400°C mit Anpassung eines Gervaisoszillators.	74
5.7	MIR-Spektren und relative Änderungen in den Spektren von sNiO vor und nach OP-Behandlung.	75
5.8	Austrittsarbeiten für sNiO aller drei Ausheiztemperaturen vor und nach OP-Behandlung.	78
5.9	Widerstände der I-V-Kurven der unbehandelten und OP-behandelten sNiO-Schichten.	79
5.10	Zusammenfassung der für sNiO beobachteten Veränderungen der chemischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur und der OP-Behandlung.	81
5.11	IR-Spektren der quantenmechanische Rechnung und isotropen F ₄ ZnPc- Schicht.	82
5.12	Darstellung der Schwingungsmoden 1 und 8 in F ₄ ZnPc	83
5.13	IR-Spektrum einer isotropen Schicht und einer F ₄ ZnPc-Schicht mit dielektrischer Funktion.	85
5.14	XP-Spektren der F1s und C1s Emissionslinien von F ₄ ZnPc mit zu- nehmender Schichtdicke auf ITO+OP.	87
5.15	IRRA-Spektren der ersten Schichten von F ₄ ZnPc auf ITO+OP. . .	89
5.16	IRRA-Spektren von F ₄ ZnPc für 0,4 nm, 1,0 nm und 6,1 nm auf ITO+OP im Vergleich mit dem optischen Modell der 21 nm-Schicht.	90
5.17	Absorbanzen des isotropen F ₄ ZnPc und der dünnen Schicht auf ITO+OP.	92
5.18	Relative Änderungen der IRRA-Spektren von F ₄ ZnPc auf ITO+OP.	94
5.19	IRRA-Spektrum von F ₄ ZnPc auf sNiO (ohne OP Behandlung) für eine 21 nm dicke Schicht.	95
5.20	AFM-Messungen von F ₄ ZnPc auf NiO.	96
5.21	IRRA-Spektren der ersten Schichten von F ₄ ZnPc auf NiO.	98
5.22	IRRA-Spektren dünner F ₄ ZnPc-Schichten auf NiO und NiO+OP mit Anpassung des Modells einer 21 nm-Schicht.	99
5.23	F1s und C1s Emissionslinien für verschiedenen Schichtdicken F ₄ ZnPc auf NiO.	101

5.24	F1s Emissionslinien von F_4ZnPc auf NiO und NiO+OP im Vergleich; ebenso wie der Verlauf der Austrittsarbeiten für anwachsende Schichtdicken.	102
5.25	IRRA-Spektren der ersten Schichten F_4ZnPc auf Gold/ NiO.	103
5.26	Relative spektrale Änderungen der F_4ZnPc -Schichten bis 3,0 nm auf Gold/ NiO.	104
5.27	Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf ITO/NiO.	106
5.28	IRRA-Spektrum von 20 nm F_4ZnPc auf MoO_3	107
5.29	IRRA-Spektren von dünnen Schichten F_4ZnPc auf MoO_3 im Vergleich zur Simulation von IRRA-Spektren des neutralen und einfach positiv geladenen Moleküls aus DFT-Rechnungen.	108
5.30	Relative Änderungen der IRRA-Spektren in den dünnsten F_4ZnPc -Schichten auf MoO_3	110
5.31	F1s und C1s Emissionslinien von F_4ZnPc auf MoO_3 für verschiedene Schichtdicken.	111
5.32	Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf MoO_3	112
5.33	IRRA-Spektren von F_4ZnPc -Schichten auf MoO_3 mit Anpassung der optischen Modelle des neutralen und geladenen Moleküls	113
5.34	Verlauf der Schichtdicke des F_4ZnPc -Kations gegenüber der Gesamtschichtdicke des F_4ZnPc	114
5.35	Vergleich der IRRA-Spektren von F_4ZnPc auf den verschiedenen Substraten ITO+OP, sNiO, sNiO+OP und MoO_3	116
5.36	Vergleich der F1s-Emissionslinien von 1,8 nm F_4ZnPc auf den verschiedenen Substraten ITO+OP, sNiO, sNiO+OP und MoO_3	118
6.1	Simuliertes IRRA-Spektrum der DFT-Rechnung auf ITO im Vergleich mit Spektren von 1 auf ITO und ATR-Spektrum des isotropen Materials.	122
6.2	Simuliertes IRRA-Spektrum der DFT-Rechnung auf ITO im Vergleich mit Spektren von 2 auf ITO und ATR-Spektrum des isotropen Materials.	126
6.3	IR-Spektren der quantenmechanische Rechnung und isotropen BPE-PTCDI-Schicht.	130
6.4	IR-Spektrum des isotrop verteilten BPE-PTCDI und einer BPE-PTCDI-Schicht mit Modell der dielektrischen Funktion.	132
6.5	IRRA-Spektren von BPE-PTCDI für 0,7 nm, 1,3 nm und 4,0 nm auf ITO im Vergleich mit optischem Modell.	134
6.6	Vergleich der IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP für eine 0,7 und 16 nm dicke Schicht.	135

