

Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Molekulare Systeme im Wechselspiel von Struktur und Ladung

**Optische in situ Spektroskopie an
organischen Dünnschichten**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium

vorgelegt von
Dipl. Phys. Thomas Dienel
geboren am 21. März 1979 in Görlitz

Dresden 2009



Eingereicht am 13. Oktober 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Leo
2. Gutachter: Prof. Dr. Moritz Sokolowski
3. Gutachter: Prof. Dr. Derck Schlettwein

Verteidigt am 23. Februar 2009

Für Julia

Im Gedenken an

Helmut Diemel

23. Juni 1927 – 21. März 2005

Die Gesichter unserer Familie sind magische Spiegel.
Betrachten wir die Menschen, die zu uns gehören,
sehen wir die Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft

Gail Lumet Buckley, *1937, US-amerikanische Schriftstellerin

Abstract

The aim of this work is the *in situ* monitoring of the growth of molecular thin films on either insulating (potassium chloride, -bromide and mica) or gold substrates by optical spectroscopy. The influence of the molecular arrangement and an optionally added doping on the properties is studied on perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) and titanyl phthalocyanine (TiOPc), deposited by molecular beam epitaxy.

The impact of perfect matching between the substrate's lattice constants and the dimensions of the molecules, appears in narrow absorption and emission bands in case of commensurate growth of PTCDA on potassium chloride. This arrangement and its metastability are proven by accompanying atomic force microscopy and advanced potential energy calculations. Once potassium can be added stepwise to monolayers of neutral PTCDA molecules, the spectral development towards PTCDA anions can be followed and assigned to the reached levels of charging.

The crystal growth of TiOPc molecules in phase II takes place on a wetting layer with phase I arrangement, proving earlier results by scanning tunneling microscopy. Measuring the thickness-dependent optical properties with (sub-)monolayer resolution allows a deeper understanding of the dependences of both, the oscillator strength and the efficiency of luminescence quenching, on the molecules' orientations with respect to each other and on their distance to the substrate.

Kurzfassung

Die optische *in situ*-Charakterisierung des Aufwachsens organischer Molekülschichten auf isolierenden und metallischen Substraten (Kaliumchlorid, -bromid und Glimmer, beziehungsweise Gold) ist Gegenstand dieser Arbeit. Am Beispiel der Substanzen Perylen-3,4,9,10-tetrakarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und Titanylphthalozyanin (TiOPc), die mittels Molekularstrahlepitaxie abgeschieden werden, wird der Einfluss der Anordnung der Moleküle und der gegebenenfalls hinzugefügten Dotierung auf die messbaren Eigenschaften untersucht.

Wie wichtig dabei die Feinabstimmung zwischen den Gitterkonstanten des Substrats und der Ausdehnung der Moleküle ist, äußert sich in schmalen Absorptions- und Emissionsbanden im Falle kommensurablen Wachstums von PTCDA auf Kaliumchlorid. Diese Anordnung und ihre Metastabilität werden mit begleitenden Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen und Kraftfeldrechnungen nachgewiesen. Ausgehend von Monolagen neutraler Moleküle kann durch die schrittweise Dotierung mit Kalium die spektrale Entwicklung der Absorption von PTCDA-Anionen verfolgt und einzelnen Ladungsstufen – von Mono- bis Tetraanionen – zugeordnet werden. Durch vorherige Bestrahlung mit Elektronen konnte Glimmer so modifiziert werden, dass auch die spektrale Signatur von PTCDA-Monokationen aufgeklärt werden konnte.

In Bestätigung früherer Rastertunnelmikroskopie-Ergebnisse zur Ausbildung von TiOPc-Kristallphasen erfolgt das Wachstum von Phase II auf einer Benetzungsschicht, die Phase I-Anordnung aufweist. Die Schichtdickenabhängigkeit der optischen Eigenschaften wird mit einer Genauigkeit im (Sub-)Monolagenbereich bestimmt und der Verlauf von Oszillatorstärke und Emissionslöschung durch die Orientierung der TiOPc-Moleküle zueinander beziehungsweise ihren Abstand zum Substrat erklärt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract – Kurzfassung	7
Inhaltsverzeichnis	9
1 Einleitung	11
2 Einführung: Organische Farbstoffe - organische Halbleiter	15
2.1 Vom Einzelmolekül zum Festkörper	15
2.2 Dotierung molekularer Schichten	19
3 Materialien	25
3.1 Substrate	25
3.1.1 Präparation	25
3.1.2 Glimmer	26
3.1.3 Alkalisalze	28
3.2 Organische Farbstoffe	29
3.2.1 Perylentetrakarbonsäuredianhydrid – PTCDA	29
3.2.2 Titanylphthalozyanin – TiOPc	32
4 Methoden und Technik	37
4.1 Organische Molekularstrahlepitaxie	37
4.1.1 Begriffsklärung	37
4.1.2 Epitaxietypen	38
4.2 Optische Messtechnik	39
4.2.1 Differentielle Reflexionsspektroskopie	40
4.2.2 Photolumineszenz (PL)	42
4.2.3 Optische Dichte	43
4.3 UHV-Anlage	44
4.3.1 Moleküle aufdampfen	45
4.3.2 Elektronenkanonen	46
4.3.3 Alkaliquellen	49
4.4 Strukturaufklärung	54
4.5 Kraftfeldrechnungen	55

5	Neutrale Moleküle: Epitaxie und optische Eigenschaften	57
5.1	PTCDA auf Glimmer: Vom Einzelmolekül zum Kristall	57
5.1.1	Absorption	58
5.1.2	Photolumineszenz	59
5.2	PTCDA auf KCl(100): Spektrale Verbreiterung und Kommensurabilität	62
5.2.1	Optik während des Wachstums	62
5.2.2	PTCDA-Strukturen auf KCl(100)	66
5.3	PTCDA auf KBr(100): Wie wichtig ist das Substrat?	71
5.3.1	Optische Spektren von PTCDA auf KBr	71
5.3.2	Struktur von PTCDA auf KBr(100)	74
5.4	Zusammenfassung - Substrateinfluss	77
6	Geladene Moleküle auf Oberflächen	79
6.1	PTCDA-Anionen auf Glimmer	79
6.1.1	Direkte Dotierung mit Kalium	80
6.1.2	Diskussion der spektralen Entwicklung	92
6.1.3	Dotierwirkung des Substrats Glimmer	97
6.2	PTCDA-Anionen auf KCl(100)	102
6.3	PTCDA-Kation	108
6.4	Zusammenfassung – geladene Moleküle	110
7	Kristallstrukturen und optische Eigenschaften eines Phthalocyanins	113
7.1	Absorption	114
7.1.1	Absorptionsspektren	115
7.1.2	Oszillatorstärke	118
7.1.3	Umordnung nach Schichtwachstum	120
7.2	Lichtemission	123
7.2.1	Experimentelle Ansätze	123
7.2.2	Emissionsspektren	124
7.2.3	Quanteneffizienz	126
7.3	Zusammenfassung - Kristallstrukturen und Optik	131
8	Zusammenfassung & Ausblick	133
	Literaturverzeichnis	139
	Abbildungsverzeichnis	155
	Tabellenverzeichnis	157
	Abkürzungsverzeichnis	159
	Lebenslauf	161
	Veröffentlichungen	163
	Danksagung	167

1 Einleitung

Moleküle und elektronische Bauelemente

Beginnend mit der Entwicklung erster elektronischer Komponenten auf Basis anorganischer Halbleiter in den 1950er Jahren hat sich diese Technologie rasant in nahezu alle Bereiche des täglichen Lebens ausgedehnt. Eine Voraussetzung für diesen Siegeszug mag dabei in der Anpassungsfähigkeit der Verwendung findenden anorganischen Halbleitermaterialien liegen. Bei entsprechender Umsetzung lässt sich mit diesen die gesamte Bandbreite vorstellbarer Elektronik von leistungsintensiven „Highend“-Produkten bis hin zu jenen Komponenten erfüllen, die für eine klar begrenzte Aufgabe entsprechend einfach ausgestaltet sein müssen.

Für die Erstellung der Komponenten wird fast immer im sogenannten „top-down“ Zugang vorgegangen, das heißt, in ein hochreines Substrat wird mittels vieler Prozessschritte die gewünschte Struktur hineingearbeitet und die dabei erreichbaren Dimensionen werden durch die zu verwendende Lithografie bestimmt. Die umfangreiche Prozessierung oder auch das im Produkt verbleibende Material bestimmen die Kosten. Möchte man sowohl die physikalischen als auch die monetären Grenzen überwinden, bietet sich daher der entgegengesetzte, von unten nach oben gerichtete Zugang („bottom-up approach“) an. Die zugrunde liegende Vision ist es, einzelne Bestandteile auf atomarem Niveau so anzuordnen, dass sich am Ende die gewünschten Eigenschaften ausbilden.

Eine Möglichkeit auf diesem Weg ist die Verwendung organischer Moleküle, die in diesem Zusammenhang als Bausteine vorstellbar sind. Es handelt sich um chemische Verbindungen, die auf den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff basieren und in immer neuen Variationen synthetisiert werden können. Grob gesprochen, bestimmt die Anordnung der Atome innerhalb eines Molekül dessen Eigenschaften. Daraus resultiert eine schier unbegrenzte Vielfalt, die es ermöglicht, die Moleküle auf die gewünschten Anwendungen maßzuschneidern.

Leuchtdioden, Solarzellen, Dünnschichttransistoren, nicht-flüchtige Speicher, Gassensoren und weitere elektronische Komponenten und Anwendungen lassen sich mit Molekülen im Labormaßstab realisieren oder sind bereits kommerziell verfügbar [1]. Beginnend mit den wegweisenden Veröffentlichungen Mitte der 1980er Jahre durch TANG *et al.* [2,3] zu ersten organischen Bauelementen hat eine erstaunliche Entwicklung eingesetzt. Grund dafür ist,

dass sich gleich mehrere Ansätze mit der Verwendung organischer Verbindungen umsetzen lassen: (i) Schaffung einer kostengünstigen Alternative, die für Elektronikkomponenten eingesetzt werden könnte, (ii) Ausnutzung physikalischer, insbesondere optischer, Eigenschaften, die in klassischen Halbleitern nur aufwendig bereitzustellen wären, und (iii) Anpassung der chemischen Verbindungen an ihre zu erfüllenden Aufgaben.

Als Beispiel für diesen letzten Punkt sei die Entwicklung organischer Solarzellen genannt, deren Effizienz entscheidend davon abhängt, welcher Spektralbereich des Sonnenlichts zur Energiekonversion genutzt werden kann. Durch Variation der Kettenglieder und Endgruppen der eingesetzten Moleküle kann nicht nur der Energiebereich des absorbierten Lichts eingestellt werden. Auch die Fähigkeit der Dotierung beziehungsweise der Wechselwirkung mit anderen organischen Verbindungen in benachbarten Schichten lässt sich anpassen [4].

Struktur - Eigenschaft - Beziehung

Nicht nur die Anordnung der Atome in den Molekülen bestimmt die Eigenschaften, sondern auch die Lage der Moleküle zueinander innerhalb einer Schicht. Ist man also an einem Bauteil interessiert, so muss diese Wechselwirkungen in Betracht gezogen oder ausgenutzt werden, denn in vielen Fällen bedingt die chemische Struktur der Moleküle deren Anordnung in einem Kristallgitter (die physikalische Struktur).

Um diese Prozesse der Wechselwirkung zwischen den beteiligten organischen Verbindungen und ihre gegenseitige Beeinflussung zu verstehen, ist es notwendig, sie an Systemen mit möglichst wenigen Einflussgrößen zu untersuchen. Verringert sich jedoch die Schichtdicke der beteiligten Verbindungen im Gesamtsystem eines elektronischen Bauteils, wird offensichtlich, dass das Substrat eine bedeutende Rolle spielt. Für nacheinander aufgebrachte Schichten spielt damit auch die Unterlage, wie auch immer sie beschaffen sein mag, eine entscheidende Rolle. Es kann durchaus vorkommen, dass sich die Moleküle in verschiedenen Kristallstrukturen anordnen und damit unterschiedliche Eigenschaften zeigen können. Erst wenn man diese Effekte verstanden hat, können sie auch für die gewünschten Bauteile angewendet werden und zum Beispiel durch Verringerung der notwendigen Materialmenge zu einer Reduktion des Herstellungsaufwandes beitragen.

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung ist die Umsetzung von Konzepten der klassischen, anorganischen Halbleiterphysik. Dazu zählt zum Beispiel die Dotierung, also das Einbringen von Verunreinigungen. Bei dieser Mischung von Materialien kann es jedoch dazu kommen, dass die Wechselwirkungen neue Eigenschaften des Gesamtsystems bedingen. Neben dem erwünschten Ladungstransfer kann es auch zur Bildung von Aggregaten oder einer Strukturumwandlung der kompletten Schicht, beziehungsweise eine Mischung aus diesen drei Möglichkeiten kommen. Möchte man zum Beispiel eine Strukturänderung ausschließen, so können Einkristalle der interessierenden Spezies mechanisch in Kontakt gebracht wer-

den und die an der Grenzfläche auftretenden Effekte bestimmt werden [5–7]. Besteht diese Möglichkeit nicht, so muss erst die Struktur molekularer Schichten und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften aufgeklärt werden, bevor man die Auswirkungen gegebenenfalls eingebrachter Ladungen zuordnen kann.

Themen dieser Arbeit

Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, beeinflussen sowohl die Substrate, auf denen die Moleküle sich anordnen sollen, als auch die Moleküle selbst die Struktur in den Schichten. Diese Anordnung wiederum bewirkt unterschiedliche Eigenschaften.

Eine Methode, die optischen Eigenschaften dünner Schichten während ihres Aufwachsens – also *in situ* – zu vermessen, ist die Differentielle Reflexionsspektroskopie. Mit dieser Technik werden Änderungen der Reflexion einer Oberfläche während des Schichtwachstums untersucht. Aus den Reflexionsspektren können anschließend die optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Auf diese Weise war es erstmals möglich, die Entwicklung der Eigenschaften einzelner Moleküle zu den Eigenschaften des sich ausbildenden Ensembles zu beobachten [8, 9]. Das dabei verwendete Molekül Perylentetrakarbonsäuredianhydrid (PTCDA) soll auch in dieser Arbeit im Vordergrund stehen, denn es eignet sich aufgrund seines Wachstumsverhaltens und der Bildung hoch geordneter Schichten hervorragend als Modellsystem. Das zweite untersuchte Molekül ist Titanylphthalocyanin (TiOPc), welches durch seine innermolekulare Struktur verschiedene Anordnungen im Kristallgitter zeigt und diese durch Randbedingungen während der Herstellung ausgewählt werden können, beziehungsweise anhand ihrer resultierenden Eigenschaften voneinander unterscheidbar sind.

Am Titel der vorliegenden Arbeit ist bereits ablesbar, dass nicht nur die Beziehungen zwischen der Struktur einer Schicht und den sich ergebenden Eigenschaften untersucht werden, sondern auch die Einflüsse von Ladungen auf diese Eigenschaften bestimmt werden. Da es neben den *direkten* Einflüssen (zum Beispiel: chemische Bindung, Ladungstransfer) auch zu Veränderungen in der Anordnung der Moleküle und damit *indirekten* Eigenschaftsänderungen kommen kann, lassen sich diese Unterschiede nur mit dem Verständnis der Schichten neutraler Moleküle bestimmen.

Folglich lässt sich die vorliegende Arbeit in zwei Kategorien unterteilen. In den Kapiteln „Neutrale Moleküle: Epitaxie und optische Eigenschaften“ (Kapitel 5) und „Kristallstrukturen und optische Eigenschaften eines Phthalocyanins“ (Kapitel 7) stehen die Struktureinflüsse auf die optischen Eigenschaften undotierter Moleküle im Vordergrund. Es wird gezeigt, wie sich die lokale Umgebung der Moleküle auf die Spektren auswirkt, dass Variationen des Substrats oder die bereits erreichte Schichtdicke der aufgetragenen organischen Moleküle zur Änderung ihrer Anordnung führen und dies optisch nachgewiesen werden kann. Als ausge-

wähltes Beispiel sei hier auf den Abschnitt „PTCDA auf Kaliumchlorid“ hingewiesen, in dem belegt wird, dass identische Adsorptionsplätze eines jeden Moleküls der ersten Monolage zu unerwartet scharfen Absorptionsmaxima des gesamten Ensembles führen.

Wie sich weitere besetzte elektronische Ladungszustände in einem Moleküle in dessen optischen Eigenschaften widerspiegeln, wird im Kapitel „Geladene Moleküle auf Oberflächen“ (Kapitel 6) beschrieben. Dazu werden erstmals Ionen einzelner Moleküle auf Festkörperoberflächen generiert, mit optischer Spektroskopie nachgewiesen und analysiert. Mittels Kalium werden dabei PTCDA-Anionen erzeugt und die auftretenden spektralen Maxima unterschiedlichen Ladungszuständen der Anionen zugeordnet. Versuche zur Erzeugung von PTCDA-Kationen mittels Modifikation des unterliegenden Substrats runden dieses Kapitel ab.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung ab, in der die gewonnenen Erkenntnisse kurz aufgegriffen werden. In Teilen sind in diese Arbeit die Ergebnisse der mitbetreuten Beleg- und Diplomarbeiten von Andreas KRAUSE und Daniel KASEMANN eingeflossen.

2 Einführung: Organische Farbstoffe, organische Halbleiter

Dieses Kapitel beginnt mit einem kurzen Abriss über die Struktur organischer Moleküle und dem Zusammenhang zwischen ihren optischen und elektronischen Eigenschaften. Da diese sehr stark von der Umgebung der Moleküle beeinflusst werden, umfasst die Beschreibung auch den Übergang vom Einzelmolekül zum Festkörper, also der Wechselwirkung der Moleküle miteinander. Darüber hinaus werden die Mechanismen von p- und n-Dotierung kurz vorgestellt.

2.1 Vom Einzelmolekül zum Festkörper

Chemische Struktur

Das herausragende Charakteristikum des Kohlenstoffatoms - oder vielmehr seiner vier Valenzelektronen - ist die Fähigkeit, mehrere Bindungen gleicher Energie einzugehen. Dieses Angleichen der Energieniveaus der äußeren Orbitale wird als Hybridisierung bezeichnet. Die einfachste Möglichkeit ist die Ausbildung von vier gleichen Bindungen, man spricht von sp^3 -Hybridisierung, und erhält zum Beispiel Methan (CH_4) als kleinsten Vertreter der Kohlenwasserstoffe. Die dabei entstehenden Bindungen werden als σ -Bindungen bezeichnet.

Eine weitere Möglichkeit ist die sp^2 -Hybridisierung. Dabei entarten im Kohlenstoffatom die beiden 2s-Orbitale und ein 2p-Orbital zu drei gleichen sp^2 -Orbitalen, die in einer Ebene angeordnet sind und jeweils Winkel von 120° einschließen. Das verbleibende p-Orbital steht senkrecht auf der Ebene der sp^2 -Orbitale und wird als p_z -Orbital bezeichnet. Während die sp^2 -Orbitale σ -Bindungen eingehen, bilden die p_z -Orbitale eine π -Bindung mit bindendem π - und antibindendem π^* -Zustand. Das einfachste Molekül ist hier das Ethen (C_2H_4). Während es zwischen den beiden beteiligten Kohlenstoffatomen eine σ - und eine π -Bindung gibt, sind die vier Wasserstoffatome über σ -Bindungen gebunden.

Weisen Moleküle aus mehreren Kohlenstoffatomen abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen auf, so können die π -Elektronen nicht mehr den einzelnen Atomen zugeordnet werden. Als Beispiel eines solchen Moleküls sei hier das 1,3-Butadien genannt. Die vier π -Elektronen (eines je Kohlenstoffatom) sind über das System delokalisiert und man spricht von einem konjugierten π -Elektronensystem. Beim einfachsten zyklischen Vertreter - dem Benzen - bilden die p_z -Elektronen ein ringförmiges π -Elektronensystem.

Absorption und Emission

Im Folgenden sollen die optischen und elektronischen Eigenschaften organischer Moleküle beschrieben werden. Die Wechselwirkung mit Licht spielt sich hauptsächlich zwischen dem obersten besetzten Molekülorbital (HOMO¹) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO²) ab, denn deren energetischer Abstand liegt im Bereich zwischen 1,2 und 4 eV.

Im Einteilchenbild finden die niederenergetischen elektronischen Übergänge im π -Elektronensystem des Moleküls statt. Beim Übergang mit der kleinsten Energie wird das Elektron vom HOMO in das LUMO, also vom π ins π^* -Orbital angehoben. Die weiteren Elektronen des Systems und das bei Anregung zurückbleibende Loch führen aufgrund der Coulombwechselwirkung zu einer Verringerung der Anregungsenergie. Da elektronische Übergänge schneller ablaufen als Bewegungen der Atomkerne, sind nur solche Übergänge zugelassen, bei denen die Relativkoordinate konstant bleibt (FRANCK-CONDON-Prinzip).

In Abbildung 2.1 sind die anregbaren Übergänge als vertikale Pfeile skizziert. Neben den elektronischen Anregungen können auch Schwingungen angeregt werden, bei denen die Atome in den Molekülen um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Für die in dieser Arbeit betrachteten großen Moleküle hat man wegen der Anzahl enthaltener Atome deutlich mehr Schwingungsfreiheitsgrade, als in dem einfachen Bild dargestellt werden. Des Weiteren können die möglichen Übergänge aus mehreren solcher Beiträge zusammengesetzt sein.

Bei einer elektronischen Anregung können auch höhere vibronische Zustände angeregt werden, aus denen das Elektron in den niedrigsten angeregten Zustand relaxiert (Kasha-Regel). Da auch die Kerne relaxieren, ergibt sich eine neue Gleichgewichtsposition für den angeregten Zustand, aus dem das Molekül strahlend (Lumineszenz) oder strahlungslos (interne Konversion) in den Grundzustand übergehen kann. Die energetische Verschiebung zwischen Absorption und Emission wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

Mit dem FRANCK-CONDON-Prinzip ist es möglich, die Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Emissionspektren zu erklären. Absorptionsmaxima, die zu *einem* elektronischen Über-

¹engl.: highest occupied molecular orbital

²engl.: lowest unoccupied molecular orbital

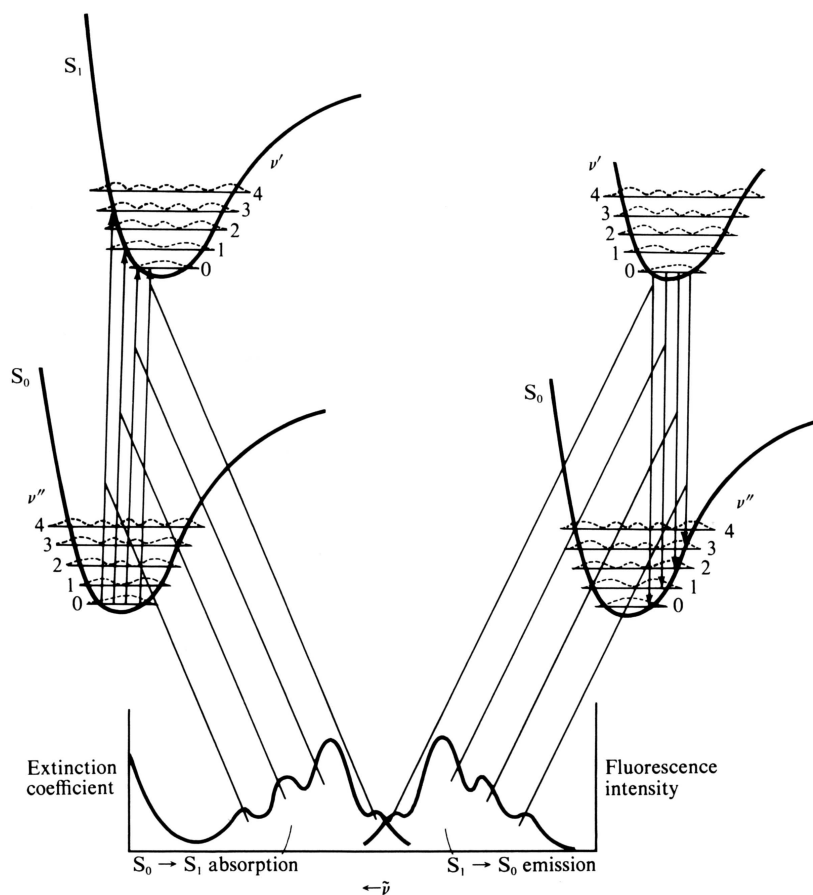


Abb. 2.1: Energieniveauschema mit eingezeichneten Übergängen, die die Spiegelsymmetrie für Absorption und Emission verdeutlichen (entnommen aus [10]).

gang gehören, werden als Absorptionsband bezeichnet; Analoges gilt für die Emission. In einem solchen Band sind dann alle vibronischen Obertöne zusammengefasst.

Die Stärke der elektronischen Übergänge (inklusive aller vibronischen Progressionen) für Moleküle in Lösung wird durch die Oszillatorstärke (OS) beschrieben [10–12]. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit dem Lösungsmittel vernachlässigbar ist und keine Aggregate der Moleküle untereinander gebildet werden, kann man die beobachtete OS dem Einzelmolekül zuschreiben.

Zwischenmolekulare Bindung

Während die Atome in einem Molekül kovalent gebunden sind, sind die Kräfte zwischen den Molekülen sehr gering. Die Anziehung basiert auf induzierten Dipolen und wird als van-der-Waals-Kraft bezeichnet. Diese Bindung von Molekülen führt im kleinsten Maßstab zur Bildung von physikalischen Dimeren. Unter der Annahme, dass die Wellenfunktion als Produkt der Wellenfunktionen der Einzelmoleküle geschrieben werden kann, ist der energetische

Grundzustand eines solchen Systems die Summe der Energien der einzelnen Moleküle plus einem Wechselwirkungsterm. In den elektronisch angeregten Zuständen kommt es zur energetischen Aufspaltung in Abhängigkeit von der Orientierung der Moleküle zueinander [10]. Der Übergang zu größeren Aggregaten bedingt eine immer weitere Aufspaltung der Anregungszustände, so dass in Absorptionsspektren eine Verbreiterung der Banden beobachtbar wird.

Exzitonen

Im bisher gezeichneten Bild der elektronischen Anregung wurde ein in einen höheren Zustand angeregtes Elektron als unabhängig betrachtet, was nicht der vollen Wahrheit entspricht. Das Elektron und das hinterlassene Loch sind aufgrund ihrer Ladung Coulombkräften ausgesetzt und können einen gebundenen Zustand bilden, der als Exziton bezeichnet wird. Die Bindungsenergie dieses Zustandes senkt somit die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron anzuregen. Der niedrigste optische Übergang ist somit nicht der Abstand zwischen π und π^* , sondern liegt innerhalb dieser elektronischen Bandlücke und wird als optische Bandlücke bezeichnet.

In einem Festkörper sind zwei grundlegende Typen von Exzitonen definiert: langreichweitige Wannier-Mott-Exzitonen und lokalisierte Frenkel-Exzitonen. Erstere werden zur Beschreibung von Anregungszuständen in anorganischen Halbleitern verwendet. Die Anregung erfolgt dabei durch Anheben eines Elektrons aus dem voll besetzten Valenzband in das leere Leitungsband. Die geringe Wechselwirkung zwischen Elektron und zurückgelassenem Loch führt zu einem großen Abstand der beiden Ladungsträger.

Frenkel-Exzitonen dagegen sind vollständig auf einem Molekül lokalisiert und werden daher häufig zur Beschreibung von Anregungszuständen in Molekülkristallen verwendet. Eine mögliche Stufe zwischen diesen beiden Typen sind Ladungstransfer-Exzitonen, bei denen beide Ladungen, Elektron und Loch, auf verschiedenen Molekülen lokalisiert sind.

Dielektrische Umgebung

Wird ein Molekül in einem Lösungsmittel gelöst, so beeinflusst dieses die elektronischen Eigenschaften des Moleküls. Das Lösungsmittel kann dabei im weitesten Sinne sowohl gasförmig, flüssig oder fest sein. In dieser Einteilung ist auch der Festkörper der Molekülspezies enthalten, denn einige Eigenschaften beim Übergang von Einzelmolekül zum Kristall können analog zu denen eines Moleküls in einer Lösung beschrieben werden.

Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und die Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten der gelösten Moleküle und denen des Lösungsmittels sind die wichtigsten Wechselwirkungen. Wird durch Anregung mit Photonen ein polarer Anregungszustand im gelösten Molekül erzeugt, so richten sich die Dipole der benachbarten Lösungsmittelmoleküle aus.

Durch diese Relaxation kann ein neuer Gleichgewichtszustand eingenommen werden. Die Energie dieses Zustand liegt dann tiefer als im ursprünglichen Ausgangszustand. Rekombiniert die Anregung strahlend in den Grundzustand, ist eine gegenüber der Anregung rotverschobene Emission beobachtbar. Zur Einordnung der Polarisierungseffekte in Lösungsmitteln gibt es mehrere Modelle, deren Details in [13] sehr ausführlich beschrieben werden.

2.2 Dotierung molekularer Schichten

Auf dem Weg vom einzelnen organischen Molekül zum daraus aufgebauten elektronischen Bauelement muss die erwünschte Ladungsträgerkonzentration eingestellt werden. Im Gegensatz zu anorganischen Materialien, wie Silizium oder GaAs, die bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ haben, können in organischen Einkristallen nur wenige $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht werden. Zwar konnten in Tieftemperaturexperimenten deutlich höhere Beweglichkeiten in solchen Proben gezeigt werden [14], doch überwiegen in Anwendungen eher dünne Schichten mit polykristallinen oder gar amorphen Strukturen. In Aufdampfschichten liegen die Beweglichkeiten um einige Größenordnungen unter den für Einkristalle erreichbaren Werten.

In der klassischen anorganischen Halbleiterindustrie stellte es einen Durchbruch dar, als durch Dotierung, also das gezielte Einbringen von Verunreinigungen (Fremdatome), die Art der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) und Leitfähigkeit der gewünschten Anwendung angepasst werden konnte. Ein analoges Ergebnis ließ sich auch für molekulare Halbleiter und damit Bauelemente aus diesen zeigen [15, 16]. Durch die gezielte Dotierung, in diesen Fällen der parallelen Verdampfung der Dotanten während des Aufwachsens der organischen Schicht, konnte die Effizienz beispielsweise von OLEDs gesteigert werden.

Das Prinzip der Dotierung ist das Einbringen von Fremdatomen/-molekülen, die als Donatoren D oder Akzeptoren A auf die Elektronen des Matrixmaterials M wirken. Es werden also Elektronen abgeben oder aufgenommen.



Durch die Coulomb-Wechselwirkung sind diese Ladungstransferzustände noch gebunden, und können zum Beispiel durch ein elektrisches Feld getrennt werden. Je nachdem welche freien Ladungsträger danach in der Mehrzahl sind (Majoritätsladungsträger), wird das Material nach n-leitend (Elektronen) und p-leitend (Löcher) unterschieden. Da diese beiden Fälle durch die gewählte Dotierung verursacht sind, wird diese entsprechend als n- oder p-Dotierung bezeichnet. Da hier nicht die Leitfähigkeit oder Effizienz einzelner Schichten

eines Bauteiles im Vordergrund steht, ist es für die weiteren Betrachtungen unerheblich, ob es sich um freie oder gebundene Ladungen handelt.

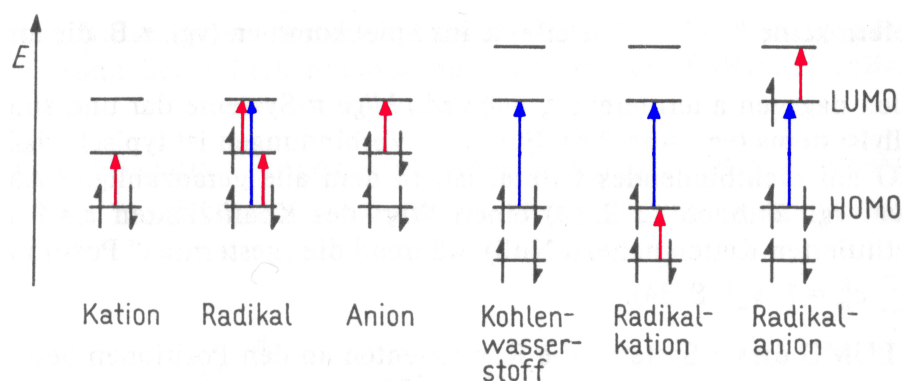


Abb. 2.2: Schema der Elektronenübergänge in Molekülen und Radikalen und deren Ionen entnommen aus [17]. Schwarze Pfeile zeigen die Besetzung der Niveaus, rote und blaue Pfeile symbolisieren die optischen Übergänge.

Aus Sicht des Chemikers handelt es sich nach erfolgreichem Ladungstransfer um Radikale (Radikationen oder Molekülionen), die durch ein ungepaartes Elektron gekennzeichnet sind [17]. Bei Anionen besetzt das zusätzliche Elektron das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO), im Kation fehlt ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO).

Entsprechend Abbildung 2.2 lässt sich so auch die langwellige Absorption der Ionen verstehen. Die Symmetrie zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen sollte dabei zu ähnlichen Übergangsenergien in Anionen und Kationen führen. Allerdings ist an dieser Stelle zu beachten, dass eine Änderung der Elektronenkonfiguration auch eine Änderung der Energie der Orbitale bewirkt, auf die in diesem Schema nicht eingegangen wird.

Donatoren, n-Dotierung

Das Ziel der n-Dotierung ist es, dem Matrixmaterial freie Elektronen zur Verfügung zu stellen. Dabei können nur freie Zustände im LUMO (und höheren Niveaus) besetzt werden. Eine sehr effektive Methode ist dabei das Einbringen von Alkalimetallatomen, die eine geringe Austrittsarbeit aufweisen.

Bereits Mitte der 60er Jahre wurde versucht, Anthrazen-Einkristalle durch Aufbringen von Natrium zu dotieren [18]. Auch in Lösungen wurde gearbeitet, zum Beispiel wurde an Naphthalen, gelöst in Tetrahydrofuran, die Dotierwirkung von Kalium und Natrium nachgewiesen [19], indem mit einem anschließend eingebrachten Elektronenakzeptor die Dotierung aufgehoben und bei höherer Konzentration umgekehrt werden konnte.

Mehrtägige Reaktionen waren notwendig, um anschließend die Dotierwirkung auf aromatische Moleküle wie Pyren oder Perylen in Lösung nachzuweisen [20, 21]. Bei Aluminium-tris-(8-hydroxyquinolin) (Alq_3) konnte Dotierung mit Lithium [22], Kalium oder Lithium [23],

Kalzium [24] oder auch Natrium [25] nachgewiesen werden. In den zugehörigen Photoelektronenspektren, welche besetzte Zustände wiedergeben, zeigten sich Intensitäten innerhalb der ursprünglichen Bandlücke. Diese „gap states“ veränderten mit steigender Dotierkonzentration sowohl Intensität als auch ihre energetische Position.

Diese wenigen Zitate sollen nur einen kleinen Einblick in die Literatur geben, die aufgrund der technischen Relevanz der Dotierung sehr vielfältig ist. Für Fragen der Grundlagenforschung werden sehr häufig Alkalimetalle eingesetzt, da deren geringe Größe – im Vergleich zu molekularen Dotanten – nicht zu sterischen Behinderungen der Anordnung in der Schicht führt und somit leichter zu einem Ladungstransfer. Leider begünstigt die geringe Größe auch die Diffusion der Atome und kann zum Beispiel an einem pn-Übergang zur Aufhebung der Dotierung führen, also einem Degradieren des Bauelements. Um diese Probleme zu umgehen, wird seit einiger Zeit versucht, geeignete molekulare Donatoren zu finden [26].

Akzeptoren, p-Dotierung

Analog zur n-Dotierung kann man auch eine p-Dotierung durch Elementeinbringung erreichen. Dies geht besonders gut, wenn die Moleküle einen leichten Donorcharakter aufweisen, also das höchste besetzte Orbital möglichst nah an der Vakuumenergie liegt. Bei diesen geringen Ionisierungsenergien kann die molekulare Schicht dann stark oxidierenden Gasen wie Iod oder Brom ausgesetzt werden, die dann als Elektronenakzeptoren wirken [27–29]. Die leichten Elemente führen zu einer Dotierung, die thermisch instabil ist, denn Diffusion ist bei Raumtemperatur in der Schicht möglich.

Etwas größere Verbindungen wie Arsenfluorid (AsF_5) oder Ammoniak (NH_3) wurden verwendet [19], doch wirklich stabile Ladungstransfers konnten erst durch den Einsatz größerer organischer Akzeptoren realisiert werden. Am längsten Verwendung finden dabei Tetrazyanochinodimethan (TCNQ) oder dessen fluorierte Form Tetrafluoro-Tetrazyanochinodimethan ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$) [15, 30–33].

Einige Eigenschaften von $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ werden im nächsten Kapitel besprochen, während hier die Dotierwirkung auf andere Moleküle im Mittelpunkt stehen soll. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 2.3 die Dotierung von Zinkphthalocyanin (ZnPc) gezeigt. Mit diesem Materialsystem lässt sich ein nahezu vollständiger Ladungstransfer realisieren [31, 35]. Wie sich an den Energieniveaus erkennen lässt, können die Elektronen aus dem HOMO des ZnPc sehr leicht auf das LUMO des $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ übergehen (den Elektronenakzeptor). Es entstehen also positiv geladene ZnPc-Moleküle und negativ geladenes $\text{F}_4\text{-TCNQ}$.

Da es sich um Besetzungsänderung handelt, sind diese auch mit der Elektronenspektroskopie nachweisbar. Abbildung 2.3 kann man entnehmen, dass das ursprünglich unbesetzte

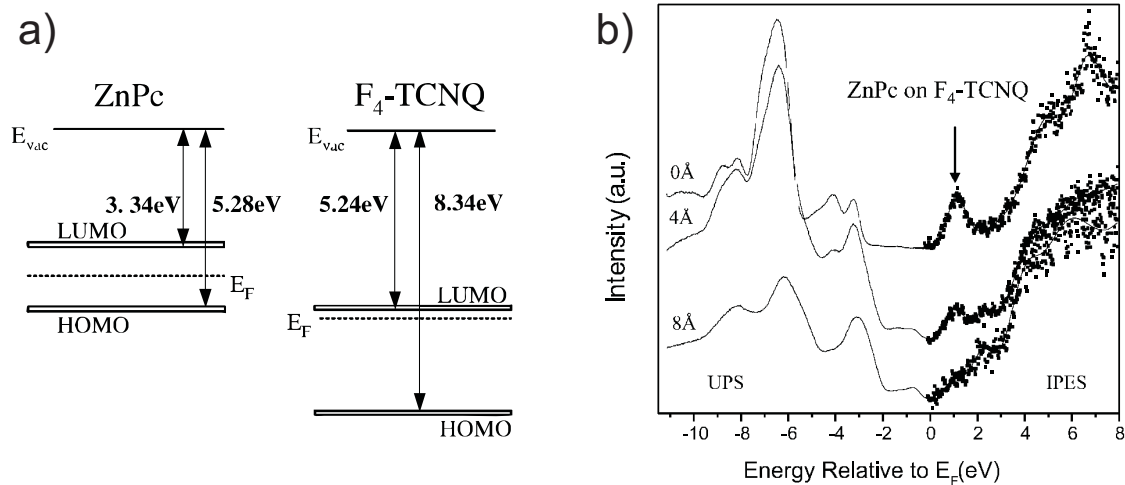


Abb. 2.3: Mechanismus der p-Dotierung am Beispiel von Zinkphthalocyanin (ZnPc) mit F_4 -TCNQ (entnommen aus [34]). a) Gegenüberstellung der Energieniveaus in unabhängigen Einzelschichten von ZnPc und F_4 -TCNQ. Vom hoch liegenden HOMO des ZnPc können die Elektronen leicht in das LUMO des F_4 -TCNQ übergehen. b) UPS-IPES-Kurven für das Aufdampfen von ZnPc auf F_4 -TCNQ. Der senkrechte Pfeil markiert den unbesetzten Zustand im F_4 -TCNQ, der durch die Elektronen des ZnPc besetzt wird.

Niveau im F_4 -TCNQ bei ~ 1 eV (IPES³ detektiert unbesetzte Zustände) mit steigender Bedeckung mit ZnPc verschwindet [34].

Ladungstransfer einzelner Moleküle

Zur Vervollständigung der in aktuellen Veröffentlichungen beschriebenen Effekte sei an dieser Stelle die direkte Beobachtung von geladenen Zuständen in Metallclustern oder einzelnen Molekülen auf isolierenden Substraten erwähnt.

BARTH *et al.* beschreiben neben der Anordnung auch das elektronische Erscheinungsbild von Gold-Nanoclustern auf Alkalihalogenidoberflächen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass es einen Ladungstransfer vom Substrat auf die Goldaggregate gibt und das anschließende Tunneln der Ladungen zwischen benachbarten Clustern zu einer gleichmäßigen Ladungsverteilung führt. Auch durch die Messspitze (Federbalken des AFM) in den Clustern induzierte Ladungen konnten so beobachtet werden [36].

Darüberhinaus wurde auch schon der Ladungszustand einzelner Goldatome auf isolierenden Alkalihalogenidschichten von nur wenigen Monolagen Dicke beschrieben [37]. Aufbauend auf diesen Studien wurde die Wechselwirkung zwischen Goldatomen und einzelnen Pentacenmolekülen untersucht [38, 39].

³engl.: inverse photoelectron spectroscopy / inverse Photoelektronenspektroskopie

Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Ladungstransfer auf graphitische Systeme, zum Beispiel bei der Abscheidung von Kalium auf HOPG⁴ [40–42] oder auch mit der Dotierung einer einzelnen Graphitschicht (Graphen) auf einem Substrat mittels Kalium [43]. Auch bei Bedeckungen mit Kalium über einer halben Monolage wird in diesen Fällen keine Aggregation der Alkalimetallatome beobachtet.

⁴engl.: highly oriented pyrolytic graphite / hochgeordnetes pyrolytisches Graphit

3 Materialien

Hier sollen die wichtigsten Eigenschaften der Substrate und organischen Materialien, die in dieser Arbeit Verwendung finden kurz vorgestellt werden. Für die beiden Substrattypen – Metalle und Isolatoren – wird auch ihre jeweils notwendige Vorbereitung (Präparation) beschrieben. Bisherige Ergebnisse zum Wachstum organischer Dünnschichten und den optischen Eigenschaften der organischen Moleküle werden kurz vorgestellt.

3.1 Substrate

Für die Erstellung der Experimente, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden zwei Typen von Substratmaterialien verwendet: (i) Gold, als Einkristall mit einer (111) Oberflächenorientierung sowie (ii) als elektrisch isolierende Materialien Glimmer und die Alkalisalze: Kaliumchlorid (KCl) und Kaliumbromid (KBr). Beide Substrattypen unterscheiden sich in den Schritten ihrer Vorbereitung.

3.1.1 Präparation

Metalle Der verwendete Goldeinkristall - Au(111) - lässt sich durch Abtragen der Oberfläche mit Ionenstrahl (Argon-Sputtern) reinigen. Für 30 Minuten werden dabei Ar^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 600 eV auf die Probe geschossen (ISE-10 Sputtergun der Fa. Omicron). Die entstehende Aufrauhung der Oberfläche kann durch einen anschließenden Heizschritt (annealing¹) bei etwa 550°C ausgeglichen werden.

in den vorliegenden Experimenten wurde die Qualität der Oberfläche anschließend mit LEED², AES³, und STM⁴ im Vakuum kontrolliert. In den meisten Fällen waren mehrere Durchläufe der beschriebenen Prozedur notwendig, bis der Kristall sauber war und eine für

¹engl.: Ausheilen

²engl.: low energy electron diffraction / niederenergetische Elektronenbeugung

³engl.: auger electron spectroscopy / Augerelektronenspektroskopie

⁴engl.: scanning tunneling microscope / Rastertunnelmikroskop

die Au(111)-Oberfläche typische Rekonstruktion ($22 \times \sqrt{3}$) zeigte. Mit leicht abgewandelten Parametern kann diese Prozedur für alle metallischen Oberflächen im Vakuum verwendet werden.

Isolatoren Die noch zu beschreibenden Isolatoren sind kristallin und können entlang bestimmter Ebenen leicht gespaltet werden. Dabei entstehen atomar glatte Oberflächen, die sofort von einer Wasserschicht bedeckt werden. Da sich diese Adsorption beim Spalten an Luft nicht verhindern lässt, muss das Substrat vor dem Aufbringen der Moleküle im Vakuum ausgeheizt werden. Dies erfolgte mit einer im Probenhalter befindlichen Widerstandsheizung, die das Substrat für etwa 1 Stunde auf 150°C erwärmte. Anschließend konnte das Substrat auf Raumtemperatur abkühlen.

3.1.2 Glimmer

Glimmer ist der Oberbegriff für Schichtsilikate, welches die am häufigsten in der Erdkruste vorkommenden Minerale sind. Der in dieser Arbeit verwendete Glimmer ist ein Aluminiumsilikat mit der Bezeichnung Muskovit und der Stöchiometrie $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Die Kaliumionen (K^+ -Ionen) bilden dabei die Verbindung zwischen den negativen Silikatschichten ($\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Eine schematische Skizze der Struktur ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben.

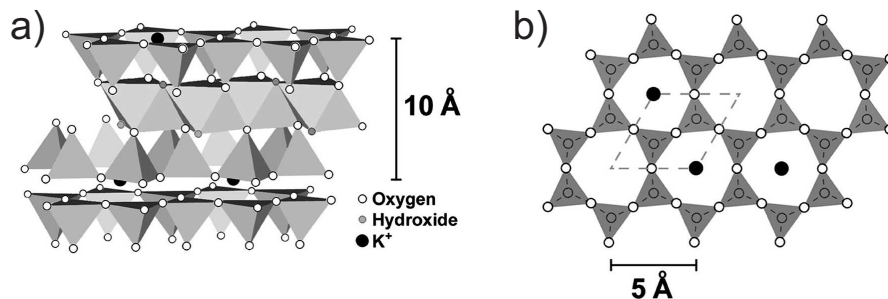


Abb. 3.1: Struktur von Muskovit-Glimmer. a) Jede der Silikatschichten besteht aus zwei Lagen gegeneinander gerichteter Tetraeder, die durch Oktaeder miteinander verbunden werden. Die Gesamtdicke beträgt rund 1 nm. Durch Kaliumionen werden die Silikatschichten zusammengehalten. b) Spaltet man entlang der Kaliumebene, entstehen zwei Oberflächen, deren Löcher in der Tetraeder-schicht zur Hälfte mit Kaliumionen gefüllt sind (entnommen aus [44]).