Abbildungsverzeichnis

6.7	Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO und ITO+OP.	138
6.8	IRRA-Spektrum einer 16 nm dicken BPE-PTCDI-Schicht auf ITO/SAM 1.	139
6.9	IRRA-Spektrum von BPE-PTCDI auf SAM 1 und SAM 2 für die ersten Schichten.	141
6.10	IRRA-Spektren von dünnen Schichten BPE-PTCDI auf ITO und ITO/ SAM im Vergleich zu theoretisch berechneten IRRA-Spektren des neutralen und einfach negativ geladenen Moleküls.	143
6.11	Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM 1.	145
6.12	IRRA-Spektren der drei Aufdampfserien von BPE-PTCDI auf ITO (rot), ITO+OP (grün) und ITO/ SAM 1 (blau).	146
6.13	IRRA-Spektren von 4 nm BPE-PTCDI auf ITO, ITO+OP und ITO/SAM 1 mit Anpassung der Basislinie im Bereich der breiten Absorptionen.	147
6.14	Relative Änderungen zwischen den IRRA-Spektren von BPE-PTCDI auf ITO und ITO/ SAM 1 im Bereich zwischen 1500 und 7000 cm^{-1}	149
A.1	Übersicht der Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.	177
A.2	Modell der dielektrischen Funktion des Siliziumsubstrats.	178
A.3	Modell der dielektrischen Funktionen des ITO-Stapels.	179
A.4	Modell der dielektrischen Funktion von MoO_3 (auf ITO+OP).	180
A.5	IR-Spektren von sNiO-400°C gemessen in Stickstoff oder bei einem Druck von 3 mbar und im UHV.	182
A.6	AFM Höhenbild von sNiO-325°C auf ITO.	183
A.7	IR-Spektren von sNiO-325°C auf Silizium und Gold.	183
A.8	I-V-Kurven von sNiO-400 °C ohne und mit OP-Behandlung und einer Kanallänge von etwa 70 μm	184
A.9	Absorbanzen der IRRA-Spektren auf NiO und MoO_3 im Vergleich zu denen des KBr-Presslings.	185
A.10	IR-Spektren der SAMs auf Si/ SiO_x in Transmission und auf ITO in Reflexion.	187
A.11	Absorbanzen der IRRA-Spektren von SAM 1 und SAM 2 auf ITO.	188
A.12	Absorbanzen der IRRA-Spektren von 16 nm BPE-PTCDI auf ITO, ITO+OP und ITO/ SAM 1.	189
A.13	Ausgewählte IRRA-Spektren der beiden Aufdampfserien von BPE-PTCDI auf ITO/ SAM 1 und ITO/ SAM 2.	190
A.14	Transmissionsspektren von BPE-PTCDI auf Si/ SiO_x / SAM 2.	191
A.15	4-(dimethylamino)phenyl-Phosphonsäure und 4-(dimethylamino)2,6-difluorphenyl-Phosphonsäure.	191

Tabellenverzeichnis

5.1	Bandenzuordnung von F_4ZnPc	83
6.1	Austrittsarbeiten und Kontaktwinkel der SAMs auf ITO im Überblick	128
6.2	Bandenzuordnung von BPE-PTCDI.	131
6.3	Neigungswinkel von BPE-PTCDI für verschiedene Schichtdicken auf den Substraten ITO und ITO+OP.	136
6.4	Neigungswinkel für verschiedene Schichtdicken von BPE-PTCDI auf SAM 1 für die beiden Kombinationen der oop- und ip-Moden. Die entsprechenden Absorbanzspektren finden sich im Anhang in Abbildung A.12.	144
6.5	Zusammenfassung der bestimmten Werte für Kontaktwinkel der Oberflächen, Orientierung von BPE-PTCDI, Austrittsarbeit der Substrate und elektronische Wechselwirkung an der Grenzfläche in Abhängigkeit der Substrate.	151
A.1	Details zu Aufdampfrate und Gesamtschichtdicke der durchgeführten Aufdampfserien von F_4ZnPc	181
A.2	Details zu Aufdampfrate und Gesamtschichtdicke der durchgeführten Aufdampfserien von BPE-PTCDI.	181
A.3	Widerstände der bei 275 °C, 325 °C und 400 °C ausgeheizten sNiO-Schichten vor und nach OP-Behandlung	184
A.4	Bandenzuordnung von Molekül 1 und 2.	186

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank all denen aussprechen, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Insbesondere danke ich

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Möglichkeit in ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren und die hervorragende Betreuung während dieser Zeit.

Herr Prof. Dr. Reiner Dahint für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Sebastian Beck als erste Anlaufstelle bei experimentellen Fragestellungen und Schwierigkeiten für die vielen hilfreichen Diskussionen und Ratschläge und die unkomplizierte Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt ihm auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Sebastian Hietzschold, Florian Ullrich und Valentina Rohnacher für die vielen (langen) Tage im Reinraum, die unzähligen Messungen und die wertvollen Diskussionen.

allen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe Pucci und am INNOVATIONLAB für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre, die Stammtische und natürlich die Kanufahrten. Dabei möchte ich besonders Dr. Michael Sendner für das Korrekturlesen danken, sowie Patrick Reiser, Milan, Janusz und Tobias für viele gemeinsame Messungen und Gespräche.

der *Heidelberg Graduate School of Fundamental Physics* (HGSFP) für finanzielle Unterstützung bei Konferenzzreisen.

der Landesgraduiertenförderung für das Promotionsstipendium.

den Spielerinnen und Spielern des Unterwasserhockeyteams des TCO Weinheim für unglaublich viel Spaß, Ablenkung und Zusammenhalt und vor allem für den Gewinn in der ersten deutschen Meisterschaft im UWH 2017.

Prof. Dr. Gisele Daltrini Felice, Helfrid Hess, Liselotte Wagner und meinem Freund Conrad dafür, dass sie mir ein neues Land gezeigt haben.

meinen Eltern, auf deren bedingungslose Unterstützung ich mich immer verlassen kann.

Conrad, der stets für mich da ist und meinen Horizont erweitert. Não posso agradecer o suficiente. Você me completa, obrigada!