Entlang der Ebene der Kaliumionen kann die Struktur gespaltet werden und Kalium befindet sich dann an den beiden entstehenden Oberflächen. Dieses Aufteilen auf zwei Flächen führt jedoch zu vielen Fehlstellen und einer ungleichmäßigen Verteilung des Kaliums in den Hohlräumen der Oberfläche der Silikatschicht (vergleiche Abbildung 3.1). Diese annähernd hexagonale Struktur wurde zum Beispiel von KUWAHARA mit AFM⁵ untersucht [45]. Ma-

⁵engl.: atomic force microscopy / Rasterkraftmikroskop

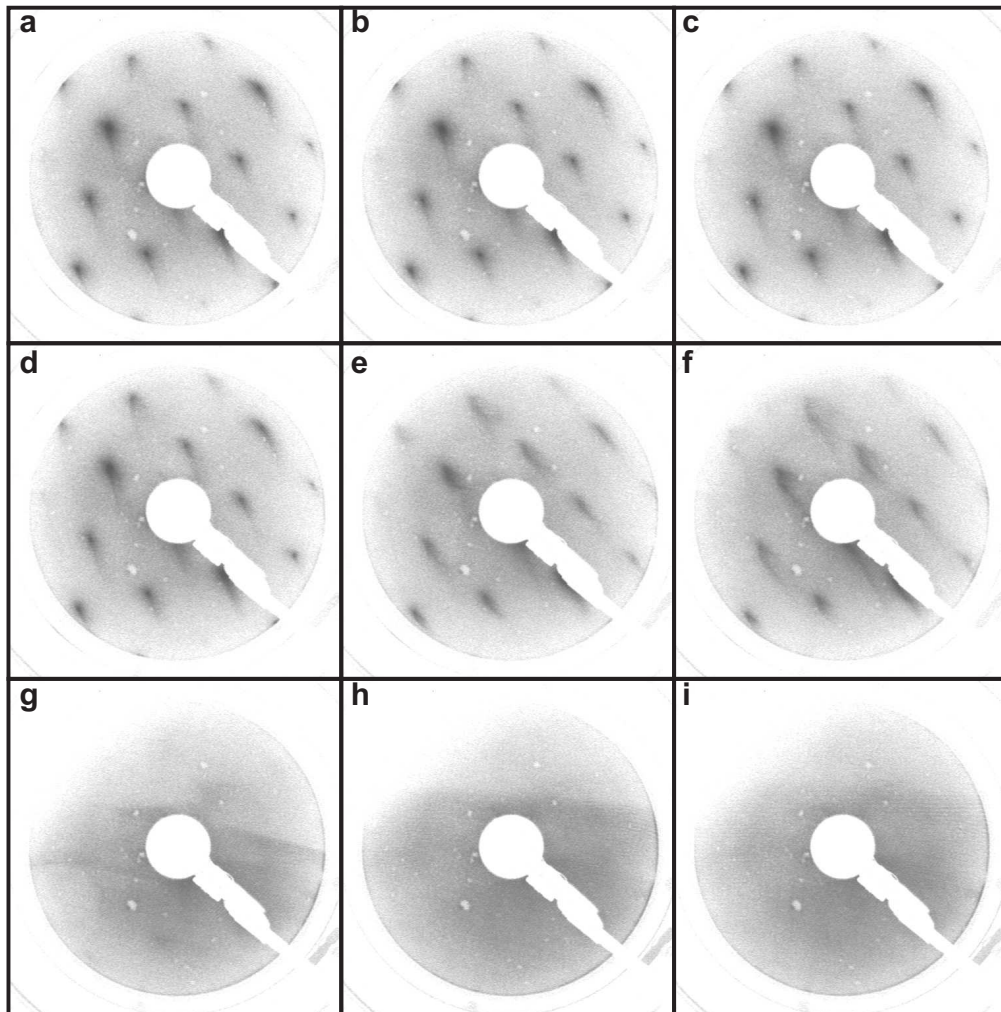


Abb. 3.2: Serie von LEED-Bildern einer Glimmeroberfläche, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 60 V. Mit steigender Bestrahlungsdauer führt die Aufladung der Probe zum Verschwinden der Struktur in den Bildern. Die Aufladung entsteht, da mehr Elektronen auf die Probe treffen als emittiert werden. Der zeitliche Abstand (Bestrahlungszeit) zwischen den Teilabbildungen **a** und **i** beträgt etwa eine Minute.

kroskopisch ist das Substrat dennoch elektrisch neutral. In wässriger Lösung, zum Beispiel der adsorbierten Wasserschicht, kann das Kalium desorbieren und andere Plätze besetzen, beziehungsweise durch andere Atome/Ionen ersetzt werden. Die ortsfeste negative Ladung in den Silikatschichten kann zum Beispiel auch durch Oxoniumionen (H_3O^+) abgesättigt werden.

Desweiteren kann die Glimmeroberfläche durch geeignete Lösungsmittel modifiziert werden [46]. Zum Beispiel kann durch eine KCl-Lösung der Kaliumanteil an der Oberfläche erhöht werden, indem die Kaliumionen aus der Lösung die freien Gitterplätze auf dem Substrat besetzen [44].

Da es sich um ein isolierendes Substrat handelt, soll an dieser Stelle kurz auf die Auswirkungen einer Bestrahlung mit Elektronen eingegangen werden. In Abhängigkeit von der Primärenergie der eingestrahnten Elektronen kann dies zu positiver oder negativer Aufladung des Substrats führen. Abbildung 3.2 illustriert an einer Serie von Beugungsbildern der Oberfläche die abnehmende Qualität mit der Bestrahlungsdauer. Die Energie von ~ 60 eV reicht nicht aus, um ausreichend Sekundärelektronen zu emittieren, die die adsorbierte Ladung kompensieren könnten [47, 48].

Die Energieabhängigkeit dieses Effektes wird in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Zieht man die dort beschriebene Zunahme der Emission von Sekundärelektronen mit steigender Energie in Betracht, lässt sich mit einer hohen Beschleunigungsspannung eine positive Ladung des Substrates erzielen (siehe Abbildung 4.7 in Abschnitt 4.3.2). Die Beständigkeit dieser Ladung auf dem Substrat hängt im Wesentlichen vom Oberflächenwiderstand der Probe (10^{13} Ohm pro Fläche [49]) und ihrer isolierenden Befestigung am Probenhalter ab.

Ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit getestet, wurde das Spalten von Glimmersubstraten im Vakuum. Mittels eines Streifens TESAfilm⁶, der auf ein im Probenhalter befestigtes Glimmerblättchen aufgeklebt wurde, lässt sich im Vakuum unter Zuhilfenahme der Schubstange (siehe Kapitel Vakuumanlage, Abschnitt 4.3) mindestens eine Silikatschicht abziehen. Das so vorbereitete Substrat muss nicht ausgeheizt werden, sondern steht für die Bedampfung mit Molekülen zu Verfügung. Dass in diesem Fall viele Ladungen auf der Oberfläche verbleiben, verhindert nach OSTENDORF et al. [50] auch die Untersuchung der Oberfläche mit AFM.

3.1.3 Alkalisalze

Die Alkalisalze bilden Ionenkristalle mit Natriumchloridstruktur (Gitterkonstanten: $a_{\text{KCl}} = 6,29$ Å und $a_{\text{KBr}} = 6,60$ Å entnommen aus [51]), die Einkristalle können entlang der (100)-Ebenen gespaltet werden. Das größte Problem dieser Substrate ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchte, denn bereits eine Wasserschicht löst die obersten Atomlagen an und bildet eine gesättigte Lösung an der Oberfläche. Durch Ausheizen im Vakuum kann die Oberfläche rekristallisiert werden, wie man anhand der atomaren Auflösung des Substrats in den Abbildungen von Kapitel 5 sehen kann.

Die optisch relevante Eigenschaft der beiden Kaliumsalze ist ihre hohe Transparenz in einem weiten Wellenlängenbereich. In Abbildung 3.3 ist exemplarisch ein Transmissionspektrum für KBr gezeigt [52]. Dieses Material wird daher für Fenster oder als Substrat für die Infrarotspektroskopie eingesetzt.

Die bereits angesprochene Ausbildung atomar glatter Bruchflächen hat zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen zu ihren Eigenschaften geführt. Wie sich diese Oberflächen im Va-

⁶TESA ist ein Markenname und seit 2001 Name des produzierenden Unternehmens, www.tesa.de

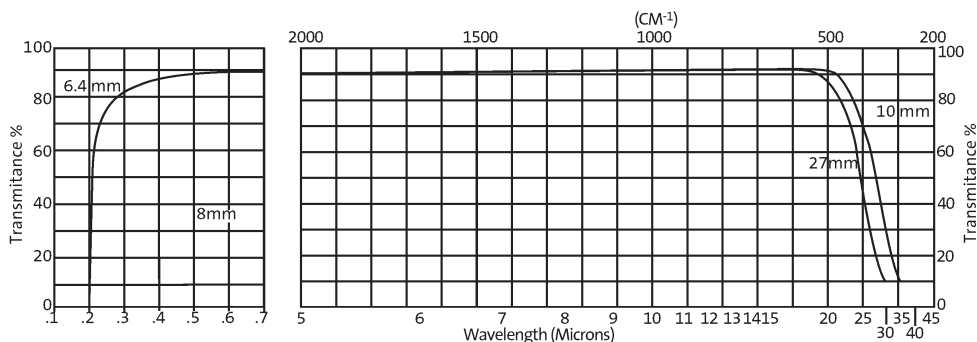


Abb. 3.3: Transmissionsspektrum für Kaliumbromid (entnommen aus Ref. [52]). Die erkennbar hohe Transparenz bis in den IR-Bereich begründet die häufige Verwendung als Substratmaterial in diesem Wellenlängenbereich.

kuum verhalten und wie sie tatsächlich beschaffen sind, lässt sich den Arbeiten von BENNEWITZ *et al.* entnehmen [53,54]. Dass auftretende Stufenkanten nicht stöchiometrisch besetzt sein müssen, kann zu einer Nettoladung dieser Bereiche oder auch der kompletten Oberfläche führen [55]. Als Ausblick auf ein mögliches Wachstumsverhalten organischer Moleküle seien zwei Untersuchungen genannt, in denen festgestellt wurde, dass die Stufen und flachen Löcher auf dem Substrat als Aggregationskeime dienen [56,57].

Die sehr einfache kubische Struktur, die häufig als klassisches Beispiel eines Ionenkristalls angesehen wird, macht einige Alkalihalogenide zu idealen Substratmaterialien. Mit ihnen ist es möglich, Modellvorstellungen an beobachteten Effekten zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen. Die verwendeten Alkalihalogenide kristallisieren in der Natriumchloridstruktur. Diese kann durch zwei kubischflächenzentrierte Gitter (fcc)⁷ der beiden Ionensorten, die um eine halbe Gitterkonstante entlang einer einfachen Richtung gegeneinander verschoben wurden, beschrieben werden. Die Gitterkonstanten der hier genutzten Alkalihalogenide weisen einen Unterschied von lediglich etwa 5% auf [51].

3.2 Organische Farbstoffe

Die zu untersuchenden Stoffe dieser Arbeit sind organische Farbstoffmoleküle, deren chemische Struktur und aus der Literatur bekannte Eigenschaften im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

3.2.1 Perylentetrakarbonsäuredianhydrid – PTCDA

Der vollständigere Name dieses Perylenderivats, das im Weiteren mit PTCDA abgekürzt wird, lautet Perylen-3,4,9,10-Tetrakarbonsäure-Dianhydrid. Dieses planare Molekül kann

⁷engl.: face-centered cubic

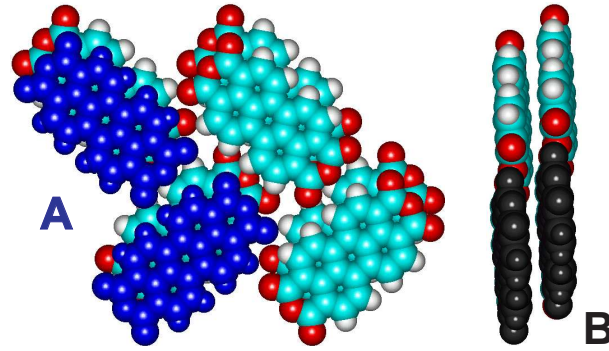


Abb. 3.4: Struktur eines PTCDA-Kristall **A**) Blick auf die (102) Ebene, die parallel zur Substratoberfläche orientiert wächst. **B**) Seitenansicht auf Stapelrichtung der Moleküle (übernommen aus Ref. [8]).

als *Drosophila* der organischen Molekularstrahlepitaxie bezeichnet werden. Als Modellsystem zeichnet es sich insbesondere dadurch aus, dass es auf den meisten Substraten flach aufwächst.

Struktur

Die Struktur der von den PTCDA-Molekülen gebildeten Kristalle wurde von MÖBUS *et al.* zum ersten Mal beschrieben [58]. Die Strukturdaten der beiden Kristallphasen des PTCDA sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Fläche der (102) Ebenen und der Abstand benachbarter Moleküle in diesen Phasen weichen nur geringfügig voneinander ab.

Tab. 3.1: Daten zur Struktur der Kristallphasen von PTCDA (entnommen aus [58]).

	α -Phase	β -Phase
a / nm	0,374	0,378(01)
b / nm	1,196	1,930(03)
c / nm	1,734	1,077(02)
β / °	98,8	83,6(1)
Volumen der Einheitszelle V / nm ³	0,7665	0,7808
Fläche der Einheitszelle in der (102) Ebene / nm ²	2,3812	3,403
$h(102)$ / nm	0,322	0,325
Winkel zwischen a-Achse und (102) Ebene / °	30,6	30,7

Aus der großen Vielfalt vorliegender Strukturuntersuchungen der Anordnung von PTCDA-Molekülen in den ersten Lagen sollen hier einige Substrate benannt werden. Dazu gehören Metalloberflächen diverser Orientierungen (Au, Cu, Ni) [59–67], Halbleiter (Si, GaAs) [68], Graphit (HOPG) [69] und Isolatoren (NaCl, KBr, Glimmer) [8, 9, 58, 70–72]. Auf all diesen Substraten bilden die Moleküle VAN-DER-WAALS-gebundene Kristalle, wobei die (102)

Ebene der Kristallstruktur des PTCDA-Gitters parallel zum Substrat liegt. Die Anordnung der PTCDA-Moleküle in dieser Ebene folgt dem Fischgrätenmotiv (HB)⁸, was mit einem dreidimensionalen Ausschnitt der Kristallstruktur in Abbildung 3.4 verdeutlicht werden soll.

Ausnahmen von dieser Verallgemeinerung sind einige Silberoberflächen, auf denen die Moleküle stärker gebunden werden. Während auf Ag(111) die Fischgrätenstruktur beobachtet wird [73–76], liegen die PTCDA-Moleküle der ersten Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche parallel zueinander, bilden somit eine Ziegelwandstruktur (brickwall) [77–79]. Eine weitere ausgefallene Struktur zeigt sich für die Anordnung von PTCDA auf InSb(100)-Oberflächen, bei welcher die Moleküle bei tiefen Temperaturen (77K) Reihen bilden [80].

Elektronische Eigenschaften

Bereits im Kapitel 2 wurden die Begriffe für besetzte und unbesetzte Molekülorbitale – HOMO und LUMO – eingeführt. Im Hinblick auf die Effektivität einer möglichen Dotierung ist besonders das HOMO interessant, wie am Beispiel ZnPc/F₄-TCNQ gezeigt wurde (vgl. Abschnitt 2.2). Tabelle 3.2 zeigt dazu eine kleine Auswahl verfügbarer Literaturdaten zur energetischen Position.

Tab. 3.2: Energetische Position des höchsten besetzten Molekülorbitals in PTCDA-Schichten. Gegeben ist jeweils der Wert der Leitungsbandoberkante (Ionisationspotential).

Substrat	Schichtdicke (nm)	$E_{\text{HOMO}}(eV)$	Referenz
GaAs(100)	40	6.4 ± 0.15	[81]
GaAs(100)	4 - 12	6.60 - 6.95	[82]
Gold	10	6.8	[83]
Gold		6.8	[84, 85]
SnS ₂	26	6.46	[86]

Obwohl diese für dicke Schichten gewonnenen Werte nicht mit denen einzelner Moleküle übereinstimmen müssen, kann man an der Größenordnung erkennen, dass keine Übereinstimmung mit dem niedrigsten unbesetzten Orbital des F₄-TCNQ vorliegt (siehe Abschnitt 2.2). Es ist also kein Ladungstransfer zu erwarten.

Einzelne Moleküle in Lösung

Das optische Anregungs- und Emissionsspektrum des niedrigsten elektronischen Zustands S₁ der Moleküle in einer Trichlormethan-Lösung (CHCl₃) ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Man erkennt die vibronischen Schwingungsmoden, die zur Substruktur der Spektren führen.

⁸engl.: herringbone (pattern)

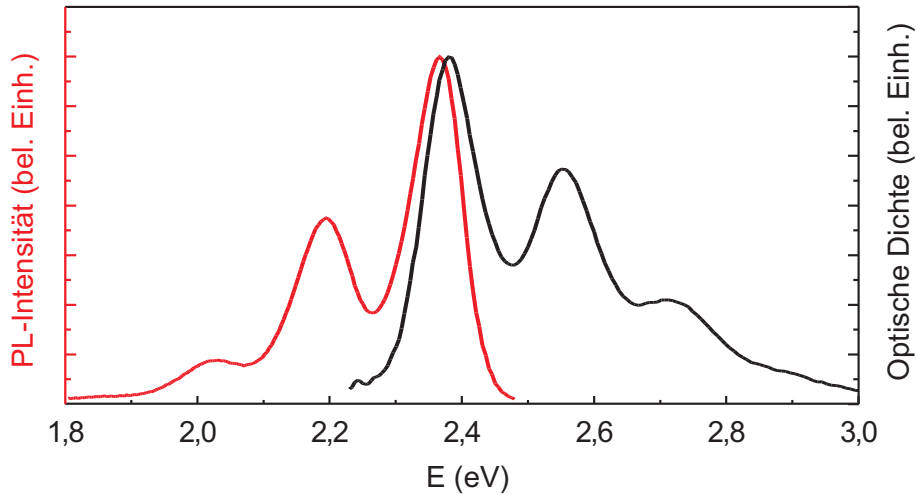


Abb. 3.5: Absorptions- und Lumineszenzspektrum für PTCDA gelöst in Chloroform.

Die Übergangsenergie $E(S_1[0,0])$ liegt bei 2,35 eV und der Abstand der vibronischen Overtöne ist 0,18 meV. In den ebenfalls gezeigten Emissionsspektren erkennt man gut die Spiegelsymmetrie, die bei der Erklärung des Franck-Condon-Prinzips angesprochen wurde. Die Stokes-Verschiebung (Stokes shift) beträgt 14 meV.

3.2.2 Titanylphthalocyanin – TiOPc

Als Modellsystem für die Betrachtung des Einflusses eines metallischen Substrates auf die Struktur der wachsenden organischen Schicht und der Wechselwirkung zwischen beiden wird im Folgenden TiOPc betrachtet. Es ist ein Vertreter der großen Gruppe der Phthalocyanine, die neben ihrer etablierten Verwendung als Färbemittel in einer Vielzahl von elektronischen Bauelementen eingesetzt werden [2, 3, 87, 88].

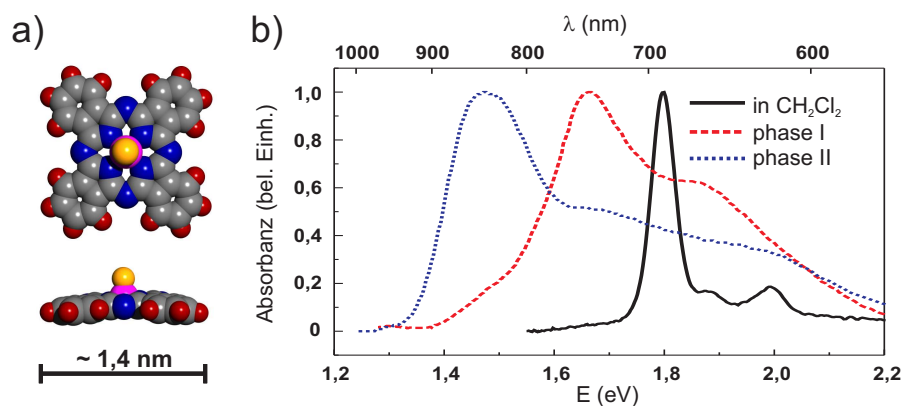


Abb. 3.6: (a) Chemische Struktur von TiOPc. (b) Normierte Absorptionsspektren des energetisch niedrigsten Übergangs (Q-Band) für TiOPc in Lösung (Dichlormethan) und Schichten von 100 nm Dicke mit entweder Phase I- oder Phase II-Struktur [89, 90].

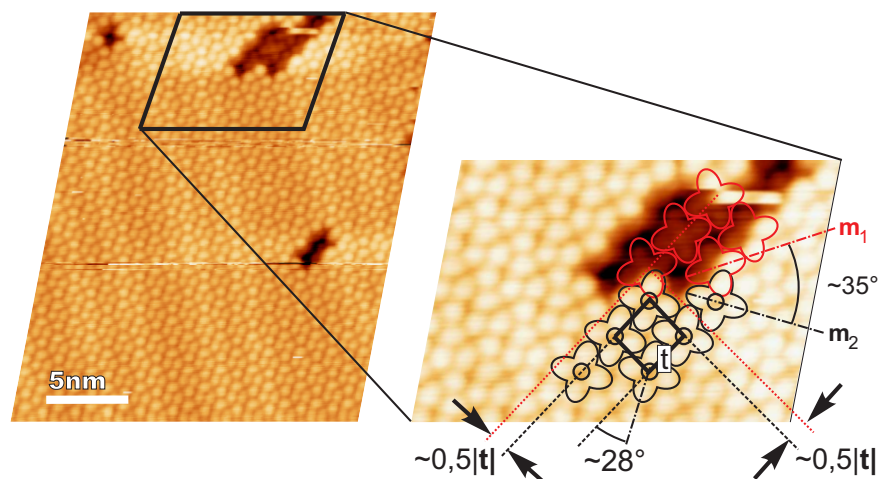


Abb. 3.7: TiOPc-Doppellage auf Gold, entnommen aus Ref. [96]. Links: Das hochauflösende STM-Bild ($V = 1,2\text{ V}$; $I = 0,02\text{ nA}$) zeigt in der zweiten Lage parallel zum Substrat liegende Phthalocyaninringe. Rechts: Vergrößerung im Bereich der Fehlstelle der zweiten Lage mit Markierung der Molekülezugehörigkeit (rot: erste Lage, schwarz: zweite Lage). Das Gitter der zweiten Monolage ist gegenüber dem der ersten Lage um eine halbe Gitterkonstante ($= 0,5\text{ t}$) entlang beider Einheitszellen-Achsen verschoben, während die Moleküle um $\sim 35^\circ$ zu denen der ersten Lage verdreht liegen.

Sie bestehen aus 4 Isoindolgruppen, die über Stickstoffatome miteinander verbunden sind, wodurch ein vollständig π -konjugiertes Ringsystem entsteht. Dieser Phthalocyaninring kann Wasserstoff (metallfreies Phthalocyanin), Metallionen oder ionische Gruppen binden. Die Titanoxid-Gruppe (TiO^{2+}), die hier vom Phthalocyaninring komplexiert wird, sorgt für ein permanentes Dipolmoment [91], da der Sauerstoff aus der Molekülebene heraussteht. Die Seitenansicht in Abbildung 3.6a gibt das sehr deutlich wieder. Diese Eigenschaft, verbunden mit der Wölbung des Phthalocyaninringes, ist auch Ursache für die Ausbildung verschiedener Kristallstrukturen [89, 92–94].

Die ersten Untersuchungen zur Absorption von TiOPc wurden im Rahmen von Gasphasenspektroskopie an verschiedenen Phthalocyaninen zur Bestimmung des Zentralatomeinflusses gemacht [95]. Für technische Anwendungen sind natürlich die Eigenschaften fester Schichten ausschlaggebend. Für organische Solarzellen könnte die Absorption im nahen Infrarot bestimmter TiOPc Kristallstrukturen interessant sein.

Viele Versuche wurden unternommen, um ein gezieltes Wachstum einzelner Kristallstrukturen zu erzielen. Dazu gehört die Verwendung verschiedener Substrattypen oder die Nachbehandlungen der bereits aufgedampften Molekülschichten. Für den letztgenannten Fall ist die Verwendung von Lösungsmitteldämpfen eine Möglichkeit, bei der die Schicht unter den Dämpfen gelagert wird und dabei umkristallisiert. Mögliche Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran (THF), Chlorbenzen-Wasser-Gemische oder Xylen [97, 98], Ethanol [99] und Wasser [100]. Der Einfluss des Substrats auf die Anordnung der Moleküle wurde exemplarisch

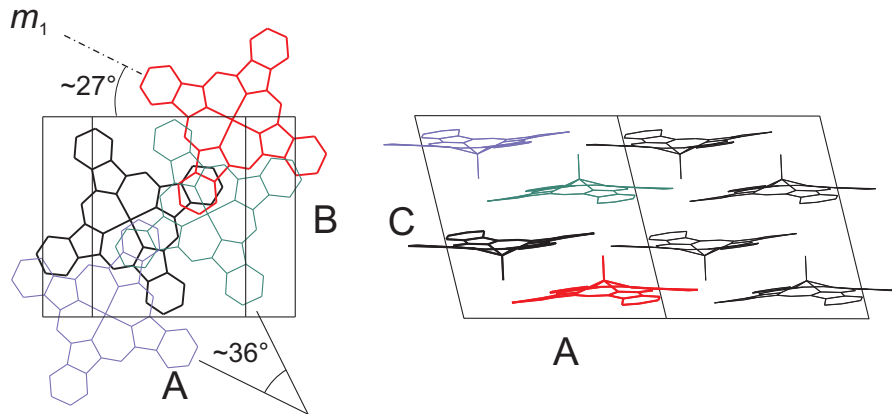


Abb. 3.8: TiOPc-Kristallstruktur: Darstellung von Phase I [110]. Die Einheitszelle besteht aus vier TiOPc Molekülen (blau, grün, schwarz und rot) [111]. In aufeinander folgenden Lagen liegen die Moleküle parallel zur AB-Ebene (rechts) und sind gegeneinander orientiert (festgelegt durch die TiO-Gruppen, links). Bei Projektion in die AB-Ebene kann auch die Verdrehung abgelesen werden.

für Metalle gezeigt [101, 102]. Das zusätzliche Heizen des Substrates während des Aufdampfens der Moleküle kann auch zum Wachstum bestimmter Kristallstrukturen führen [103, 104]. Diese temperatur-selektive Strukturausbildung wurde sowohl auf dielektrische Substrate mit kristallinen Oberflächen, wie Saphir [105, 106] oder Glimmer [107], als auch auf amorphes Glas erweitert [108].

Als besonders günstig für die Untersuchungen erweist sich die klare Zuordnung der Kristallstrukturen anhand ihrer Absorptionsspektren (vergleiche Abbildung 3.6b), was mit vergleichenden Röntgenbeugungsuntersuchungen nachgewiesen wurde [90, 106, 109]. TiOPc ist daher ein ideales Studienobjekt für die optische *in situ*-Untersuchung des Schichtwachstums.

Dass TiOPc auf Au(111) flache hochgeordnete Schichten bildet, zeigt das STM-Bild einer Doppellage in Abbildung 3.7. Durch die Fehlstelle ist es möglich [96], die Verschiebung zwischen den Einheitszellen beider Lagen und die Verdrehung der Moleküle festzustellen (Verschiebung um eine halbe Gitterkonstante ($0,5t$) entlang beider Einheitszellenrichtungen und Rotation der Moleküle um $\sim 35^\circ$). Dies stimmt sehr gut mit der in Abbildung 3.8 gezeigten Kristallstruktur der Phase I des TiOPc überein. Man kann deutlich erkennen, dass die Moleküle in aufeinander folgenden Lagen gegeneinander orientiert sind, wodurch die Dipolmomente kompensiert werden. Dies kann, verglichen mit dem Einkristall, einen verringerten Abstand zum Substrat bewirken, der dann zu einer starken Wechselwirkung führt. Bei Projektion in die AB-Ebene lässt sich auch die Verdrehung der Moleküle feststellen. Gegen die Einheitszelle ist der Phthalocyaninring um $\sim 27^\circ$ und zwischen aufeinander folgenden Lagen um $\sim 36^\circ$ verdreht.

Mit der Methode DRS sollte es nun (im Gegensatz zu früheren Studien) möglich sein, die Entwicklung von Absorptionsbanden, wie sie für verschiedene TiOPc-Strukturen charakteristisch sind, während ihres Aufwachsens zu beobachten.

Dass TiOPc durchaus als Material angewandter Forschung bezeichnet werden kann, beweisen einige aktuelle Veröffentlichungen. So werden von Li *et al.* auf TiOPc basierende Feldeffekttransistoren beschrieben [112], und Brumbach *et al.* berichten die Untersuchung von Grenzflächen zwischen TiOPc und C₆₀ und deren mögliche Anwendung in Solarzellen [113]. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Schichtwachstum oder den katalytischen Eigenschaften [114–116].

4 Methoden und Technik

Die Herstellung und Charakterisierung ultradünner organischer Molekülschichten stellt besondere Anforderungen an die eingesetzte Messtechnik, die Bedingungen, unter denen die Moleküle aufgebracht werden können, und nicht zuletzt an die geeignete Vorbereitung der verwendeten Substrate. Die Methoden optischer Spektroskopie (differentieller Reflexionsspektroskopie (DRS) und Photolumineszenz) werden in diesem Kapitel ebenso vorgestellt wie die Aufdampfprozesse und die Rasterkraftmikroskopie als Methode der Strukturbestimmung.

4.1 Organische Molekularstrahlepitaxie

Heutzutage verwendete Materialien in organischen Bauelementen zeichnen sich teilweise dadurch aus, dass sie polykristallin oder gar amorph aufwachsen und damit isotrope Eigenschaften (Ladungstransport, Ladungsträgerbeweglichkeit, etc.) zeigen. Zum Verständnis von Eigenschaften und Eigenschaftsänderungen ist es allerdings notwendig, sich möglichst einfacher Modellsystem zu bedienen, bei denen zum Beispiel Änderungen in den optischen Spektren auf den 1-dimensionalen Charakter der Kristallbildung zurückgeführt werden können.

4.1.1 Begriffsklärung

Zur Herstellung der Aufdampfschichten wird die Molekularstrahlepitaxie (OMBE)¹ eingesetzt. Dieses Verfahren findet in der Prozessierung anorganischer Halbleiter Verwendung und beschreibt das geordnete Abscheiden von Schichten aus der Gasphase. Das Wort Epitaxie stammt aus dem Griechischen, wobei „Epi“ für „gleich“ und „Taxis“ für „in militärisch geordneter Weise“ stehen. Somit bedeutet es das kristalline Wachstum eines (in diesem Fall organischen) Adsorbats auf einem einkristallinen Substrat.

¹engl.: organic molecular beam epitaxy / organische Molekularstrahlepitaxie

4.1.2 Epitaxietypen

Gibt es einen festen Zusammenhang zwischen Substrat- und Adsorbatgitter, so kann dieser mit 7 Parametern komplett beschrieben werden [117]. Diese umfassen die Gitterparameter des Substrats a_1 , a_2 und den Winkel α zwischen diesen, die Gitterparameter des Adsorbats b_1 , b_2 und β , sowie einem Winkel zwischen den beiden Gittern.

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \underline{C} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Anhand der Epitaxiematrix C beziehungsweise ihrer Elemente c_1 bis c_4 können mehrere Epitaxietypen unterschieden werden:

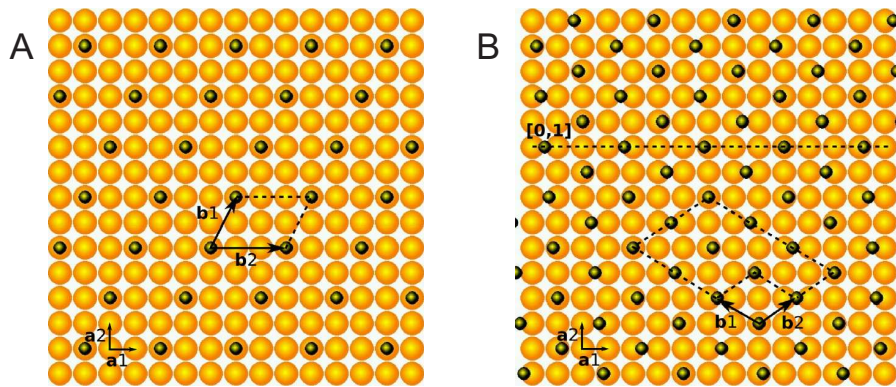


Abb. 4.1: Beispiele für die beiden in dieser Arbeit besprochenen Epitaxietypen (entnommen aus [118]). A) Kommensurable Epitaxie: jeder Adsorbatgitterpunkt (schwarz) liegt auf einem Substratgitterpunkt (gelb). Alle Komponenten der Epitaxiematrix ($\underline{C} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$) sind ganzzahlig. B) „Point-on-Line“ Epitaxie: alle Adsorbatgitterpunkte liegen auf primitiven Substratgitterlinien (gestrichelt gezeichnet). Diese Anordnung zeigt darüber hinaus eine kommensurable Superzelle (Koinzidenz IA; Epitaxiematrix: $\underline{C} = \begin{pmatrix} -\frac{5}{2} & 1 \\ \frac{3}{2} & 1 \end{pmatrix}$).

Kommensurabel Von einer kommensurablen Anordnung spricht man, wenn alle Adsorbatgitterpunkte auf Substratgitterpunkten liegen. Dieser Typ der Epitaxie wird auch als “point-on-point” Koinzidenz bezeichnet [69]. Alle 4 Matrixkomponenten c_1 bis c_4 sind ganzzahlig.

Koinzidenz I Ist nur eine Spalte der Epitaxiematrix ganzzahlig, so kommen alle Adsorbatgitterpunkte auf einer primitiven Gitterlinie des Substrats zu liegen. Man spricht daher von “point-on-line” Koinzidenz (*pol*) [119]. Etwas spezieller kann man noch in Strukturen mit kommensurabler Superzelle (Koinzidenz IA) und solche ohne (Koinzidenz IB) unterscheiden. Etwas komplizierter ist die Zuordnung von *pol*-Strukturen auf hexagonalen Substraten, die jedoch im Weiteren keine Rolle spielen.

Koinzidenz II Sind alle 4 Matrixelemente rationale Zahlen, aber keine Spalte ist ganzzahlig, dann liegen nicht alle Gitterpunkte des Adsorbats auf primitiven Substratgitterlinien. Es kann wieder eine kommensurable Superzelle gefunden werden. Dieser Fall wird geometrische Koinzidenz genannt [64].

Inkommensurabel Liegt keinerlei Zusammenhang zwischen den Gittern des Adsorbats und des Substrats vor, wird von inkommensurabilem Wachstum gesprochen.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch ein weiterer Epitaxietyp erwähnt, der vornehmlich in der organisch-organischen Epitaxie auftritt. Diese „line-on-line“-Koinzidenz (*lol*) konnte am System PTCDA auf HBC auf Graphit beobachtet werden [120]. Im Realraum fallen spezielle Gitterlinien von Adsorbat und Substrat zusammen, was den Namen begründet.

4.2 Optische Messtechnik

Für die optischen Messungen wurde ein an die Vakuumanlage (siehe Abschnitt 4.3) angepasster Aufbau verwendet, der im Detail bei PROEHL *et al.* beschrieben wird [9]. Die wichtigsten Eigenschaften in Bezug auf die durchgeführten Experimente sollen hier erläutert werden. Kontrollmessungen wurden auch mit *ex situ* Verfahren gemacht, die unter Punkt 4.2.3 zu finden sind.

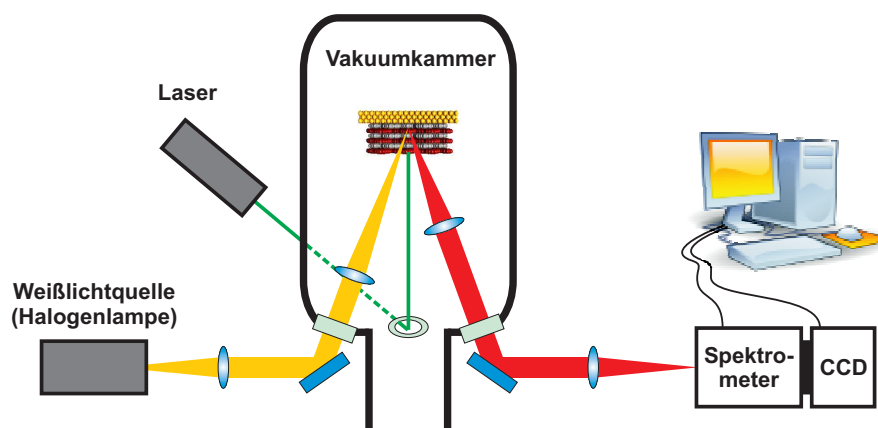


Abb. 4.2: Skizze des Strahlengangs der *in situ* Optik mit angedeuteter Vakuumkanne. Neben der für DRS verwendeten Weißlichtquelle (Halogenlampe) ist auch der Laser zur Photolumineszenzanregung und die Detektion, bestehend aus Spektrometer und CCD, gezeigt.

4.2.1 Differentielle Reflexionspektroskopie

In Abbildung 4.2 ist der Strahlengang zur Reflexionsmessung während des Aufdampfens der organischen Dünnschichten gezeigt. Zur Beleuchtung wird eine Halogenlampe mit stabilisierter Stromversorgung (Müller Elektronik-Optik) genutzt. Mittels eines Filters bei $\lambda=400$ nm ($E=3,1$ eV) wird sowohl die Anregung höherer Niveaus in den Molekülen, als auch die Detektion höherer Beugungsordnungen verhindert. Letzteres ist notwendig, da ein Gitterspektrometer (Acton Research SpectraPro-150, 300 gr/mm) verwendet wird. Die Detektion erfolgt mit einer Rückseiten-beleuchteten CCD (Roper Scientific, SpectruMM 250B mit UV-Sensibilisierungsbeschichtung), was eine schnelle Aufnahme der Spektren ermöglicht.

Um das statistische Rauschen zu reduzieren, werden jeweils 1700 Spektren aufsummiert, was zu einer Messzeit von 50 s je Datei führt. Diese Messungen werden in 60 s Intervallen gestartet. Die in den Diagrammen angegebenen Schichtdicken sind daher jeweils Mittelwerte der während der Messzeit abgeschiedenen Schichtdickenbereiche.

Aus den Reflexionsspekten vor und während des Wachstums der organischen Schichten wird das differentielle Reflexionssignal (DRS) entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{\Delta R}{R}(E, d_2) = \frac{R(E, d_2) - R_0(E)}{R_0(E)}. \quad (4.2)$$

Die Intensität des am Substrat reflektierten Lichts ist $R_0(E)$ und $R(E, d_2)$ ist die Reflexion am mit Molekülen (Schichtdicke d_2) bedeckten Substrat während des Aufdampfens. Das $\Delta R/R$ Signal ist daher von beidem – dem Substrat und der Adsorbatschicht – beeinflusst.

FRESNEL-Gleichungen bestimmen die Abhängigkeit des DR-Signals von den dielektrischen Konstanten des Substrats und der Molekülschicht. Für Schichtdicken, die deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwendeten Lichts liegen ($d_2 \ll \lambda$), können die Fresnel-Gleichungen des Systems mit zwei Grenzflächen (Umgebung-Molekülschicht-Substrat) linearisiert werden. Für halbunendliche Substrate, senkrechten Lichteinfall (was durch den Aufbau nahezu realisiert ist) im Vakuum ($\varepsilon_1 = 1$) ergibt die Linearisierung einen relativ einfachen Ausdruck [121]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &\cong -\frac{8\pi d_2}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\hat{\varepsilon}_3 - 1} \right) \\ &= -\frac{8\pi d_2}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{1 - \hat{\varepsilon}_2}{1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

mit $\hat{\varepsilon}_2$ und $\hat{\varepsilon}_3$ als den (komplexen) dielektrischen Funktionen der Molekülschicht und des Substrats².

²Der komplexe Brechungsindex \hat{n} steht entsprechend $\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \hat{n}^2 = (n - i\kappa)^2$ mit der komplexen dielektrischen Funktion $\hat{\varepsilon}$ in Beziehung.

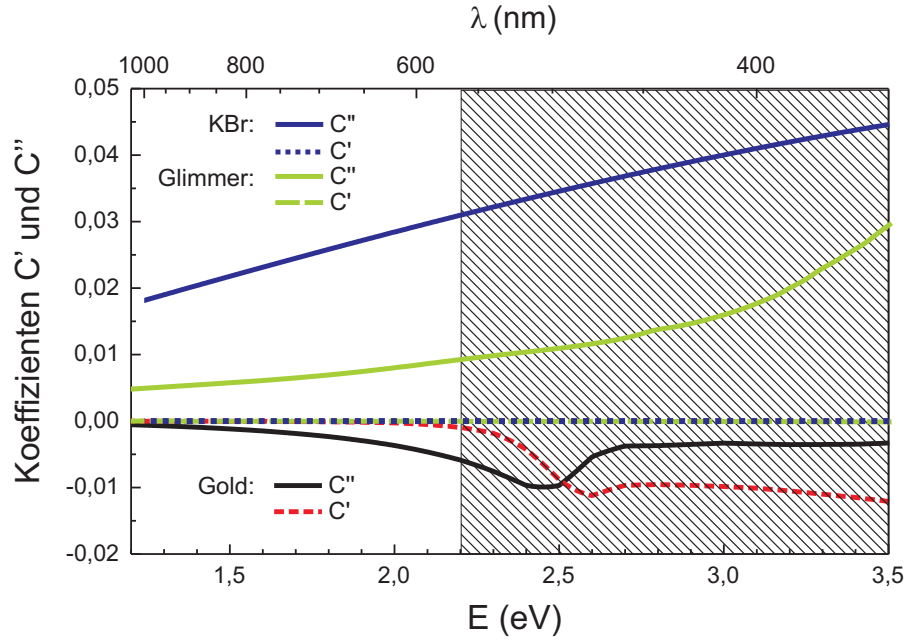


Abb. 4.3: Energieabhängigkeit der Faktoren C' und C'' in der McIntyre-Näherung für einige in dieser Arbeit verwendete Substrate. Die Berechnung entspricht Referenz [122], wobei die optischen Konstanten für Gold aus Referenz [123] und für KBr aus [124] entnommen sind. Der Bereich oberhalb 2,2 eV (schraffiert) spielt für die Untersuchung von TiOPc keine Rolle (siehe Kapitel 7).

Das DR-Signal ist folglich eine Mischung der Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktionen von Substrat $\hat{\epsilon}_3$ und Adsorbat $\hat{\epsilon}_2$. Um das zu verdeutlichen, kann Gleichung (4.3) als:

$$\frac{\Delta R}{R} \cong d_2 [C' (\epsilon'_2 - 1) + C'' \epsilon''_2] \quad (4.4)$$

geschrieben werden [122]. Entsprechend ihres Autors, wird diese Näherung im Weiteren als MCINTYRE-Näherung bezeichnet. Die dabei eingeführten Koeffizienten C' und C'' hängen nur von der dielektrischen Funktion des Substrats $\hat{\epsilon}_3 = \epsilon'_3 - i\epsilon''_3$ ab

$$C' = -\frac{8\pi}{\lambda} \frac{\epsilon''_3}{\epsilon_3'^2 + (\epsilon_3' - 1)^2} \quad (4.5)$$

$$C'' = -\frac{8\pi}{\lambda} \frac{1 - \epsilon_3'}{\epsilon_3'^2 + (\epsilon_3' - 1)^2}. \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.3 kann man erkennen, dass für Glimmer und KBr der Koeffizient C' nahezu 0 ist und daher vernachlässigt werden kann. Damit hängen DR-Spektren für diese transparenten Substrate nur noch vom Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Absorbatschicht ab. Es können also DR-Spektren als Maß für die Absorption betrachtet werden. Für Gold allerdings variieren beide Koeffizienten sehr stark im Bereich sichtbaren Lichts

und haben etwa die gleiche Größe, so dass die komplexe dielektrische Funktion der Molekülschicht mit einem KRAMERS-KRONIG-konsistenten numerischen Algorithmus bestimmt wurde [125, 126].

In der Einführung (Kapitel 2 wurde kurz die OS als Stärke der elektronischen Übergänge (Absorption) erwähnt. Mit der eingeführten dielektrischen Funktion der molekularen Schicht ist die OS eines Absorptionsbandes dieser Schicht definiert als

$$\text{OS} := \int_{\text{Absorptionsband}} \varepsilon''(E) E dE. \quad (4.7)$$

Diese Definition folgt aus den in der Literatur beschriebenen Summenregeln („*f*-sum rules“) [127, 128]. Aus der Linearisierung der DR-Spektren in Gleichung (4.4) kann nun für den Fall transparenter Substrate (Koeffizient $C' \sim 0$) das Messsignal eingesetzt werden

$$\text{OS} \propto \int_{\text{Absorptionsband}} \frac{1}{d_2} \frac{\Delta R}{R} dE. \quad (4.8)$$

Zu beachten ist hierbei, dass die Integration über der Photonenenergie erfolgen muss. Im Koeffizienten C'' ist dabei schon die Energie als Faktor der Gleichung (4.7) enthalten.

Die Wechselwirkung in dicken Festkörperschichten ist in den meisten Fällen nicht vernachlässigbar und führt gegenüber dem Einzelmolekül zu veränderten optischen Übergängen. Geht man jedoch von gleich bleibenden Wechselwirkungen für jedes Molekül innerhalb der betrachteten Schicht aus, so sollte die OS entsprechend Gleichung (4.7) auch konstant sein. Zu erwarten ist dies zum Beispiel für Monolagen organischer Moleküle auf einem Substrat, denn dabei sollten alle Moleküle äquivalente dielektrische Umgebungen vorfinden.

Da die hier angewendete Messmethode eine relativ große Probenfläche von etwa 2 mm^2 detektiert, werden immer Ensembleeigenschaften ermittelt und nicht die Eigenschaften einzelner Moleküle.

4.2.2 Photolumineszenz (PL)

Unter PL versteht man die Emission von Licht nach optischer Anregung. Im Gegensatz zum vorherigen Absatz erfolgt hier die Anregung mittels monochromatischer Lichtquellen (vgl. Tabelle 4.1). Die entsprechenden Wellenlängen können durch Kantenfilter im Detektionsstrahlengang, also zwischen Vakuumkammer und Spektrometer, unterdrückt werden.

Der Nachweis der Emission erfolgt mit der bereits beschriebenen Spektrometer-CCD-Kombination. Das Substratspektrum stellt hier den Untergrund dar, der abgezogen werden muss. Darin enthalten sind auch eventuelle Lumineszenz der durchstrahlten Fenster

Tab. 4.1: Lichtquellen zur Lumineszenzanregung mit den emittierten Energien, eingesetzten Filtern zum Ausblenden der Anregung vor dem Detektor und den Molekülen, die damit angeregt wurden.

Laser- typ	Wellenlänge λ (nm)	Energie E (eV)	Kantenfilter λ_{KF} (nm)	verwendet für
HeCd	442	2,81	455	PTCDA
Argon	488	2,54	515	PTCDA
Argon	514	2,41	570	PTCDA
HeNe	633	1,96	750	TiOPc

und Linsen, sowie Streulicht. Die Sensitivität der CCD wurde mit einem energieabhängigen Korrekturfaktor berücksichtigt, der im Vorhinein anhand des Spektrums einer kalibrierten Halogenlampe (Micropack Halogen Lichtquelle HL-2000 CAL, Farbtemperatur 2960 K) bestimmt wurde. Eventuelle Einflüsse des Gitters werden ebenfalls mit diesem Faktor korrigiert, da in der üblichen Geometrie gemessen wurde.

4.2.3 Optische Dichte: ex situ Messung

Um die optische Dichte einer aufgedampften Schicht zu bestimmen, wurde, wie bereits erwähnt, die Transmission des Substrats und die Transmission der Probe mit aufgedampfter Molekülschicht gemessen. Dazu wurde ein Zweistrahl-Differenzspektrometer UV 3101 PC (Shimadzu Corp., Japan) mit einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 3200 nm verwendet. Für Glimmer wurden die Spektren im Bereich von 350 nm bis 1000 nm aufgenommen, da dieses Substrat bei kürzeren Wellenlängen zu 100 % absorbiert. Die hohe Transmission von Kaliumchlorid und Kaliumbromid konnte im Bereich von 200 nm bis 800 nm ausgenutzt werden.

Eine an die verwendeten UHV-Probenhalter angepasste Halterung ermöglichte die reproduzierbare Positionierung der Proben im Strahlengang. Aus der Transmission von Substrat ($T_{sub}(\lambda)$) und Probe mit adsorbiertem Molekülfilm ($T_{probe}(\lambda)$) erhält man mit

$$OD(\lambda) = -\log(T_{probe}(\lambda)) + \log(T_{sub}(\lambda)) \quad (4.9)$$

die optische Dichte $OD(\lambda)$ der Molekülschicht. Diese, teilweise auch als Absorbance bezeichnete Größe, darf nicht mit der Absorption verwechselt werden, denn im hier vorliegenden Fall ist die Reflexion enthalten. Für die Absorption gilt folgender Energieerhaltungssatz

$$1 = A + R + T, \quad (4.10)$$

mit der Absorption A , der Reflexion R und der Transmission T des Gesamtsystems.

4.3 UHV-Anlage

Die verwendete Vakuumanlage besteht aus drei separat gepumpten Kammern, die, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, miteinander verbunden sind. Ein Doppelkreuz mit Turbomolekularpumpe dient als Schleuse. Durch dieses geringe Kammervolumen ist es möglich, binnen 24 h ein (Ultra-)Hochvakuum mit einem Restgasdruck von $p = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar zu erreichen. Mit einer Transferstange können die Proben dann in die Bedampfungskammer oder in die STM-Kammer transportiert werden.

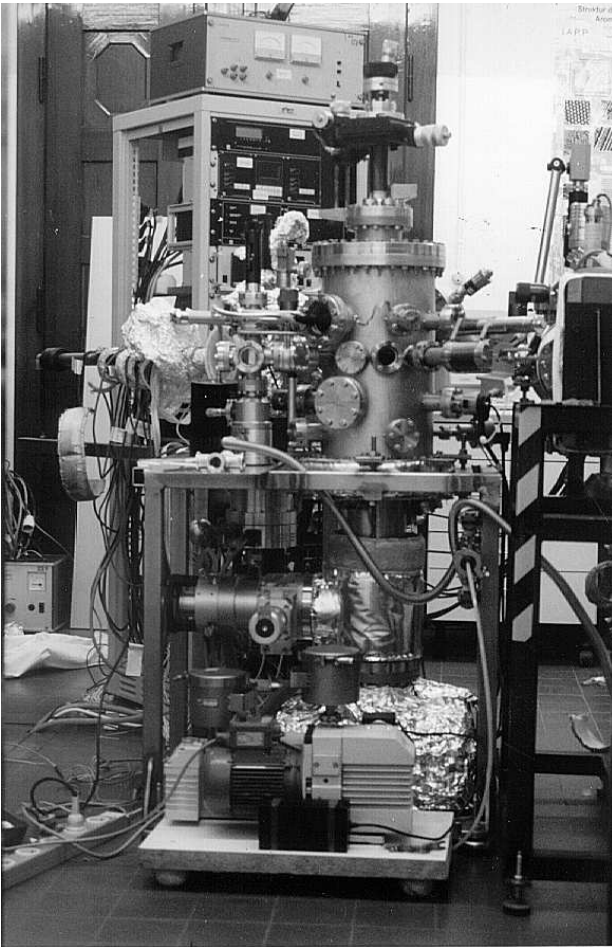


Abb. 4.4: Fotografie eines Teils der Aufdampfanlage, bestehend aus Schleuse, Bedampfungskammer, und STM-Kammer. Der direkt mit der Hauptkammer verbundene optische Aufbau ist auf diesem Bild demontiert.

Der Rezipient der Bedampfungskammer wird von einer Turbomolekularpumpe, mit nachgeschalteter Drehschieberpumpe und einer Ionengetterpumpe, evakuiert. Der erreichte Arbeitsdruck beträgt $p = 1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Probe wird in einem fünfsichtigen (x, y, z, Φ, Θ) Manipulator (Vacuum Generators) gehalten und kann in diesem über eine Widerstandsheizung auf Temperaturen bis zu $\vartheta = 400^\circ\text{C}$ erwärmt werden.

Die erwähnten Freiheitsgrade der Probe sind notwendig, um den Abstand zu den Verdampfungsquellen, LEED und Sputtergun zu variieren.

4.3.1 Moleküle aufdampfen

Zur Verdampfung der Farbstoffmoleküle werden Effusionszellen (Knudsenzellen) aus Bornitrid verwendet (siehe Vergrößerung in Abbildung 4.5). Dieses keramische Material bietet neben einer sehr guten thermischen Stabilität (bis zu 2000°C unter Vakuumbedingungen) auch eine hohe Wärmeleitfähigkeit. Die Bornitridzylinder werden an ihrer Außenseite von einer Wicklung aus Wolframdraht resistiv geheizt. Der Temperatursensor (ein Kontakt zwischen Chrom-Nickel-Draht und Nickeldraht) befindet sich von außen an der Unterseite des nach oben offenen Zylinders. Der Abstand zwischen dem Temperatursensor und dem zu verdampfenden Material führt zu Abweichungen zwischen gemessener und wirklicher Quelltemperatur von bis zu 50 K und muss kalibriert werden.

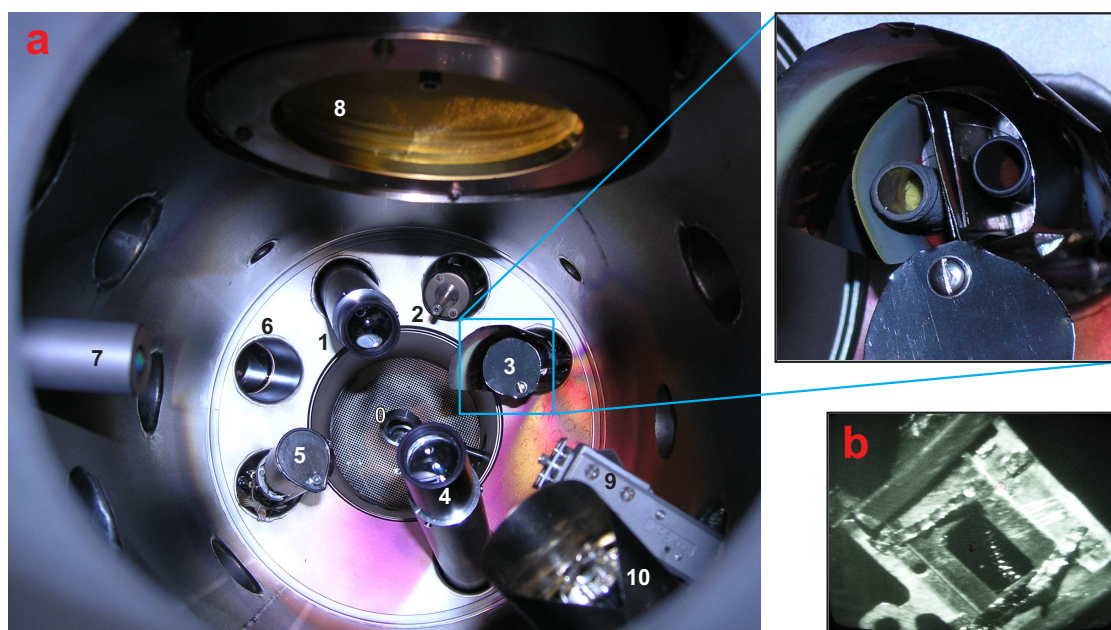


Abb. 4.5: a) Innenansicht der Vakuummutter mit Blick auf den Bodenflansch. Die nummerierten Komponenten sind: 0) Spiegel für Probenjustage (Kamera außerhalb der Kammer), 1) Tubus mit Linse für Beleuchtung DRS, 2) Elektronenkanone, 3) Doppelverdampfer für organische Moleküle, in Vergrößerung ist der Deckel geöffnet und man erkennt zwei Quellen (rotes Material in rechtem Tiegel ist PTCDA), 4) Tubus mit Linse für Detektion DRS und PL, 5) Weitere Verdampfer, 6) Fenster für PL-Anregung, 7) Sputtergun, 8) LEED, 9) Schwingquarz-Sensor und 10) Massenspektrometer. b) Ansicht einer Probe im Manipulator, aufgenommen mit Hilfe des in a) mit „0“ gekennzeichneten Spiegels.

Die einzelnen Quellen sind jeweils von einer Abschirmung aus Tantalblech umgeben (siehe Ausschnitt in Abbildung 4.5a) und können durch die Strahlungswärme weiterer Quellen nur auf maximale Temperaturen von $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ erwärmt werden. Hinreichend hohe Sublimati-

onspunkte der organischen Materialien vorausgesetzt, ist so gewährleistet, dass nur aus den gewünschten Quellen Moleküle verdampfen.

Direkt oberhalb der Quelle befindet sich ein weiteres Tantalblech, das diese verschließt. Wird die Quelle geheizt, so verdampfen zuerst Wasser und leichte Moleküle, die als Bruchstücke des eigentlichen Materials in der Quelle entstanden sein können. Der Verschluss verhindert, dass das Substrat bereits mit diesen Molekülen bedeckt wird. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, beginnt der Aufdampfungsprozess durch Öffnen des Verschlusses.

In der Vakuumkammer sind alle Verdampfer auf den Fokus des optischen Messsystems (DRS und PL) ausgerichtet, wobei ein Winkel von rund 20° zur Probennormalen eingeschlossen wird. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat beträgt etwa 15 cm.

Der Aufdampfprozess der Moleküle wird mit einem Schwingquarz-Sensor (Leybold Inficon) überwacht, der sich auf Probenebene in der Kammer befindet (Sensorposition 1). Zur Kalibrierung der über den Heizstrom geregelten Effusionszellen kann der Sensor auch auf die Position der Probe verschoben werden (Sensorposition 2) und so der Geometriefaktor zwischen den beiden Positionen bestimmt werden. Ein großer Nachteil ist die thermische Instabilität (Rauschen) der Schwingquarz-Sensoren bei geringen Aufdampfraten von etwa 0,1 ML/min, wie sie für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Für diesen Schichtdickenbereich und in linearer Näherung (Extrapolation) auch für dickere Schichten kann als weitere Kalibrierungsvariante auf metallischen Substraten (z.B. Au(111)) die Bedeckung in der ersten und zweiten Monolage, bei ansonsten konstant gehaltenen Aufdampfbedingungen (Temperatur von Quelle und Substrat, etc.), mittels STM ermittelt werden.

Eine weitere an der Vakuumkammer vorhandene Komponente ist ein Massenspektrometer (C100M, Leybold Inficon), welches in dieser Ausführung zur Detektion leichter Bruchstücke ausgelegt ist. Während der Aufdampfprozesse ließen sich keine Bruchstücke der verwendeten organischen Moleküle finden und somit deren Zersetzung ausgeschlossen werden. Da es generell jedoch eine Zersetzung der Farbstoffe vor und während der Verdampfung geben kann, konnte am Beispiel von Quarterrylene-Tetrakarbonsäure-Diimid (QTCDI) durch WAGNER *et al.* gezeigt werden [59].

4.3.2 Elektronenkanonen

Durch Beschuss mit geladenen Partikeln können Oberflächen im Vakuum modifiziert werden. Meist werden dazu Ionen verwendet, da diese aufgrund ihrer Masse einen großen Impulsübertrag liefern und damit Materialmengen (Adsorbat als auch Substrat) abtragen können. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet und zur Präparation metallischer Einkristalle verwendet.

Elektronen werden hingegen häufig zur Materialforschung eingesetzt. Die bekanntesten Methoden sind elektronenmikroskopische Abbildungen mittels Transmissions- oder Raster-



Abb. 4.6: Elektronenquellen: links) eines Varian-LEED-Systems auf modifizierter Halterung, rechts) Modell ELG-2 der Firma Kimball (abgebildet mit Transporthülle). Da die Probenposition in der Kammer durch die Anordnung der Linsen für die optische Spektroskopie vorgegeben ist, müssen die Elektronenkanonen sehr lang sein, um durch den Bodenflansch der Vakuumkammer ausreichend nah an die Proben heranzureichen. Nur so kann der optimale Arbeitsabstand von < 50 mm realisiert werden.

elektronenmikroskop. In der Dünnschichttechnik wird vornehmlich mit Beugung gearbeitet, woraus sich auch die Namen der beiden Techniken LEED und RHEED³ ableiten. Während bei letzt genannter Methode unter streifendem Einfall des Elektronenstrahls gearbeitet wird, verwendet LEED den senkrechten Einfall. Alle diese Methoden dienen der Strukturaufklärung. Zur Untersuchung der Probenzusammensetzung kann darüber hinaus die Energieabschwächung der primären Elektronen untersucht werden (EELS)⁴, oder durch den

³engl.: reflection high energy electron diffraction / reflektive hochenergetische Elektronenbeugung

⁴engl.: electron energy loss spectroscopy / Elektronenenergieverlustspektroskopie

Beschuss werden sekundäre Elektronen, sogenannte Auger-Elektronen, die dann auch der entsprechenden Spektroskopie (AES) ihren Namen geben, emittiert.

Tab. 4.2: Parameter der getesteten Elektronenquellen. Die hier vorgestellten Elektronenkanonen bestehen aus thermischen Emittoren und elektrostatischen Linsen zur Fokussierung des Elektronenstrahls.

Hersteller	Varian	Kimball
Modell	unbekannt	ELG-2/EGPS-1022
Baujahr	~ 1970	2007
ursprüngliche Verwendung	LEED/AES	IPES
Energiebereich	(100-3000) eV	(2-1000) eV
maximaler Strom	< 2 μ A	1 nA - 10 μ A
Justage	mechanische Kippung des Vakuumflanschs	elektronische Strahlableitung
Fokussierung	nicht konzentrisch	konzentrisch

In dieser Arbeit stellen Elektronen einerseits eine Möglichkeit der Oberflächenmodifikation und andererseits eine Quelle freier Ladungsträger dar. Für den ersten Fall werden hohe Beschleunigungsspannungen verwendet, die dann das Material schädigen und so Teile der Probe abtragen können. Sollen die Elektronen jedoch als Ladungsträger auf eine Schicht organischer Moleküle wirken (Dotierung), so ist genau die eben angesprochene Schädigung ein gegenläufiger Prozess. Daher sollten für diese Prozesse sehr niedrige Beschleunigungsspannungen von wenigen Volt notwendig sein.

Während dieser Arbeit standen 2 Elektronenkanonen zur Verfügung (siehe Abbildung 4.6), die teilweise „zweckentfremdet“ wurden und entsprechend ihrer ursprünglich zgedachten Aufgabe unterschiedliche Betriebsparameter aufweisen. In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Modelle zusammengefasst.

Neben den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Eigenschaften gibt es weitere Vorteile, aber auch Einschränkungen im Zusammenhang mit parallel zu betreibenden optischen Messungen. So sind zwar die Parameter des Modells der Firma Kimball Physics deutlich günstiger (niedrigere Energie der Elektronen) für den Beschuss molekularer Schichten, aber die konzentrische Anordnung setzt voraus, dass sich auch die Kathode auf einer Linie mit sämtlichen Linsen befinden und so die Probe sehr stark beleuchtet wird (Glühemission der Elektronen). Diesem Untergrund muss Rechnung getragen werden, indem die Kanone während des gesamten Experiments in Betrieb ist und die eventuell emittierten (Beschleunigungsspannung!), aber unerwünschten Elektronen abgelenkt werden (Verwendung der integrierten Deflection unit⁵).

⁵engl.: Ablenkeinheit

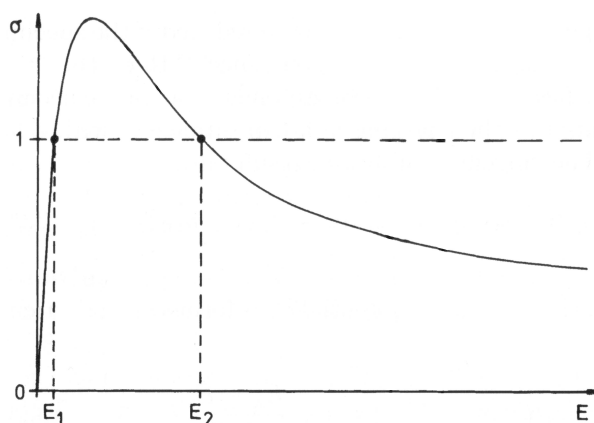


Abb. 4.7: Verhältnis σ zwischen sekundären und eingestrahlenen Elektronen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsenergie mit zwei kritischen Energien E_1 und E_2 an denen $\sigma = 1$ ist. Für $\sigma > 1$ wird die Probe positiv, hingegen bei $\sigma < 1$ negativ aufgeladen. Das Diagramm wurde aus REIMER entnommen [129].

Neben der direkten Aufladung von Molekülen mit Elektronen können, je nach eingesetzter Beschleunigungsspannung, auch sekundäre Effekte eine Rolle spielen. Von Relevanz in dieser Arbeit ist die Emission von Sekundärelektronen aus dem Substrat. Deren Ausbeute im Verhältnis (σ) zur Intensität der eingestrahlenen Elektronen (Primärelektronen) ist in Abbildung 4.7 über der Energie der Primärelektronen aufgetragen. Während das Verhältnis $\sigma < 1$ einer negativen Aufladung des Substrates entspricht, kann man im Energiebereich zwischen E_1 und E_2 eine positive Nettoladung erreichen [129] ($\sigma > 1$). Im Abschnitt 3.1.2 wurde bereits beschrieben, dass bei 60 eV Primärenergie ein Verschwinden des ursprünglich vorhandenen LEED-Bildes zu beobachten ist. Das heißt, die untere Grenze E_1 kann für Glimmer mit 60 eV angegeben werden.

Kathodolumineszenz: Beim Beschuss einer Probe (Halbleiter oder Isolator) mit Elektronen können durch inelastische Stöße Elektronen der Probe aus dem Valenzband auf Energien oberhalb des Leitungsbandes angeregt werden. Durch Anregung von Gitterschwingungen kann dieses Elektron auf die Leitungsbandkante relaxieren. Die anschließende Rekombination mit einem Loch im Valenzband kann strahlungslos (weitere Phononen) oder strahlend erfolgen. In diesem Fall wird von Kathodolumineszenz gesprochen [129].

4.3.3 Alkaliquellen

Die Verwendung von Alkalimetallen ist eine der im einführenden Kapitel besprochenen Möglichkeiten, Moleküle und Molekülschichten zu dotieren. Dabei können die Metallatome entweder parallel mit den Molekülen verdampft oder nachträglich auf einer schon vorhandenen Lage Moleküle abgeschieden werden.

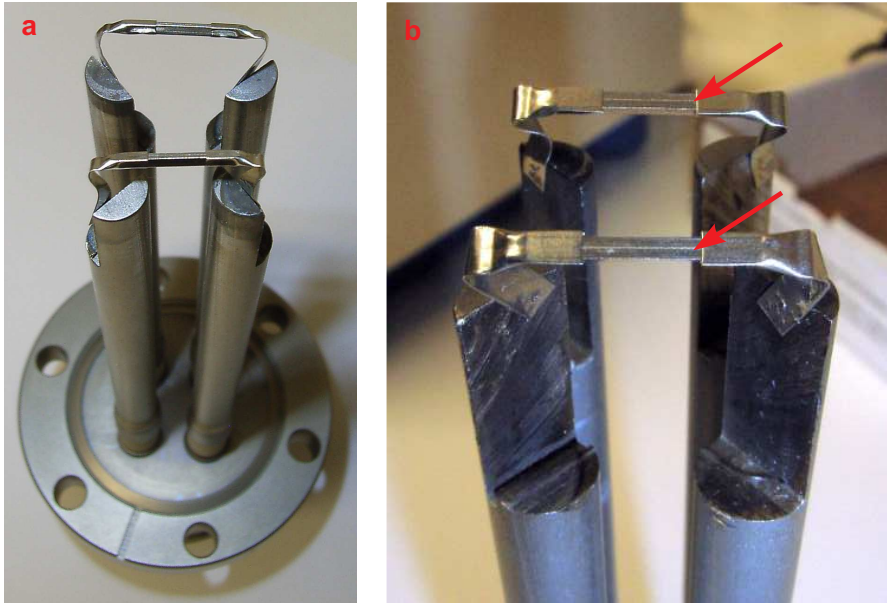


Abb. 4.8: Kalium-Dispenser von SAES-Getters, wie sie direkt auf eine elektrische 4-fach Durchföhrung montiert sind. Beide Dispenser können getrennt voneinander betrieben werden. Die roten Pfeile weisen auf die helle Linie, den Falz, der sich beim ersten Heizen im Vakuum öföfnet und anschließend das Kalium freigibt.

Eine sehr elegante Methode ist die Verwendung von Quellen der Firma SAES. Da Alkalimetalle sehr reaktiv sind, ist es notwendig, sie erst in der Vakuumkammer zur Verföfügung zu stellen. Die in Abbildung 4.8 gezeigte Quelle besteht aus einem Steg, der nur an dem schmalen Spalt (mit Pfeil gekennzeichnete helle Linie) durch das erste Heizen im Vakuum geöföfnet wird. Parallel dazu setzt bei entsprechender Temperatur eine Reduktion des enthaltenen Kaliumchromat (K_2CrO_4) durch die ebenfalls enthaltene Zirkon-Aluminium-Mischung ein [130]. Wöhrend das entstehende Kalium verdampft (was erwönscht ist), werden die ebenfalls gebildeten Nebenprodukte nahezu vollstündig in der Quelle gebunden. Das parallel betriebene Massenspektrometer zeigte auöer Kalium keinerlei leichte (bis 100 Atommassen) Reaktionsprodukte.

Wöhrend für die Herstellung von elektronischen Bauelementen eine homogene Ladungsverteilung erstrebenswert sein kann (also eine parallel Verdampfung von Molekülen und Dotand), ist es für die hier gezeigten Untersuchungen wichtig, den Übergang von einer neutralen zu einer geladenen Molekülschicht zu beschreiben. Also werden die beiden Reaktionspartner nacheinander auf das Substrat gebracht und die daraus resultierenden Änderungen spektroskopiert.

Um dem Konzept dieser Arbeit treu zu bleiben, das heißt, auch minimale Änderungen detektieren zu können, ist es notwendig, auch für Kalium möglichst geringe Aufdampfraten (Wie viele Atome erreichen die Probe pro Zeiteinheit?) zu realisieren. Der einzige freie Parameter ist in diesem Fall der Heizstrom, der durch den Leiter (Alkalidispen- ser) fließt.

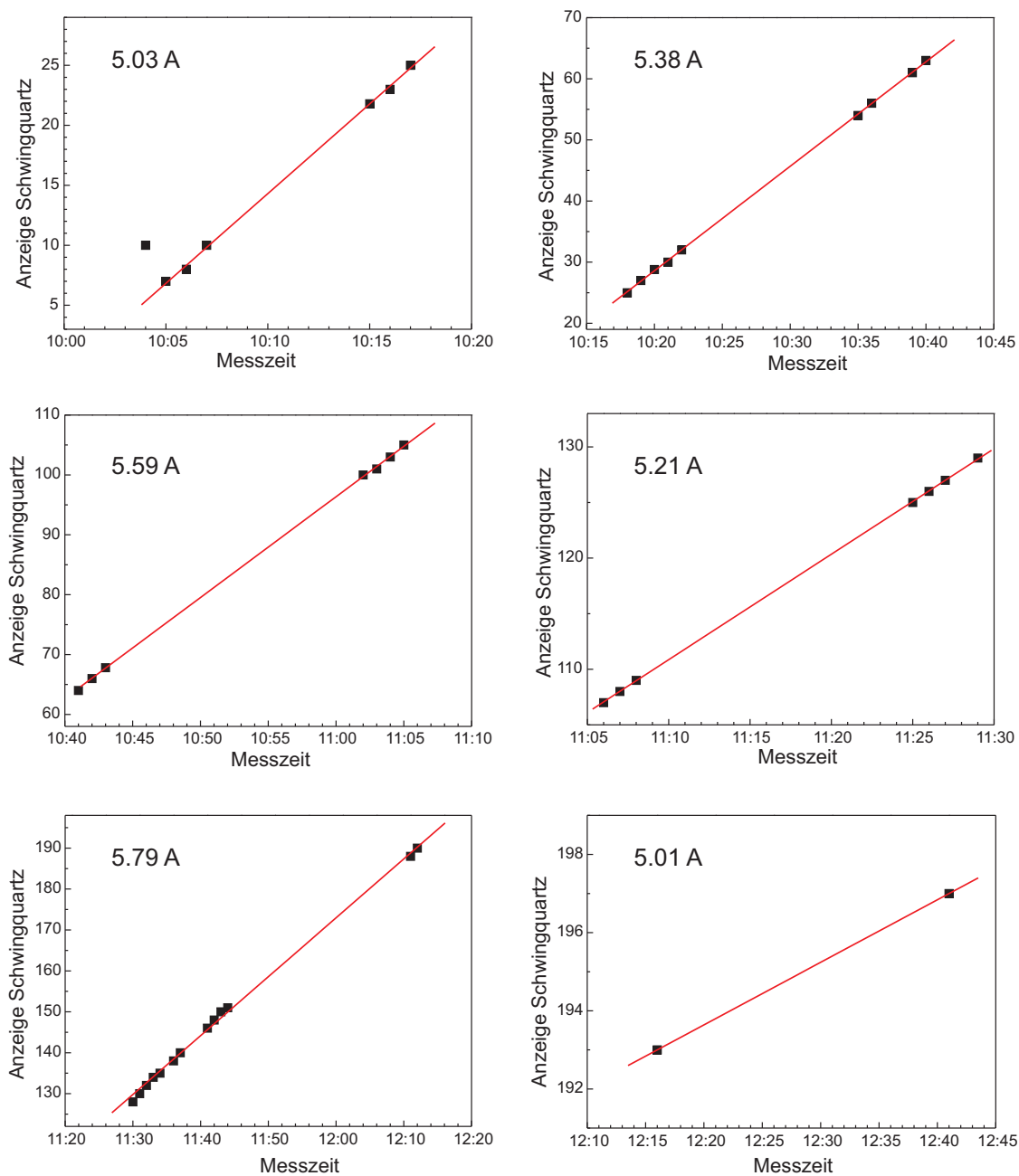


Abb. 4.9: Kaliumverdampfung. Abhängig vom angelegten Strom variiert die Verdampfer Temperatur und damit die Aufdampf rate. Die aus der linearen Regression ermittelten Anstiege sind in Tabelle 4.3 zugefasst. Unterhalb 5 A dampfen nahezu keine Kaliumatome, sodass damit die durch Wärmestrahlung verursachte Drift des Schichtdickenmessers berücksichtigt werden kann. Durch die un stetige Änderung des Heizstromes wurde auch versucht, diesen Effekt zu minimieren (Teilabbildungen chronologisch angeordnet).

Weitere Möglichkeiten, wie zum Beispiel eine Variation des Abstandes zwischen Quelle und Substrat, entfallen hier, da die Probenposition durch der optischen Aufbau festgelegt wird und die Quelle fest an der Vakuumkammer montiert ist.

Die Vakuumkammer bietet jedoch die Möglichkeit, einen Schichtdickensensor (Schwingquarz, Leybold-Inficon) in der Ebene der Probe zu bewegen. In einem Kalibrierschritt wird dieser Schwingquarz an die Position der Probe bewegt. Somit entspricht das am Schwingquarz gemessene Signal der im Experiment auf der Probe abgeschiedenen Materialmenge. Um den Einfluss durch Wärmestrahlung, die von Alkalidispensern ausgeht, zu berücksichtigen beziehungsweise einen kontinuierlichen Einfluss auf die Ergebnisse zu minimieren, wurde der angelegte Heizstrom (siehe Abbildung 4.9) nicht kontinuierlich erhöht.

Aus den Messungen der Schichtdicke (am Gerät angezeigte Werte) mit zunehmender Verdampfungszeit in den Diagrammen von Abbildung 4.9 erkennt man deutlich, dass die Zunahmen der Schichtdicken linear in der Zeit sind. In Tabelle 4.3 sind die Messzeiten, die zugehörigen Heizströme und die aus dem linearen Verhalten in Abbildung 4.9 ermittelten Anstiege (Spalte „Messung“) zusammengefasst.

Tab. 4.3: Aufdampfzeiten von Kalium aus einem SAES-Dispenser, bestimmt aus den am Inficon Schwingquarz angezeigten Schichtdicken. Die Variation der Heizströme und der Messzeitpunkte ermöglicht es, den Einfluss der Wärmestrahlung auf die Ergebnisse zu berücksichtigen.

Zeit (min)	Strom (A)	Messung ($\text{\AA}\text{min}^{-1}$)	Untergrund ($\text{\AA}\text{min}^{-1}$)	res. Rate ($\text{\AA}\text{min}^{-1}$)	res. Rate (Atome min^{-1})
0	5,03	1,49481	1,49481	-	-
17	5,39	1,70967	1,32923	0,38044	5,9
42	5,59	1,68357	1,08573	0,59784	9,2
67	5,22	0,94901	0,84223	0,10678	1,6
100	5,80	1,43941	0,52081	0,9186	14,2
137	5,03	0,16	0,16043	-	-

Bei einem Heizstrom von etwa 5,0 A dampfen jedoch noch keine Kaliumatome, sodass damit die Drift des Schichtdickenmessers auf Grund von Umgebungseinflüssen (Wärmestrahlung) berücksichtigt werden kann. Die Änderung dieses Effektes mit fortschreitender Messzeit (Gesamtdauer aller Messprozesse während geheizter Kaliumquelle) wird als linear angesetzt und diese Untergrund-Rate von den Aufdampfzeiten bei höheren applizierten Strömen abgezogen (vergleiche resultierende Rate in Tabelle 4.3).

Die so ermittelten Anstiege können nun als nur von der Stromstärke abhängig betrachtet werden und es kann die zugehörige Anzahl von Kaliumatomen ermittelt werden. Dazu muss, neben den am Schwingquarz abgelesenen Werten (bereits eingestellt: Dichte $\rho = 0,86 \text{ gcm}^{-3}$ [51] und Tooling-Faktor, der lediglich ein Skalierungsfaktor ist), das Atomvolumen oder

die Atommasse berücksichtigt werden. Kalium kristallisiert in kubisch-raumzentriert (bcc)⁶, mit einer Gitterkonstante $a = 5,23 \text{ \AA}$ [51], woraus sich ein Atomvolumen von $43,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ errechnet. Unter Berücksichtigung dieser Werte erhält man die in der letzten Spalte von Tabelle 4.3 eingetragenen Werte für den Strom an Kaliumatomen bei eingestelltem Heizstrom. In Abbildung 4.10 sind die Werte nochmals grafisch als Funktion des Heizstromes dargestellt. Man erkennt, dass sich dieser Bereich geringer Aufdampfraten sehr gut in linearer Näherung beschreiben lässt.

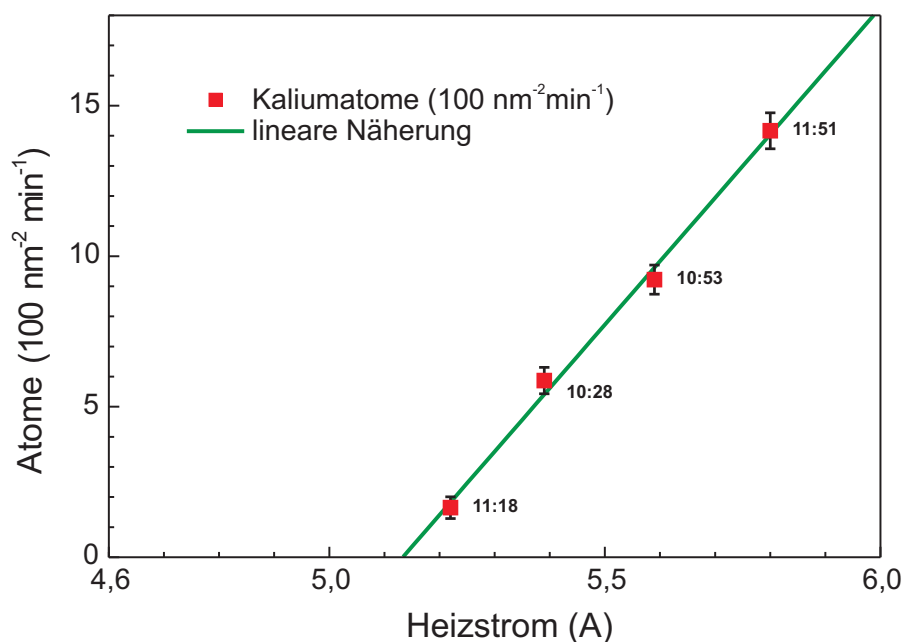


Abb. 4.10: Grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Heizstrom der Kaliumquelle und der resultierenden Rate von Kaliumatomen je 100 nm^2 Substratfläche und Minute. Zum Vergleich sei erwähnt, dass sich auf dieser Fläche 82 PTCDA-Moleküle in HB-Phase anordnen ließen.

Die Werte wurden alle auf eine Fläche von 100 nm^2 bezogen, um eine anschauliche Größenordnung zu vermitteln. Eine Monolage Kalium dieser Fläche würde bei hexagonaler Packung aus 563 Atomen bestehen. Bei dem im Folgenden häufig verwendeten Heizstrom von $\sim 5,3 \text{ A}$ ist dazu eine Aufdampfzeit von mindestens 140 Minuten erforderlich. Auch intensive Literaturrecherche ergab leider keine Informationen über das Aggregationsverhalten von Alkaliatomen. Es wird gezeigt werden, dass zur Erreichung eines Dotiereffektes der organischen Moleküle nur eine sehr geringe Anzahl Kaliumatome notwendig ist, für die somit auch keine Aggregation zu erwarten sein sollte.

⁶engl.: body-centered cubic

4.4 Strukturaufklärung

Rasterkraftmikroskopie Zur Aufklärung kleinster Strukturen auf Oberflächen eignet sich die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Dabei wird ein Federbalken (im Weiteren als Cantilever bezeichnet) in geeigneter Weise über die Probe bewegt und zum Beispiel dessen Durchbiegung detektiert. Dies wird häufig durch die Bestimmung des Auftreffortes eines von der Cantilever-Rückseite reflektierten Laserstrahls realisiert. Das Signal kann aber auch aus der Bestimmung der Dämpfung (Amplitude der Schwingung) oder der Frequenzverschiebung einer an den Cantilever angelegten Schwingung bestehen. Besonders für sehr weiche Schichten, wie sie organische Moleküle bilden, sind kontaktfreie Methoden notwendig, um eine Beeinflussung der Oberfläche durch den Detektionsprozess zu minimieren.

Für die im Weiteren beschriebenen Ergebnisse (Teilkapitel 5.2: „PTCDA auf Kaliumchlorid“) wurde ein Tieftemperatur-AFM/STM der Firma Omicron (Omicron Nanotechnology GmbH) verwendet. Dieses arbeitet unter UHV-Bedingungen ($p < 3 \times 10^{-10}$ mbar) und Flüssigstickstoff-Kühlung (erreichte Temperatur etwa 80 K). Zur Datenaufnahme wurden Stickstoff (N) dotierte Cantilever im dynamischen Modus verwendet (NCL-type Cantilever von NanoWorld AG, CH-2007 Neuchatel, Schweiz; mit ungestörter Eigenfrequenz $f_0 \approx 160..170$ kHz und einer Steifheit von $k \approx 30..40$ N/m). In diesem Modus wurden die Cantilever an ihrer Resonanzfrequenz mit konstanter Amplitude A_0 von etwa 3 nm (peak-to-peak) angeregt. Verwendet wurde dazu eine Regelschleife [131]. Die notwendige Energie zur Beibehaltung der Amplitude A_0 ist proportional zum Verlust zwischen Cantilever-Spitze und der untersuchten Probenoberfläche. Für Topografie-Abbildungen wurde eine zweite Regelschleife eingesetzt, um den Spitze-Probe-Abstand so zu variieren, dass die Verschiebung Δf der Resonanzfrequenz auf einem konstanten voreingestellten Wert gehalten wird.

Da die optischen *in situ* Experimente in einem Vakuumsystem ohne direkten Zugang zu einem AFM durchgeführt werden, wurde große Sorgfalt auf die Herstellung äquivalenter Proben in den beiden unterschiedlichen Vakuumsystemen verwendet. So wurden die Substrate während des Aufdampfens auf Raumtemperatur gehalten, was den Bedingungen während der optischen Messungen entspricht, und anschließend für die AFM-Messungen herunter gekühlt. Alle in dieser Arbeit gezeigten AFM-Ergebnisse wurden von Dr. Christian Loppacher erstellt.

4.5 Kraftfeldrechnungen

Auf schwach wechselwirkenden Oberflächen lässt sich die Anordnung von Molekülen mit Kraftfeld-Rechnungen modellieren, indem eine Molekülschicht über ihr Schichtpotential optimiert wird. Dieses Schicht- oder Gesamtpotential V_{total} kann durch eine Summe über Atom-Atom Potentialfunktionen ausgedrückt werden und besteht aus einem Molekül-Molekül- (V_{intra}) und einem Molekül-Substrat-Wechselwirkungsanteil (V_{inter}):

$$V_{total} = V_{intra} + V_{inter} \quad (4.11)$$

Als Kräfte zwischen den Atomen werden in dieser Arbeit van der Waals- und Coulombkräfte betrachtet. Erstere werden durch ein Lennard-Jones-Potential berücksichtigt, für welches in der Literatur mehrere atomspezifische Parametersätze verfügbar sind [96]. Zur Umsetzung dieser Modellierungsrechnungen standen das kommerzielle Quantenchemie-Paket HYPERCHEM [132] und das in der Arbeitsgruppe entwickelte Programm POWERGRID [133, 134] zur Verfügung.

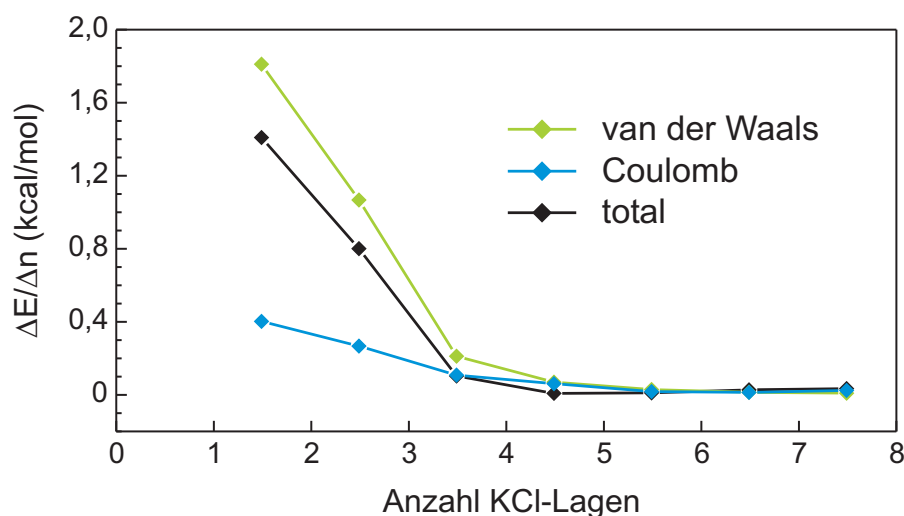


Abb. 4.11: Einfluss der Anzahl n von KCl-Substratlagen auf die PTCDA-Bindungsenergie. Dargestellt ist die Ableitung der Bindungsenergie nach der Anzahl der berücksichtigten Schichten geladenen KCl's. Aufgeschlüsselt sind auch die beiden berücksichtigten Beiträge van der Waals-Energie und Coulombenergie. Verwendet wurde die Software HYPERCHEM, mit den in der Diplomarbeit Pröhl entwickelten Erweiterungen [135].

Für Rechnungen in HYPERCHEM wurde eine Erweiterung verwendet, die in der Diplomarbeit von Holger Pröhl [135] entstanden war. Die Summierung über „alle“ Atom-Atom-Potentiale ist dabei jedoch sehr zeitintensiv, sodass hier nur kleine Domänen oder einzelne Moleküle auf einem Substrat berechnet werden konnten. Damit war aber eine Möglichkeit

gegeben, die Ergebnisse beider Programme zu vergleichen, oder eventuelle Fehler bei der Eingabe der Startparameter zu entdecken.

So wurde zum Beispiel der Einfluss der Anzahl der Substratlagen auf die Bindungsenergie der Moleküle untersucht. Abbildung 4.11 zeigt den Zusammenhang für PTCDA auf KCl(100). Aus der Änderung der Bindungsenergie $\Delta E/\Delta n$ mit der Anzahl der Substratlagen ist ersichtlich, dass bereits ab vier Lagen der Grenzwert dicker Schichten nahezu erreicht ist. Im Hinblick auf Rechnungen mit großen Domänen werden im Folgenden zwei Substratlagen berücksichtigt, was die Rechendauer erheblich reduziert.

Deutlich näher am Experiment ist man daher mit der Software POWERGRID. Mit ihr lassen sich Potentialtabellen für beide Wechselwirkungen (Molekül-Molekül und Molekül-Substrat) generieren, über die anschließend (für alle Atome in der Domäne) summiert wird. Damit ist die Berechnung von Domänen mit realistischen Größen, das heißt etwa 400 bis 500 Moleküle, möglich [96].

Beide Programme wurden für die Optimierung von PTCDA-Schichten auf Salzeinkristallen (KCl(100) und KBr(100)) verwendet. Dabei sieht jedes Molekül ein zweilagiges Substratscheibchen von rund $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. Der van der Waals-Anteil wurde mit den atomspezifischen Parametern des TRIPOS [136] Kraftfeldes berechnet, da in diesem Parameter für Kalium enthalten sind. Die elektrostatische Wechselwirkung wurde mit einer dielektrischen Konstante von 1 angesetzt. Während die Substratome als vollständig ionisiert (für Cl und Br $-1 e$; K mit $+1 e$) angenommen wurden, ist die partielle Ladungsverteilung im PTCDA-Molekül dem Programm HYPERCHEM entnommen. Die Moleküle selbst bleiben während der Anordnungsoptimierung in ihrer von Hyperchem generierten günstigsten Geometrie eines einzelnen freien Moleküls, sind also starr.

5 Neutrale Moleküle: Epitaxie und optische Eigenschaften

Dieses Kapitel ist der Frage gewidmet, wie aus dem Absorptions- und Emissionsverhalten eines einzelnen Moleküls die Eigenschaften eines Kristalls entstehen. Es wird gezeigt werden, wie sich die lokale Umgebung der Moleküle auf die Spektren auswirkt, dass kleinste Variationen der Gitterkonstante des Substrats die Anordnung der Moleküle verändern und dass dies optisch nachgewiesen werden kann.

Das Kapitel gliedert sich in drei Teile, die sich mit PTCDA auf unterschiedlichen isolierenden Substraten beschäftigen. Den Ausgangspunkt bildet das System „PTCDA auf Glimmer“ (Abschnitt 5.1). An diesem Beispiel, das bereits in mehreren Arbeiten eingehend beschrieben wurde, werden die beobachtbaren Effekte der schichtdickenabhängigen spektralen Entwicklung vorgestellt. Es dient ferner als Referenzsystem für sich anschließende Abschnitte. Mit „PTCDA auf Kaliumchlorid“ wird eindrucksvoll belegt (Abschnitt 5.2), dass der Adsorptionsplatz eines jeden Moleküls der ersten Monolage die messbaren Eigenschaften dieses Ensembles bestimmt. Die starke Abhängigkeit dieses Effektes vom Zusammenspiel der Bindungskräfte und den Dimensionen von Molekül und Substrat demonstriert abschließend das System „PTCDA auf Kaliumbromid“ (Abschnitt 5.3).

5.1 PTCDA auf Glimmer: Vom Einzelmolekül zum Kristall

Wie bereits im Kapitel 3 angesprochen, eignen sich Perylenderivate als Modellsubstanzen zur Untersuchung von Wachstumsprozessen und deren Auswirkungen auf die beobachtbaren Eigenschaften. Die intensiven Forschungen der letzten Jahrzehnte haben zur Aufklärung vieler Effekte beigetragen und sollen nun mit den *in situ* messbaren optischen Spektren verglichen und diskutiert werden.

5.1.1 Absorption

Wie in Abbildung 5.1a ersichtlich, wird für die ersten Moleküle auf dem Substrat eine spezifische Form der Spektren beobachtet. Jedes Spektrum zeigt drei ineinander übergehende Maxima bei 2,36 eV, 2,54 eV und 2,72 eV. Dieser Verlauf stimmt sehr gut mit dem für PTCDA-Moleküle in Lösung oder in einer Feststoffmatrix überein [137, 138]. Es handelt sich also um den Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$) und die zugehörige vibronische Progression im energetischen Abstand von $\sim 0,18$ eV.

Dieses spektrale Verhalten analog dem gelöster Moleküle lässt sich mit den flach auf dem Substrat liegenden PTCDA-Molekülen und dem Fakt, dass die optischen Wechselwirkungen zwischen nebeneinander liegenden Molekülen vernachlässigbar sind (Abstand der Molekülzentren ~ 1 nm), verstehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden von diesen Einzelmolekülen als „Monomere“ gesprochen werden. Die Spektren haben eine Halbwertsbreite von 0,12 eV, was unerwarteter Weise dem Wert in Lösungen entspricht. Da in Lösungen die Solvatisierung und damit die unterschiedlichen dielektrischen Umgebungen eines jeden Moleküls für die Verbreiterung verantwortlich sind, kommen auf Glimmer nur verschiedene Adsorptionsplätze der Moleküle in Frage. Eindrucksvoller lassen sich diese Auswirkungen auf die Spektren am Beispiel „PTCDA auf KCl(100)“ in Abschnitt 5.2 erkennen.

Was sich in den ersten Spektren von Abbildung 5.1a außerdem erkennen lässt, ist ein kleines Maximum bei 1,87 eV, welches mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Es handelt sich dabei um die spektrale Signatur geladener PTCDA-Moleküle, deren Bildung auf der Oberfläche des Glimmers in Kapitel 6.1 eingehender untersucht wird.

Im Gegensatz zur ersten Monolage ist der Abstand zum nächsten Molekül in Stapelrichtung mit 3,22 Å deutlich geringer und der Überlapp der molekularen Wellenfunktionen entsprechend größer. Dies führt zur Vorstellung eines „quasi-1-dimensionalen“ Kristalls, in dem die Wechselwirkung zwischen den nebeneinander stehenden Stapeln vernachlässigt wird. Zur Erklärung der Absorption wurde von HOFFMANN *et al.* [139–141] ein Modell entwickelt, welches sowohl Frenkel- als auch Charge-Transfer-Exzitonen berücksichtigt. Der PTCDA-Kristall in diesem Modell besteht aus unendlich langen Ketten. Quantenchemische Rechnungen auf Basis dieses Modells von SCHMIDT [142] sagen den Bereich für einen Übergang vom Monomer zum Kristall bis zu einer Kettenlänge von vier PTCDA-Molekülen voraus.

Der niederenergetischste Peak des Absorptionsspektrums eines PTCDA-Kristalls ist gegenüber dem Monomer um etwa 100 meV zu niedrigeren Energien verschoben, zum Beispiel erkennt man im Spektrum der 4,7 ML-Schicht in Abbildung 5.1b eine deutliche Schulter bei 2,25 eV. Erste umfangreiche Untersuchungen an Lösungsmittelspektren von PTCDA zu dieser Eigenschaft wurden von BULOVIĆ *et al.* [137, 143] beschrieben. Dabei wurde ein Übergang der Monomerspektren in die eines Aggregates in Abhängigkeit von der Konzentration der Moleküle in Lösung beobachtet. Der Peak bei 2,23 eV und sein Auftreten bei hohen

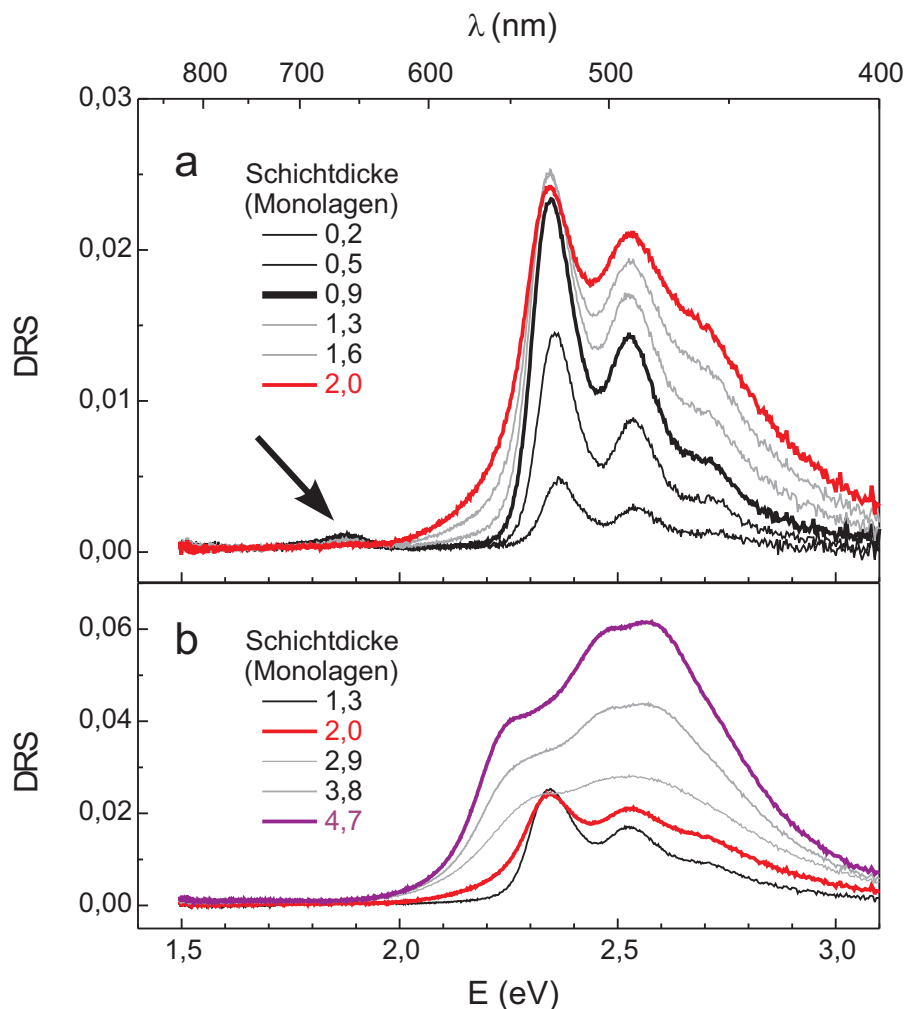


Abb. 5.1: Serie des von der Bedeckung abhängigen DRS von PTCDA auf Glimmer bis hin zu einer fast geschlossenen Monolage. Die Maxima bei 2,36 eV, 2,54 eV und 2,72 eV können dem niederenergetischsten Übergang im PTCDA-Molekül mit vibronischen Progressionen zugeordnet werden. Mit wachsender Schichtdicke wird die Monomerabsorption von einer breiten Bande überlagert, die die Wechselwirkung der Moleküle in den Stapeln widerspiegelt. Das mit Pfeil gekennzeichnete Maximum bei 1,87 eV wird in Kapitel 6 geladenen PTCDA-Molekülen zugeordnet.

Konzentrationen wurde einem Aggregatzustand zugeordnet, der durch den Überlapp der π -Orbitale im Molekülstapel entsteht.

5.1.2 Photolumineszenz

Haben die Absorptionsspektren einen klaren Hinweis darauf gegeben, dass die ersten Moleküle nahezu wechselwirkungsfrei auf dem Substrat liegen, so soll die Photolumineszenz dies bestätigen. In Abbildung 5.2 sind ausgewählte Emissionsspektren - von Schichten ähnlicher Dicke wie in Abbildung 5.1 - gezeigt. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Spektren entlang der Ordinate verschoben.

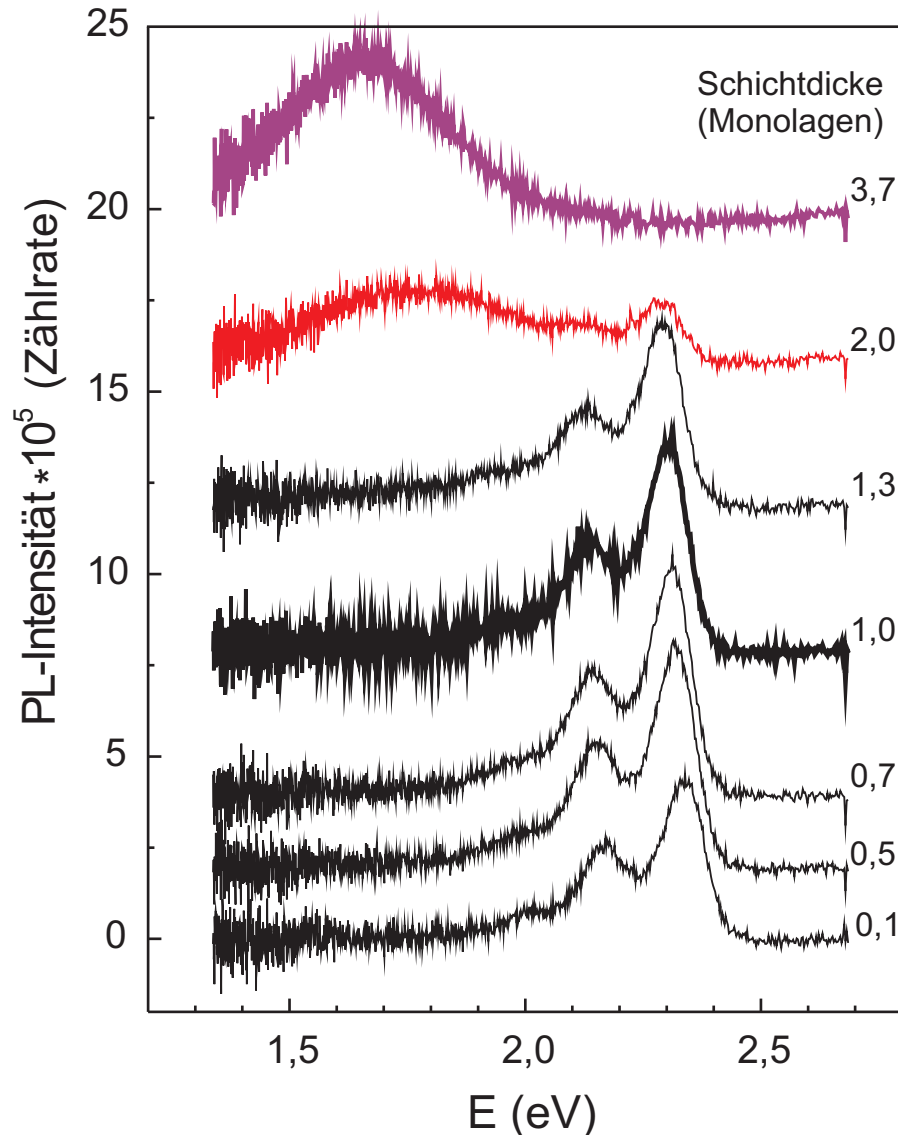


Abb. 5.2: Bedeckungsabhängige PL von PTCDA-Molekülen auf Glimmer. Die Maxima bei 2,34 eV, 2,17 eV und 1,99 eV können dem energetisch niedrigsten Übergang in PTCDA-Monomeren zugeordnet werden. Die steigende Kettenlänge lässt ein breites Maximum im Roten entstehen, während die Monomeremission an Intensität verliert und ab 3,7 ML komplett verschwunden ist.

In den Kurven für kleinste Schichtdicken, das heißt unvollständige Bedeckungen der Glimmeroberfläche, lassen sich wieder mehrere Maxima (2,34 eV, 2,17 eV und 1,99 eV) erkennen. In Erweiterung der bei PRÖHL und DIENEL gezeigten PL-Ergebnisse ermöglicht der hier verwendete HeCd-Laser die vollständige Detektion der vibronische Progression des $S_1 \rightarrow S_0$ -Überganges in PTCDA-Monomeren [144,145]. Der spektrale Verlauf gleicht einem gespiegelten Absorptionsspektrum, wie man es aus dem Franck-Condon-Prinzip (siehe Abbildung 2.1) erwarten würde. Die Stokes-Verschiebung kann zu ~ 20 meV bestimmt werden. Dies stimmt sehr gut mit dem Wert für PTCDA in Lösung überein und bestätigt die Annahme nahezu wechselwirkungsfreier Moleküle.

Die HeCd-Emissionslinie bei 2,81 eV (vgl. Tabelle 4.1) erreicht allerdings im vorliegenden Fall nur die hochenergetische Flanke der Absorption, und die resultierende geringe Anregung erklärt das Rauschen in den Spektren.

Aufbringen weiterer Moleküle auf das Substrat führt zu einer leichten Verschiebung der Emissionsmaxima zu kleineren Energien, was auf die leichte Änderung der dielektrischen Umgebung durch den zunehmenden Durchmesser der PTCDA-Inseln auf dem Substrat verursacht wird. Dies kann auch zu einer Änderung der Packungsdichte der Moleküle auf dem Substrat führen und damit zu leicht veränderten Adsorptionsplätzen, die wiederum eine veränderte Umgebung gegenüber einer energetisch günstigen Position des Einzelmoleküls auf der Oberfläche darstellen kann.

Sobald erste PTCDA-Moleküle in der zweiten Lage mit den unterliegenden Monomeren wechselwirken, ist eine Abnahme der Emissionsintensität der Monomere zu beobachten. Dies wurde auf ein Dipolverbot des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs im Dimer zurückgeführt, denn durch die vergrößerte Lebensdauer nimmt der Einfluss anderer Zerfallskanäle als der Lichtemission zu [144, 146].

Gleichzeitig lässt sich im Spektrum mit der nominellen Schichtdicke 2,0 ML eine weitere Emissionsbande im Roten (kleinere Energien) beobachten, die der Exzimeremission zugeordnet werden kann [70, 146–149]. Diese Bande nimmt mit steigender Schichtdicke zu, während die Monomeremission bei 3,7 ML nicht mehr nachweisbar ist. Auf den ersten Blick etwas überraschend ist der Befund, dass man Monomer- und Exzimeremission parallel beobachten kann. Findet das Wachstum der Schicht in einem idealen Lage-für-Lage-Modus statt, sollte erst die Monomeremission verschwinden (die Schicht besteht nur aus Dimeren) und anschließend die Bildung längerer Ketten für einen Anstieg der Exzimeremission bewirken. Die Beobachtungen an der hier gezeigten Probe legen also nahe, dass es sich nicht um ein reines Lagenwachstum handelt, sondern bereits frühzeitig, zum Beispiel auf großen Monolagendomanen, PTCDA-Inseln aufwachsen, die dann Exzimeremission zeigen, während andere Bereiche noch keine Aggregation zeigen und nur Monomeremission auftritt.

Zusammenfassung: Während des Aufwachsens von PTCDA lässt sich die Entwicklung der optischen Eigenschaften beginnend mit „einzelnen“ Molekülen auf dem Substrat (Monomere) bis hin zu Kristallspektren, die vom Aggregationsverhalten und den damit verbundenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen geprägt sind, beobachten. Eine detaillierte Analyse, der sich mit wachsender Schichtdicke ergebenden spektralen Änderungen, kann den Dissertationen von Holger PRÖHL und Robert NITSCHKE entnommen werden [144, 150].

5.2 PTCDA auf KCl(100):

Spektrale Verbreiterung und Kommensurabilität

Ließen sich die Absorptionsspektren von PTCDA-Molekülen auf Glimmer mit der schrittweisen Ausbildung einer Kristallstruktur und der damit verbundenen Molekül-Molekül-Wechselwirkung beschreiben, so zeigt das folgende Kapitel, dass die Variation des Substrates und die dadurch veränderte Anordnung der PTCDA-Moleküle Einblicke in die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung ermöglicht.

5.2.1 Optik während des Wachstums

Möchte man den Einfluss des Substrates auf das Wachstum der Moleküle untersuchen, so ist der einfachste Zugang, die Abscheidung auf einem anderen Substrat zu untersuchen. Das Substrat KCl(100) wurde bereits in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Nach Ausheizen im Vakuum wurden die PTCDA-Moleküle unter gleichen Bedingungen aufgedampft wie im Fall von Glimmer. Abbildung 5.3 zeigt eine Serie von DR-Spektren bis zur Ausbildung einer fast geschlossenen Monolage. Die Intensität der Spektren steigt mit wachsender Bedeckung. Es können drei Maxima bei 2,43 eV, 2,62 eV und 2,84 eV unterschieden werden. Diese zeigen wiederum den Übergang in den niedrigsten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$) mit der zugehörigen vibronischen Progression, wie sie bereits für die Spektren auf Glimmer erläutert wurde.

Der Vergleich mit den auf Glimmer gemessenen Spektren zeigt drei überraschende Eigenschaften der Spektren von PTCDA auf KCl(100), (*i*) die Maxima sind extrem schmal, (*ii*) die Form der Maxima ist asymmetrisch und (*iii*) die Position der Maxima ist unabhängig von der Bedeckung. Die typische Linienform und -breite von Monomerspektren setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Zum einen wird für jeden Übergang eine homogen verbreiterte Linie gemessen, wie es auch in den Tieftemperaturspektren von PTCDA-Molekülen und -Clustern in He-Nanotröpfchen sichtbar ist [151]. Der zweite Beitrag wird als inhomogene Verbreiterung bezeichnet und wird hauptsächlich durch die (leicht) unterschiedliche Umgebung jedes einzelnen Moleküls verursacht.

Überraschenderweise sind die zugehörigen Peaks in den in Abbildung 5.3a gezeigten Spektren mit einer Halbwertsbreite von nur 0,04 eV extrem schmal. Um diese geringe Verbreiterung zu verstehen, muss die lokale Umgebung der Moleküle berücksichtigt werden. Liegen die planaren Aromaten einer Monolage flach auf der kristallinen Substratoberfläche, so gehen die dominierenden Wechselwirkungen vom Substrat aus und die Anordnung der Moleküle in der Schicht ist entscheidend. Würden die Moleküle in einer *pol*-Anordnung – dem vorherrschenden Epitaxietyp von van-der-Waals-gebundenen Kohlenwasserstoffen auf anorganischen Substraten [117] – vorliegen, so würden sich die Adsorptionsplätze jedes ein-

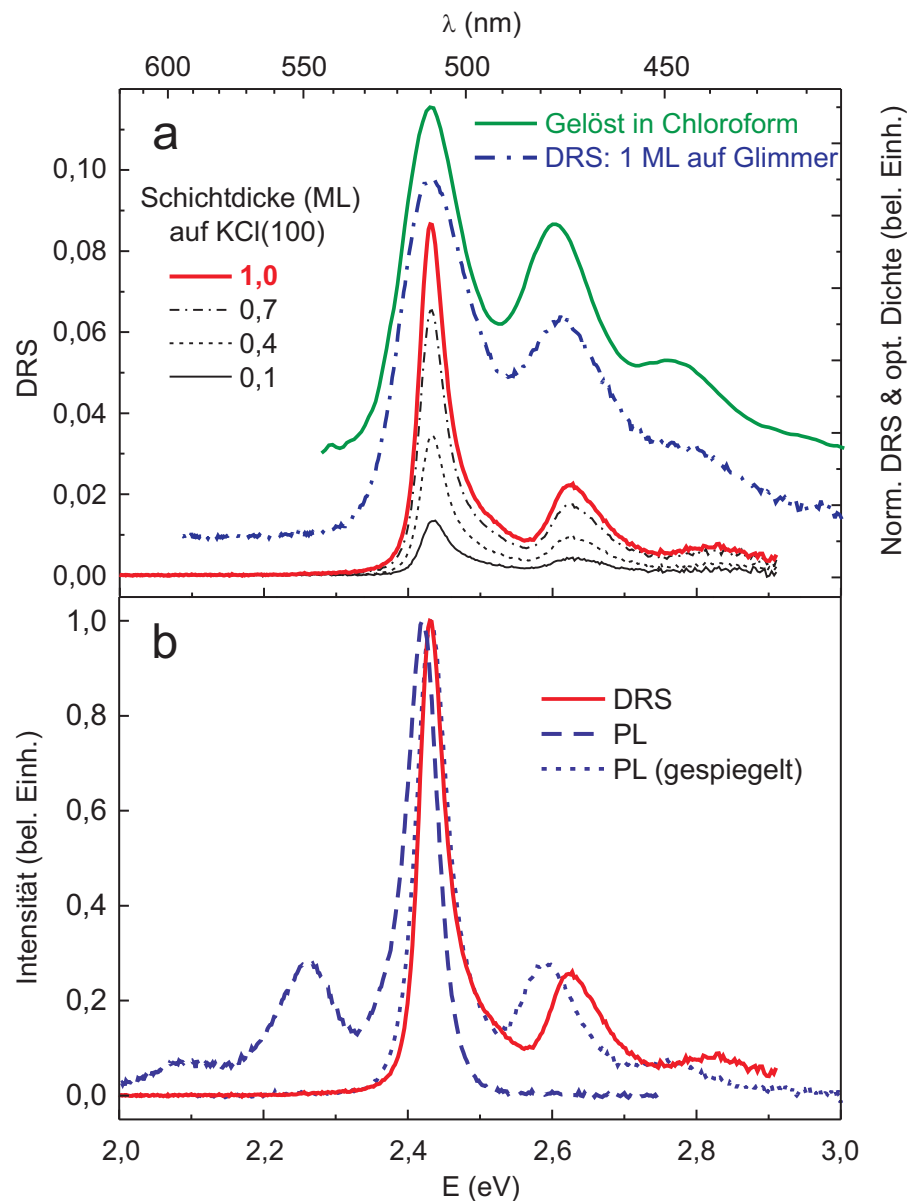


Abb. 5.3: Serie bedeckungsabhängiger DR-Spektren von PTCDA auf KCl(100) bis hin zu einer fast geschlossenen Monolage. **a)** Die drei Maxima bei 2,43 eV, 2,62 eV und 2,84 eV können dem niederenergetischsten Übergang im PTCDA-Molekül mit vibronischen Progressionen zugeordnet werden. Man erkennt deutlich, dass die Peaks asymmetrisch sind. **b)** Vergleich zwischen Emissions- und Absorptionsspektren. Durch Spiegelung der Emission lässt sich die Veränderung der vibronischen Progression deutlich erkennen. Die Anregung erfolgte mit einem HeCd-Laser (Parameter siehe Tabelle 4.1)

zelenen Moleküls leicht unterscheiden. Das hätte natürlich auch leicht unterschiedliche lokale Umgebungen zur Folge. Entsprechend haben auch die Spektren auf Glimmer eine Halbwertsbreite von 0,12 eV, die in guter Übereinstimmung zu den Lösungsmittelspektren ist (vgl. vorherigen Abschnitt).

Sind nun aber die Maxima deutlich schmaler, so ist dies – gleiche Temperaturen in den Experimenten vorausgesetzt – nur möglich, wenn alle Moleküle identische Umgebungen haben. Damit verringert man die wichtigste Ursache der Verbreiterung in den optischen Spektren. Dies wiederum ist jedoch nur möglich, wenn die PTCDA-Moleküle der (Sub-)Monolage kommensurabel auf dem Substrat aufliegen. Dafür ist möglicherweise ein größerer Molekül-Molekül-Abstand, als er für PTCDA auf Glimmer (oder in der (102)-Ebene des Kristalls) beobachtet wird, notwendig. Mit diesem Argument ließe sich auch die konstante Position der Maxima trotz zunehmender Bedeckung des Substrats erklären: Ein großer Abstand verringert die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und hat nur eine vernachlässigbare Änderung des dielektrischen Hintergrundes zur Folge.

Die reduzierte inhomogene Verbreiterung der optischen Spektren auf KCl(100) ermöglicht es nun, die vibronischen Komponenten - die aus den Tieftemperaturspektren vermutet werden können [151] - auch in den Ensemblespektren zu beobachten. Sie führen hier zu der schon angesprochenen Asymmetrie der Maxima.

Der Vergleich von DRS und Photolumineszenz einer Monolage PTCDA (Abb. 5.3b) unterstreicht den Einfluss des Substrats. Während auf schwach wechselwirkenden Substraten, zum Beispiel Glimmer, und in Lösung [138, 152] eine perfekte Spiegelsymmetrie zwischen DRS und PL beobachtet wird, ist das hier offensichtlich nicht der Fall. Bedingt durch die starke Wechselwirkung mit dem Substrat (hier Coulombkräfte zwischen den partiell geladenen Karbonylsauerstoffen und den Kaliumionen des Substrats, siehe Abschnitt 5.2.2), sind die Potentialkurven von Grundzustand und angeregtem Zustand von unterschiedlicher Form. Dies führt zur Beobachtung von unterschiedlichen vibronischen Progressionen von 0,16 eV in PL und 0,19 eV im DRS.

Bis hierher wurde nur über die beobachteten Eigenschaften während des Wachstums der ersten Monolage berichtet. Wird nun die Aufdampfung über diesen Punkt hinaus fortgesetzt, so entsteht in den Spektren ein weiteres Maximum bei 2,25 eV. Dieses kann der beginnenden Dimerisierung (siehe Abschnitt 5.1) zugeordnet werden. Während die Spektren von (Sub-)Monolagen sehr stabil über einen längeren Zeitraum beobachtet werden können, tritt nun ein deutlich anderes Regime auf. Selbst wenn die Bedampfung bei einer Schichtdicke von 1,2 ML gestoppt wird, ordnet sich dieses System komplett um. In Abb. 5.4 ist das sehr eindrucksvoll sichtbar.

Das Maximum bei 2,25 eV verstärkt sich mit der Zeit, während der spektrale Fingerabdruck der PTCDA-Monomere verschwindet. Um den Ursprung dieser Entwicklung zu verstehen, soll an dieser Stelle auf das „End-Spektrum“ nach 60 Minuten verwiesen werden. Es

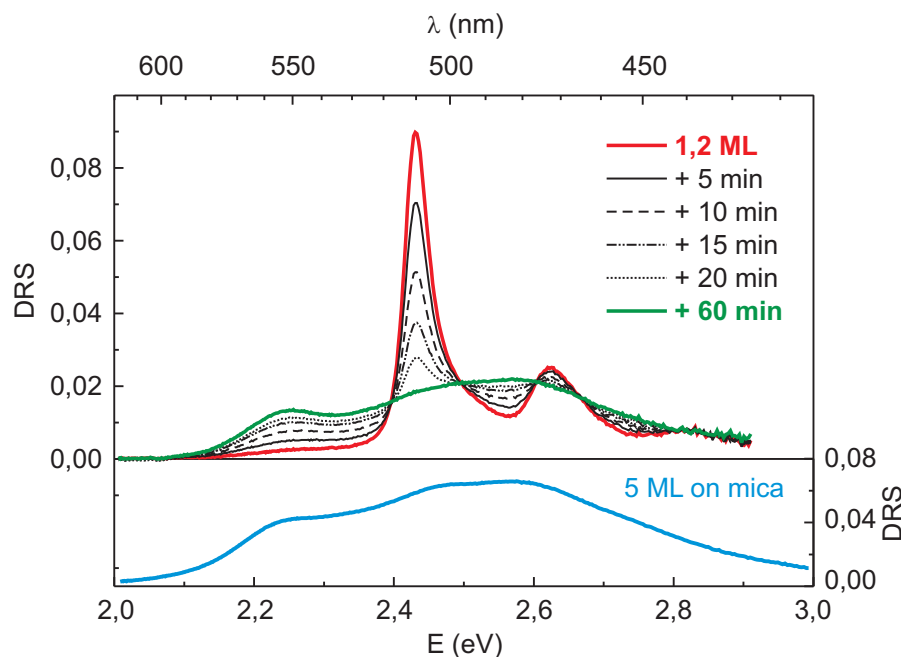


Abb. 5.4: Änderung der DR-Spektren einer PTCDA-Schicht von nur 1,2 ML mit der Zeit. Sehr deutlich ist die Ausbildung einer Schulter/Maximums bei 2,25 eV und die Abnahme der monomeren Absorptionsbande sichtbar. Dies kann mit der Ausbildung von PTCDA-Clustern aus der schon abgeschiedenen PTCDA-Schicht erklärt werden.

zeigt eine gute Übereinstimmung mit Spektren, die an polykristallinen PTCDA-Schichten gemessen wurden. Da die Moleküle in diesen polykristallinen Schichten in einer Fischgräten-Anordnung („herringbone“ = HB) vorliegen, kann auch für die vollständig umgeordnete Schicht auf eine solche Struktur geschlossen werden. Da keine weiteren PTCDA-Moleküle durch Aufdampfen hinzukommen, kann diese Struktur jedoch nur aus den schon abgeschiedenen Molekülen gebildet werden.

Während dieser Strukturänderung, die im Weiteren auch mit AFM-Ergebnissen bestätigt wird, werden aus den „optischen“ Monomeren Dimere und im Verlauf der Umordnung Oligomere gebildet. Die Monomere tragen dann nicht mehr einzeln zum gemessenen Signal bei. Wurde der in Abb. 5.4 gezeigte Prozess durch Überschreiten der ersten Monolage erreicht, so ist dies auch mit leichter Erwärmung des Substrats auf 50°C möglich. Daraus können zwei wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden: (i) Offensichtlich ist die Anordnung der PTCDA-Moleküle in der Fischgrätenstruktur energetisch günstiger, wenn die Schichtdicke eine Monolage übersteigt und (ii) kann ein „Schalten“ der kommensurablen Monolage in eine fischgrätengeordnete Monolage ausgeschlossen werden, da die Peakpositionen und Halbwertsbreiten des Monomer-Fingerabdrucks unverändert bleiben. Stattdessen werden aus den ursprünglich kommensurabel angeordneten Molekülen 3-dimensionale Kristallite mit Fischgrätenstruktur gebildet.

5.2.2 PTCDA-Strukturen auf KCl(100)

AFM: Es ist festzustellen, dass sich alle bisherigen Aussagen zur Anordnung der PTCDA-Moleküle lediglich auf den Messungen optischer Spektren und deren Vergleich zum System PTCDA auf Glimmer gründen. Den wirklichen Beweis können allerdings nur Realraum-Untersuchungen erbringen. Da es sich bei KCl um einen Isolator handelt, ist die Rasterkraftmikroskopie die Methode der Wahl. Die Schwierigkeit bestand aber darin, (Sub-)Monolagen abzubilden, die - wie im vorherigen Abschnitt beschrieben - leicht aggregieren. Da bereits wenige Moleküle in einer zweiten Monolage zum Starten dieses Umordnungsprozesses ausreichen, könnte auch die Bewegung des Cantilevers dazu führen. Aus diesem Grund mussten alle AFM Untersuchungen im dynamischen Modus bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden (Schichterzeugung bei Raumtemperatur und anschließend abkühlen, siehe auch Abschnitt 4.4).

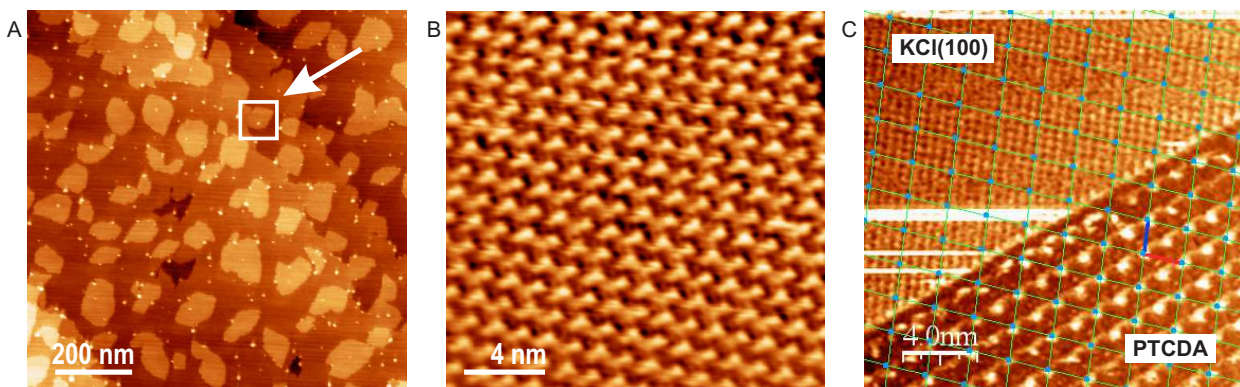


Abb. 5.5: Nichtkontakt-AFM-Topografiebild einer Submonolage (0,4 ML) PTCDA auf KCl(100). An KCl-Stufen und auf den Terrassen bilden die PTCDA-Moleküle flache Domänen (A), in denen sie in einer quadratisch-kommensurablen Phase angeordnet sind (B). Die Kommensurabilität lässt sich zwischen einer quadratischen PTCDA-Insel (C, rechte untere Ecke) an einer KCl-Stufe (C, links oben) ablesen (Aufnahmeparameter: $f_0 = 164$ kHz, $A_0 = 3$ nm, $\Delta f = 32$ Hz (A) und $\Delta f = 110$ Hz (B), sowie $f_0 = 154$ kHz, $A_0 = 3$ nm, $\Delta f = 110$ Hz (C, Dämpfungssignal)).

Abbildung 5.5 zeigt die Topografien von PTCDA auf KCl(100). Inseln aus flach liegenden PTCDA-Molekülen haben sich an Stufenkanten und auf den KCl-Terrassen gebildet. Diese Inseln haben die Höhe eines liegenden Moleküls (0,32 nm) und sind damit schwer von den KCl-Stufen, die eine ähnliche Höhe haben (0,315 nm), zu unterscheiden. Das hochauflösende Bild in Abb. 5.5B zeigt die Reihen parallel liegender PTCDA-Moleküle, was einer Struktur mit quadratischer Einheitszelle mit den Gitterkonstanten $a = b = 12,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ entspricht. Ein direkter Vergleich zwischen Substratstruktur und dem Adsorbat ist mit Unterstützung einiger Hilfslinien in Abb. 5.5C möglich. Die PTCDA-Moleküle sind um 45° gegenüber der KCl

[100]-Richtung gedreht. Im weiteren wird diese Struktur als „quadratisch-kommensurable Phase“ (SQ)¹ bezeichnet.

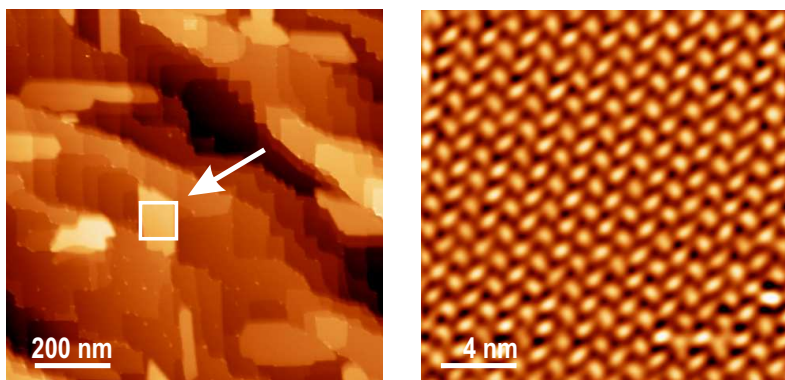


Abb. 5.6: Nc-AFM-Topografiebild von nominell 1,4 ML PTCDA auf KCl(100). Die Moleküle haben sich zu Nanometer-hohen Inseln zusammengelagert (links), zwischen denen auf dem Substrat keine Moleküle zu finden sind. Die kristallinen Inseln zeigen Fischgrätenstruktur (rechts) (Aufnahmeparameter: $f_0 = 164$ kHz, $A_0 = 3$ nm, $\Delta f = 20$ Hz (links) und $\Delta f = 64$ Hz (rechts)).

Die Topografie von PTCDA-Schichten mit mehr als einer Monolage zeichnet sich durch wenige Kristallite aus. Auf den dazwischen liegenden Flächen lassen sich keine Moleküle nachweisen, sondern nur das blanke KCl-Substrat, was die Aggregation der Moleküle bestätigt. Mit molekularer Auflösung gemessen, zeigen die PTCDA-Kristallite, dass die Anordnung dem Fischgrätenmotiv entspricht, wie es auch für PTCDA auf KBr(100) von KUNSTMANN *et al.* gemessen wurde [71] (siehe auch Abbildung 5.10).

Energetik der PTCDA-KCl-Grenzfläche Um die Ordnung in den Schichten und die zugrundeliegenden Energien zu verstehen, wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt [119,120,133,134]. Dabei sollte zwei Beobachtungen besondere Aufmerksamkeit gelten: (i) Die Ausbildung einer quadratischen Phase für die erste Monolage und (ii) der Übergang aus dieser quadratischen Phase zu 3-dimensionalen Kristalliten, die Fischgrätenstruktur zeigen. Dazu wurde mit der in Kapitel 4.5 beschriebenen Software die energetisch günstigste Anordnung einer kreisförmigen Moleküldomäne mit 30 nm Durchmesser auf zwei Atomlagen KCl(100) berechnet. Dabei sind sowohl die PTCDA-Moleküle als auch die Atome des KCl-Gitters geladen. Dass nur zwei KCl-Lagen benötigt werden, um die Struktur mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben zu können, wurde bereits im Kapitel der Methoden dargelegt (vgl. Diagramm in Abb. 4.11).

Die energetisch günstigste Anordnung, die in diesen Rechnungen gefunden wurde, soll im Weiteren als SQ_{Rechnung} bezeichnet werden. Die primitive Elementarzelle liegt kommensurabel auf dem KCl-Gitter und ist identisch zur experimentell gefundenen quadratischen

¹engl.: square phase / quadratische Phase

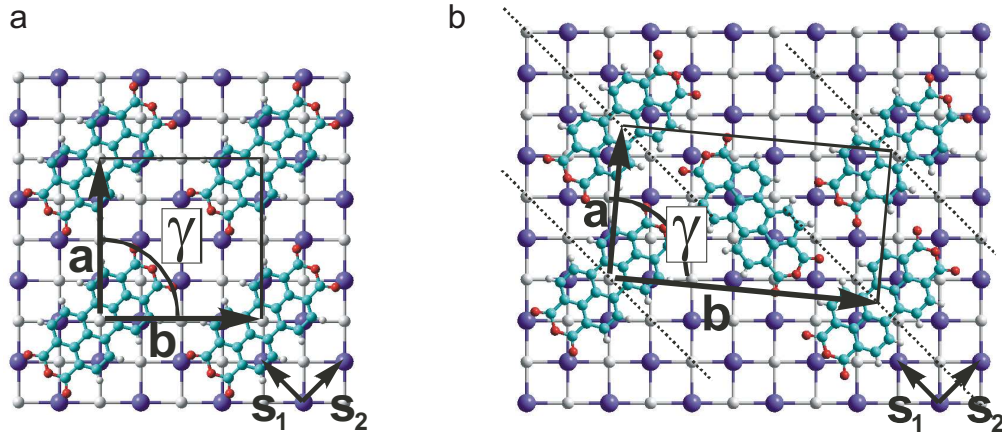


Abb. 5.7: Ergebnisse der Powergrid-Rechnungen für PTCDA auf KCl(100). **a)** Die quadratische Phase liegt kommensurabel auf dem Substrat, wobei die Carbonylsauerstoffatome dicht an den Kaliumionen zu liegen kommen. **b)** In der Fischgrätenstruktur (HB) liegen die Gitterpunkte auf äquivalenten Gitterlinien des Substrats (gepunktete Linien parallel zum Gittervektor \vec{s}_1), was einer *pol*-Epitaxie entspricht.

Struktur (vgl. vorheriger Abschnitt). Da die Ausrichtung eines PTCDA-Moleküls in der Domäne der eines Einzelmoleküls entspricht, kann man davon ausgehen, dass die Struktur hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt wird. Hervorzuheben ist hier die elektrostatische Wechselwirkung (Coulombkraft) zwischen den Carbonylsauerstoffen des PTCDA, die negative Partialladungen tragen, und den einfach positiv geladenen Kaliumionen des Kaliumchlorids.

Tab. 5.1: Ergebnisse der Energieoptimierungsrechnungen für PTCDA auf KCl(100). Gezeigt sind die Werte der Einheitszellen, die Epitaxiematrizen und die Gesamtbindungsenergie pro Molekül der beiden Phasen.

Phase	a	b	γ ($^\circ$)	N	A (\AA^2)	C matrix	E (kcal/mol)
SQ_{Rechnung}	12,60	12,60	90,0	1	158,76	$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$	-41,79
HB_{Rechnung}	11,70	20,77	89,7	2	243,0	$\begin{pmatrix} 1,70 & 2 \\ -3,57 & 3 \end{pmatrix}$	-34,48

Im Gegensatz dazu zeigt die energetisch günstigste Fischgrätenstruktur je Molekül eine deutlich niedrigere Bindungsenergie an das Substrat in Kombination mit einer höheren zwischenmolekularen Bindungsenergie. Aus diesem Grund wird die Struktur energetisch günstiger und folglich bevorzugt, wenn der Einfluss des Substrats mit zunehmender Ausbildung der 3-dimensionalen Kristallite zurückgeht. Diese Beobachtung soll jetzt etwas genauer untersucht und beschrieben werden.

Energetik des Inselwachstums: Von Interesse ist dabei der Einfluss der Anzahl von Moleküllagen auf die Rechnung. Wie bereits oben erwähnt, wurde die in Kapitel 4.5 beschriebene Software verwendet, um die Bindungsenergien zu bestimmen. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass die Anordnung der Moleküle in den unterliegenden Lagen nicht von den darauf liegenden Molekülen geändert wird. Neben der vollständigen Bindungsenergie je Molekül, E_{gesamt} , werden auch die beiden Beiträge E_{intra} und E_{inter} aufgelistet. E_{intra} beschreibt die Wechselwirkung eines PTCDA-Moleküls mit allen weiteren Molekülen in der entsprechenden Lage. Im Gegensatz dazu ist E_{inter} die Summe aller Wechselwirkungen zwischen dem genannten Molekül und allen Molekülen in weiteren PTCDA-Lagen und auch mit allen Ionen in den beiden berücksichtigten Substratlagen. Wieder ist zu betonen, dass es unumgänglich war, die elektrostatische Wechselwirkung durch Verwendung von partiell geladenen Molekülen und geladenem KCl mit zu berücksichtigen, um die experimentellen Resultate korrekt zu beschreiben.

Tab. 5.2: Abhängigkeit der Potentialenergien von der Anzahl der berücksichtigten Lagen von PTCDA auf KCl(100). Die Werte der Bindungsenergie wurden für verschiedene Lagen der beiden beobachteten Strukturen berechnet (Werte je Molekül).

Phase	Lage	E_{inter} kcal/mol	E_{intra} kcal/mol	E_{gesamt} kcal/mol
$\text{SQ}_{\text{Rechnung}}$	1.	-37,17	-4,62	-41,79
	2.	-32,30	-4,62	-36,92
$\text{HB}_{\text{Rechnung}}$	1.	-22,74	-11,74	-34,48
	2.	-38,70	-11,74	-50,44
	3.	-40,26	-11,74	-52,00

Wie bereits beschrieben, wird die Position eines PTCDA-Moleküls und damit die Struktur der ersten Lage auf dem Substrat von einer starken Molekül-Substrat-Wechselwirkung bestimmt. Nur durch die passende KCl-Gitterkonstante begünstigt die Coulombkraft zwischen den Karbonylsauerstoffen des PTCDA-Moleküls und den Kaliumionen die quadratisch-kommensurable Struktur ($\text{SQ}_{\text{Rechnung}}$) der ersten Monolage energetisch gegenüber der Fischgrätenstruktur. Folglich ist die Fischgrätenstruktur ($\text{HB}_{\text{Rechnung}}$) durch eine deutlich niedrigere Bindungsenergie je Molekül an das Substrat gekennzeichnet, denn hier ist der Beitrag der Coulombkraft geringer. Die rechteckige Einheitszelle zeigt pol-Koinzidenz mit dem Substrat und beinhaltet zwei PTCDA-Moleküle (Fischgrätenstruktur, siehe Abb. 5.7 und Tabelle 5.2).

Dennoch ist die Anordnung in der Fischgrätenstruktur die energetisch günstigste, wenn man die Energie innerhalb der Schicht (E_{intra}) betrachtet. Mit abnehmendem Einfluss des Substrates auf die Anordnung der PTCDA-Moleküle mit zunehmender Schichtdicke (An-

zahl von PTCDA-Lagen) wird die absolute Bindungsenergie (E_{gesamt}) in einer angenommenen zweiten quadratisch-kommensurablen Lage bereits geringer als für eine zweite Lage in Fischgrätenanordnung. Dies erklärt, warum keine dickeren Schichten als Monolagen mit quadratischer Struktur und keine Monolagen mit Fischgrätenstruktur beobachtet werden konnten. Das Ergebnis der Rechnungen, dass der Betrag von (E_{inter}) in der Fischgrätenstruktur mit wachsender Schichtdicke ansteigt, begründet die Kristallitbildung dieser Phase. Natürlich ist aber die Fischgrätenstruktur nur die energetisch günstige Anordnung, wenn sich auf dem Substrat keine freien kommensurablen Adsorptionsplätze mehr finden, also die quadratisch-kommensurable Monolage nicht geschlossen ist. Durch die starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung wird sich also am Beginn des Schichtwachstums immer erst die kommensurable Phase bilden und anschließend ein äußerer Stimulus durch Fortsetzen der Bedampfung notwendig sein, der den Übergang zur Fischgrätenstruktur ermöglicht. Erwähnt sei an dieser Stelle noch, dass sich die Umordnung der quadratisch-kommensurablen Phase auch durch leichte Erwärmung der Probe, also Erhöhen der kinetischen Energie der adsorbierten PTCDA-Moleküle erreichen lässt.

5.3 PTCDA auf KBr(100): Wie wichtig ist das Substrat?

Ausgehend von der unerwarteten Struktur von PTCDA auf KCl(100) widmet sich dieser Abschnitt der Frage, welche Auswirkung eine geringe Änderung der Gitterkonstanten des Substrats auf die Anordnung der PTCDA-Moleküle und damit auf die optischen Eigenschaften hat.

5.3.1 Optische Spektren von PTCDA auf KBr

DRS: Das Wachstum von PTCDA auf KCl(100) war vom Zusammenspiel zwischen der Gitterkonstante des Substrats und der Ausdehnung des PTCDA-Moleküls geprägt. In der homologen Reihe der Alkalihalogenide ist KBr der Vertreter mit der nächstgrößeren Gitterkonstante ($a = 6.60 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 3.1.3). Die Oberfläche wurde analog zu den KCl-Experimenten an Luft gespalten und im Vakuum ausgeheizt. In Abbildung 5.8 sind die ersten Spektren einer Aufdampfserie von PTCDA auf KBr(100) bei Raumtemperatur gezeigt.

Für eine sehr geringe Bedeckung (0,1 ML) des Substrats lässt sich der bereits häufig erwähnte monomerartige Verlauf des Spektrums eindeutig erkennen. Die Maxima haben einen energetischen Abstand von 180 meV voneinander (Maxima bei 2,46 eV, 2,64 eV und 2,82 eV), was in den absoluten Positionen gut zu den Werten auf KCl(100) passt. Die Halbwertsbreite von etwa 0,12 eV entspricht allerdings den Werten auf Glimmer. Völlig unerwartet ist auch die weitere Entwicklung in den Spektren mit Fortschreiten der Bedampfung: Bereits im Spektrum der nur zu 30 % geschlossenen Monolage ist im Bereich von 2,25 eV ein deutliches Absorptionssignal vorhanden. Auf allen bisher diskutierten Substraten haben wir dies der Aggregation von PTCDA-Molekülen zugeordnet, die jedoch dort erst später (bei höheren Bedeckungen) einsetzte. Dass es sich auch hier um eine Absorption von PTCDA-Aggregaten handelt, zeigt sich im darauffolgenden Spektrum, das einen kleinen Monomerpeak bei 2,46 eV in der dominierenden PTCDA-Kristallabsorption (2,29 eV und Doppelpeak bei 2,47 eV und 2,56 eV) aufweist.

Mehr Moleküle liefern in den weiteren Spektren nur eine Zunahme der Intensität der Aggregate, sodass bei einer nominell geschlossenen Monolage keinerlei spektrale Charakteristika von PTCDA-Monomeren mehr beobachtbar sind. Sämtliche Moleküle, die auf dem Substrat abgeschieden werden, werden auch in Kristalliten „gebunden“. Die Beweglichkeit der Moleküle auf der KBr(100)-Oberfläche muss also hinreichend hoch sein, damit sie diese Kondensationskeime auch erreichen. Dies ist konsistent mit der Substratkorrugation von KCl(100), denn dort wurde bei vorhandenen Kondensationskeimen (erste PTCDA-Aggregate) ebenfalls eine komplette Umordnung der ursprünglichen Monolage beobachtet (siehe Abbildung 5.4). Mit weiterem Schichtwachstum bildet sich eine spektrale Signatur heraus (niederenergeti-

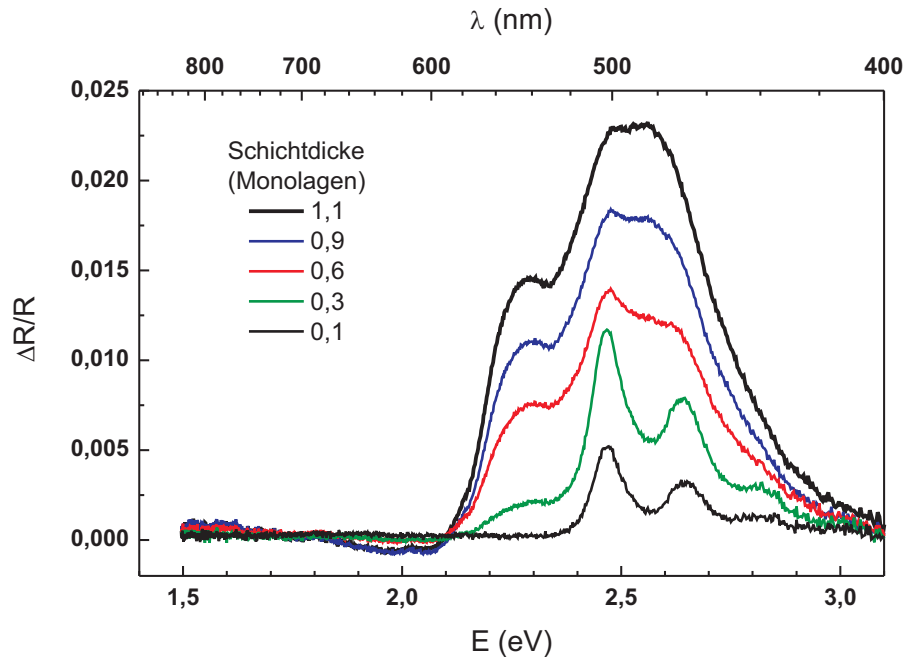


Abb. 5.8: DRS-Serie während des Wachstums von PTCDA auf KBr(100). Nur wenn wenige Moleküle auf dem Substrat liegen (0,1 ML), zeigt sich eine Monomersignatur (Maxima bei 2,46 eV, 2,64 eV und 2,82 eV). Dass jedoch die Aggregation bereits deutlich unterhalb 1 ML einsetzt, kann man an dieser Serie deutlich erkennen, denn mit Erreichen dieser Schichtdicke lässt sich das Spektrum PTCDA-Kristalliten zuordnen (2,29 eV und Doppelpeak bei 2,47 eV und 2,56 eV).

sche Bande bei 2,24 eV und ein breites Maximum mit Peaks bei 2,48 eV und 2,55 eV), die in Einklang mit den Spektren polykristalliner PTCDA-Schichten ist.

Aus dem frühen Einsetzen der Aggregation der PTCDA-Moleküle auf KBr(100) kann darauf geschlossen werden, dass es keine ausgezeichnete Adsorptionsgeometrie gibt. Die Anordnung der Moleküle in der ersten Monolage scheint energetisch deutlich ungünstiger zu sein, als das nach den Ergebnissen von PTCDA auf KCl(100) zu erwarten war. Wie sich der Unterschied der Gitterkonstanten beider Substrate darin äußert, wird weiter unten näher betrachtet.

Photolumineszenz: Hier soll kurz auf die Lichtemission eingegangen werden, denn die Ausbildung von PTCDA-Aggregaten sollte sich auch da nachweisen lassen. In Abbildung 5.9 ist eine Serie von Spektren eines weiten Schichtdickenbereichs zusammengefasst: Auf den ersten Blick lässt sich bereits ein Nebeneinander von Monomer- und Aggregat-Lumineszenz erkennen.

Mit Beginn der Bedampfung zeigen sich in den Spektren nur Maxima, die sich der Emission aus Monomeren zuordnen lassen. Aus den Peakpositionen bei 2,38 eV, 2,21 eV und 2,04 eV erhält man eine Energiedifferenz der vibronischen Progression von ~ 170 meV und

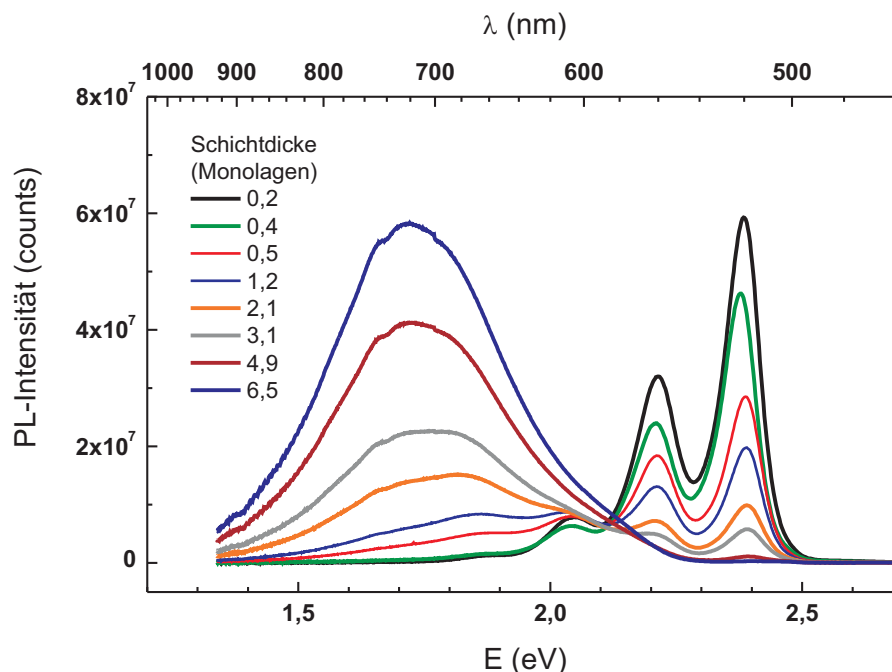


Abb. 5.9: PL-Serie für PTCDA auf KBr(100) von einzelnen Molekülen bis zur „dicken“ Schicht. Beginnend mit monomer-typischem Spektrenverlauf (0,2 ML) führt die einsetzende Aggregation bereits bei 0,4 ML zu einer deutlichen Abnahme der Intensität, was nur durch Lumineszenzlöcher (Dimere) erklärt werden kann und erst mit steigender Aggregatgröße nimmt auch deren Emissionsintensität zu. Dass parallel dazu bis zur nominellen Schichtdicke > 3 ML noch Monomeremission beobachtet werden kann, deutet auf direkt auf dem Substrat liegende Moleküle, die durch das kontinuierliche Aufdampfen zugeführt werden.

eine Stokesverschiebung von etwa 80 meV. Mit wachsender Domänengröße innerhalb der Monolage zeigt sich eine leichte Rotverschiebung der einzelnen Übergänge (Spektrum für 0,4 ML), die bereits von einer Intensitätsverringerung begleitet wird. Dafür kann neben dem Auftreten einzelner Dimere (Moleküle auf großen Domänen beginnen sich in zweiter Lage anzuordnen) auch die schon in DRS nachgewiesene Aggregation verantwortlich sein, deren Produkte die Lumineszenz ebenfalls löschen. Dass Dimere durch das Ausbleiben jedweder Emission gekennzeichnet sind, zeigten bereits die Spektren auf Glimmer [144, 150].

Die Aggregation der Moleküle auf dem KBr lässt jedoch die Größe der Kristallite schnell anwachsen, so dass bereits für eine nominell zur Hälfte bedeckte Monolage Exzimeremission nachweisbar ist. Auf den frei werdenden Substratflächen können durch die kontinuierliche Bedampfung weiterhin Monomere nachgewiesen werden. Diese bilden jedoch keine ausgedehnten Domänen mehr und zeigen demnach auch keine zugehörige Rotverschiebung. Damit können die konstanten Positionen der Monomer-Emissionsmaxima, wie sie an den Spektren für 0,5 ML bis 3,1 ML ersichtlich sind, verstanden werden. Ab 6,5 ML sind in den Spektren keine Monomere mehr nachweisbar. Dafür lassen sich mehrere Ursachen finden: (i) Das Sub-

strat ist vollständig mit einer polykristallinen PTCDA-Schicht bedeckt, (ii) die vorhandenen freien Substratflächen, auf denen noch eine Monolage vorliegen kann, sind so klein, dass benachbarte Aggregate die Monomerlumineszenz sehr effektiv löschen und (iii) führen kurze Abstände zwischen Aggregaten zu beschleunigter Anlagerung der PTCDA-Monomere, was die Zeit zu deren Nachweis verkürzt.

5.3.2 Struktur von PTCDA auf KBr(100)

AFM: Die für PTCDA auf KBr(100) aus den optischen Spektren abgeleitete Aggregation soll nun mit entsprechenden Strukturuntersuchungen anderer Arbeitsgruppen belegt werden [71, 153–155]. Alle dabei von ihnen beschriebenen Versuche, eine Monolage von PTCDA auf KBr abzuscheiden, führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Abbildung 5.10 zeigt eine „Submonolage“ PTCDA auf KBr(100).

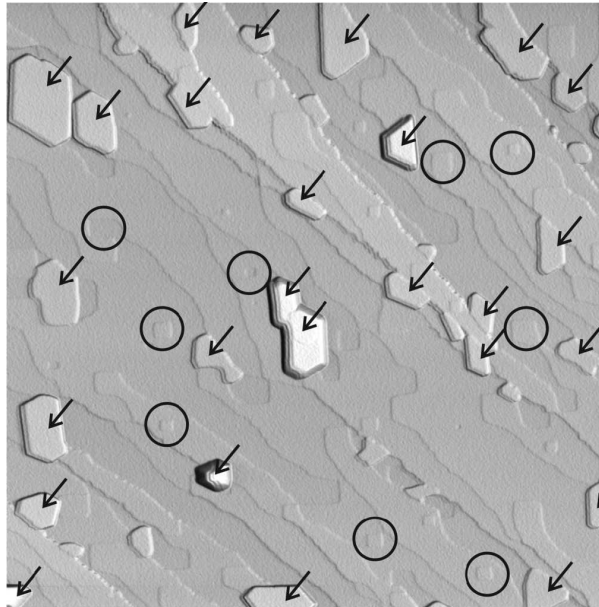


Abb. 5.10: Großflächiges AFM-Bild ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) einer mit 0,3 ML PTCDA bedeckten KBr(100)-Oberfläche, entnommen aus KUNSTMANN *et al.* [71]. Pfeile kennzeichnen die PTCDA-Inseln, während einige rechteckige Inseln der sonst glatten KBr-Oberfläche durch Kreise markiert wurden.

Diese Probe besteht aus nominell 0,3 ML PTCDA, die bei Raumtemperatur auf KBr (im Vakuum gespaltet und geheizt) aufgedampft wurden. Neben einer Vielzahl von Substratstufen erkennt man einzelne Inseln (durch Pfeile markiert) und rechteckige Strukturen (Kreise). Letztere sind typisch für die KBr(100)-Oberfläche und sind meist durch monoatomare Stufen begrenzt. Sie entstehen beim Heizen des Substrats oder durch Elektronenbeschuss [53, 54]. Laut NONY *et al.* können sie auch als Kondensationskeime für PTCDA-Kristallite dienen [57]. Man hat also hauptsächlich freie Substratflächen vorliegen.

Die aufgedampften Moleküle sind alle in den Inseln enthalten, deren Form und Orientierung auf der Oberfläche umfassend untersucht wurde [60]. Auf der Oberfläche solcher PTCDA-Kristallite konnte auch mit molekularer Auflösung die Anordnung der Moleküle in Fischgrätenstruktur nachgewiesen werden [71, 156]. Da in den Beiträgen ausdrücklich darauf hingewiesen wurde, dass es sich um ungeheizte Schichten handelt, muss die Ausbildung von Kristalliten auf die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Substrat zurückzuführen sein.

Energetik der PTCDA-KBr-Grenzfläche: Am Beispiel von PTCDA auf KCl(100) konnte nachgewiesen werden, dass die starken Coulombkräfte zwischen den PTCDA-Molekülen und dem Substrat für die unerwartete Beobachtung einer quadratisch-kommensurablen Phase mit nur einem Molekül in der Einheitszelle verantwortlich ist. Die Carbonylsauerstoffatome des PTCDA-Moleküls lagen sehr nah an den positiv geladenen Kaliumionen des Substrats. Eine solche Anordnung sollte auch auf KBr(100) möglich sein.

Tab. 5.3: Ergebnisse der Optimierungsrechnungen für PTCDA auf KBr(100). Gezeigt sind die Werte der Einheitszellen, die Epitaxiematrizen und die Bindungsenergie pro Molekül (E_{gesamt}) der beiden Phasen. Für die Fischgrätenstruktur werden zwei mögliche Anordnungen vorgestellt, die im nächsten Teilkapitel diskutiert werden.

Phase	a (Å)	b (Å)	γ (°)	N	A (Å ²)	C matrix	E_{intra} (kcal/mol)	E_{gesamt} (kcal/mol)
SQ _{KBr}	13,20	13,20	90,0	1	174,24	$\begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$	-3,39	-37,55
HB _{KBr,I}	12,06	20,57	92,1	2	245,5	$\begin{pmatrix} 2,35 & 1 \\ -1,88 & 4 \end{pmatrix}$	-10,07	-31,98
HB _{KBr,II}	16,82	16,82	90,0	2	282,9	$\begin{pmatrix} 3 & -2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$	-8,62	-33,88

Wie man nun Tabelle 5.3 entnehmen kann, gibt es tatsächlich auch hier eine quadratisch-kommensurabel auf dem Substrat liegende Struktur. Deren größere Fläche entspricht genau der gegenüber KCl(100) vergrößerten Gitterkonstante von KBr(100) (siehe Teilkapitel 3.1.3). Der mit dieser Struktur erreichbare Energiegewinn ist jedoch sowohl für die Molekül-Molekül-Wechselwirkung (E_{intra}) als auch für die Molekül-Substrat-Wechselwirkung geringer als auf KCl. Letzteres kann auf den leicht vergrößerten Abstand zwischen Sauerstoff- und Kaliumatomen zurückgeführt werden (Abbildung 5.11).

Vergleicht man die Bindungsenergien der quadratisch-kommensurablen Struktur mit jenen der gezeigten Fischgräten-Strukturen, so ist erkennbar, dass sie am energisch günstigsten sein müsste. Warum nun im Experiment keine entsprechenden PTCDA-Monolagen ausgebildet werden, soll im folgenden Abschnitt im Vergleich mit den Ergebnissen auf KCl verdeutlicht werden.

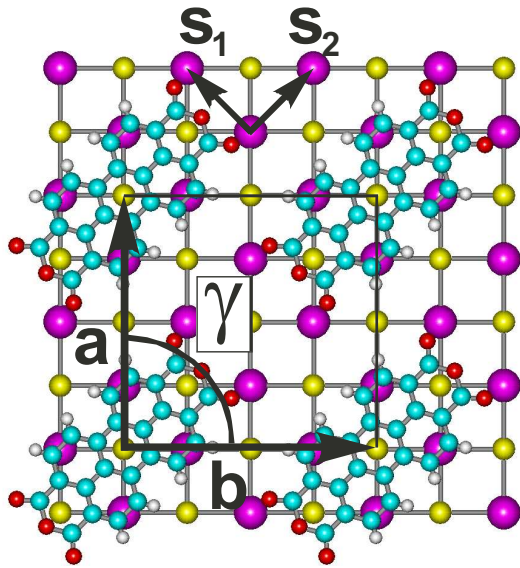


Abb. 5.11: Quadratisch-kommensurable Struktur von PTCDA auf KBr(100), gezeigt an einer Einheitszelle des Adsorbats (*Powergrid*-Ergebnis, gelb: Bromidionen, lila: Kaliumionen).

Vergleich der Rechnungen für KCl(100) und KBr(100): Von grundlegendem Interesse ist an dieser Stelle die Frage, welche Energien für eine bestimmte Ausrichtung der PTCDA-Moleküle auf der Oberfläche ausschlaggebend sind. Aus Tabelle 5.3 lässt sich ablesen, dass die quadratisch-kommensurable Struktur die größte Bindungsenergie aufweist. Allerdings wird sie in unseren Experimenten nicht beobachtet. Da die Anordnung der Moleküle einen unmittelbaren Einfluss auf die Gesamtenergie der Schicht hat, sollte die Energiedichte (Bindungsenergie pro Fläche) ein geeignetes Maß für die energetisch günstigste Anordnung sein.

Tab. 5.4: Energiedichtevergleich der Optimierungsrechnungen für PTCDA auf KCl(100) und auf KBr(100).

Phase	KCl(100) ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$)	KBr(100) ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$)
SQ	-0,26	-0,22
HB	-0,28	-0,26 (I); -0,24 (II)

Wie man Tabelle 5.4 entnehmen kann, ist die Anordnung in Fischgrätenstruktur auf beiden Substraten energetisch bevorzugt. Allerdings mit der Einschränkung, dass der absolute Betrag der Energiedichtendifferenz zwischen den beiden Strukturen auf KBr(100) doppelt so groß ist wie auf KCl(100). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich die PTCDA-Moleküle auf KCl(100) genau solange in der SQ-Phase anordnen, bis die erste Monolage geschlossen ist, während die Bindungsenergie in HB-Phase auf KBr(100) von Beginn an deutlich günstiger ist und die Moleküle somit in der Fischgrätenstruktur angeordnet sind. Dieser Vergleich ist nur möglich und sinnvoll, da die Rechnungen unter äquivalenten Randbedingungen und mit dem gleichen Parametersatz (Tripos [136]) durchgeführt wurden.

Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle, dass für PTCDA auf KBr auch molekulare Auflösung erreicht wurde. In diesen Untersuchungen handelte es sich um dünne KBr-Schichten auf Silber, auf denen die Anordnung der Moleküle durch das unterliegende Silber stabilisiert wird [157,158]. Da es durch die KBr-Monolage in der anschließend aufgetragenen PTCDA-Submonolage keine großflächige Ordnung gibt, ließ sich nicht zweifelsfrei feststellen, ob die Moleküle in einer quadratischen Anordnung oder in Fischgrätenstruktur vorlagen. Auf einer zweimonolagigen KBr-Zwischenschicht konnte hingegen eine Aggregation in Inseln mit Fischgrätenstruktur nachgewiesen werden.

5.4 Zusammenfassung - Substrateinfluss

Im hier zu Ende gehenden Kapitel wurden die Eigenschaften neutraler PTCDA-Moleküle auf isolierenden Substraten beschrieben. Mit einer kurzen Darstellung der optischen Eigenschaften und dem daran ablesbaren Wachstumsverhalten von PTCDA-Schichten auf Glimmer wurde die Untersuchung weiterer Substratsysteme motiviert, denn nur durch den Vergleich verschiedener Systeme kann auf den Substrateinfluss auf die Eigenschaften der Molekülschicht geschlossen werden.

Durch die Kombination von optischen Messungen und Strukturuntersuchungen war es möglich, die unerwartet schmalen Absorptions- und Emissionsspektren der ersten Monolage von PTCDA auf KCl(100) einer quadratisch-kommensurablen Struktur mit parallel liegenden Molekülen zuzuordnen, die bisher nur auf metallischem Substrat beobachtet worden war (PTCDA auf Ag(110) [79]). Kraftfeldrechnungen belegen dabei, dass diese Anordnung auf der Coulombwechselwirkung zwischen den partiell geladenen Molekülen und den Ionen des Substrats beruht. Berücksichtigt man die Bindungsenergien innerhalb weiterer Moleküllagen, lässt sich auch die Metastabilität der quadratisch-kommensurablen Struktur bestätigen.

Wie stark diese Beobachtung vom Zusammenspiel der Bindungskräfte und den Größen von Molekül und Substrat beeinflusst wird, konnte abschließend am System „PTCDA auf Kaliumbromid“ demonstriert werden. Die minimale Vergrößerung der Gitterkonstante des Substrats ($\sim 5\%$) führte zu einer Bevorzugung der Fischgrätenstruktur und der damit einhergehenden instantanen Aggregation aller auf dem Substrat abgeschiedenen PTCDA-Moleküle.

Ausblick: quadratisch-kommensurables Wachstum auf KBr

Wie wichtig die Abstimmung der Eigenschaften von Substrat und Adsorbat aufeinander ist, soll mit dem in Abbildung 5.12 gezeigten Beispiel untermauert werden. Das von FENDRICH *et al.* untersuchte System besteht aus einem Perylenderivat auf KBr(100) [159]. Obwohl sich das

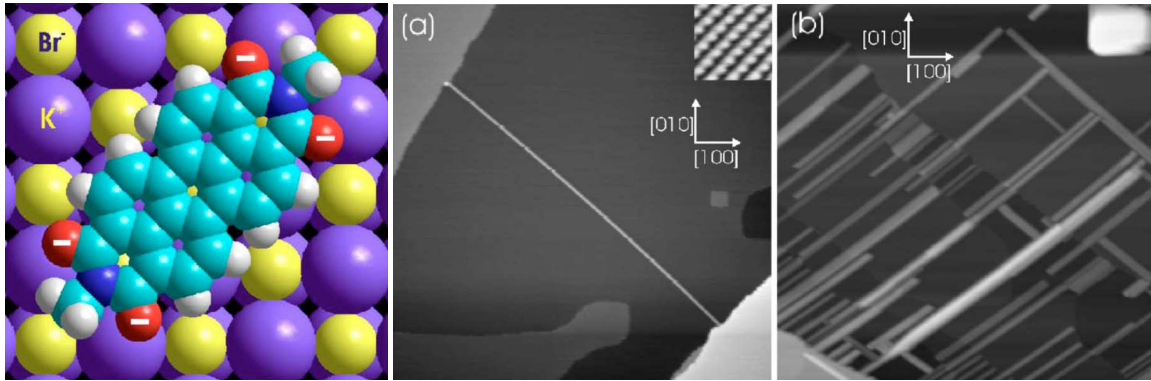


Abb. 5.12: DiMe-PTCDI-Drähte auf KBr(100) aus FENDRICH *et al.* [159]. (a) Nach Aufdampfen von 0.1 ML fand sich zwischen zwei KBr-Stufen ein molekularer Draht entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Länge: ~ 600 nm, Breite: < 10 nm, Höhe: 2 ML). (b) Bei höherer Bedeckung (1 ML) wurden deutlich mehr und dickere Drähte gefunden, die meist senkrecht zu den KBr-Stufen verlaufen.

Molekül nur durch Imidgruppen, die mit Methylgruppen funktionalisiert sind, von PTCDA unterscheidet, wird eine parallele Anordnung der Moleküle auf dem Substrat beobachtet.

Von besonderem Interesse ist aber, dass die Struktur keine geschlossenen Lagen bildet, sondern sich die Moleküle in sogenannten „Nanodrähten“ kommensurabel (und parallel) auf dem Substrat anordnen. Dieses gerichtete Wachstum zwischen Stufenkanten ließe sich vielleicht für Anwendungen - molekulare Drähte zwischen zwei elektrischen Kontakten - ausnutzen.

6 Geladene Moleküle auf Oberflächen

Wurde im vorherigen Kapitel die Abhängigkeit der beobachtbaren elektronischen Eigenschaften von der Anordnung der PTCDA-Moleküle innerhalb den Schichten untersucht, so soll nun der Einfluss elektrischer Ladungen auf die Moleküle im Vordergrund stehen. Während für die Herstellung von elektronischen Bauelementen eine homogene Ladungsverteilung – also eine parallele Verdampfung von Molekülen und Dotant – erstrebenswert sein kann, soll hier ein anderer Weg beschritten werden: Um den Übergang von neutralen zu geladenen Molekülen (Molekülionen) nachzuweisen, werden die beiden Reaktionspartner nacheinander auf das jeweilige Substrat gebracht und die daraus resultierenden Änderungen der optischen Eigenschaften ermittelt.

Das Kapitel ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Mittels Kalium werden in den ersten beiden Abschnitten PTCDA-Anionen erzeugt und die auftretenden spektralen Maxima unterschiedlichen Ladungszuständen der Anionen zugeordnet. Bei entsprechender Vorbereitung können auch Bestandteile des Substrats die Adsorbatmoleküle aufladen. In einem weiteren Abschnitt wird gezeigt, wie sich die Anordnung der neutralen Moleküle auf den Ladungstransfer auswirkt. Abgerundet wird dieses Kapitel mit der Beschreibung von Versuchen zur Erzeugung von PTCDA-Kationen.

6.1 PTCDA-Anionen auf Glimmer

Es kann davon ausgegangen werden, dass PTCDA-Anionen erzeugt werden können, da die Lage der elektronischen Niveaus eine Besetzung des LUMO begünstigt (siehe auch Abschnitt 3.2.1). Soll solch eine n-Dotierung realisiert werden, können Alkalimetalle verwendet werden. Die hohe Beweglichkeit der Donatoren innerhalb der organischen Schicht ist in den hier gezeigten Experimenten von Vorteil. So kann eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Dotanten in der Schicht erreicht werden, wenn keine Aggregation der Dotanten auftritt. Auch die im Gegensatz zu organischen Molekülen geringe Größe der Alkalimetallatome ist von Vorteil, können doch so sterische Ursachen, die die Anordnung der PTCDA-Moleküle

verändern könnten, minimiert werden. Es sollte also möglich sein, die durch Dotierung erzeugten Änderungen der optischen Eigenschaften ohne Einflüsse einer strukturellen Umordnung zu detektieren. Der dritte Vorteil ist, dass es keine störende Absorption von Kalium im Bereich der Molekülabsorption gibt.

6.1.1 Direkte Dotierung mit Kalium

Von neutralen Molekülen zu Monoanionen

Im ersten Abschnitt des vorherigen Kapitels (Abschnitt 5.1) wurden die optischen Spektren bei zunehmender Bedeckung des Substrates Glimmer mit der ersten Monolage PTCDA beschrieben und die Äquivalenz zum spektralen Verlauf von Lösungsmittelspektren als Beweis nebeneinander liegender Moleküle verwendet.

Eine solche PTCDA-Monolage bildet nun den Ausgangspunkt für die Dotierung mit Kalium. Zur Erinnerung ist in Abb. 6.1a die DRS-Serie der PTCDA-Bedampfung von Glimmer bis zum Erreichen einer fast geschlossenen Monolage gezeigt (hier etwa 82% Bedeckung, siehe auch Abb. 5.1). Es ist nur die Absorption neutraler Moleküle erkennbar, da das Substrat nach dem Spalten für 10 Minuten mit H_2O gespült wurde (genauere Analyse und Beschreibung in Abschnitt 3.1.2).

Auf eine solche Schicht wird nun bei konstantem Heizstrom ($= 5,4 \text{ A}$) Kalium aufgedampft. Dies entspricht einer Rate von $6 \pm 0,2$ Kaliumatomen pro 100 nm^2 und Minute (siehe auch Abb. 4.10 in Abschnitt 4.3.3). Mit dem Verlauf der Bedampfung können in den Spektren von Abb. 6.1b zwei Veränderungen beobachtet werden: *i*) Die Absorptionsintensität neutraler Monomere nimmt ab und *ii*) Ein neues Maximum entsteht bei $1,85 \text{ eV}$ und nimmt an Intensität zu.

Wenn bei der Zugabe von Kalium zu neutralen Molekülen PTCDA-Anionen oder Kalium-PTCDA-Komplexe entstehen, so sollten diese Reaktionsprodukte in den Spektren erscheinen und das Signal des Ausgangsprodukts (neutrale PTCDA-Moleküle) abnehmen. Die beiden Beobachtungen an Abb. 6.1b entsprechen genau dieser Reaktion. Die Besetzung des LUMO mit einem somit ungepaarten Elektron und die folgende Anpassung der energetischen Niveaus führt zu neuen Übergängen, die nun bei kleineren Energien beobachtet werden (vergleiche Niveauschema in Abschnitt 2.2). Die spektrale Entwicklung während der Kaliumzugabe führt zu einem klar sichtbaren Schnittpunkt aller Spektren in Abb. 6.1b. Diese Art von Schnittpunkten zwischen optischen Spektren ist charakteristisch für Reaktionen mit zwei beteiligten Partner, die in unterschiedlichen Spektralbereichen absorbieren. Entsprechende Punkte werden als isosbestische Punkte bezeichnet [160]. Im hier vorliegenden Fall handelt es sich also um neutrale PTCDA-Moleküle und einfach geladene PTCDA-Anionen (Monoanionen).

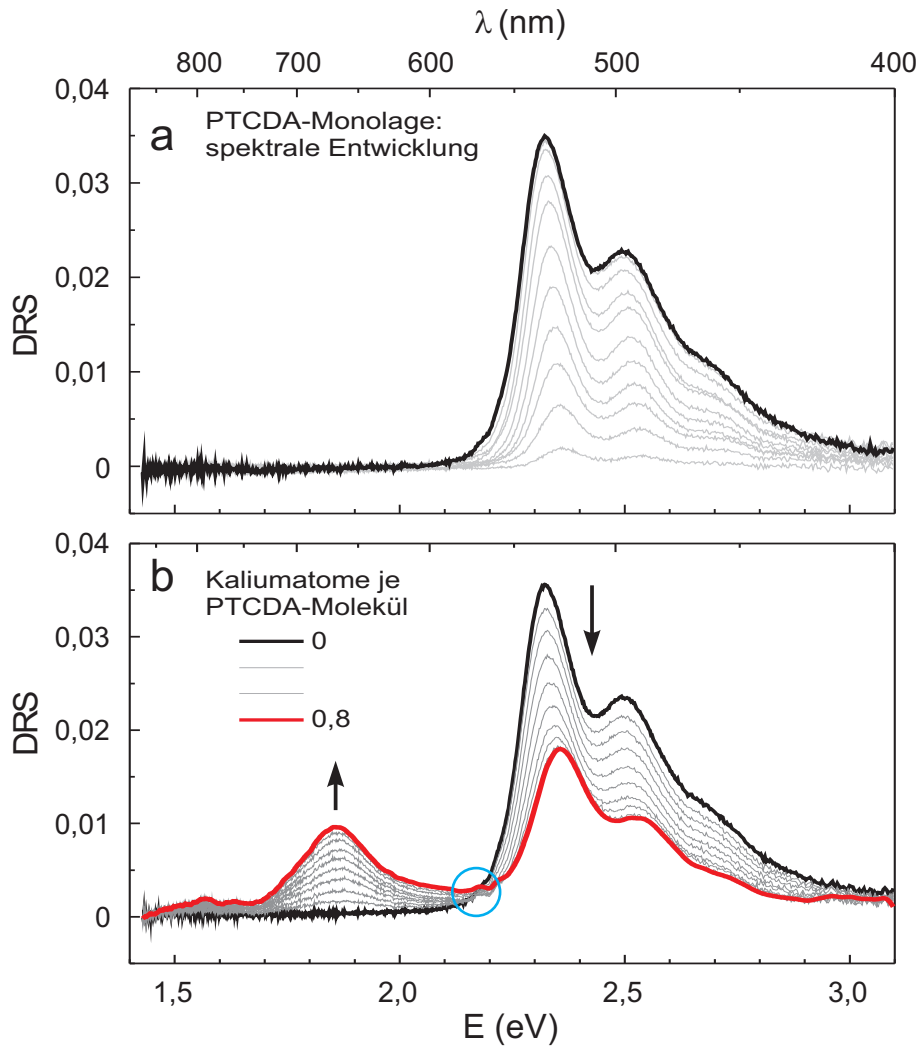


Abb. 6.1: DRS-Serie der Kaliumbedampfung einer Monolage PTCDA auf Glimmer. **a)** Erzeugen einer fast geschlossenen Monolage, deren Absorption nur neutrale PTCDA-Moleküle aufweist. Die vibronische Struktur ist bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben worden. **b)** Die Zugabe von Kalium führt zur Abnahme der Absorptionsintensität neutraler Moleküle (schwarze Kurve) und es entstehen weitere Maxima bei 1,85 eV und 1,57 eV, die geladenen PTCDA-Molekülen zugeordnet werden können. Die zugehörige Reaktion führt zur Ausbildung eines isosbestischen Punktes (blauer Kreis).

Dass die Zuordnung des Maximums bei 1,85 eV zu geladenen PTCDA-Molekülen gerechtfertigt ist, kann auch mit Spektren aus der Literatur begründet werden. Bei BULOVIĆ *et al.* wurde PTCDA in N-Methylpyrrolidone (NMP) gelöst und die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption gemessen [152]. Für sehr starke Verdünnungen fand sich neben der Signatur neutraler PTCDA-Moleküle ein Maximum bei 1,85 eV. Dieses Maximum wurde einem Ladungstransferzustand zwischen PTCDA und dem polaren Lösungsmittel NMP zugeordnet. Wurde die Konzentration in der Lösung erhöht, so wurden alle Ladungstransferzustände von der einsetzenden Aggregation der PTCDA-Moleküle überlagert. Spektroskopische Untersu-

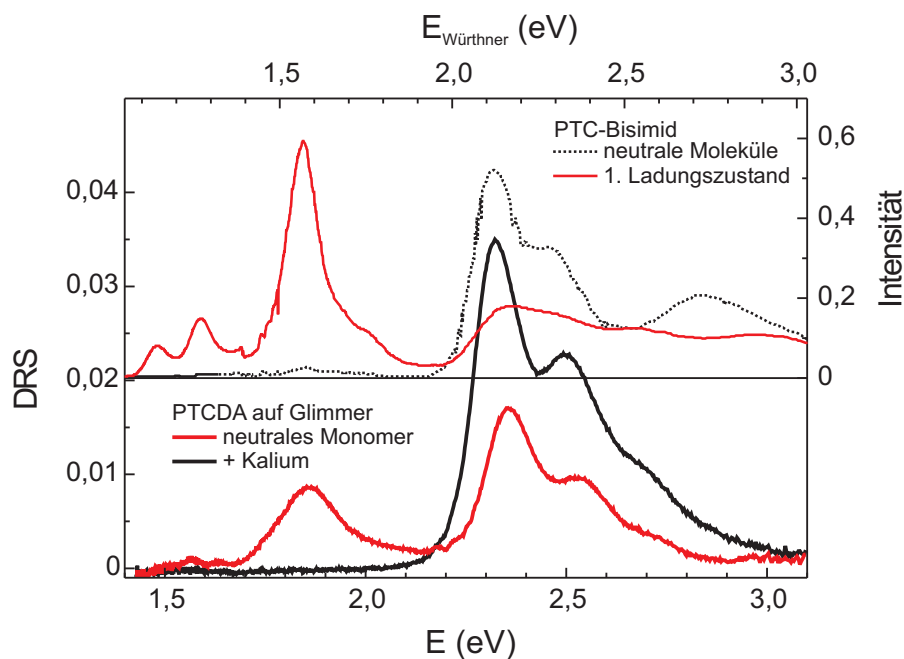


Abb. 6.2: Vergleich zwischen mit Kalium dotiertem PTCDA und elektrochemischen Untersuchungen von WÜRTHNER *et al.* [166]. Aus der Aufdampferie in Abb. 6.1b wurden die Spektren für den Anfangs- (schwarze Kurve = neutrale Moleküle) und den Endzustand (dicke, rote Kurve = dotiertes PTCDA) entnommen. Für die Perylen-Tetrakarbonsäure-Bisimid-Liganden (PTC-Bisimid) ist je ein Spektrum neutraler Moleküle und des ersten Ladungszustandes gezeigt.

chungen weiterer Perylenderivate in Lösung oder eingebettet in eine Feststoffmatrix zeigen ebenfalls die rotverschobene Absorption geladener Moleküle [161–165].

An dieser Stelle sei auch die Untersuchung an Perylen-Tetrakarbonsäure-Bisimid-Liganden angeführt, für die in einer elektrochemischen Zelle die Ladungszustände „geschaltet“ und parallel dazu spektroskopiert wurden [166]. In dieser Arbeit von WÜRTHNER *et al.* zeigten sich Übergänge bei niedrigen Energien, während die Absorption neutraler Moleküle abnahm. Durch das halbbesetzte höchste Orbital (ehemaliges LUMO des neutralen Moleküls) ist jedoch nicht nur eine Anregung der ursprünglichen HOMO-LUMO-Bandlücke – die sich natürlich in ihrem energetischen Abstand verändert hat – möglich. Auch die Anregung aus dem LUMO in das ursprüngliche LUMO +1 ist zu erwarten. Das einfache Schema in Abb. 2.2 verdeutlicht dies bereits.

In Abbildung 6.2 wurden die Literaturspektren auf zwei Maxima der mit Kalium generierten Ergebnisse (für neutrale Moleküle und für Anionen bei 1,85 eV) skaliert. Damit wird die auftretende Verschiebung zwischen den leicht unterschiedlichen Molekülen und dem Lösungsmittel korrigiert (die beiden x -Achsen des Diagramms sind folglich nicht identisch). Nun ist erkennbar, dass auch die Position des eben angesprochenen Übergangs niedriger Energie – in den hier gewonnenen Spektren liegt er bei 1,57 eV – gut mit den Literaturdaten

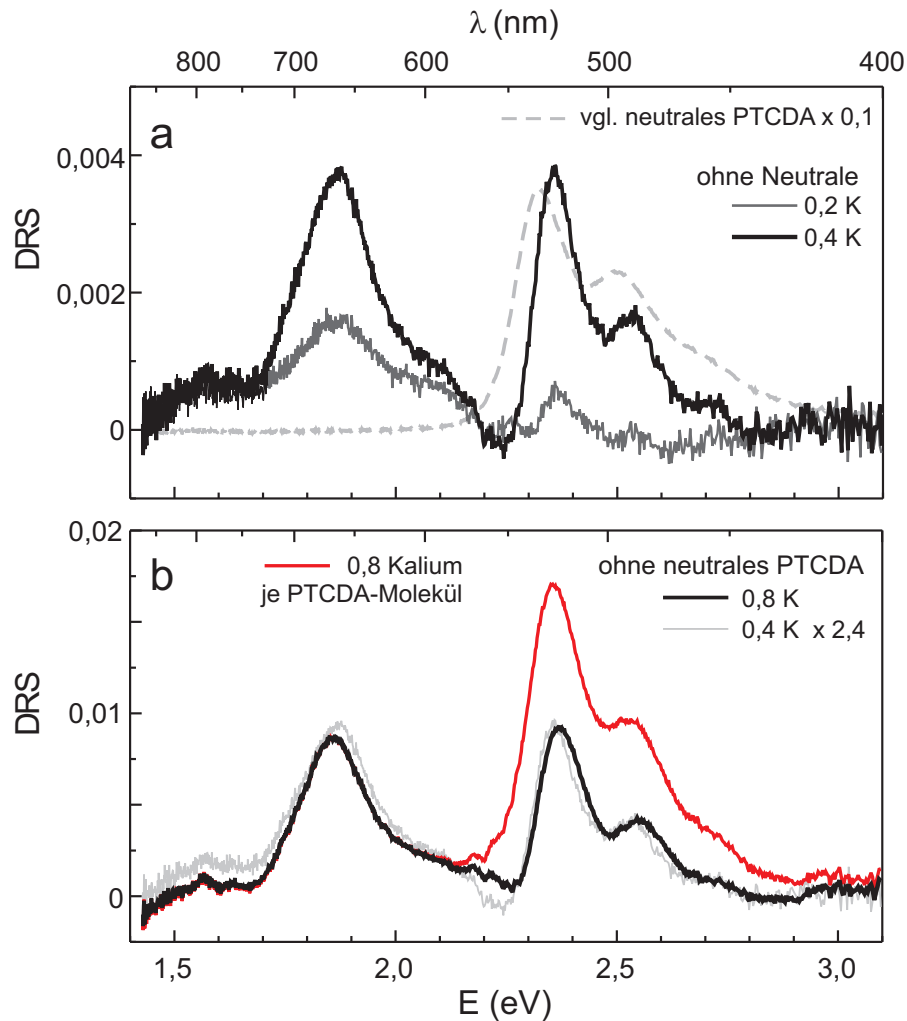


Abb. 6.3: Spektrale Zerlegung ausgewählter Kurven aus Abb. 6.1. **a)** Spektraler Anteil dotierter PTCDA-Moleküle bei geringen Konzentrationen nach Abzug neutraler PTCDAs. Neben Monoanionen bei 1,85 eV gibt es ein Maximum bei 2,35 eV. **b)** Zum gezeigten Kaliumanteil je PTCDA-Molekül von 0,8 verbleibt bereits ein deutlicher Absorptionsanteil im Bereich des neuen Übergangs.

übereinstimmt. Die ersten spektralen Änderungen, die mit einer leichten Kaliumdotierung einhergehen, können also PTCDA-Anionen zugeordnet werden.

Doch wie sieht nun der spektrale Anteil der PTCDA-Monoanionen in den in Abb. 6.1 gezeigten Spektren aus? Ausgehend von der Monolage neutraler PTCDA-Moleküle sollte in linearer Näherung jedes Kaliumatom genau ein PTCDA-Molekül laden können. Folglich sollten sich bei sehr geringen Kaliumkonzentrationen keine höheren Ladungszustände ausbilden können, sondern nur Monoanionen beobachtet werden. Setzt man in diesem Bereich voraus, dass es keine strukturellen Änderungen gibt und die Kaliumatome die Polarisierbarkeit der Schicht nicht verändern – also keine energetische Verschiebung der Absorptionsbanden auftritt –, so kann der Anteil neutraler Moleküle durch Intensitätsanpassung berücksichtigt werden. Der so ermittelte spektrale Anteil von PTCDA-Ionen ist in Abb. 6.3 gezeigt.

Wieder lässt sich die Absorption der PTCDA-Anionen am breiten Maximum bei 1,85 eV erkennen. Unerwartet gibt es bei 2,38 eV und 2,52 eV weitere Maxima, die eigentlich durch die Anpassung des Anteils neutraler PTCDA-Moleküle vollständig subtrahiert sein sollten (Abb. 6.3a). Dass dies nicht auf eine fehlerhafte Anpassung des prozentualen Anteils in der Schicht zum jeweiligen Zeitpunkt zurückgeführt werden kann, lässt sich an der größeren spektralen Breite eines zur Veranschaulichung gezeigten Spektrums neutraler PTCDA-Moleküle ablesen, das auf 10% der ursprünglichen Intensität skaliert ist. Offensichtlich wird dabei auch ein geändertes Intensitätsverhältnis der Maxima bei 2,35 eV und 2,50 eV gegenüber den entsprechenden Maxima der neutralen Moleküle. Aus diesen ersten Indizien lässt sich der Schluss ziehen, dass hier PTCDA-Dianionen beobachtet werden. Ist diese Annahme korrekt, so sollte der Dianionenanteil mit steigender Kaliumkonzentration weiter zunehmen.

Die Spektren spiegeln jedoch zwei konkurrierende Prozesse wider. Weiteres Aufdampfen von Kalium mag zu einer steten Erhöhung des Dianionenanteils in der Schicht führen, jedoch nimmt parallel dazu der Anteil neutraler PTCDA-Moleküle ab. Folglich steigt die Absorptionsintensität im Energiebereich zwischen 2,2 und 2,6 eV erst nach Erreichen eines Minimums wieder an. Abb. 6.3b zeigt das gemessene Spektrum (rot), in dem der Anteil neutraler Moleküle in etwa dem Dianionenanteil entspricht. Die nach Abzug des spektralen Anteils neutraler PTCDA-Moleküle verbleibende Absorptionskomponente (schwarz) lässt sich mit der aus Teilabb. 6.3a übernommenen Kurve (grau = 0,4 Kaliumatome je PTCDA-Molekül) beschreiben. Die Abweichung des Skalierungsfaktors 2,4 vom erwarteten Wert 2 (Kaliumanteil wurde verdoppelt) kann sowohl den gerundeten Werten des Kaliumanteils, als auch der Möglichkeit zugeordnet werden, dass nicht alle Kaliumatome in der Schicht einen Ladungstransfer eingehen.

Ein weiteres Detail, welches nicht aus den Spektren abgelesen werden kann, ist die Beschaffenheit der Bindung zwischen Kaliumatomen und den PTCDA-Molekülen beziehungsweise, welches Atom im PTCDA als Reaktionspartner bevorzugt wird. Dazu gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, die die Kalium-PTCDA-Wechselwirkung mit Photoelektronenspektroskopie und/oder Infrarot-Spektroskopie untersuchen [167–171]. Neben der klaren Zuordnung, dass der Elektronentransfer zu einem neuen Valenzband im ursprünglich unbesetzten Energiebereich führt, lieferten die Ergebnisse die Aussage, dass Kalium hauptsächlich mit den Carbonylsauerstoffatomen wechselwirkt [172, 173]. Offen bleibt dabei die Frage, ob sich an „dicken“ polykristallinen Schichten gewonnene Ergebnisse auf Monolagen übertragen lassen.

Weitere Fragen in diesem Zusammenhang stellen sich nach der Wechselwirkung von Kaliumatomen mit dem Substrat Glimmer und wie sich die steigende Kaliumkonzentration auf die Spektren auswirkt. Für den ersten Fall scheinen Strukturuntersuchungen – zum Beispiel mit Rasterkraftmikroskopie – unbedingt erforderlich zu sein.

Dianionen und Aggregation

Wird weiteres Kalium zur PTCDA-Monolage gedampft, so kehrt sich die Entwicklung der Absorptionsintensitäten teilweise um. Wie man Abbildung 6.4a entnehmen kann, ist die deutlichste Änderung eine Zunahme der Absorption bei 2,35 eV mit Nebenmaxima bei höheren Energien. Wie bereits im Zusammenhang mit der spektralen Zerlegung angedeutet, handelt es sich nun nicht nur um neutrale PTCDA-Moleküle, sondern um Dianionen. Diese Vermutung wird auch durch den gestiegenen Kaliumanteil gestützt.

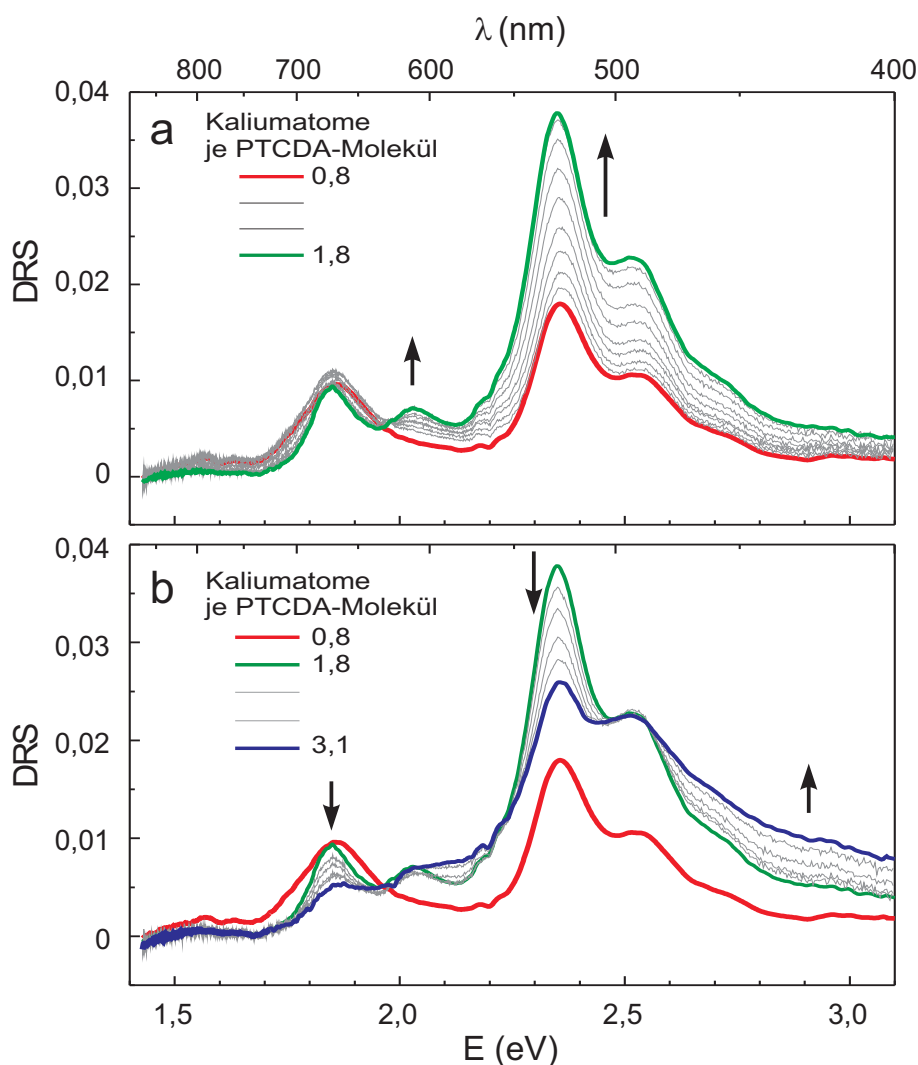


Abb. 6.4: DRS-Serie der Kaliumbedampfung einer PTCDA-Monolage auf Glimmer, Fortsetzung von Abbildung 6.1. **a)** Nach Erreichen eines Minimums der Absorptionsintensität neutraler Moleküle (rote Kurve) scheint sich in diesem Energiebereich die Absorption der Dianionen (Maxima bei 2,35; 2,52 und $\sim 2,7$ eV) zu entwickeln. Ein weiteres Maximum bildet sich bei 2,05 eV aus. **b)** Bei steigendem Kaliumanteil nimmt die Intensität einzelner Maxima wieder ab und es wird eine Verbreiterung besonders an der hochenergetischen Flanke sichtbar. Ist dies die Absorption von PTCDA-Trianiionen?

Sollte dies der Fall sein, müsste sich die Intensität der Monoanionenbande bei 1,85 eV verringern, denn diese sind Ädunkte der Reaktion (Ladungstransfer) mit Kalium zu Dianionen. Tatsächlich ist die Intensitätsänderung gering und äußert sich nur durch eine abnehmende spektrale Breite. Sollte die Annahme der Bildung von Dianionen korrekt sein und dennoch ein annähernd konstanter Anteil Monoanionen in den Spektren nachweisbar bleiben, müssten diese aus immer noch vorhandenen neutralen PTCDA-Molekülen nachgebildet werden. Dass dies möglich ist, lässt sich an der Gesamtmenge an Kaliumatomen ablesen, die nicht ausreichen, um eine komplette Schicht Dianionen zu ermöglichen.

Betrachtet man nun die Absorption im Bereich neutraler Moleküle, wird deutlich, dass zwar das Maximum bei 2,35 eV durch Dianionen beschrieben werden kann, aber die vibronische Progression andere Intensitäten zeigt. Für diesen spektralen Verlauf gibt es zwei mögliche Erklärungen: (*i*) Der Anteil neutraler Moleküle in der Schicht hat zugenommen, oder (*ii*) es gibt weitere optische Übergänge für höhere Ladungszustände von PTCDA, die im Energiebereich $E > 2,4$ eV spektroskopiert werden. Die erste Möglichkeit lässt sich in Betracht ziehen, wenn aus Monoanionen wieder neutrale Moleküle darstellbar wären – ohne das Aufdampfen weiterer PTCDA-Moleküle. Eine solche Reaktion mit der Gleichung:



wird als Disproportionierung bezeichnet. Aus den Monoanionen entsteht unter Bildung eines Dianions ein neutrales PTCDA-Molekül. Die Reaktion wird vermehrt zur rechten Seite hin verlaufen, wenn die entstehenden Dianionen eine höhere Stabilität als Monoanionen aufweisen. Versuche in dieser Richtung, zum Beispiel die zeitliche spektrale Entwicklung bei einer fest eingestellten Kaliumkonzentration zu untersuchen, zeigten jedoch keine spektralen Veränderungen, die Gleichung (6.1) entsprechen würden. Die zweite der vorgeschlagenen Möglichkeiten wäre eine direkte Fortsetzung des schon gezeigten Dotierprozesses.

Übersteigt der Kaliumanteil die Schwelle von mindestens 2 Kaliumatomen je PTCDA-Molekül, so würde auch mit Disproportionierung der Anteil neutraler PTCDA-Moleküle zurückgehen und die Bildung „neuer“ Monoanionen wäre nicht mehr möglich. Tatsächlich nimmt in Abb. 6.4b die Absorption bei 1,85 eV ab. Sollte es sich also um Dianionen handeln, müssten auch alle weiteren Absorptionsbanden eine entsprechende Abnahme zeigen.

Überraschenderweise sinkt jedoch nur die Intensität des Maximums bei 2,35 eV, während alle anderen – vorher schon sichtbaren – spektralen Charakteristika bei 2,05 eV und bei 2,50 eV fast keine Veränderungen zeigen. Dafür sind zwei Prozesse in Betracht zu ziehen: (*i*) die Kaliumatome dienen als Keime für die Aggregation der PTCDA-Moleküle und (*ii*) höhere Ladungszustände haben Absorptionsintensität bei den genannten Wellenlängen. Der erste Prozess führt zur Ausbildung von PTCDA-Kristalliten, deren Absorption nach Kapitel 5.1 die stärkere Absorption bei 2,2 eV und die Verbreiterung der Maxima erklärt. Für den

zweite Möglichkeit spricht die Intensitätszunahme bei hohen Energien zwischen 2,7 und 3,1 eV, die nicht bei bisherigen Ladungstransferzuständen oder den aggregierten PTCDA-Molekülen beobachtet wurde.

Neben dem Nachweis von Mono- und Dianionen scheinen sich nun noch weitere Maxima in den Spektren zu zeigen, deren Zuordnung durch ihre gegenseitige Überlagerung nicht ohne weiteres möglich ist. Im nächsten Schritt soll daher versucht werden, möglichst hoch geladene PTCDA-Anionen zu generieren, indem erst Kalium auf dem Substrat und anschließend PTCDA-Moleküle abgeschieden werden.

Substrat mit Kalium

In den bisherigen Spektren wurde gezeigt, dass es möglich ist, auf Glimmer eine Monolage neutraler PTCDA-Moleküle zu präparieren und diese anschließend zu dotieren. Da keine direkte Reaktion von Kalium mit dem Glimmer beobachtet wurde, sollte es möglich sein, das Kalium in einem ersten Schritt aufzubringen. Diese Kaliumatome sollten den anschließend abzuschneidenden PTCDA-Molekülen als Dotanten zu Verfügung stehen und bei den ersten Molekülen einen „hochgeladenen“ Zustand ermöglichen.

Um eine annähernd äquivalente Kaliummenge zur Verfügung zu stellen, wurde für das in Abb. 6.5a gezeigte Experiment 30 Minuten lang – mit einem Heizstrom von 5,4 A – Kalium aufgedampft (siehe Abschnitt 4.3.3). Dies entspricht also etwa dem Viertel einer Monolage reinen Kaliums (bei angenommener Packung des Festkörpers). Die während des Aufbringens von PTCDA gemessenen Spektren lassen zwei Dinge deutlich erkennen, die nun mit zunehmender Schichtdicke diskutiert werden. Für die bessere Darstellung wurde das Spektrum der geringsten Bedeckung mit PTCDA-Molekülen skaliert. Die Maxima liegen bei 2,37 eV, 2,55 eV und sehr verrauscht bei 2,9 eV. Alle drei lassen sich als Fortsetzung der in Abb. 6.4b gezeigten Entwicklung interpretieren, das heißt, es gibt wenige Dianionen, aber einen beträchtlichen Anteil an Tri- und Tetraanionen, wobei letztere im Maximum bei 2,9 eV enthalten sein müssten.

Dass die Absorption der Dianionen schon enthalten war, lässt sich bei Fortsetzung der Serie erkennen, wenn nun der Übergang bei 2,35 eV am intensivsten wird. Da der Anteil an PTCDA-Molekülen bei fester Anzahl der Kaliumatome steigt, entspricht dieser Effekt – dass zunehmend niedrige Ladungszustände wie etwa Monoanionen beobachtet werden – der Erwartung. Da die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Maxima in den Spektren der Schichtdicken 0,2 bis 0,4 ML konstant sind, kann festgehalten werden, dass sie alle zu einer Spezies gehören. Wären weitere Spezies vertreten und würden sich die Anteile verändern, so hätte dies Auswirkungen auf die Spektren. Es können also alle Maxima (1,83 eV, 2,00 eV, 2,18 eV, 2,35 eV und 2,53 eV) mit dianionischem PTCDA erklärt werden. Der energetische Abstand zwischen den Maxima von ~ 170 meV legt die Vermutung nahe, dass es sich um die

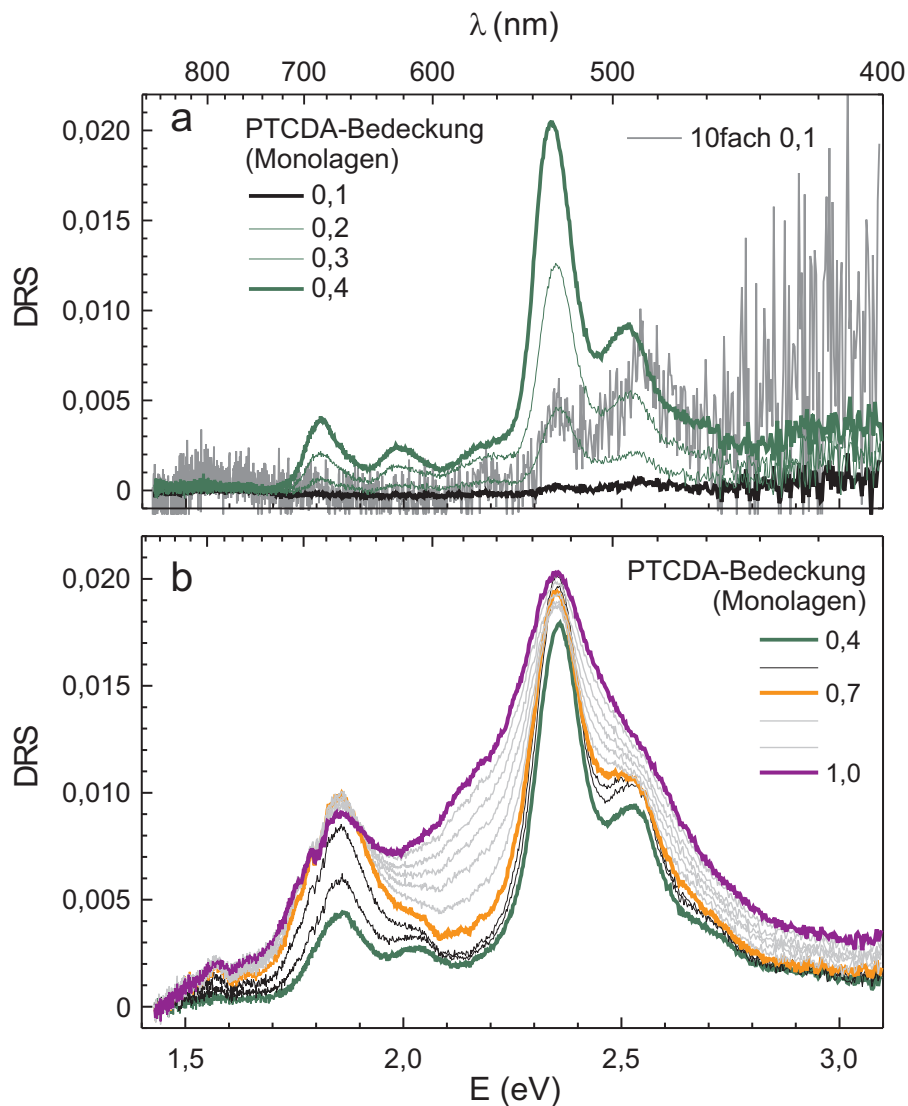


Abb. 6.5: DRS-Serien des PTCDA-Aufdampfens auf Kalium (etwa 0,25 ML) auf Glimmer. **a)** Die Maxima für 0,1 ML zeigen hohe Ladungszustände der PTCDA-Moleküle, die sich als Fortsetzung von Abbildung 6.4 verstehen lassen. Mit weiteren Molekülen werden PTCDA-Dianionen gebildet (schmales Maximum bei 2,35 eV für 0,2 ML PTCDA). **b)** Mit steigender Bedeckung nehmen sowohl der Anteil an Monoanion (Maximum bei 1,85 eV) als auch die Halbwertsbreite der Dianionenabsorption zu. Letzteres deutet auf neutrale Moleküle und Ausbildung von Kristalliten hin, die bereits unterhalb 1 ML einsetzt.

vibronische Progression eines elektronischen Übergangs handelt, wie es auch für Naphthalen-basierte Moleküle in Lösung beobachtet wurde [174].

Sichtbar wird dies bei der Fortsetzung des PTCDA-Aufdampfens, die in Abb. 6.5b gezeigt ist. Ausgehend von vollständig dianionischem PTCDA (dunkelgrüne Kurve) zeigt sich eine Zunahme der Absorption der Monoanionen an den Maxima bei 1,85 eV und im Bereich um 1,57 eV. Die steigende Breite zwischen 2,3 und 2,6 eV und die Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden deutlichen Maxima deuten auf neutrale PTCDA-Moleküle hin (oranges

Spektrum). Dass sich dabei nicht der für neutrale Moleküle bekannte Verlauf herausbildet, kann auf eine möglicherweise geänderte Anordnung des PTCDA in der Lage zurückgeführt werden. Dass dies Auswirkungen auf die Form der Spektren hat, wurde in Kapitel 5.2 nachgewiesen.

Bedingt durch die Kaliumatome auf dem Substrat, setzt auch die Aggregation der PTCDA-Moleküle bereits vor dem Vervollständigen der ersten Monolage ein. Mit beginnender Anordnung der Moleküle in der zweiten Monolage setzt sich die Verbreiterung der Bande aus neutralem und dianionischem PTCDA fort und die Intensität der Monoanionenabsorption lässt nach. Dieser letztgenannte Effekt des „verschwindenden“ Ladungsmaximums mit steigender Schichtdicke zeigte sich auch schon in Kapitel 5.1 und kann als Delokalisation des Elektrons über das Dimer angesehen werden. Dass die erreichte Spektrenform (violette Kurve) nicht den polykristallinen Aggregaten entspricht, liegt sowohl an der Mischung aus verschiedenen Ladungszuständen, den durch Ladung veränderten optischen Übergängen in Aggregaten und der veränderten Anordnung der ersten Moleküle.

Höhere Ladungszustände: Tri- und Tetraanionen

Die bisher sichtbaren Veränderungen in den Spektren auf Grund des steigenden Kaliumanteils wurden mehreren Ladungsstufen von PTCDA-Anionen zugeordnet. Für Mono- und Dianionen ließen sich die optischen Signaturen klar erkennen. Dieser Abschnitt widmet sich nun der Frage, ob durch weitere Erhöhung der Kaliumkonzentration auch weitere Ladungszustände in den Spektren einer PTCDA-Monolage detektiert werden. Um eine mögliche Aggregation der PTCDA-Moleküle gering zu halten, wurde das Substrat in diesem Fall nur zu circa 30% mit PTCDA bedeckt. Für die im Weiteren angegebenen Kaliumanteile wurde davon ausgegangen, dass etwa 50% der aufgetragenen Kaliumatome auch mit PTCDA-Molekülen wechselwirken. Damit wird der Beweglichkeit der Reaktionspartner auf dem Substrat Rechnung getragen.

Die Darstellung der spektralen Serie in Abb. 6.6 beginnt mit einem Spektrum, das eine maximale Absorption bei 2,31 eV zeigt (entspricht dunkelgrüner Kurve in Abb. 6.4b). Wie bereits beschrieben, kommt es durch die Überlagerung der Absorption von Dianionen und neutralen PTCDA-Molekülen zustande. Der hohe Anteil an Dianionen in der PTCDA-Monolage bewirkt, dass der zweite vibronische Oberton (2,7 eV) eine geringere Intensität als für neutrale Moleküle aufweist. Weiterhin ist das Verhältnis der Maxima (nullte/erste Progression) von circa 2 leicht vergrößert gegenüber einer undotierten PTCDA-Monolage auf Glimmer (neutrales PTCDA: circa 1,5 auf Glimmer, circa 4 auf KCl(100)). Daraus lässt sich ableiten, dass keine Aggregation der PTCDA-Moleküle stattfindet, denn in diesem Fall wären die einzelnen Maxima schlechter unterscheidbar und es würde sich ein Verhältnis von rund 1 einstellen, wie es die Dimerisierung in Abschnitt 5.1 zeigte.

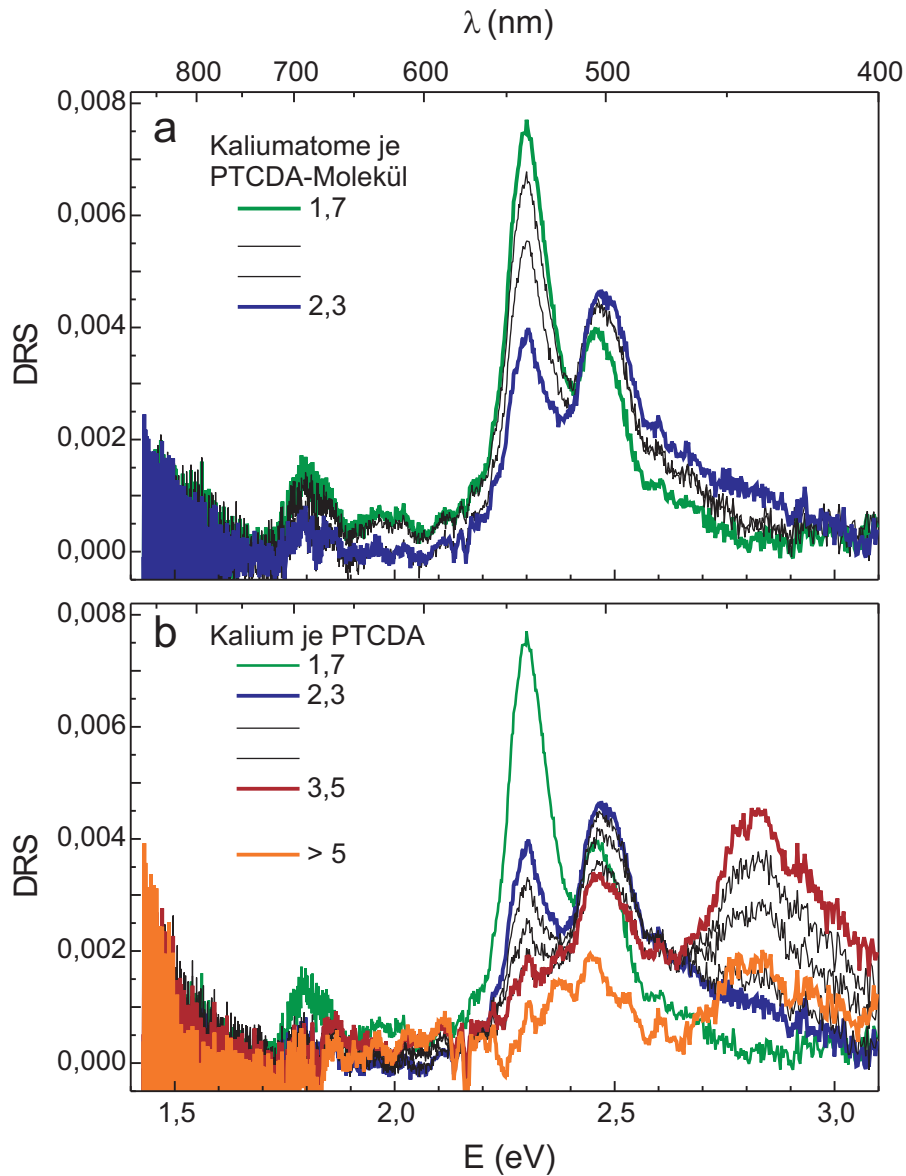


Abb. 6.6: DRS-Serie der Erhöhung des Kalium-Anteils einer zu einem Drittel gefüllten PTCDA-Monolage auf Glimmer. **a)** Die spektrale Entwicklung vom Dianion zum Trianion folgt dem bereits in Abb. 6.4b erkannten Verlauf. **b)** Aus der Flanke bei hohen Energien entwickelt sich bei 2,8 eV ein optischer Übergang von PTCDA-Tetraanionen (PTCDA^{4-}). Das hohe Rauschniveau bei niedrigen Energien deutet auf weitere Übergänge im infrarot-Bereich hin.

Während nun die Absorptionsbande zwischen 2,3 und 2,6 eV abnimmt, vollzieht sich dies auch mit den Maxima bei 1,85 eV und 2,05 eV, was die im vorherigen Abschnitt abgeleitete Zuordnung zu PTCDA-Dianion bestätigt. Diese Absorption im Bereich niedriger Absorptionsenergien nimmt bei steigendem Kaliumanteil sehr schnell ab (vergleiche Abb. 6.6a), um für ein Kalium-PTCDA-Verhältnis von größer 3,5 fast auf Null zurückzugehen (siehe Teilabb. 6.6b). Die geringe Aufdampftrate und entsprechend lange Bedampfungszeit führt leider im Bereich kleiner Photonenenergien zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis,

so dass Absorptionsmaxima nicht mehr sicher nachgewiesen werden können. Es ist allerdings aus EELS bekannt, dass Kalium-PTCDA-Komplexe im Energiebereich unterhalb 1,5 eV starke Übergänge zeigen [175].

Im Gegensatz dazu sind die oberhalb 2,2 eV stattfindenden Veränderungen deutlich erkennbar. Die Abbildung 6.6a wird dominiert von einer Änderung des Intensitätsverhältnisses der Maxima bei 2,31 eV und 2,47 eV. Da die Breite der Maxima nahezu konstant bleibt, kann es sich hierbei nicht um eine Dimerisierung der PTCDA-Moleküle handeln – obwohl das Verhältnis der Intensitäten den bereits genannten Wert von eins sogar unterschreitet –, sondern ist diese Absorption PTCDA-Trianiionen zuzuweisen.

Abbildung 6.6b zeigt, wie die Absorption von Di- und Trianiionen schwächer wird, während sich aus der hochenergetischen Flanke ein neues Maximum bei etwa 2,85 eV entwickelt. Dieses war bereits in Abb. 6.5a im schlechten Signal-Rausch-Verhältnis zu erahnen und kann nun Tetraaniionen zugeschrieben werden. Über die Existenz und Stabilität der hochgeladenen PTCDA-Anionen kann man an dieser Stelle nur Vermutungen anstellen. In der Literatur zu Untersuchungen an gelösten Perylen- und Pyrenmolekülen lassen sich Beispiele zu hochgeladenen Ionen (Tetraaniionen) finden [20, 21].

Weitere Effekte

Da nun vier Ladungszustände, beziehungsweise einige der zugehörigen optischen Übergänge, in PTCDA-Anionen benannt sind, soll die Frage des *direkten* Auftretens von Kalium in den Spektren erörtert werden. In Tabelle 6.1 werden mögliche Effekte, die sich durch die Kaliumbedampfung in den Spektren zeigen könnten, den tatsächlichen Beobachtungen gegenübergestellt.

Tab. 6.1: Gegenüberstellung von möglichen spektralen Effekten, die durch die Bedampfung einer Probe ausgelöst werden könnten, und den tatsächlichen Beobachtungen.

möglicher Effekt	Auftreten	Begründung
PTCDA-Aggregation	nein	kein Maximum bei 2,25 eV Verbreiterung der Maxima unbedeutend
isosbestische Punkte	ja	für jeden Übergang vorhanden
Kalium Cluster	nein	Spektren ohne PTCDA zeigen keine Kalium-Maxima bei PTCDA-Zugabe deutliche Ladungsmaxima
Kalium metallisch	nein	keine starke Verbreiterung für hohen Anteil schmale Maxima (teilweise mit vibron. Progression)

Aus weiteren Experimenten zur Wechselwirkung von Kalium mit dem Substrat kann ausgeschlossen werden, dass Absorption in Ansammlungen von Kaliumatomen (Kalium-Cluster) beobachtet wird. Die Kaliumatome, die zum Zeitpunkt der vorletzten in Abb. 6.6

gezeigten Messkurve aufgedampft worden sind (braune Kurve), würden ausreichen, eine zu circa 35% geschlossene Monolage Kalium auf dem Substrat zu bilden. Es hat sich also zu diesem Zeitpunkt noch keine metallische Schicht ausgebildet. Darüber hinaus würde das Auftreten metallischen Kaliums und der Wechselwirkung der Moleküle in der ersten Monolage mit diesem zu stark verbreiterten Spektren führen, wie es für PTCDA auf Gold beobachtet wird [9].

Allerdings nimmt durch die Bedeckung der Probe mit Kalium die Qualität der Spektren immer weiter ab, so dass zwar im letzten Spektrum in Abb. 6.6 (circa 6,5 Kaliumatome je PTCDA-Molekül) die Intensitätsabnahme aller noch vorhandenen Maxima ersichtlich ist, nicht aber die angesprochene Verbreiterung. Vielleicht ist auch hier der Kaliumanteil in der Schicht nicht ausreichend, um die Wechselwirkung mit einem Metall zu messen.

Es ist bisher nicht bekannt, wie sich eine schon vorhandene Wechselwirkung mit einem oder mehreren Kaliumatomen auf den Ladungstransfer eines weiteren Elektrons auswirken. Die geringe PTCDA-Bedeckung der Oberfläche ermöglicht die strukturelle Relaxation der Schicht, sobald Kaliumatome an die PTCDA-Moleküle binden. Diese Relaxation ist notwendig, da bisherige Untersuchungen eine Bindung des Kaliums an die Carbonylsauerstoffatome belegen [167, 176] und damit ein „vergrößertes“ Molekül entsteht.

6.1.2 Diskussion der spektralen Entwicklung

Aus den bisherigen Ausführungen lässt sich festhalten, dass im betrachteten Konzentrationsbereich von Kalium keine Aggregation der PTCDA-Moleküle ausgelöst wird und kein metallisches Kalium auftritt. Alle spektralen Veränderungen müssen somit auf eine direkte Dotierung der Moleküle zurückzuführen sein.

Spektren der reinen Spezies

Im Zusammenhang des Übergangs von neutralen Molekülen zu Monoanionen ist bereits versucht worden, die Spektren in ihre Anteile zu zerlegen. Dabei wurde in Abb. 6.3 die Absorption von PTCDA-Dianionen „entdeckt“. In diesem Abschnitt soll nun versucht werden, die Spektren der eigentlichen Ladungszustände getrennt voneinander darzustellen. Die Grundannahme dabei ist, dass sich durch Dotierung mit Kalium nur ganzzahlige Ladungszustände der PTCDA-Moleküle erreichen lassen. Aus den Spektren der PTCDA-Abscheidung auf Kaliumatomen auf Glimmer (vergleiche dunkelgrüne Spektren in Abb. 6.5a) kann die spektrale Signatur der PTCDA-Dianionen abgelesen werden. Der Anteil an Monoanionen oder neutralen Molekülen in den Spektren wird als vernachlässigbar angenommen, da deren Absorption bei höheren Bedeckungen deutlich in den Spektren nachweisbar ist (Abb. 6.5b). Zusammen mit dem Spektrum für die Absorption neutraler PTCDA-Moleküle auf Glimmer,

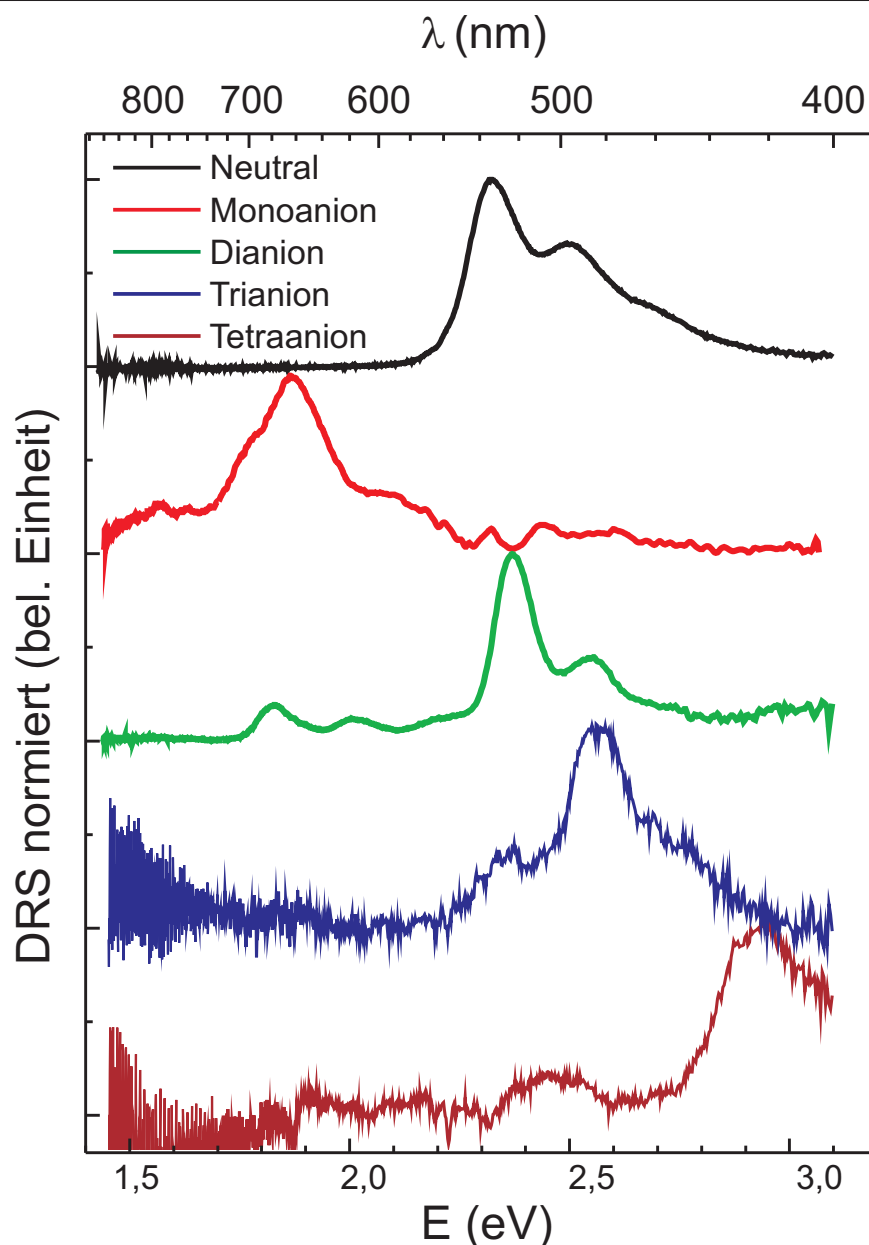


Abb. 6.7: DRS-Signale der einzelnen PTCDA-Ladungszustände. Ausgehend von neutralen Molekülen lassen sich durch Dotierung mit Kalium vier spektrale Signaturen erzeugen, die unterschiedlichen PTCDA-Anionen zugeordnet werden können. Neben den intensiven Übergängen gibt es eine Vielzahl schwacher Maxima, die als vibronische Progressionen (Dianion) gedeutet werden können oder deren Zuordnung offen ist (Tri- und Tetraanion).

die ja den Ausgangspunkt der Dotierserien bilden und für Abb. 6.3 schon berücksichtigt wurden, kann nun die Absorption der PTCDA-Monoanionen extrahiert werden (rotes Spektrum in Abb. 6.7).

Ebenso wie bei den weiteren Schritten zur Bestimmung der Absorption von Tri- und Tetraanionen muss dabei immer vorausgesetzt werden, dass sich durch die Kaliumatome nur geringfügige strukturelle Änderungen ergeben. Da die Spektren nahezu keine Einflüsse zeigen, die geänderten Anordnungen der Moleküle zugeordnet werden konnten, ist dies auch

gerechtfertigt. Die geringfügigen Änderungen allerdings führen zu verbleibenden Beiträgen in den Spektren von Abb. 6.7, also einer unvollständigen Anpassung innerhalb der Mischung von Ladungszuständen.

Tab. 6.2: Zuordnung der beobachteten Absorptionsmaxima zu einzelnen Ladungszuständen beziehungsweise zu den zugehörigen Kalium-PTCDA-Komplexen, die sich während der Erhöhung der Kaliumkonzentration in einer PTCDA-Monolage ausbilden.

Maxima	Zuordnung
2,35 eV und vibron. Progression	Neutrale Moleküle
1,57; 1,85 eV	Monoanion oder K-PTCDA
1,85; 2,05; 2,31 eV	Dianion oder K ₂ -PTCDA
2,47 eV	Trianion oder K ₃ -PTCDA
2,85 eV	Tetraanion oder K ₄ -PTCDA

Tabelle 6.2 fasst noch einmal die wichtigsten Werte aus Diagramm 6.7 zusammen. Durch die benannten Schwierigkeiten der Anpassung der auftretenden Anteile ist es nicht sinnvoll, die schwachen Maxima (2,3 eV beziehungsweise 2,4 eV) in den Spektren der Tri- und Tetraanionen als Übergänge zu identifizieren. Gleichwohl kann es bei diesen Energien Absorption der Anionen geben. Desweiteren müssen die in dem in dieser Arbeit untersuchten Energiefenster liegenden Übergänge nicht die energetisch niedrigsten sein. Innerhalb des Rauschens bei kleinen Energien und weiter im IR können sich Absorptionsmaxima befinden, wie sie auch mit anderen Methoden gesehen wurden [175]. Auch für die Zuordnung der deutlich sichtbaren Maxima verbleiben Fragen. Zum Beispiel könnten die Maxima der Dianionen auch die vibronische Progression eines einzelnen elektronischen Übergangs sein.

Oszillatorstärke

Nach der erfolgten Zuordnung von spektralen Maxima zu den Ladungszuständen von PTCDA soll nun auf den Intensitätsverlauf der Absorptionsbanden und ihre Abhängigkeit von der Kaliumkonzentration eingegangen werden. Ausgehend vom guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Abbildungen 6.1 und 6.4 wurden die Absorptionsintensitäten der einzelnen Ladungszustände (siehe Zuordnung in Tabelle 6.2) mit Gaußanpassung der einzelnen Maxima und Integration entsprechend Formel (4.8) ermittelt. Der Oszillatorstärken-Verlauf über der Kaliumkonzentration ist in Abb. 6.8 dargestellt.

Zur Bestimmung des Kaliumanteils in der Schicht ist es notwendig, die Wechselwirkung der Kaliumatome mit der Oberfläche zu beachten. Dies spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn nicht das komplette Substrat mit PTCDA-Molekülen bedeckt ist. Dann kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich in Wechselwirkungsreichweite eines jeden aufgedampften Kaliumatoms ein geeignetes Molekül befindet. Vielmehr besitzt jedes Kaliumatom einen

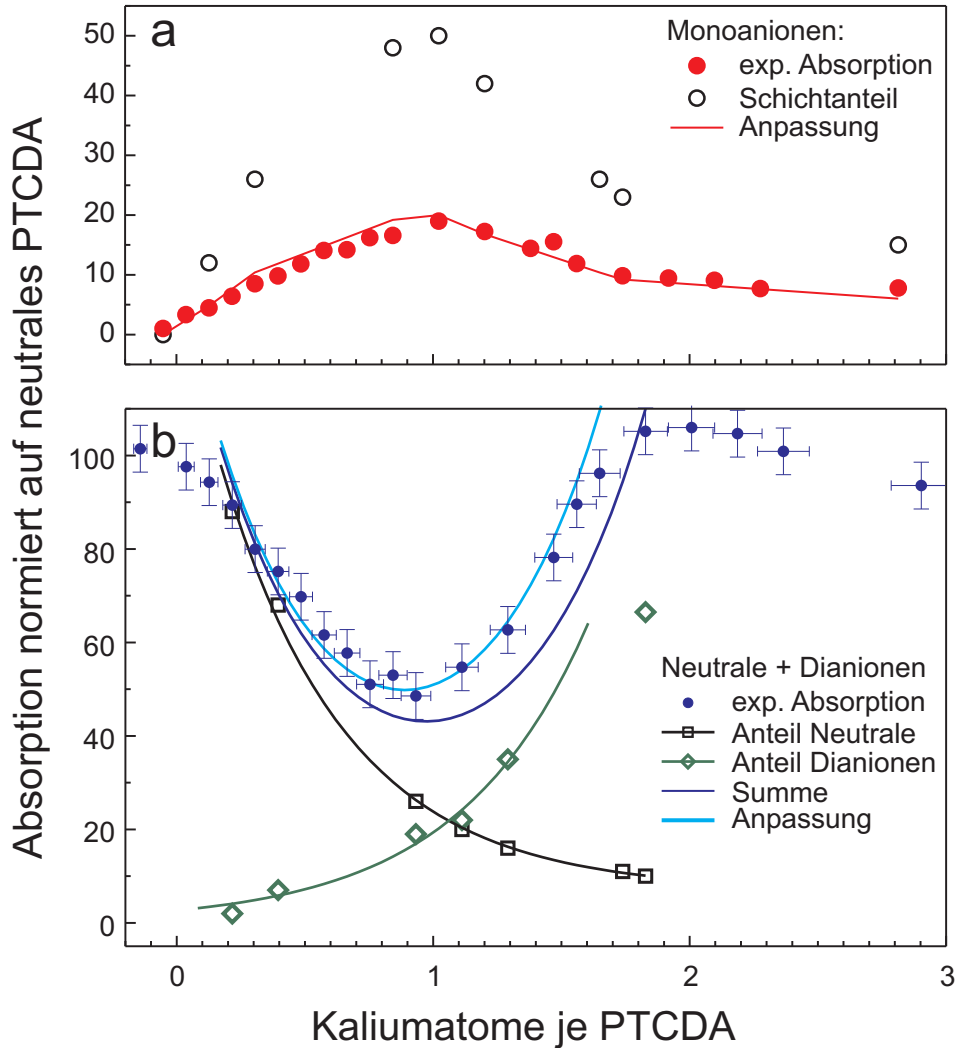


Abb. 6.8: Normierte Absorptionsintensitäten und Anteile in der Schicht in Abhängigkeit von der Kaliumkonzentration. **a)** Die Absorption der Monoanionen (nur Maximum bei 1,85 eV) und ihr prozentualer Anteil ergeben bei Anpassung aneinander die Absorptionsstärke. **b)** Da sich die Absorptionen von neutralen Molekülen und Dianionen überlappen, zeigt die Intensität ein Minimum ($\neq 0$) und steigt wieder an. Die Summe (blaue Kurve) aus neutralem Anteil (schwarz) und Dianionen (grün) beschreibt den Verlauf nur unzureichend. Zieht man eine unterschiedliche Absorptionsstärke beider Spezies in Betracht, lässt sich der Verlauf der experimentellen Daten gut beschreiben ($OS(\text{Dianion}) = 1,4 OS(\text{neutral})$).

spezifischen, endlichen Bewegungsradius, innerhalb dessen es ein Molekül erreichen und sein Elektron transferieren kann. Da das Substrat Glimmer aus elektrisch negativ geladenen Silikatschichten aufgebaut ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass Kalium an diese Ladungen gebunden wird und so an festen Plätzen auf der Oberfläche sitzt und nur einen begrenzten Bewegungsradius aufweist [177].

Für Abb. 6.8 spielt dies jedoch eine untergeordnete Rolle, da im betrachteten Experiment das Kalium auf eine nahezu geschlossene PTCDA-Monolage aufgedampft wurde und die

Reaktionspartner somit leicht in direkten Kontakt kommen. Jedes Kaliumatom kann auf ein PTCDA-Molekül treffen, egal ob dieses geladen ist oder nicht. Zur einfacheren Beschreibung sind die aus den Spektren ermittelten Oszillatorstärke (geschlossene Kreise) auf den Werte neutraler Moleküle (= 100%) normiert und im weiteren werden die Oszillatorstärken der geladenen Spezies relativ zu den neutralen Molekülen bestimmt („relative Oszillatorstärke“). Die in der Definition (Gleichung (4.8) enthaltene Schichtdicke spielt keine Rolle d_2 , da deren Änderung durch die Kaliumzugabe vernachlässigt werden kann.

Setzt die Kaliumbeschichtung der Probe ein, so ist ein Anstieg der Absorption durch PTCDA-Monoanionen beobachtbar, während die Absorption neutraler Moleküle abnimmt (Absorptionsintensität in Abb. 6.8a, zugehörige Spektren in Abb. 6.1b und Abb. 6.4). Die gute Separierbarkeit der Monoanionenabsorption in den Spektren ist dabei von Vorteil. Wenn man davon ausgeht, dass in den ersten Minuten der Kaliumbedampfung fast ausschließlich PTCDA-Monoanionen gebildet werden, so ist die Abnahme der neutralen Moleküle gleich der Anzahl an gebildeten Monoanionen. Wenn alle aufgebrauchten Kaliumatome zu geladenen Molekülen führen, so kann man auch diese Anzahl mit den gebildeten Monoanionen gleichsetzen. Aus den Spektren der ersten Minuten kann im weiteren Verlauf des steigenden Kaliumanteils der Anteil der PTCDA-Monoanionen in der Schicht bestimmt werden (offene Kreise in Abb. 6.8a).

Im Energiebereich zwischen 2,3 und 2,6 eV gestaltet sich die Zuordnung schwieriger, da sowohl die Dianionen als auch neutrale Moleküle absorbieren. Folglich steigt die Intensität dieser „gemeinsamen“ Bande nach einem Minimum, das bei einer Kaliumkonzentration von etwa einem Atom je PTCDA-Molekül liegt, wieder an. Im nächsten Schritt wird nun die Bestimmung der prozentualen Anteile der geladenen Spezies in der Schicht fortgesetzt. Entsprechend den gebildeten Monoanionen nimmt bei kleinen Kaliumkonzentrationen der Anteil neutraler Moleküle ab. Dieser Wert war bereits zur Erstellung von Abb. 6.3 verwendet worden. Mit den Randbedingungen, dass die Anzahl der PTCDA-Moleküle auf der Oberfläche konstant ist und der Anteil an Kaliumatomen linear mit der Bedampfungszeit steigt, erhält man auch den Anteil von PTCDA-Dianionen in der Monolage. Es ist zu beachten, dass es sich dabei um eine Abschätzung handelt, da bei höherem Kaliumanteil in der Schicht vermehrt Tri- und Tetraanionen gebildet werden.

Durch die angesprochene Normierung in Abb. 6.8 ist die Absorptionsstärke der neutralen PTCDA-Moleküle festgelegt ($OS(neutral) = 1$). Passt man den prozentualen Anteil an Monoanionen in der Schicht der tatsächlich gemessenen OS an (rote Linie in Abb. 6.8a), so erhält man, dass diese nur etwa 40% des Wertes für neutrale PTCDA-Moleküle beträgt ($OS(Monoanion) \sim 0,4 OS(neutral)$).

Mit dem gleichen Vorgehen kann man versuchen, die Absorptionintensität der Maxima zwischen 2,3 und 3 eV zu beschreiben. Die experimentelle Kurve in Abb. 6.8b fasst sämtliche Maxima in diesem Bereich zusammen. Unter der Voraussetzung, dass für die Oszillatorstärke

der Dianionen folgende Relation gilt: $OS(Dianion) = 1,4 OS(neutral)$, lässt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung erzielen (hellblaue Kurve) als für gleiche OS der beiden Spezies (blaue durchgezogene Kurve). Im betrachteten Bereich der Kaliumkonzentration – unterhalb von 2 Kaliumatomen pro PTCDA-Molekül – spielen Tri- und Tetraanionen nur eine untergeordnete Rolle. Da insbesondere Trianionen schon auftreten können und in der Intensitätskurve enthalten sind, handelt es sich also um eine obere Abschätzung der OS von Dianionen. Die Fehlerkreuze der experimentellen Daten gehen aus der Anpassung von Gausskurven an die spektralen Maxima und die Kalibrierung der Kaliumquelle hervor.

Betrachtet man die abnehmende Intensität im weiteren Verlauf, lässt sich die Aussage ableiten, dass PTCDA-Trianionen im Vergleich zu Mono- und Dianionen schwächer absorbieren. Allerdings gilt dies nur für den betrachteten Spektralbereich. Wie bereits angedeutet wurde, zeigen EELS-Daten weitere Übergänge bei kleineren Energien [175], die mit dem hier verwendeten Aufbau nicht ohne weiteres zugänglich sind. Es kann zusammengefasst werden, dass sich Molekülanionen effektiv durch eine Dotierung mit Kalium erzeugen lassen und sie durch „neue“ Maxima in den optischen Spektren in Erscheinung treten.

6.1.3 Dotierwirkung des Substrats Glimmer

Nach erfolgter Zuordnung von Ladungszuständen und optischen Spektren soll kurz die Frage erörtert werden, warum diese Spektren auch auf natürlichem Glimmer (ohne Kaliumzugabe) beobachtet werden. Im Kapitel 3 wurden bereits einige Eigenschaften von Glimmer aufgezählt. Die leichte Spaltbarkeit entlang der Silikatflächen lässt sich mit der durch Kalium vermittelten schwachen Bindung erklären.

Dieses Kalium sollte nach dem Spalten auf dem Substrat erhalten bleiben und makroskopisch die Ladungen auf den beiden entstehenden Spaltflächen neutralisieren. Mikroskopisch ist vermutlich nicht davon auszugehen, dass sich das Kalium gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Zum Nachweis, dass Kalium in Inseln auf der Oberfläche vorliegen kann, und es daneben Bereiche reduzierter Kaliumbedeckung gibt, lassen sich Studien finden [178]. Die beiden durch Spalten erzeugten Flächen zeigen gegeneinander invertierte Ladungsverteilungen, also Verteilungen des Kaliums auf der Oberfläche.

Für die hier gezeigten optischen Messungen wird immer eine rund 1 mm^2 große Probenfläche beleuchtet, also wird über eine Vielzahl von Kaliuminseln gemittelt. Interessanterweise beobachtet man nicht in jedem Aufdampfexperiment auf natürlichem Glimmer Kalium-induzierte Absorptionsmaxima des PTCDA. Die Intensitäten variieren zwischen nicht nachweisbar und einem Verhältnis von 1:1 mit dem Fingerabdruck neutralen PTCDA. Diesen Höchstwert soll eine Aufdampferie in Abb. 6.9 demonstrieren. Von Beginn an sind geladene und neutrale Moleküle in den Spektren sichtbar. Das Ladungsmaximum bei $1,85 \text{ eV}$ nimmt

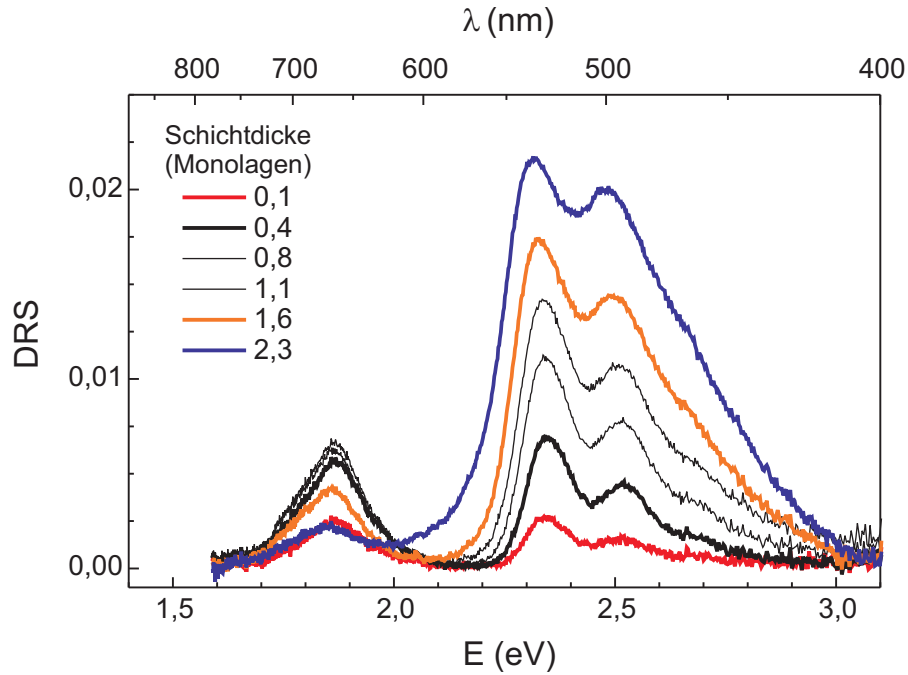


Abb. 6.9: DRS-Serie der PTCDA-Bedampfung von Glimmer mit einem hohen natürlichen Kaliumanteil. Am Beginn der Bedampfung kann man die Signatur geladener und neutraler PTCDA-Moleküle erkennen. Für eine geschlossene Monolage ist das Maximum bei 1,85 eV bereits überschritten und nimmt bei steigender PTCDA-Schichtdicke weiter ab.

jedoch nur in den ersten zwei Spektren kontinuierlich an Intensität zu und sättigt bis zur vollständigen Ausbildung der ersten Monolage. Anschließend nimmt die Intensität deutlich ab, während im Bereich neutraler Moleküle die „normale“ Dimerisierung beobachtet wird. Diese kann damit auch als Grund für die Abnahme des Ladungsmaximums identifiziert werden. Der Einfluss eines Elektrons ist natürlich im größeren System des Dimers deutlich geringer.

Doch wie ist das Kalium tatsächlich im Substrat vertreten? Warum gibt es die großen Unterschiede zwischen einzelnen Glimmerchargen? Diese Fragen sollen mit dem folgenden Experiment qualitativ untersucht werden.

Analyse des Kaliumanteils

Zur Bestimmung von Materialzusammensetzungen ist es möglich, energiedispersive Röntgenstrahlungsanalyse (EDX) einzusetzen. Dabei werden mittels hochenergetischer Elektronen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) oder in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Leerstellen (Vakanzen) in inneren Elektronenschalen der bestrahlten Materie erzeugt, bei deren Wiederbesetzung Energie in Form von Röntgenstrahlung (aber auch Augerelektronen) frei wird. Da die Energieverteilung der Photonen elementspezifisch ist, kann aus den entsprechenden Intensitäten auf die Zusammensetzung geschlossen werden.

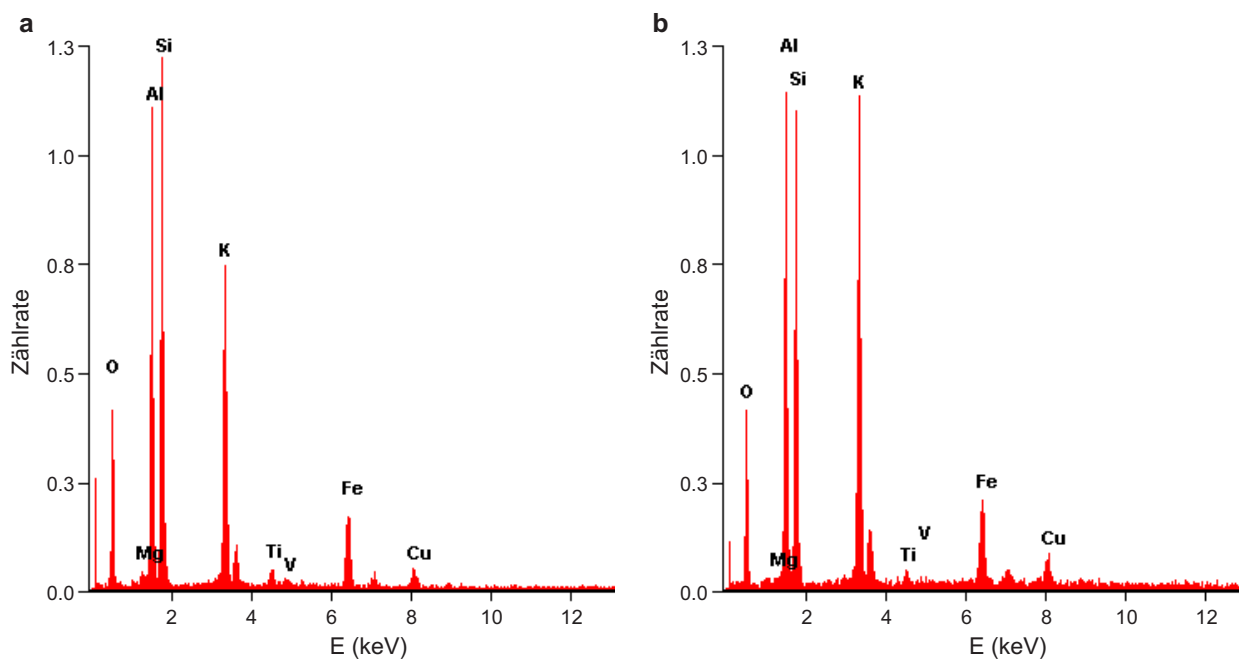


Abb. 6.10: EDX an Glimmer zweier unterschiedlicher Chargen. Während bei einem geringen Kaliumanteil in den entsprechenden PTCDA-Aufdampfexperimenten keine Ladungszustände nachweisbar waren (a), zeigten die Glimmerblättchen mit dem höheren Kaliumanteil (b) die stärkste Absorption durch Ladungsmaxima.

Abb. 6.10 zeigt die Elementverteilung für zwei Glimmerproben, die unterschiedlichen Lieferungen entnommen wurden. Die Messungen wurden an einem TEM vorgenommen und zeigen somit nicht nur Anregungen der oberflächennahen Atome, sondern geben eine Volumeninformation wieder, die von der Eindringtiefe der Elektronen und Detektionstiefe der entstehenden Röntgenstrahlung bestimmt wird. Man erkennt voneinander abweichende Häufigkeiten der einzelnen Elemente, wobei besonders Kalium einen deutlichen Unterschied zeigt. Da diese Schwankungen dem Naturprodukt innewohnen, sind sie selbst innerhalb einer Charge nicht auszuschließen. Folglich sind die Spektren (und damit der Kaliumanteil) auch nur für solche Substrate vergleichbar, die aus **einem** Glimmerblättchen gewonnen wurden.

Verringerter Kaliumanteil

Da der Kaliumanteil zwischen den verschiedenen Glimmerblättchen sehr starken Schwankungen unterliegt, ist diese Schwankung auch an der Oberfläche zu vermuten. Da nur diese Kaliumatome mit den Molekülen in direktem Kontakt stehen und somit wechselwirken, soll in diesem Abschnitt auf die Oberflächenbeeinflussung und die Auswirkungen auf die optischen Spektren eingegangen werden.

Spaltet man Glimmer an Luft, so werden Ladungsüberschüsse, die durch die ungleichmäßige Verteilung des Kaliumanteils an der Oberfläche entstehen, durch die sofort adsorbierende Wasserschicht ausgeglichen. Das heißt, das dissozierende Wasser sättigt zum Beispiel mit Oxoniumionen die negativen Ladungen eines kaliumfreien Silikatbereichs ab. Des Weiteren haben Kaliumionen eine Beweglichkeit in wässriger Lösung, die zum Ausgleich der Ladungsbereiche führt. Diese Löslichkeit kann man sich zu Nutze machen, in dem man in einem kontinuierlichen Spülprozess destilliertes Wasser auf die Oberfläche bringt. Der Gradient der Kaliumkonzentration auf der Oberfläche und in der Wasserschicht führt zu einem Auswaschen des Kaliums von der Oberfläche.

Auf diese Weise vorbereitete Substrate werden im Vakuum ausgeheizt und können anschließend mit Molekülen bedampft werden. Für die im Abschnitt 6.1 gezeigten Spektren neutraler PTCDAs wurde „gespülter“ Glimmer als Substrat verwendet. Man erkennt keinerlei Absorptionsintensität im Spektralbereich der PTCDA-Ionen, so dass von einer hinreichenden Reduzierung der Kaliumionen ausgegangen werden kann. Ob mit dieser Methode auch tiefer unter der Oberfläche liegende Kaliumatome entfernt werden, kann aus diesen Ergebnissen nicht geschlossen werden. Weitere Möglichkeiten zur erfolgreichen Entfernung von Oberflächen-Kalium wie die Verwendung eines Sauerstoffplasmas werden in der Diplomarbeit von Andreas Krause beschrieben [179].

Erhöhung des natürlichen Kaliumanteils

Wird Glimmer an Luft gespaltet, ändert sich die ursprünglich erzeugte Kaliumverteilung auf der Oberfläche durch die anschließend adsorbierende Wasserschicht, wie gerade diskutiert wurde. Spalten im Vakuum sollte diese Effekte minimieren. Zur Erzeugung der in Abb. 6.11 gezeigten DRS-Serie wurde auf das im Probenhalter montierte Glimmerblättchen ein Klebestreifen (TESATM) aufgebracht. Beim Abziehen desselben im Vakuum wird mindestens eine der Silikatschichten mitgerissen und man erhält eine frische Spaltfläche. Auf diese können die Moleküle direkt aufgedampft werden, denn es müssen keine ungewollten Adsorbate (Wasserschicht) abgeheizt werden.

Mit dieser Methode lässt sich nachweisen, dass der nutzbare Kaliumanteil an der Glimmeroberfläche durch Spalten im Vakuum erhöht wird. In den resultierenden DR-Spektren bei PTCDA-Abscheidung lässt sich neben dem Maximum niedriger Energie eine Substruktur in der Absorptionsbande der PTCDA-Monoanionen erkennen. Diese Struktur besteht aus zwei Maxima bei 1,89 eV und 1,79 eV. Sichtbar war diese Struktur der Monoanionenabsorption auch im Differenzspektrum des reinen Ladungszustands (Abb. 6.7).

Der geringe natürliche Kaliumanteil einer Glimmeroberfläche führt zur Bildung von Monoanionen, so dass drei Effekte für die Aufspaltung in Frage kommen: *i*) Der elektronische Übergang zeigt eine vibronische Progression ($E_{\text{vib}} = 100 \text{ meV}$, (*ii*) die durch unterschiedliche

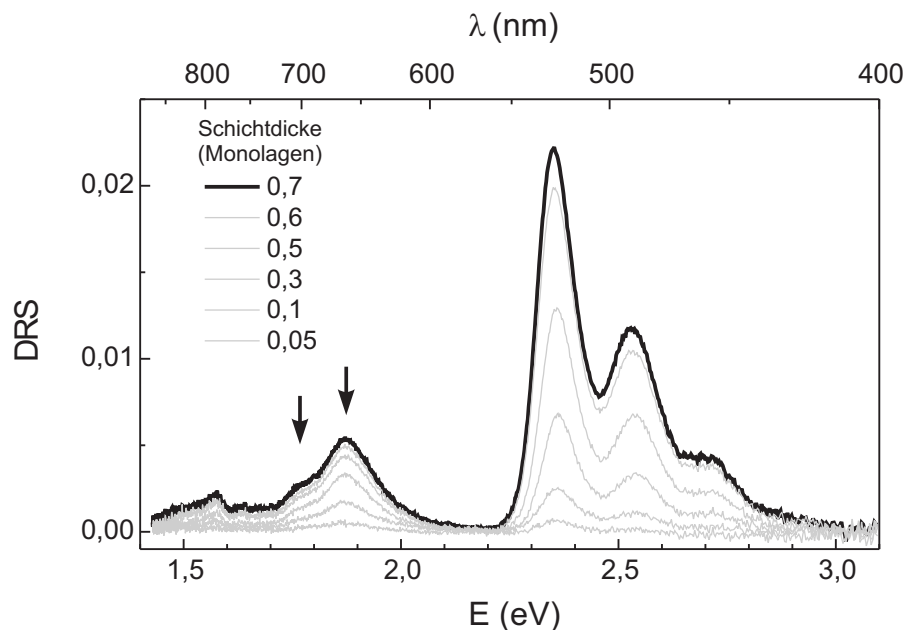


Abb. 6.11: DRS-Serie für PTCDA auf im Vakuum gespaltem Glimmer. Im Gegensatz zu den bisherigen Spektren ist nun auch die Substruktur der Absorption geladener Moleküle erkennbar, die aus zwei Maxima bei 1,89 eV und 1,79 eV besteht (siehe Pfeile).

Bindungsplätze der Kaliumatome an die PTCDA-Moleküle entstehenden Geometrien weisen von einander verschiedene Übergangsenergien auf oder *iii*) die Bindungsplätze des Kaliums und die lokale Umgebung auf dem Substrat variieren die Absorptionsenergie. Abschließende Aussagen über die Bindungsplätze und die gegenseitige Beeinflussung der geladenen Moleküle auf einer Oberfläche sind aufgrund der ausstehenden Strukturuntersuchungen noch nicht möglich.

Bei der Fortsetzung der Bedampfung würde, wie in Abb. 6.9 gezeigt, die Intensität der Absorption von Anionen zurückgehen und im Bereich neutraler Moleküle der Übergang zum spektralen Verlauf einer polykristallinen PTCDA-Schicht beobachtbar sein. Es lässt sich also festhalten, dass Glimmer, beziehungsweise Kalium als Bestandteil desselben, zur Ausbildung von elektrisch negativ geladenen Molekülen führt. Die gezielte Anpassung des Substrats für die Erzeugung oder Vermeidung von Ladungszustände wurde demonstriert.

6.2 PTCDA-Anionen auf KCl(100)

Kaliumdotierung von PTCDA-Monomeren

An dieser Stelle möchte ich noch einmal auf die Ergebnisse von PTCDA auf KCl(100) zurückkommen. Die Monolage zeigt, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurde, sehr schmale Spektren, die nur mit der veränderten Anordnung der PTCDA-Moleküle erklärt werden konnten.

Während man es auf Glimmer mit einer dichten Packung von Molekülen zu tun hat, lässt die Struktur auf KCl(100) noch Lücken, in denen die Kaliumatome anders oder besser an das PTCDA binden können. Auch der geladene Untergrund könnte eine Rolle spielen. In Abb. 6.12 ist in drei Teilen eine Serie für die Dotierung einer Submonolage PTCDA auf KCl(100) mit Kalium gezeigt. Teilabbildung 6.12a zeigt die zunehmende Bedeckung innerhalb der ersten Monolage PTCDA auf KCl(100): man erkennt wieder die geringe Breite und die Asymmetrie in den Maxima und die gegenüber Glimmer veränderte Intensitätsverteilung in der vibronischen Progression (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die PTCDA-Moleküle sind also in der quadratischen Phase angeordnet.

Um nicht durch eine allzu schnelle Aggregation die interessanten Details der Monolage zu verlieren, wurde auf diese nur etwa zu 60% mit PTCDA-Molekülen bedeckte KCl-Oberfläche Kalium gedampft. In Teilabbildung 6.12b ist zu erkennen, wie die Intensität der Absorption durch neutrale Monomere abnimmt und bei einem Verhältnis von einem Kaliumatom je PTCDA-Molekül der spektrale Fingerabdruck neutraler PTCDA-Monomere nahezu komplett verschwunden ist. Stattdessen wird das Spektrum von einem sehr breiten Maximum mit einer leichten Substruktur dominiert. Eine Zerlegung ergibt Einzelmaxima bei 1,85 eV – in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen auf Glimmer –, bei 2,10 eV und einer langen strukturlosen Flanke zu hohen Energien, zu der zum Beispiel neutrale Monomere beitragen können.

Was man ausschließen kann, ist eine Aggregation der Monolage auf der Oberfläche hin zu Inseln mit kristalliner Packung (Fischgräten-Struktur), denn diese haben wir in Kapitel 5 den Absorptionmaxima bei 2,25 eV und einem etwas intensiveren bei 2,6 eV zuordnen können. Besonders die letztgenannte Signatur ist jedoch nicht in den Spektren vertreten. Es muss sich also um eine spektrale Struktur handeln, die von der Wechselwirkung zwischen PTCDA und Kalium verursacht wird.

Es konnte schon gezeigt werden, dass die PTCDA-Moleküle eine große Beweglichkeit auf der KCl(100)-Oberfläche besitzen (siehe Abschnitt 5.2). Folglich ist es möglich, dass die entstehende PTCDA-Kalium-Anordnung eine andere als auf Glimmer ist, wie das Abb. 6.13 andeuten soll. Dabei hätte jedes PTCDA-Molekül die Möglichkeit, Bindungen zu zwei benachbarten Kaliumatomen einzugehen. Über den tatsächlich stattfindenden Ladungstransfer

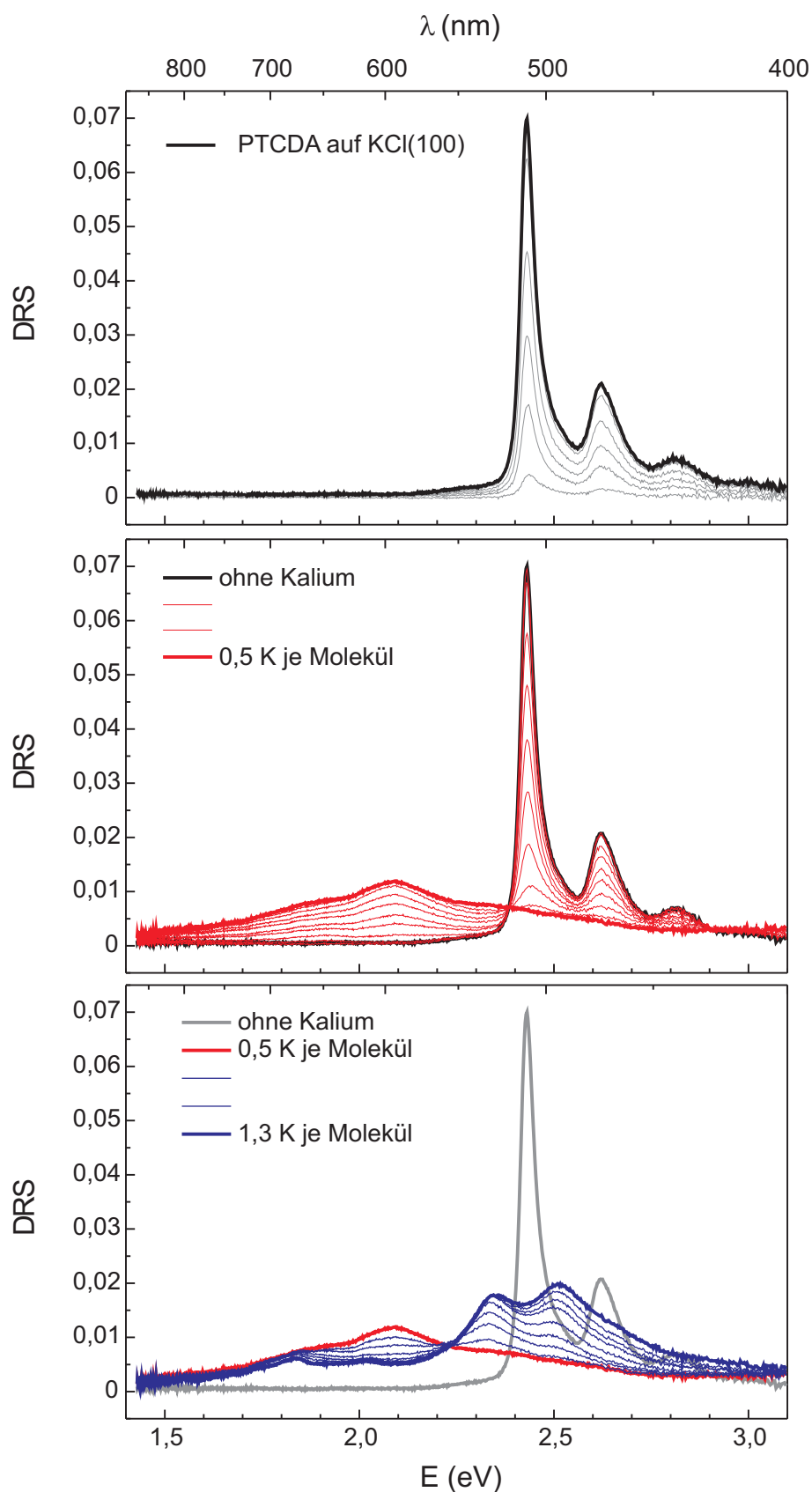


Abb. 6.12: DRS-Serie der Dotierung einer Submonolage PTCDA auf KCl(100). Ausgehend von der Signatur neutraler PTCDA-Monomere entwickelt sich mit steigendem Kaliumanteil eine breite Absorptionsbande bei 2,10 eV, die nicht bei der auf Glimmer beobachteten Monoanionposition liegt, sie aber einschließt. Nachdem alle neutralen Moleküle aus dem Spektrum verschwunden sind (dick-rote Kurve), entwickelt sich eine „neue“ Bande bei 2,33 eV, die – analog zu den Ergebnissen auf Glimmer – PTCDA-Dianionen zugeordnet werden kann.

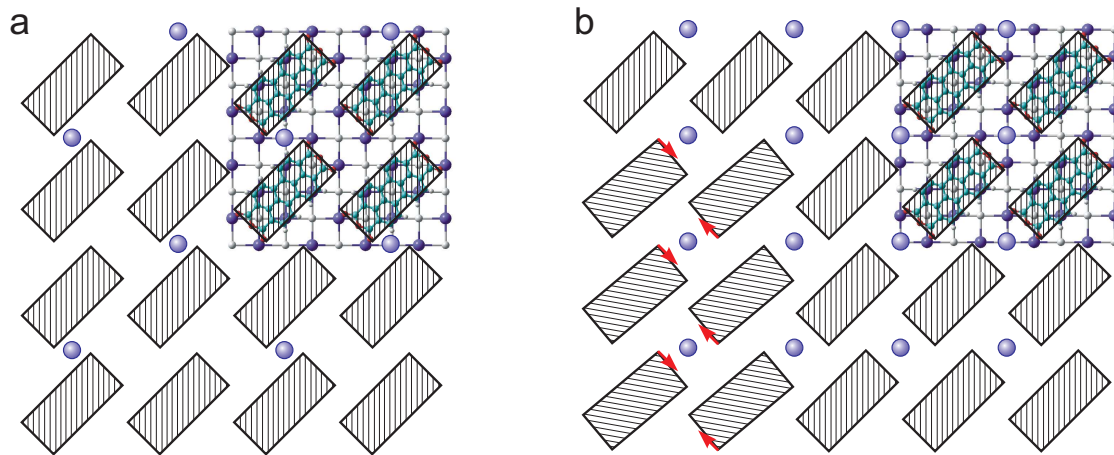


Abb. 6.13: Schematische Darstellung möglicher Anordnungen von PTCDA-Molekülen und Kaliumatomen auf KCl(100). Es lassen sich mehrere Plätze zwischen den PTCDA-Molekülen finden, in denen die aufgedampften Kaliumatome die Struktur des Substrats fortsetzen können. Zum Vergleich ist den Skizzen ein Ausschnitt der obersten Substratlage hinterlegt **a)** Bildung von Tripeln aus zwei PTCDA-Molekülen und einem Kaliumatom zur Erklärung der spektralen Entwicklung in Abb. 6.12b. **b)** Möglichkeit der Ausbildung von PTCDA-Kalium-Ketten. In der linken unteren Ecke ist außerdem die Möglichkeit einer leichten Verdrehung der PTCDA-Moleküle angedeutet (kleine rote Pfeile).

und delokalisierte Zustände über mehrere PTCDA-Moleküle kann nur spekuliert werden, da Berechnungen für solche Systeme nicht vorliegen.

Ausgehend vom letzten Spektrum in Abb. 6.12b (rote Kurve) gibt es mit weiterer Zunahme des Kaliumanteils in der Schicht eine Absorptionszunahme bei Energien oberhalb 2,20 eV, eine Intensitätsabnahme bei 2,10 eV und konstante Intensität bei 1,85 eV. Um diese Veränderungen zu verdeutlichen, kann besagtes Spektrum (letzte rote Kurve in Abb. 6.12b) als Untergrund angesehen werden. Die spektralen Veränderungen gegenüber diesem Untergrund zeigt Abb. 6.14.

Was man an dieser Serie sehr schön erkennen kann, ist die abnehmende Absorption bei 2,10 eV und eine Zunahme der neuen Bande bei 2,33 eV, deren Nebenmaximum bei 2,50 eV man als vibronische Progression bezeichnen könnte. Dafür sind zwei Erklärungen möglich: *(i)* Es handelt sich um eine umgeordnete Schicht von PTCDA-Molekülen, die nun nicht mehr quadratisch-kommensurabel liegen sondern in Fischgräten-Struktur, und damit nicht mehr scharfe Maxima zeigen, sondern Spektren ähnlich denen auf Glimmer. Der erhöhte Kaliumanteil auf der Oberfläche (vielleicht bindet das Kalium ja an das Substrat) könnte zur Veränderung der dielektrischen Umgebung führen, wodurch die deutlich rotverschobenen Maximapositionen des Monomers erklärt wären. Oder *(ii)* es handelt sich hier um einen weiteren geladenen Zustand, der zum Beispiel einem Dianion zugeordnet werden kann, wie

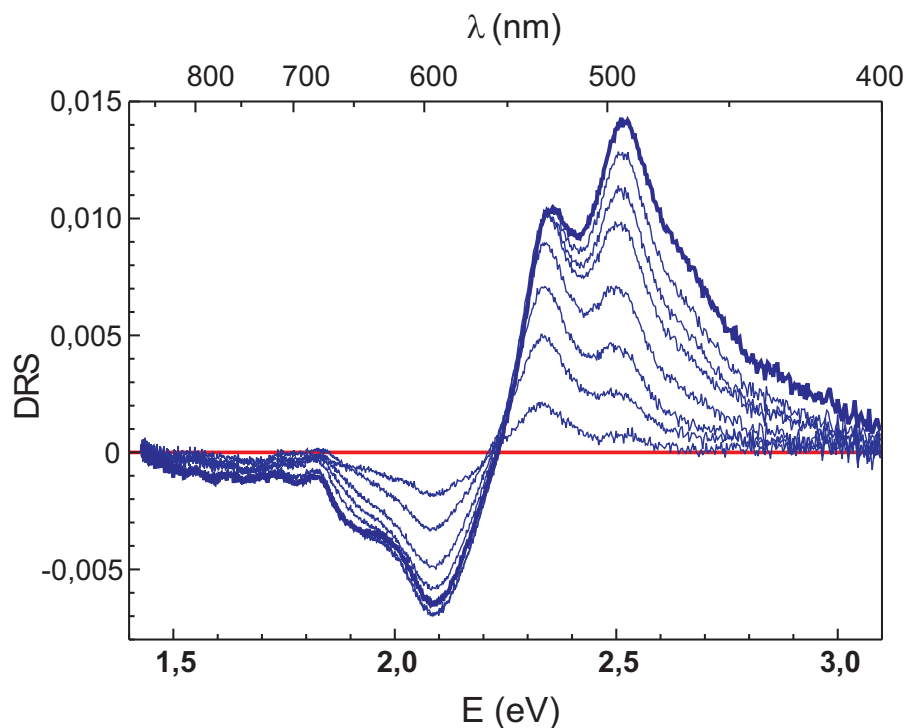


Abb. 6.14: DRS-Serie der Entstehung von Dianionen aus Monoanionen. Als Referenz in der DRS-Berechnung dient die „komplett“ dotierte PTCDA-Lage (letztes rotes Spektrum in Abb. 6.12b).

es auch auf Glimmer beobachtet wurde. Dafür spricht auch, dass die Absorptionsintensität bei 2,05 eV in Abb. 6.12c nicht bis auf null abnimmt.

Im Falle der Spektren auf Glimmer wurde versucht, die auftretenden Maxima höheren Ladungszuständen zuzuordnen. Auf KCl(100) lässt sich dies nur bis zur Ausbildung des Maximums bei 2,50 eV verfolgen, bei welchem eine Sättigung des Absorptionsverhaltens mit steigender Kaliumbedeckung eintritt. Die spektrale Signatur in Verbindung mit der Anzahl der je PTCDA-Molekül möglichen Kaliumatome legt nahe, dass in dieser Absorptionsbande das PTCDA-Tri-anion (oder K_3 -PTCDA) vertreten ist. Dass sich die Positionen der Maxima denen auf Glimmer angenähert haben, mag sowohl auf eine geänderte dielektrische Umgebung und die Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle mit dieser, als auch auf eine mögliche Veränderung der Anordnung des PTCDAs auf dem Substrat zurückzuführen sein.

KCl(100) mit zusätzlichem Kalium

Für das Substrat Glimmer wurde ein natürlicher Kaliumanteil nachgewiesen und dessen Erhöhung (Spalten der Probe im Vakuum, Kaliumverdampfung) führt wie erwartet zu höheren Intensitäten der Anionenabsorption, während die Absorption neutraler PTCDA-Monomere vermindert ist. Ihre spektrale Signatur (Position der Absorptionsmaxima, Intensitätsverhältnisse der vibronischen Progression) bleibt jedoch erhalten.

Doch wie sieht die Situation auf KCl(100) aus? Die quadratisch-kommensurable Anordnung der Moleküle in der ersten Monolage ist geprägt von der Übereinstimmung zwischen der Gitterkonstante des Substrats und der Größe der Moleküle (Kapitel 5.2). Bringt man erst Kaliumatome auf das Substrat auf, so könnten diese als Aggregationskeime eine andere Anordnung des PTCDA erzwingen. Die zugehörigen Spektren während des Aufdampfens der PTCDA-Moleküle zeigt Abb. 6.15.

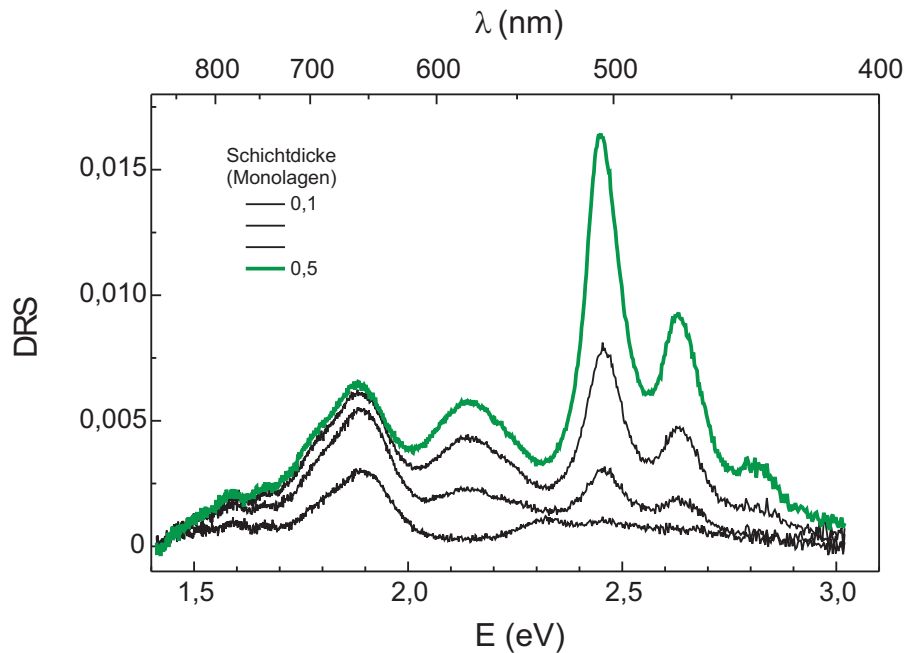


Abb. 6.15: DRS-Serie der PTCDA-Abscheidung auf Kalium-modifiziertem KCl(100). Neben der Absorption im Energiebereich neutraler Moleküle sind Maxima bei ca. 1,85 eV und 2,15 eV erkennbar. Die Zunahme der Absorptionsintensitäten in den einzelnen Maxima ist nicht äquidistant mit steigender Bedeckung, sondern von der Beweglichkeit der Reaktionspartner auf dem Substrat geprägt.

Der deutlichste Unterschied ist das Fehlen, beziehungsweise die späte Ausbildung der mittleren Absorptionsbande bei 2,10 eV, wie sie aus Abb. 6.12b bekannt ist. Stattdessen wird bereits im ersten Spektrum das Absorptionsmaximum der Monoanionen bei 1,85 eV beobachtet. Die Form dieses Maximums erinnert sehr stark an die entsprechenden Ergebnisse für dotierte PTCDA-Moleküle auf Glimmer. Verstehen kann man dies, wenn davon ausgegangen wird, dass die aufgedampften PTCDA-Moleküle erst mit den Kaliumatomen reagieren, also bevorzugte Bindungsplätze zu diesen einnehmen. Daraufhin bilden diese PTCDA-Kalium-Komplexe keine quadratisch-kommensurable Phase. Die energetische Verschiebung gegenüber PTCDA-Anionen auf Glimmer um etwa 0.05 eV lässt sich durch das Substrat erklären, welches auch für neutrale Moleküle eine blau-verschobene Absorption zeigt.

Im Energiebereich oberhalb 2,25 eV ist es nicht möglich, in der ersten Kurve einzelne Maxima zu unterscheiden. Am wahrscheinlichsten ist eine Überlagerung der Absorption

neutraler PTCDA-Moleküle und höherer Ladungszustände. Letzte sind nur für eine geringe Molekülanzahl zu erwarten, da die verfügbare Kaliummenge begrenzt ist, während der Anteil neutraler PTCDA-Moleküle in der weiteren Entwicklung deutlich zunehmen sollte und dies auch tut.

Mit steigender Bedeckung der Probe mit PTCDA entsteht ein Maximum bei 2,15 eV. Dessen energetische Position entspricht (leicht ins Blaue verschoben) der bereits geäußerten Erwartung, also der spektralen Entwicklung, wenn Kalium zur quadratisch-kommensurablen Struktur gedampft wird. Dies lässt sich verstehen, wenn man davon ausgeht, dass die ersten Moleküle vorrangig an die zusätzlichen Kaliumatome binden, während im weiteren Verlauf der Bedampfung die Gitterkonstante des Substrats die Anordnung in der quadratisch-kommensurablen Struktur erfordert. Die Ladung der dabei „eingebauten“ Kalium-PTCDA-Komplexe kann sich dann auf einander beobachtbare Moleküle verteilen. Damit ist ein Zustand erreicht, der sich auch durch Aufdampfen von Kalium auf die quadratisch-kommensurable Monolage erreichen lässt. Da sich nun jedoch der größte Teil der verwendeten Kaliumatome auf äquivalente Bindungsplätze verteilt, wird eine geringere Halbwertsbreite der Absorptionsbande beobachtet.

6.3 PTCDA-Kation

In den bisherigen Abschnitten dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, PTCDA-Anionen durch Dotierung der Schicht mit Kalium zu generieren. Deutlich schwieriger ist die Erzeugung von PTCDA-Kationen. Im Folgenden soll das Substrat Glimmer durch den Beschuss mit Elektronen positiv aufgeladen werden.

Positives geladenes Substrat

Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 angedeutet wurde, ist es möglich, ein anorganisches Substrat durch Beschuss mit Elektronen aufzuladen. Je nach Energie der eingestrahnten Primärelektronen kann ein positiver oder negativer Ladungszustand erreicht werden. Die Beugungsbilder zeigten, dass Elektronenenergien unter 60 eV zu einer negativen Aufladung des Substrates führen. Es sollte also möglich sein, bei einer höheren Primärenergie eine positive Aufladung des Substrats zu erreichen.

Für die in Abb. 6.16 dargestellte Spektrenserie wurde das Glimmerblättchen mit circa 210 eV Elektronen vor dem Beginn des Aufdampfvorgangs bestrahlt. Da Ladungsträger auch auf einem hochisolierenden Substrat wie Glimmer eine Beweglichkeit aufweisen, wurde der Elektronenbeschuss bis kurz vor Beginn der Bedampfung durchgeführt. Auch während des Aufdampfens zu Bestrahlen ist nicht möglich, da die Energie der Elektronen ausreicht, die PTCDA-Moleküle auf der Probe zu zerstören.

Der deutlichste Unterschied, zu den bisher in dieser Arbeit gezeigten Spektren, ist ein neues Absorptionsmaximum bei 2,15 eV, welches zusätzlich zum charakteristischen Spektrum neutraler PTCDA-Moleküle sichtbar ist. An einigen Beispielen polyzyklischer Kohlenwasserstoffe ist in der Literatur ersichtlich, dass sich das Absorptionsmaximum niedrigster Energie für Molekülkationen fast immer zwischen den entsprechenden Maxima des neutralen Moleküls und des Anions befindet [164, 180–183]. Im Folgenden wird daher für das Maximum bei 2,15 eV vom PTCDA-Kation gesprochen werden.

Ausgehend vom ersten Spektrum (Schichtdicke 0,05 ML), in dem fast keine neutralen Moleküle nachweisbar sind, nimmt das Verhältnis von PTCDA-Kationen zu neutralen Molekülen beständig ab. Das spricht für eine am Beginn vorliegende feste Anzahl von Ladungsträgern, die mit den PTCDA-Molekülen wechselwirken. Oder anders ausgedrückt: durch den Elektronenbeschuss wird eine feste Anzahl positiver Ladungszentren generiert, die den ankommenden Molekülen je ein Elektron entziehen können. Eine Möglichkeit wäre, dass an der Oberfläche Sauerstoffradikale gebildet wurden, deren hohe Elektronegativität die PTCDA-Moleküle oxidiert und die damit als Kationen in den Spektren nachweisbar sind.

Wird die Bedampfung vor Einsetzen der Dimerisierung beendet (hier bei einer Schichtdicke von 1,1 ML), lässt sich die Änderung der Ladungsverteilung in den Spektren von Abb. 6.16b beobachten. Die Leitfähigkeit des Substrats, beziehungsweise entlang der Grenzfläche,

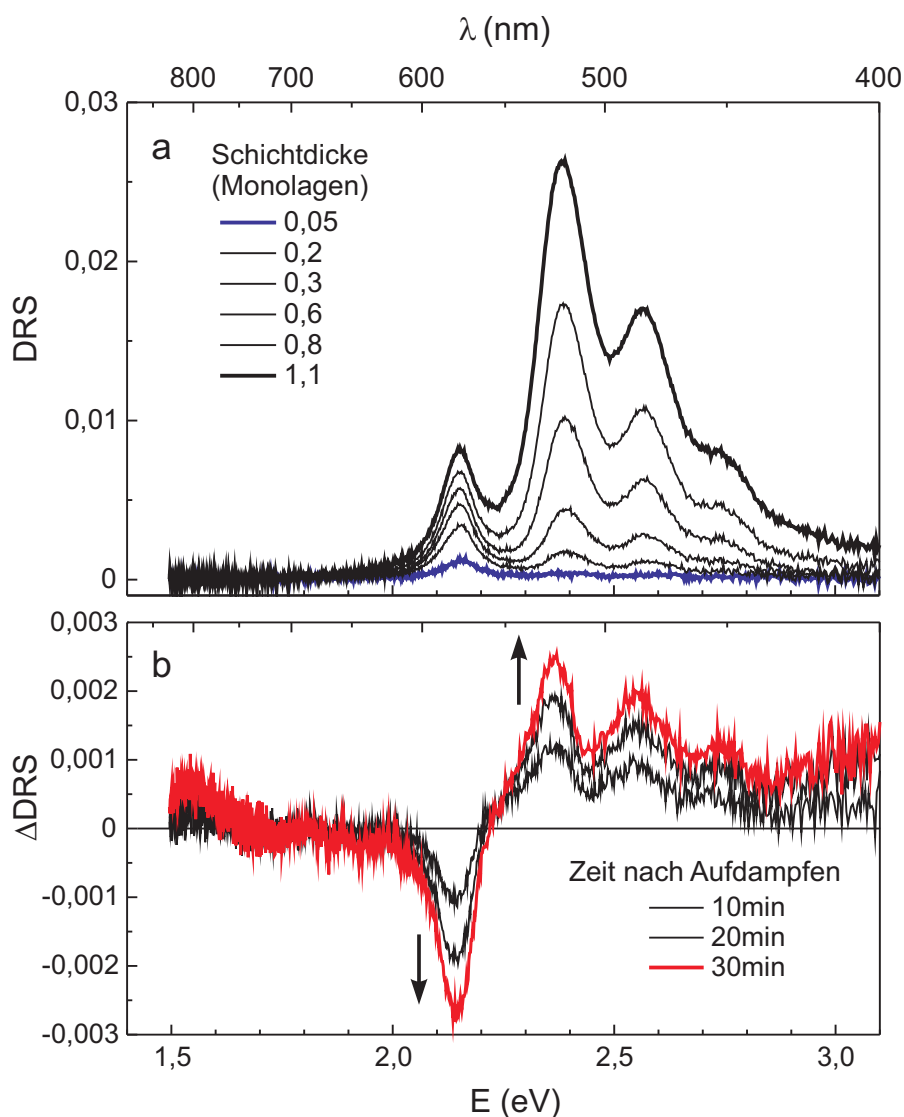


Abb. 6.16: PTCDA auf modifiziertem Glimmer. **a)** Durch Bestrahlung mit Elektronen entstehende positive Ladungszentren können PTCDA-Moleküle positiv aufladen. Deren spektrale Signatur besteht aus einem Maximum bei 2,15 eV und kann von den neutral verbleibenden Molekülen oberhalb 2,35 eV unterschieden werden. **b)** Dass es sich um keine beständige chemische Reaktion der PTCDA-Moleküle mit dem Substrat handelt, kann an den Änderungen des spektralen Verlaufs mit der Zeit abgelesen werden (Schichtdicke etwa 1.1 ML). Die Leitfähigkeit des Substrats ermöglicht Ladungstransport und damit eine Neutralisierung: der Anteil positiver PTCDA-Moleküle nimmt zugunsten neutraler Moleküle ab.

reicht aus, um die PTCDA-Kationen zu neutralisieren. Mit der Zeit nimmt somit die Absorptionsintensität des Maximums bei 2,15 eV ab und gleichzeitig die Signatur neutraler PTCDA-Moleküle zu. Analog zu den Ergebnissen von PTCDA-Anionen ist es damit möglich, die relative Oszillatorstärke der Kationen zu bestimmen. Die Anzahl der PTCDA-Moleküle auf der Oberfläche wird als konstant vorausgesetzt. Durch Gaussanpassung des Kationenmaximums bei 2,15 eV und den drei Maxima neutraler PTCDA-Molekülen (2,36 eV und vibronische Progression) erhält man folgende Relation für die relative Oszillatorstärke der Kationen: $OS(Kation) \sim 0,4 OS(neutral)$. Dies entspricht dem Wert für PTCDA-Monoanionen, deren Elektronenkonfiguration ebenfalls ein zur Hälfte besetztes Niveau aufweist.

6.4 Zusammenfassung – geladene Moleküle

In vorliegendem Kapitel wurde demonstriert, dass es möglich ist, (Sub-)Monolagen organischer Moleküle auf isolierenden Festkörperoberflächen zu laden. Der Prozess der Dotierung von neutralen PTCDA-Molekülen zu PTCDA-Anionen beziehungsweise PTCDA-Kationen wurde anhand von optischen Spektren analysiert. Die Beispiele zeigen, dass es möglich ist, den Transfer von Ladungen und die daraus resultierenden Auswirkungen auf die elektronischen (optischen) Eigenschaften zu untersuchen.

Die kontinuierliche Zugabe von Kaliumatomen zu einer Monolage neutraler PTCDA-Moleküle ermöglichte die Zuordnung der erreichten Ladungsstufen der erzeugten Anionen. War das Auftreten von PTCDA-Monoanionen und die energetische Position der zugehörigen Übergänge in den Spektren auf Basis der vorliegenden Literaturdaten erwartet worden, so muss die Beobachtung von höher geladenen Zuständen in PTCDA-Molekülen als Überraschung bezeichnet werden. Die Veränderungen in den Spektren mit steigendem Kaliumanteil legen den Schluss nahe, dass sich über die (Zwischen-)Stationen Di- und Trianionen auch PTCDA-Tetraanionen bilden.

Da während des Aufdampfens eine statistische Verteilung der Kaliumatome auf der Oberfläche entsteht, sind für kleine Bedeckungen auch die Ladungszustände einer Verteilung unterworfen. Dies bedeutet, dass im untersuchten Ensemble der molekularen Monolage immer

mehrere Ladungszustände gleichzeitig auftreten und ihren Absorptionsbeitrag zu den beobachteten Spektren liefern. Durch vergleichende Experimente, in denen die Substrate vor dem Aufdampfen der Moleküle mit Kalium beschichtet wurden (siehe Abb. 6.5), konnten trotz der gegenseitigen Überlagerung der Absorptionsbanden – die durch ähnliche Übergangsenergien verursacht wird – die Spektren der reinen Spezies extrahiert werden (in Abb. 6.7). Die Zerlegung in die einzelnen spektralen Signaturen ermöglichte darüber hinaus die Abschätzung der Absorptionsstärke einiger Übergänge.

Wie weitreichend die gegenseitige Beeinflussung von Struktur, Ladungstransfer und den messbaren elektronischen Eigenschaften sein kann, zeigt sich am Beispiel des Substrats Kaliumchlorid. Für die geladene quadratisch-kommensurable Phase wird ein viel geringerer Anteil an PTCDA-Monoanionen als auf Glimmer beobachtet. Stattdessen lässt sich ein sehr breites Maximum finden, welches eher PTCDA-Dianionen zugeordnet werden müsste, aus dem sich bei weiterer Bedampfung mit Kalium eine Spektrenform entwickelt, wie sie für hochgeladene PTCDA-Ionen auf Glimmer nachgewiesen wurden: Eine Mischung aus Di- und Trianionen. Die Orientierung der PTCDA-Moleküle zueinander hat also einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Ladungstransferkomplexe mit Kalium.

Auf einem durch Elektronenbeschuss positiv geladenen Glimmersubstrat konnten PTCDA-Kationen nachgewiesen werden. Dies umfasst die energetische Position des Absorptionsmaximums von PTCDA-Kationen bei 2,15 eV, als auch die anschließende Entwicklung der Spektren zu neutralen Molekülen mit Abfließen der Ladung.

7 Kristallstrukturen und optische Eigenschaften eines Phthalozyanins

In der Einleitung zu dieser Arbeit sind bereits einige Beispiele zur Anwendbarkeit organischer Schichten diskutiert worden. Viele technische Anwendungen und Bauteile erfordern die elektrische Kontaktierung der einzelnen Komponenten, wie sie durch Metallkontakte realisiert werden kann. In diesem Kapitel wird der Einfluss eines metallischen Substrats (Au(111)) auf das Wachstum ultradünner Titanylphthalocyanin-Schichten (TiOPc) anhand der resultierenden optischen Eigenschaften beschrieben. Die Absorption zeigt spektrale Charakteristika, die zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen zugeordnet werden können. Während sich die Moleküle in den ersten Lagen in der sogenannten Phase I anordnen, existieren für dickere Lagen Phase I und Phase II parallel. Nach dem Aufdampfen wird auch die Umordnung von Phase I zu Phase II nachgewiesen. Aus den gewonnenen Daten kann der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Oszillatorstärke, die unterhalb 20 ML nicht in Sättigung geht, erstmals für feste Molekülschichten dargestellt werden.

In der zweiten Hälfte des Kapitels wird die Photolumineszenz betrachtet und die aus der Absorption abgeleitete Zuordnung der TiOPc-Phasen und deren Umordnung bestätigt. Zur Analyse der PL-Intensitäten wird eine differentielle Auswertung vorgeschlagen. Die so generierten Quantenausbeuten - getrennt nach Kristallstrukturen - zeigen unterhalb 5 ML komplette Löschung und sättigen oberhalb 12 ML. Aus der Anpassung verschiedener Energietransfermodelle an diese Daten wird geschlussfolgert, dass nur die Berücksichtigung von Diffusion und Dissoziation von Exzitonen zur bzw. an der Grenzfläche zwischen Metall und Organik in Kombination mit klassischem Energieübertrag zu einer zufriedenstellenden Beschreibung führt.

7.1 Absorption

Zum selektiven Wachstum einer TiOPc-Kristallphase wurde während der folgenden Experimente das Goldsubstrat auf 200°C erwärmt und diese Temperatur während der Absorptionsspektroskopie (und auch der PL-Messungen) konstant gehalten. Dampft man nun auf ein derart vorbereitetes Substrat TiOPc auf, erhält man die in Abb. 7.1 dargestellte Serie differentieller Reflexionsspektren. Die Signalhöhe steigt, da die Anzahl der Moleküle zunimmt. Natürlich werden diese Spektren auch von den optischen Konstanten des darunter liegenden Substrates beeinflusst [150]. Möchte man die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$ der aufgedampften Schicht diskutieren, muss diese erst extrahiert werden. Die beiden Möglichkeiten - Näherung oder Algorithmus - wurden bereits in Kapitel 4.2.1 besprochen und die Koeffizienten C' und C'' eingeführt.

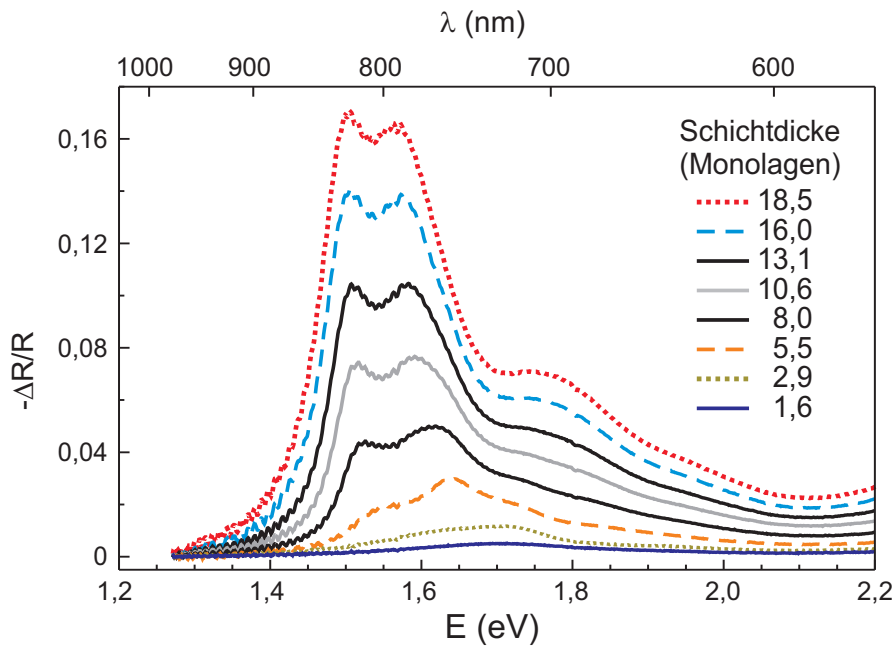


Abb. 7.1: Serie schichtdickenabhängiger DRS während des Wachstums von TiOPc auf Au(111), das konstant bei 200°C gehalten wird.

Für Gold als Substrat variieren die Koeffizienten sehr stark im Energiebereich sichtbaren Lichts (Abb. 4.3). Da sie in der gleichen Größenordnung liegen, kann C' nur für Photonen mit Energien kleiner 2,2 eV vernachlässigt werden. Da die Näherung nur für ultradünne Schichten erfüllt ist, lassen sich nur bei Verwendung des Kramers-Kronig-Algorithmus' konsistente Ergebnisse erreichen [125, 126]. Diese Auswertungsmethode wird daher für die Diskussion der spektralen Eigenschaften und die McINTYRE-Näherung nur für eine Kontrollrechnung in Abschnitt 7.1.2 verwendet.

7.1.1 Absorptionsspektren

Da ε'' die Absorption charakterisiert [184, 185], beschränkt sich auch die Diskussion der spektralen Entwicklung auf diese Größe. Die ε'' -Spektren, die aus den DRS von Abb. 7.1 extrahiert wurden, sind zur besseren Darstellung auf zwei Schichtdickenbereiche aufgeteilt (Abbildungen 7.2 und 7.3). Der Vollständigkeit halber sind die gleichzeitig berechneten ε' -Spektren in Abb. 7.4 gezeigt.

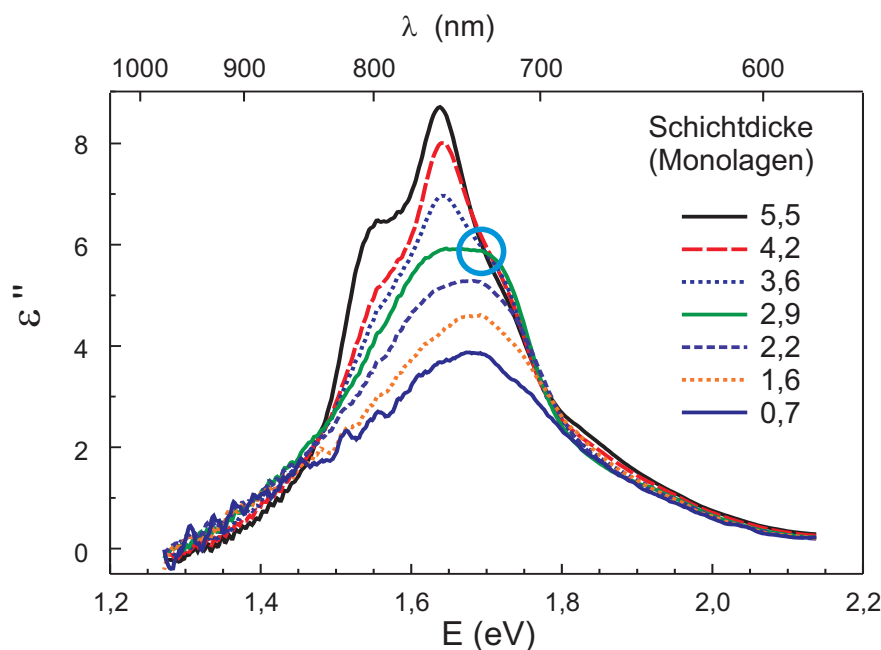


Abb. 7.2: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von TiOPc auf Au(111) im Dünnschichtbereich bis zu 5,5 ML. Erkennbar ist der Übergang vom sehr breiten metall-beeinflussten Absorptionsmaximum bei 1,68 eV in den dünnsten Schichten (Submonolage) bis zur beginnenden Ausbildung der kristallphasenspezifischen Maxima bei 1,55 eV und 1,64 eV im Spektrum der 5,5 ML-Schicht (isosbestischer Punkt durch Kreis markiert).

Wie in Abbildung 7.2 zu erkennen ist, zeigen die ersten zwei Monolagen TiOPc auf Au(111) (0,7 ML bis 2,2 ML) ein sehr breites Maximum bei 1,68 eV. Dies ist eine deutliche Abweichung von dem in Abb. 3.6 gezeigten Lösungsmittelspektrum. Dieses Unterdrücken der Einzelmoleküleigenschaften kann nur durch die Wechselwirkung zwischen Molekül und Metall verstanden werden. Dieser Effekt, der auch als Hybridisierung bezeichnet wird, wurde bereits für andere Materialsysteme und Methoden beschrieben: in Elektronenenergieverlustspektren (EELS¹) dünner Pyrazin-Schichten auf Silber [186] zeigt die erste Monolage ein einzelnes breites Maximum, das mit steigender Schichtdicke schmaler und deutlicher wird sowie eine Unterstruktur ausbildet.

¹engl.: electron energy loss spectroscopy / Elektronenenergieverlustspektroskopie

Für C_{60} -(Buckminsterfulleren)-Schichten auf Gold wurde die Verbreiterung des Bindungszustands niedriger Energie, die in den Photoelektronenspektren (UPS²) beobachtet wurde, mit einer Hybridisierung zwischen dem Gold-6 sp -Band und den π - und π^* -Orbitalen der Moleküle erklärt [187]. Auch das in dieser Arbeit bereits beschriebene PTCDA zeigt auf Gold (polykristallin oder Au(111)) [9] in der ersten Monolage keine vibronische Substruktur, wie sie für PTCDA auf Isolatoren kennzeichnend war.

Dass sich die Hybridisierung nur über die erste Monolage erstreckt, ist für alle drei Beispiele charakterisierend. Überraschenderweise ist an den TiOPc-Spektren erkennbar, dass sich der Effekt über zwei Lagen ausdehnt. Aus den im Abschnitt 3.2.2 gezeigten STM-Ergebnissen und dem Vergleich mit der Kristallstruktur ist bekannt, dass die Sauerstoffatome der TiOPc-Moleküle gegeneinander gerichtet sind und somit ein möglicherweise geringerer Abstand zwischen den Phthalozyaninringen realisiert werden kann, als er für PTCDA angenommen wird. Das zum Roten verschobene Maximum (1,80 eV für TiOPc gelöst in Dichlormethan, hier 1,68 eV) kann auf die hohe Polarisierbarkeit des Metalls zurückgeführt werden [13].

Mit weiterem Aufdampfen von Molekülen nimmt der Substrateinfluss ab und aus dem breiten unstrukturierten Maximum entwickelt sich eine Substruktur der Spektren. Das ist für 2,9 ML und deutlicher für 3,6 ML sichtbar. Das Maximum bei 1,62 eV kann der Anordnung der Moleküle entsprechend Phase I zugeordnet werden [89]. Diese spektrale Entwicklung führt zur Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei 1,72 eV für Schichten mit $d > 2,9$ ML (Kreis in Abb. 7.2). Die physikalische Reaktion, die sich in dieser Weise zeigt, ist also jene beim Übergang von einem an das Substrat gebundenen Moleküle zu einem in einer Kristallstruktur (hier Phase I Anordnung) integrierten Molekül „ohne“ Wechselwirkung mit dem Substrat. Zu den vorherigen Überlegungen der starken Wechselwirkung mit dem Substrat passt auch, dass es keinen isosbestischen Punkt zwischen den Spektren bei geringeren Schichtdicken gibt.

Wird die TiOPc-Schicht dicker als 5,5 ML - das entspricht etwa 1,7 nm - so entwickelt sich die niederenergetischste Schulter bei 1,55 eV in ein eigenständiges Maximum, das sich in den weiteren Spektren zu niedrigeren Energien verschiebt. Der Ursprung des letztgenannten Effekts könnte die zunehmende Delokalisierung der Exzitonen mit wachsender Schicht oder die zunehmende Polarisierbarkeit der Umgebung jedes Moleküls sein. Die Position des Maximums bei 1,50 eV lässt sich der Phase II der TiOPc-Kristallstrukturen zuordnen [90,98]. Das Wachstum dieser Struktur mit teilweiser Umordnung der bereits abgeschiedenen Phase I-Moleküle führt zur Ausbildung eines weiteren isosbestischen Punktes bei 1,75 eV (Schichtdicke $d > 6$ ML, Markierung in Abb. 7.3).

Statt der erwarteten breiten Schulter (langgestrecktes Plateau, vgl. Phase II-Spektrum in Abb. 3.6) zu höheren Energien für Kristallite mit Phase II-Struktur [98], zeigt das Spektrum

²engl.: ultraviolet photo electron spectroscopy / Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie

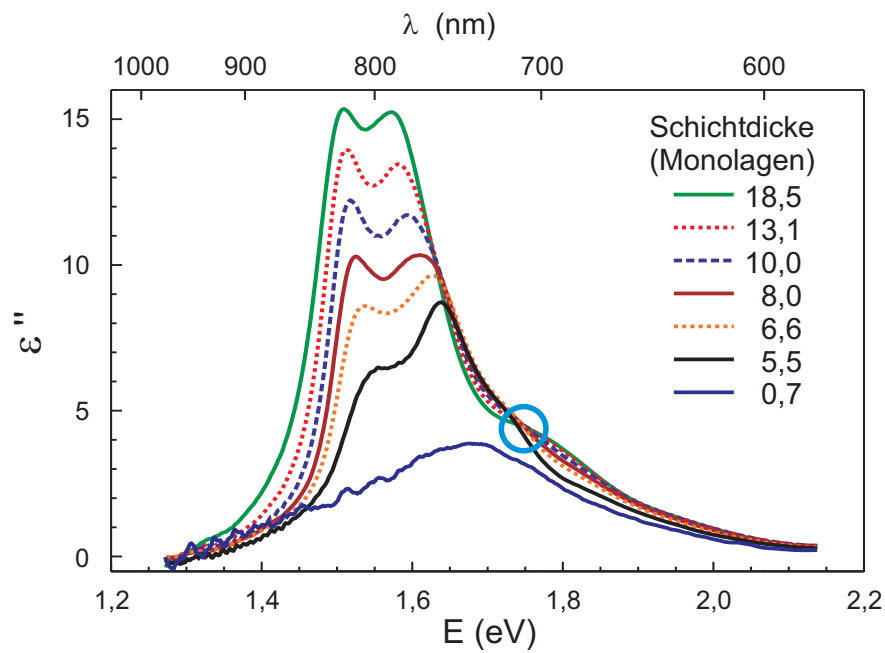


Abb. 7.3: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von TiOPc auf Au(111) (schichtdickenabhängig, berechnet aus den DR-Spektren von Abb. 7.1). Die Spektren zeigen den Schichtdickenbereich von 5,5 ML bis 18,5 ML und zum Vergleich auch ein Spektrum für 0,7 ML. Der isosbestische Punkt ist durch einen Kreis markiert.

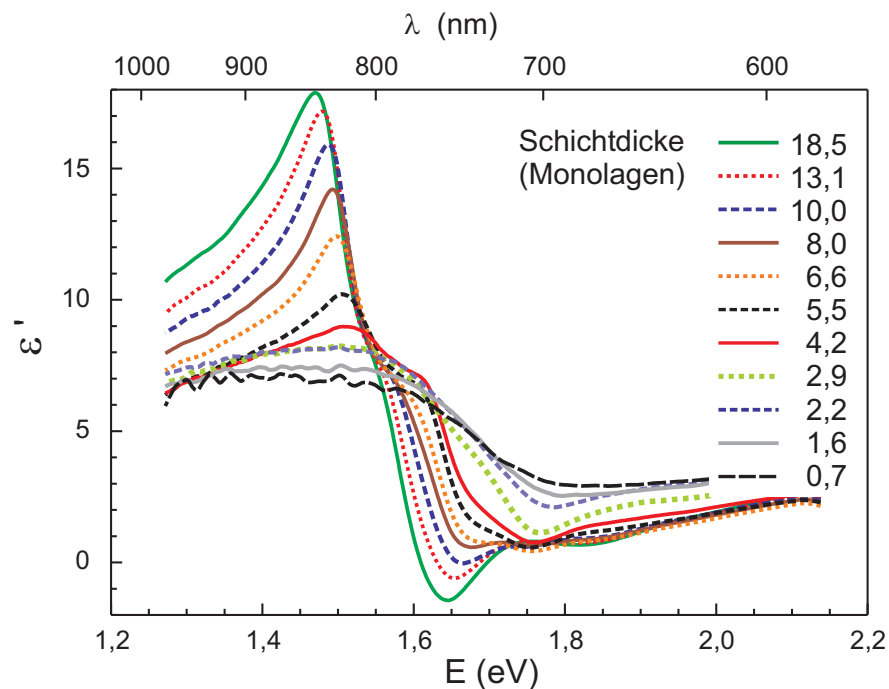


Abb. 7.4: Realteil der dielektrischen Funktion von TiOPc auf Au(111), der gleichzeitig mit dem Imaginärteil (siehe Abbildungen 7.2 und 7.3) aus den DR-Spektren von Abb. 7.1 errechnet wurde.

bei 1,85 ML nur einen gleichmäßigen Abfall in diesem Energiebereich (neben einer Schulter bei 1,80 eV und den zwei Maxima bei 1,50 eV und 1,57 eV). Hierfür lässt sich in der Literatur ein Beispiel finden: auf Polyimid-Folie ordnet sich TiOPc in Phase II an [90] und zeigt ebenfalls schwächere Absorption im Bereich zwischen 1.8 und 2.1 eV als für solche Kristallite erwartet wurde [109, 188]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass auch in diesem Fall die TiOPc-Moleküle in Phase II-Kristalliten vorliegen.

Etwas überraschend mag in den ε'' -Spektren die gleichmäßige und starke Intensitätszunahme mit wachsender Schichtdicke erscheinen. Dieser Zusammenhang von Schichtdicke und Absorptionsstärke soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

7.1.2 Oszillatorstärke

Ausgehend von der Definition der OS in Abschnitt 4.2.1 soll nun deren Veränderung mit wachsender Schichtdicke untersucht werden. Geht man von gleich bleibenden Wechselwirkungen für jedes Molekül innerhalb der betrachteten Schicht aus, so sollte die OS entsprechend Gleichung (4.7) auch konstant sein, also unabhängig von der Schichtdicke. Ist die OS aber nicht konstant, so müssen sich auch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einzelnen Schichtdickenbereichen voneinander unterscheiden. Mit den schon besprochenen ε'' -Spektren ist es möglich, die schichtdickenabhängige OS zu bestimmen (siehe Gleichung (4.7)). Es werden Einblicke in die Entwicklung der Morphologie der Schicht und der zugehörigen Eigenschaften in einem weiten Bereich ermöglicht – beginnend mit einer Submonolage bis zu ~ 20 ML.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt ersichtlich, gibt es einen starken und gleichmäßigen Zuwachs der Intensität der ε'' -Spektren. Durch diesen Zugang zu einer Vielzahl von Spektren kann im Folgenden die Schichtdickenabhängigkeit der OS für dünne Molekülkristalle zum ersten Mal im Detail diskutiert werden. Zur Berechnung der OS entsprechend Gleichung (4.7) wurden die Spektren der Abbildungen 7.2 und 7.3 im Energiebereich von 1,3 eV bis 2,1 eV integriert. Dies schließt das komplette Absorptionsband des niederenergetischsten elektronischen Übergangs der TiOPc-Kristallstrukturen ein. Die resultierenden OS in Abb. 7.5 spiegeln den deutlichen Anstieg der ε'' -Spektren wider. Erstaunlicherweise steigen die Werte bis in den Bereich von 20 ML an; erst dann scheint eine Sättigung der Werte einzutreten.

Der für diese Untersuchungen verwendete Aufbau (DRS) erreicht die größte Sensitivität für Dipole, die in der Ebene des Substrats liegen, da unter näherungsweise senkrechtem Lichteinfall gearbeitet wird. Zusammen mit der schon diskutierten Struktur der ersten Moleküllagen, in der die Phthalozyaninringe flach auf dem Substrat liegen [96, 134, 189], ist davon auszugehen, dass für solch dünne Schichten die maximal mögliche OS beobachtet wird. Daraus folgt wiederum, dass mögliche Änderungen in der Schichtstruktur mit wach-

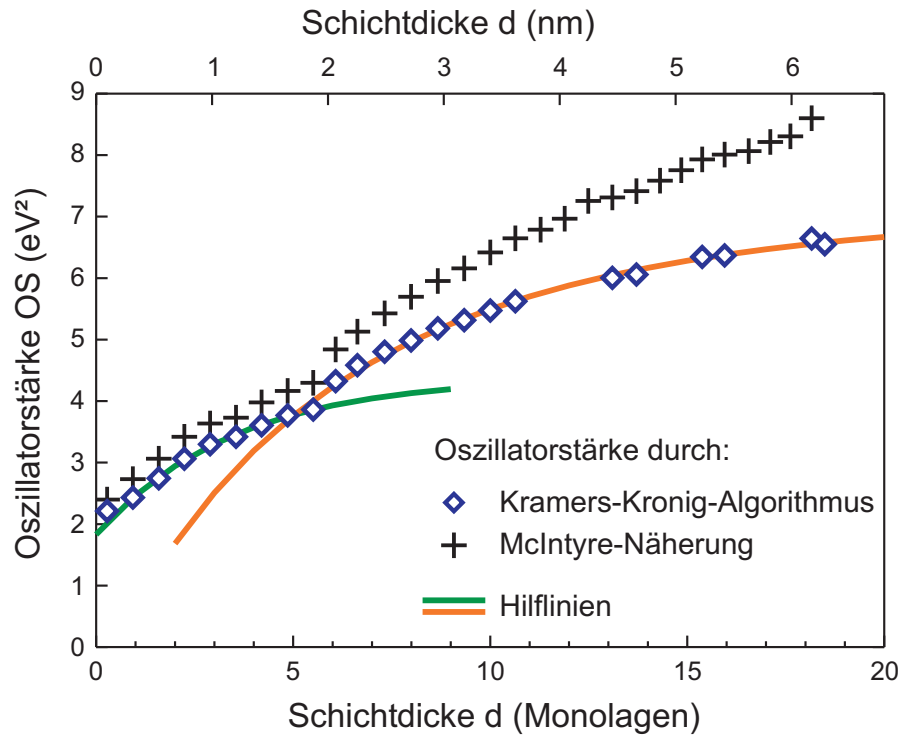


Abb. 7.5: Schichtdickenabhängige Oszillatorstärke (OS) einer TiOPc-Schicht abgeschieden auf Au(111) bei 200°C Substrattemperatur. Ober- und unterhalb von 5 ML sind deutlich zwei unterschiedliche Kurvenverläufe erkennbar (grüne und orange Kurve). Die OS sättigt erst im Bereich von 20 ML. Zum Vergleich ist auch der Verlauf jener OS-Werte dargestellt, die mittels McIntyre-Näherung aus den ε'' -Spektren bestimmt wurden. Da die Näherung nur für sehr dünne Schichten erfüllt ist, werden die Abweichungen zu den „exakten“ Werten mit zunehmender Schichtdicke erwartungsgemäß größer.

sender Dicke - zum Beispiel Phthalozyaninringe, die senkrecht zum Substrat stehen - zu kleineren Werten der beobachteten OS führen, da ja nur das Dipolmoment parallel zum Substrat detektiert wird.

Um ausschließen zu können, dass die im Folgenden diskutierten Ergebnisse durch die Verwendung des numerischen Algorithmus verursacht sind, zeigt die Abb. 7.5 auch jene OS-Werte, die mittels McIntyre-Näherung aus den DRS berechnet wurden (mit Integration im gleichen Energieintervall). Man erkennt einen analogen Anstieg mit wachsender Schichtdicke und Abweichungen im oberen Schichtdickenbereich. Da die Schichtdicke nicht weiterhin deutlich kleiner als die Wellenlänge ist, sind auch die Bedingungen der Näherung zunehmend schlechter erfüllt.

Eine Gemeinsamkeit beider Kurven in Abb. 7.5 ist dennoch der deutliche Anstieg um etwa den Faktor 3 im dargestellten Schichtdickenbereich. Solch eine dramatische Zunahme wurde für die quasi-1-dimensionalen Systeme PTCDA und HBC nicht beobachtet. Selbst leichte Schwankungen im Bereich dünner Bedeckungen sättigen bei etwa 3 ML bis 4 ML auf

transparenten Substraten und auch auf Gold [125]. Die beobachteten Schwankungen liegen bei etwa 10%, was auch mit der Exzitonentheorie im Einklang ist.

Da es bisher nicht möglich war, eine abschließende Erklärung des unerwarteten Verhaltens der OS von TiOPc auf Au(111) zu finden, sollen an dieser Stelle einige Möglichkeiten aufgezählt werden: (i) Die Wechselwirkung mit dem Substrat kann für die Moleküle in den ersten Monolagen zu „neuen“ Übergängen führen, was zur Folge hat, dass die OS des hier beobachteten Absorptionsbandes den messbaren Spektralbereich verlässt. Damit würde die OS erst mit wachsender Schichtdicke, wenn der Einfluss des Substrates abnimmt, den intrinsischen Wert für TiOPc-Moleküle annehmen. (ii) Aus den Änderungen in den ε'' -Spektren (Schichtdicke $d > 4$ ML) wurde bereits auf die Anordnung eines Teiles der Moleküle in Phase II-Orientierung geschlossen. Von dieser Struktur ist bekannt, dass sie eine dichtere Packung als Phase I aufweist [111]. Da exzitonische Prozesse extrem nichtlinear vom Abstand abhängen, ist so eine deutlich stärkere Wechselwirkung zwischen den in Phase II angeordneten TiOPc-Molekülen möglich. Dies wiederum könnte ein Grund für die zwei unterschiedlichen Kurvenverläufe - wiedergegeben sowohl vom Kramers-Kronig-konsistenten numerischen Algorithmus als auch der McIntyre-Näherung - in Abb. 7.5 sein, wo Phase I für dünne Schichten ($d < 5$ ML) und Phase II für dicke Schichten überwiegen.

Der Einfluss der Stapelunterschiede auf die Absorptionsspektren wurde von Nakai *et al.* untersucht [94], um mittels quantenchemischer Rechnungen die Rotverschiebung des Q-Bandes und die hohe Photoleitfähigkeit aufzuklären. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen wurden als Frenkelexzitonen, Ladungstransfer-Exzitonen (CT-Exzitonen³) und deren Zusammenspiel berücksichtigt. Da die Resonanzintegrale sehr schnell mit dem Abstand abnehmen, wurden nur Terme zu den nächsten Nachbarn berücksichtigt. Der größte Wert für Resonanzintegrale (und OS) wurde für Phase II beobachtet, in der sich Molekülpaare finden lassen, deren äußere Benzeneinheiten (im Phthalozyaninring) direkt aufeinander liegen. Alle Resonanzintegrale für Phase I-Dimere ergaben kleinere Werte, was den großen Einfluss der Anordnung der Moleküle zueinander auf die Eigenschaften unterstreicht. Eine Integration der Spektren von Nakai für beide Kristallstrukturen ergab, dass die OS für Phase II doppelt so groß ist wie für Phase I. In der Konsequenz könnte der wachsende Phase II-Anteil eine Ursache für den beobachteten Anstieg der OS oberhalb von ~ 5 ML sein.

7.1.3 Umordnung nach Schichtwachstum

In den bisherigen Abschnitten wurde bereits eine mögliche Umordnung der TiOPc-Moleküle von einer Kristallstruktur in eine andere angesprochen. Die DRS bietet nun die Möglichkeit, Prozesse, die auf der Zeitskala von Minuten ablaufen, zu detektieren. Dies trifft im vorliegenden Fall zu, denn obwohl die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche nach dem

³engl.: charge transfer / Ladungsübertrag

Aufdampfen konstant sein sollte (Knudsenzelle ist geschlossen), lassen sich einige Veränderungen der spektralen Eigenschaften beobachten. Ändern die Moleküle ihre Anordnung, so verändert sich auch die Absorptionsintensität der zugehörigen Kristallphasen. Um das hervorzuheben, werden in Abb. 7.6 die Änderungen der ε'' -Spektren im Vergleich zur vollständig gedampften Schicht in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

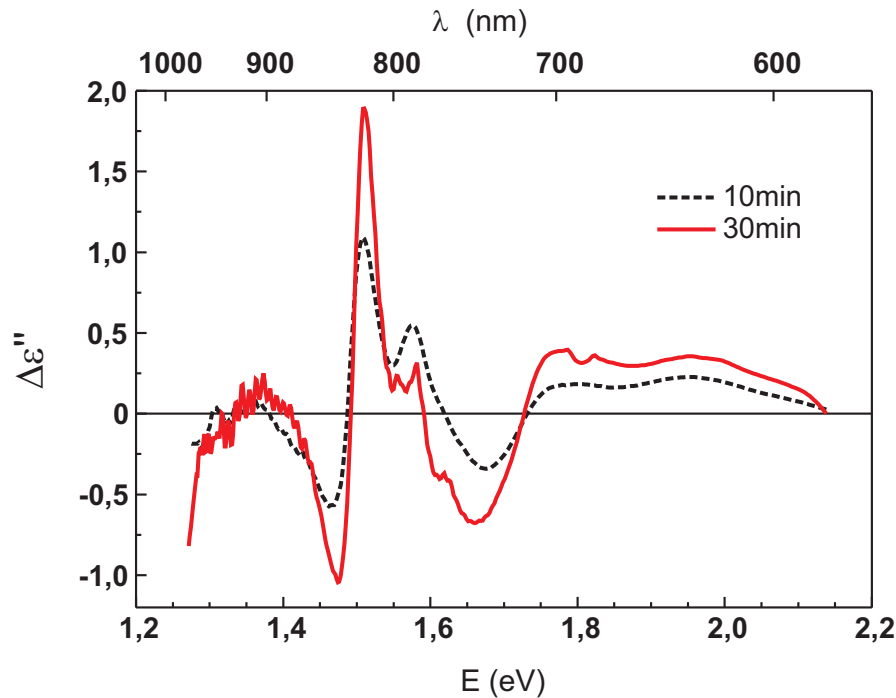


Abb. 7.6: Umordnung der TiOPc-Moleküle nach Beendigung des Aufdampfens (erreichte Schichtdicke: $d \sim 18,4$ ML). Dargestellt ist die Änderung der dielektrischen Funktion ε'' gegenüber der aufgedampften Schicht. Die Spektren zeigen zwei Maxima bei 1,51 eV und 1,57 eV, sowie ein breites Plateau bei Energien größer als 1,75 eV. Dies sind die Kennzeichen der Absorption von Phase II-Kristalliten, überlagert von Beiträgen der Phase I-Absorption, in der die Molekülanzahl abnimmt und zu einem Minimum bei 1,66 eV führt.

Am prägnantesten ist in den Spektren der Zuwachs des Doppelmaximum bei 1,51 eV und 1,57 eV, die der zunehmenden Anzahl und Größe von Phase II-Kristalliten in der Schicht zugeordnet werden können. Anhand dieser Zuordnung sollte man auch die anderen Kennzeichen der Phase II-Spektren in den $\Delta\varepsilon''$ -Spektren erwarten. Stattdessen wird die langgezogene Schulter zu höheren Photonenenergien durch die abnehmende Absorptionsintensität der in Phase I-Kristalliten angeordneten TiOPc-Moleküle beeinflusst. Diese Abnahme ergibt einen negativen Beitrag (Minimum in den $\Delta\varepsilon''$ -Spektren) bei 1,66 eV. Das hat jedoch keine Auswirkung auf die Absorption zwischen 1,75 eV und 2 eV, wo die schon vermutete Intensitätszunahme mit wachsenden Phase II-Kristalliten sichtbar ist.

Im Gegensatz zur getroffenen Zuordnung des wachsenden Phase II-Anteils scheint die Intensität im Bereich kleinster Energien abzunehmen. Dies kann man mit dem Modell eines

effektiven Mediums - also der Mischung mehrerer Partner (hier Kristallite mit Vakuum) - beschrieben werden. Die resultierende leichte Blauverschiebung führt dann zu einer Abnahme der Absorption im Roten [9]. Da keine Daten über die Rauigkeit des Gesamtsystems während des Umordnung zugänglich sind, wurden keine quantitativen Rechnungen zur Bestätigung des Effektes durchgeführt.

7.2 Lichtemission

In den voran gegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurde die gleichzeitige Entwicklung des spezifischen Absorptionsverhaltens zweier Kristallphasen von TiOPc beschrieben. Um die Wechselwirkung elektronisch angeregter Zustände mit dem metallischen Substrat besser zu verstehen, wird nun die Lichtemission der wachsenden Molekülschicht untersucht und der Einfluss des Substrats Gold beschrieben. In einem ersten Schritt werden experimentelle Ansätze aus der Literatur vorgestellt. Anschließend werden die Emissionsspektren diskutiert und die Ursachen der Lumineszenzlöschung eingehend analysiert.

7.2.1 Experimentelle Ansätze

Steht das Metall in direktem Kontakt mit dem organischen Material, spielt das Löschen angeregter elektronischer Zustände durch das Metall eine wichtige Rolle. Eine Möglichkeit, mehr über die beitragenden Prozesse, ihre Schichtdicken- und damit auch Abstandsabhängigkeit zu lernen, ist die Untersuchung der Lichtemission molekularer Schichten, die auf metallischen Substraten abgeschieden wurden. Zu diesem Zweck können selbstordnende Einzelschichten (SAM⁴), bestehend aus lichtemittierenden Gruppen an Alkylketten, die kovalent an z. B. Gold binden, verwendet werden. Mit Variation der Kettenlänge lässt sich der Abstand der Chromophore zum Substrat einstellen [190–195].

Die Verwendung optisch inerer „Abstandshalter“ (organische Molekülschichten, Isolatoren, etc.) stellt eine weitere Möglichkeit dar. BARNES *et al.* [196, 197] untersuchten so den Einfluss der Dicke der Zwischenschicht auf die Lebensdauer angeregter Zustände in metallorganischen Verbindungen, die phosphoreszente Europiumionen (Eu³⁺) enthalten, und Rhodaminmoleküle. Diese Experimente gehen auf sehr frühe Studien von DREXHAGE *et al.* [198] zurück, in denen Untersuchungen an Farbstoffmonolagen beschrieben wurden.

Der dritte vielfältig beschriebene Zugang besteht im Aufdampfen einer metallischen Deckschicht **auf** die vorher abgeschiedene Molekülschicht. Untersuchungen von CHOONG *et al.* [24, 199, 200] und anderen Gruppen [201, 202] beschreiben zum Beispiel die Lumineszenzänderungen von Alq₃, welches häufig als grün emittierendes Material in OLEDs genutzt wird, oder von Polymeren im Kontakt mit verschiedenen Metallen [203–206]. Die zur Beschreibung der Lumineszenzlöschung heran gezogenen Mechanismen umfassen die Dissoziation von Exzitonen an der Grenzfläche zwischen Metall und organischer Schicht, die Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche mit ihrer anschließenden Dissoziation und den strahlungslosen Energietransfer [207]. Wie sich im Weiteren zeigen wird, ist die Berücksichtigung aller drei strahlungslosen Zerfallskanäle notwendig um die experimentellen Ergebnisse optimal zu beschreiben.

⁴engl.: self-assembled monolayer / selbstordnende Einzelschicht

Leider führt aber das Aufdampfen von Metallen zu sehr rauen Grenzflächen, da die Molekülschicht selbst sehr uneben sein kann und Metallatome dazu neigen, in die Molekülschicht hinein zu diffundieren. Beiden Effekten gemeinsam ist also ein Auswaschen (Verschmieren) der Schichtdickenabhängigkeit, die damit nicht länger wohldefiniert ist. Unmittelbar daraus ergibt sich, dass gute Grenzflächen nur mit der Verwendung der Metalle als Substrat erzielt werden können. Da aromatische Kohlenwasserstoffe nur mittels van der Waals-Wechselwirkung an Gold binden, können Einflüsse chemischer Modifikationen auf die Ergebnisse ausgeschlossen werden.

7.2.2 Emissionsspektren

In Abbildung 7.7 sind die PL-Spektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt. Der Untergrund während der Messung und die Sensitivität der CCD-Kamera wurden berücksichtigt (siehe Kapitel 4.2).

Die Emission war ab einer Schichtdicke von mehr als 4 ML beobachtbar, was auf die Lumineszenzlöschung durch das Substrat zurückgeführt werden kann und im nächsten Unterkapitel (7.2.3) im Detail diskutiert wird. Die Form der Spektren soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Um die Übersicht zu wahren, sind in Abb. 7.7 nur ausgewählte Spektren dargestellt.

Bei einer Schichtdicke von $d \sim 7,1$ ML zeigt das gemessene Lumineszenzspektrum zwei Maxima: Eines bei 1,52 eV und ein schwächeres bei 1,31 eV. Die Lage des Ersten ist nah am zugehörigen Absorptionsband, so dass die Zuordnung der Phase I-Emission entsprechend den Literaturdaten getroffen werden kann [90, 103, 104]. Damit variiert die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission mit zunehmender Schichtdicke von 0,12 eV bis 0,09 eV im Bereich von 4,7 ML bis 18,4 ML (für die Absorptionsspektren ε'' siehe Abbildungen 7.2 und 7.3). Interessanterweise zeigt das Phase I-Maximum nicht nur den soeben diskutierten Peak sondern auch eine Schulter an der Flanke zu höheren Energien, deren Auftreten nicht mit der Literatur erklärt werden kann. Sie könnte jedoch auch künstlich sein, das heißt durch Reabsorption weiterer Schichtbestandteile verursacht. Im Vergleich mit der dielektrische Funktion ε'' zeigt sich, dass die energetische Position der Schulter in der Phase I-Emission mit der Absorption durch Phase II-Kristallite übereinstimmt.

Betrachtet man nun das Maximum bei 1,31 eV, liegt die Annahme nahe, dass es sich um die Emission von Phase II-Kristalliten handelt, da die Photonenenergie niedriger ist als bei Phase I. Hier variiert die Stokes-Verschiebung von 0,21 eV bei 4,7 ML zu einem Wert von 0,16 eV bei 18,4 ML, der dicksten gezeigten Schicht. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten für TiOPc-Schichten, die Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt wurden [99]. Ein weiteres Emissionsmaximum bei niedrigeren Energien (1,20 eV), wie es in den Arbeiten von TSUSHIMA *et al.* beschrieben wird [103, 104], konnte nicht nachgewiesen werden. Ver-

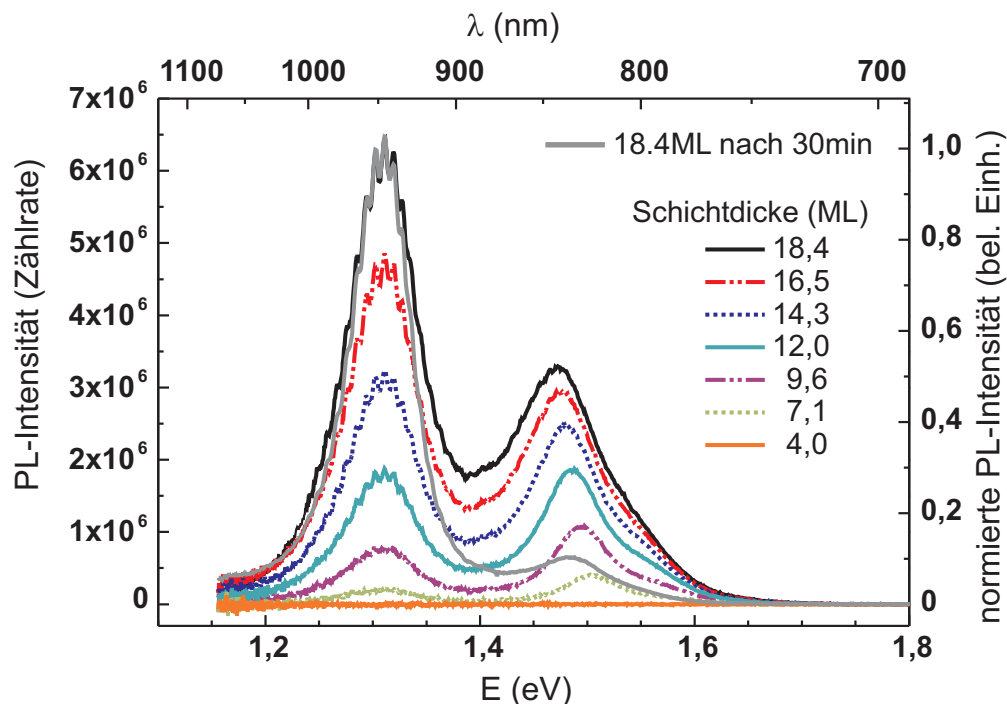


Abb. 7.7: *In situ* PL-Spektren von TiOPc-Molekülen auf Gold bei 200°C Substrattemperatur (Skala links, Anregung: HeNe Laser ($\lambda = 632 \text{ nm} \hat{=} E = 1,96 \text{ eV}$)). Die Lichtemission ist ab einer Dicke von rund 4 ML messbar. Das Maximum bei 1,52 eV, welches mit wachsendem Schichtwachstum zu niedrigeren Energien schiebt, kann der Emission aus Kristalliten mit Phase I-Struktur zugeordnet werden. Das zweite Maximum bei konstanter Energie 1,31 eV gehört zu Phase II-Kristalliten. In der zeitlichen Entwicklung nach dem Aufdampfen kann eine Änderung des Peakhöhenverhältnisses zugunsten von Phase II beobachtet werden (graue Kurve 30 min nach Aufdampfen, normiert auf das Maximum bei 1,31 eV). Die Modulationen der Spektren im niederenergetischen Bereich wurden durch Interferenzeffekte innerhalb der CCD verursacht.

gleichet man Lumineszenz und Absorption miteinander, so stellt man fest, dass Phase I und Phase II für dickere Schichten gleichzeitig ausgebildet werden.

Die auffälligsten Unterschiede zwischen Phase I und Phase II sind das sich ändernde Intensitätsverhältnis und das Verhalten der energetischen Positionen. Während das Emissionsmaximum der Phase I mit wachsender Schichtdicke bei immer niedrigeren Energien beobachtet wird, ist die Position des Emissionsmaximums von Phase II konstant (siehe Abb. 7.7). Folgerichtig bleibt diese Position auch während der Umordnung der Schicht nach dem Aufdampfen erhalten. Auch nach 30 Minuten ist die Position noch bei 1,31 eV, wie man an dem normierten Spektrum der ungeordneten Schicht in Abb. 7.7 erkennen kann. Während dieser Umordnung nimmt die Emission der Phase I ab, womit bestätigt ist, dass sich die ursprünglich in Phase I angeordneten TiOPc-Moleküle schrittweise zu Phase II umlagern.

7.2.3 Quanteneffizienz

Zur Auswertung der Lumineszenzlöschung durch das Substrat wurden die Flächen unter den Spektren in Abb. 7.7 durch Anpassung von Gausskurven ermittelt. Da die Emission der Schicht während deren Dickenzunahme gemessen wird, muss die ebenfalls zunehmende Absorption (in diesem Fall an der Position der Laserlinie, HeNe-Laser) berücksichtigt werden. Gleiches gilt für das sich ändernde Verhältnis der gleichzeitig in der Schicht existierenden Kristallstrukturen (Phase I und Phase II).

An dieser Stelle wird eine verfeinerte Methode zur Bestimmung der Lumineszenzlöschung und ihrer Schichtdicken (Abstand vom Substrat) vorgeschlagen: Die PL einer bestimmten Kristallstruktur j in der Schicht (das Maximum muss sich in den PL-Spektren zuordnen lassen) bei einer *Gesamt*-Schichtdicke d kann als

$$PL_j \propto \int_0^d q_j(z)e(z)f_j(z)dz \quad (7.1)$$

geschrieben werden. Dabei ist $q_j(z)$ die Quantenausbeute der Emission, die von allen Löschungsprozessen (siehe Abschnitt 7.2.1) beeinflusst wird. Das Produkt $e(z)f_j(z)$ beschreibt die Anregung des Volumenanteils $f_j(z)$ der jeweiligen Kristallstruktur. Dies sind alles Funktionen von der Position z in der kompletten Schicht.

Die Absorption an einer bestimmten Position (angegeben durch z) innerhalb der aufgedampften Schicht wird natürlich durch die Dicke der Gesamtschicht, mit anderen Worten: Von der Anzahl der schon durchstrahlten Lagen, beeinflusst. Die Anregung jeder einzelnen Lage ergibt sich somit aus der Ableitung der Gesamtabsorption, kann also als differentielle Absorption ausgedrückt werden. Dieser Wert kann mit der in *FilmWizard* [208] eingearbeiteten Funktion „absorption-by-layer“⁵ berechnet werden. Die Ergebnisse unter Annahme verschiedener Gesamtschichtdicken sind in Abb. 7.8 dargestellt.

Da hier im Bereich sehr dünner Bedeckungen (unterhalb 10 nm) gearbeitet wird, zeigt die Funktion $e(z)$ eine lineare Abhängigkeit von z (Anstiege ohne merklichen Einfluss der Gesamtdicke d). Aber selbst dieser lineare Zuwachs weicht deutlich von der sonstigen Annahme, dass die Absorption von der Schichtdicke unabhängig sei, ab. Die Volumenanteile der einzelnen Phasen wurden aus den zugehörigen Flächen $A_j(z)$ in den ε'' -Spektren und $f_j(z) = A_j(z) / \sum_j A_j(z)$ ermittelt.

Da per Definition $PL = \int dPL$ ist, kann mit dPL die differentielle Lumineszenzausbeute η_j geschrieben werden

$$\eta_j(z) := \frac{dPL_j(z)}{dz} \propto q_j(z)e(z)f_j(z) . \quad (7.2)$$

⁵engl.: absorption-by-layer / Absorption je Lage

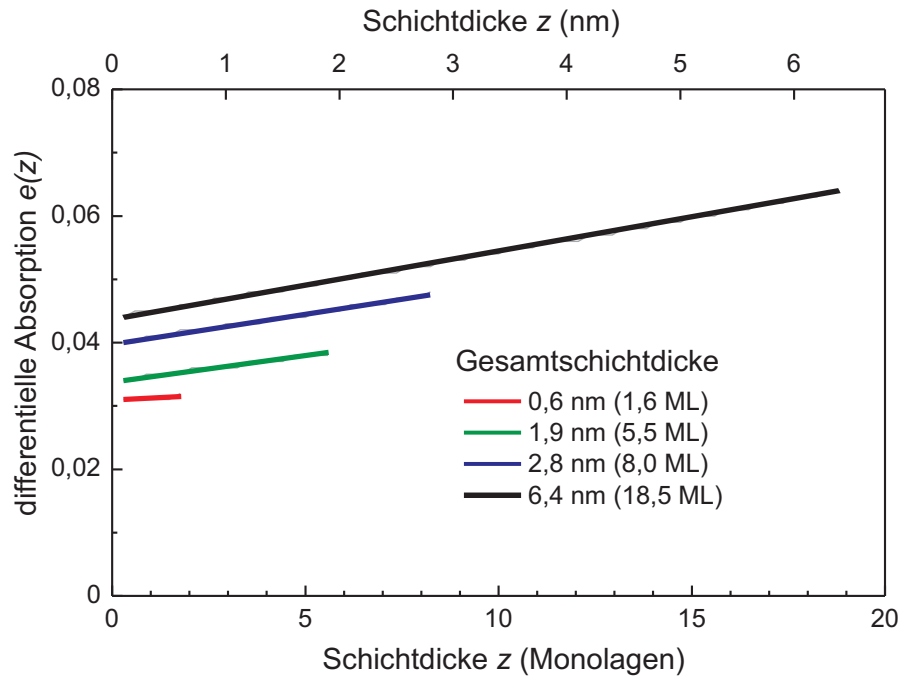


Abb. 7.8: Differenzielle Absorption. Bei Beleuchtung einer Probe ist die Absorption in jedem Schichtdicken-Scheibchen von der schon durchstrahlten Gesamtschichtdicke abhängig. Die hier gezeigten Verläufe wurden mit *FilmWizard* aus den optischen Konstanten von TiOPc bestimmt.

In der Literatur wird stattdessen nur der Differenzenquotient der Gesamtintensität bei einer bestimmten Schichtdicke durch diese verwendet. Mit der hier verwendeten Definition ist $q_j(z)$ unabhängig von der Anregung $e(z)$ und im Folgenden wird dieser Wert anstelle der differentiellen Lumineszenzausbeute diskutiert:

$$q_j(z) \propto \frac{\eta_j(z)}{e(z)f_j(z)} = \frac{dPL_j(z)/dz}{e(z)f_j(z)}. \quad (7.3)$$

Die Ableitung wird dabei numerisch bestimmt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei der so definierten Quanteneffizienz um keine absolute Größe handelt.

Aus den gemessenen Spektren in Abb. 7.7 wurden die Intensitäten der beiden Kristallstrukturen als Flächen unter den angepassten Gausskurven bestimmt. In Abbildung 7.9 wird nun die gebräuchliche Definition mit der verfeinerten (Berücksichtigung der schichtdickenabhängigen Absorption) verglichen. Wie schon gesagt, geht man im ersten Fall von einer konstanten Anregung in jeder Lage aus und dividiert die PL-Intensität durch die Schichtdicke d und den Volumenanteil.

Die fehlende Emission der dünnsten Schichten und das deutliche Einsetzen mit Erreichen von 4 ML spiegelt sich in Abb. 7.9 wider. Beide Methoden zeigen einen Zuwachs um zwei Größenordnungen mit wachsender Schichtdicke. Die Tatsache, dass keine der beiden Phasen

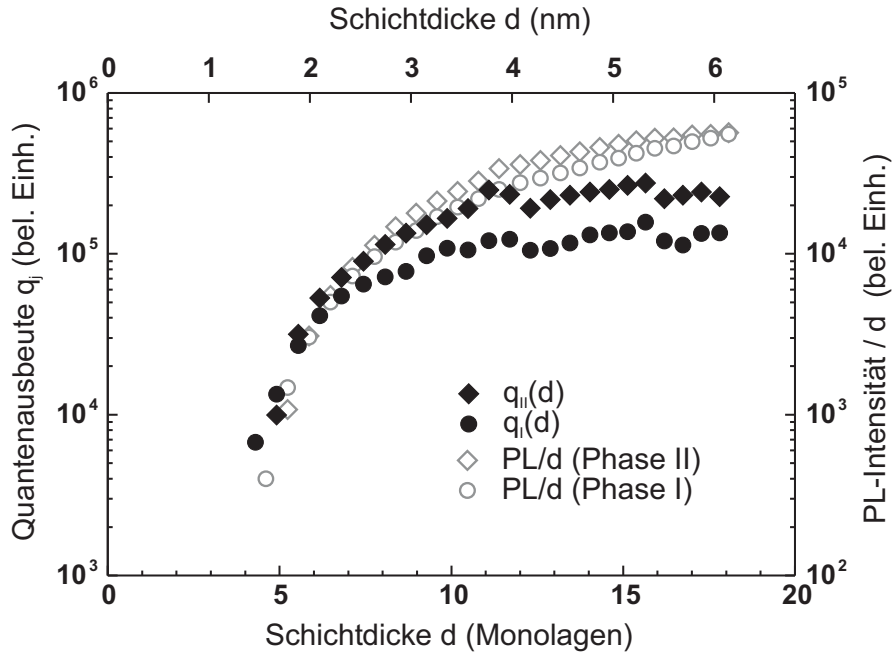


Abb. 7.9: Schichtdickenabhängige Quantenausbeute $q_j(d)$ der auftretenden TiOPc-Kristallphasen $j = I, II$, abgeschieden auf Au(111) bei 200°C Substrattemperatur. Die Ableitung der Lumineszenzintensitäten, die aus den Spektren in Abb. 7.7 durch Anpassung von Gausskurven ermittelt wurden, sind bezüglich der schichtdickenabhängigen Absorption korrigiert (geschlossene Symbole). Die allgemein gebräuchliche Auswertung der Quantenausbeute, indem man die Intensitäten durch die komplette Schichtdicke d dividiert, ist zum Vergleich ebenfalls gezeigt (offene Symbole).

Emission im Bereich dünnster Schichten zeigt, unterstreicht das Lage-für-Lage-Wachstum der Schicht. Im Fall eines Inselwachstums würden die Inseln eine detektierbare Emission verursachen, obwohl die nominelle Schichtdicke dafür nicht ausreichen würde. Dies zeigt die Notwendigkeit von *in situ*-Messungen, denn bei schrittweisem Ablauf des Experiments kann nicht ausgeschlossen werden, dass Inseln emittieren, die sich erst nach dem Aufdampfen gebildet haben (größerer zeitlicher Abstand zwischen Aufdampfen und Lumineszenzmessung).

Der größte Unterschied beider Methoden ist jedoch die klar erkennbare Sättigung der anregungs-korrigierten Quantenausbeute oberhalb von 12 ML, während die Lumineszenzausbeute (PL geteilt durch d) dieses Verhalten nicht zeigt. Ein Grund dafür sind die Methoden selbst: Während die aus der Ableitung der Lumineszenz ermittelte Quantenausbeute $q_j(d)$ auch die unterschiedliche Quanteneffizienz in einem bestimmten Punkt z in der Schicht berücksichtigt, führt die Division durch die komplette Schichtdicke zu einem gemittelten Wert, mit der Annahme, dass die molekulare Ausbeute unabhängig von der Position des Moleküls in der Schicht ist [209]. Im Weiteren wird die Quantenausbeute $q_j(d)$, die entsprechend Gleichung (7.3) berechnet wurde, für beide TiOPc Kristallphasen getrennt betrachtet.

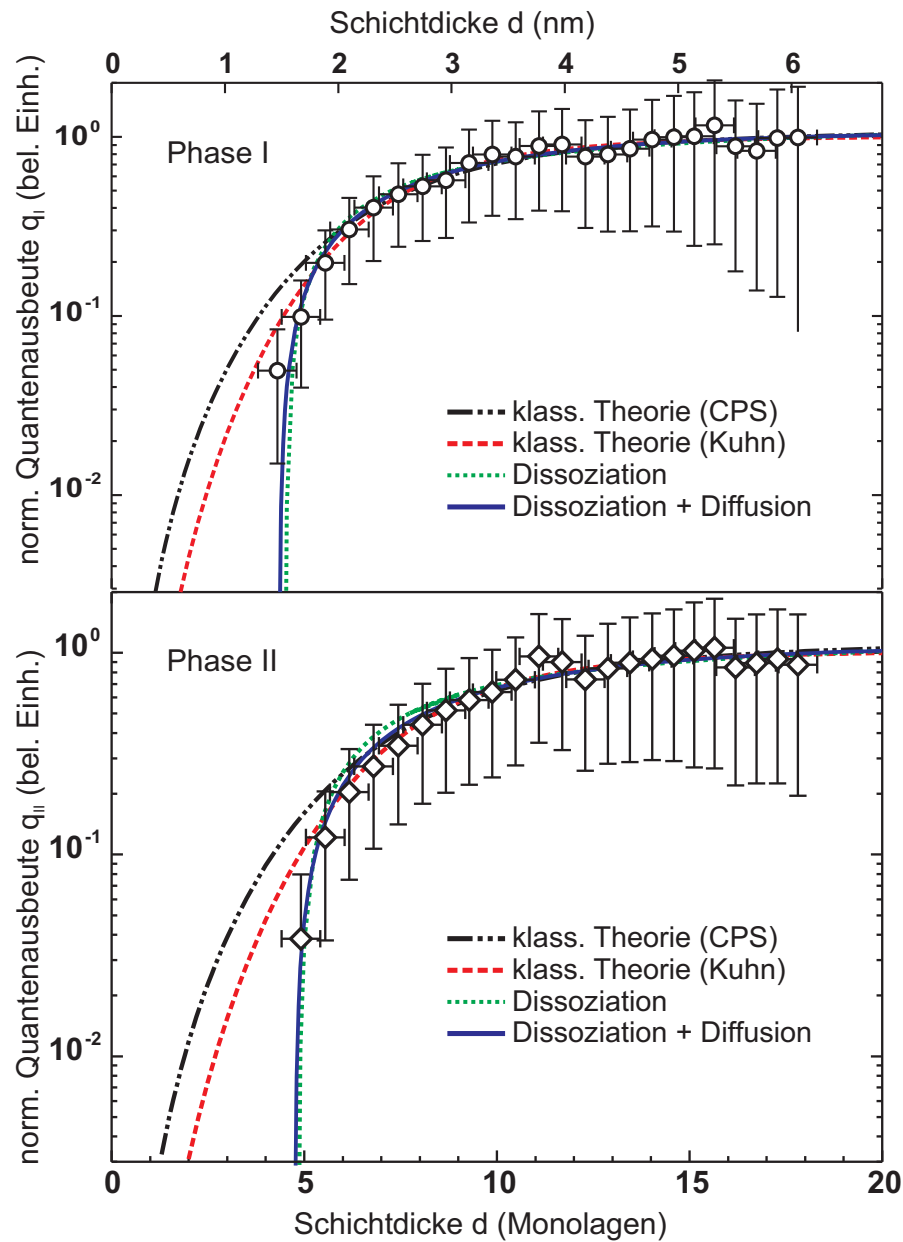


Abb. 7.10: Normierte TiOPc-Quantenausbeute q_j des Phase I Maximums (oben) und des Phase II Maximums (unten) in Abhängigkeit von der Schichtdicke d auf Au(111) mit 200°C Substrattemperatur. Gestrichelte Linien entsprechen den klassischen Modellen (Strich-Punkt-Punkt analog CHANCE, PROCK und SILBEY (CPS), und gestichelt entsprechend KUHN). Die gepunkteten Linien beschreiben den Exzitonenzerrfall an der Au(111)/Organik-Grenzfläche und die durchgezogene Linie berücksichtigt beides, die Exzitonendiffusion und -dissoziation. Alle Kurven sind auf den Wert für $d = 18\text{ ML}$ normiert. Ungenauigkeiten aus den Gauss-Anpassungen, der Bestimmung der Absorptionskorrektur und des Volumenanteils sowie der Schichtdicke d sind als Fehlerkreuze eingetragen.

In einem ersten Schritt wird überprüft, ob die klassischen Energieübertragungsmodelle - das CPS-Modell [209,210] und der Donor-Akzeptor Ansatz von KUHN [211] - die Ergebnisse beschreiben können. Mit der Annahme einer konstanten Rate für den strahlenden Zerfall $k_{\text{rad},j} = \text{konst}$, erhält man

$$q_j(d) = \frac{k_{\text{rad},j}}{k_{\text{rad},j} + k_{\text{nonrad},j}} \quad (7.4)$$

$$q_j(d) \propto \left(1 + \left(\frac{d_{0,j}}{d}\right)^3\right)^{-1} \quad (7.5)$$

für das CPS-Modell [210] und

$$q_j(d) \propto \left(1 + \left(\frac{d_{0,j}}{d}\right)^4\right)^{-1} \quad (7.6)$$

für das von KUHN *et al.* vorgeschlagene Modell [211,212]. In beiden Fällen ist d die Dicke der gesamten Schicht und der Parameter $d_{0,j}$ definiert die Wechselwirkungslänge. Die Anpassung an die experimentellen Daten ergibt einen Löschungsradius d_0 von 8,2 ML für Phase I und 9,2 ML für Phase II im CPS-Modell, und für Kuhns Model 7,8 ML für Phase I und 8,5 ML für Phase II (Abb. 7.10). Jedoch ist die Krümmung der beiden Kurven für das CPS- und KUHN'S Modell zu klein, um den beobachteten Abfall für d kleiner 5 ML zu erklären, wie aus Abb. 7.10 ersichtlich ist.

In Erweiterung der Modelle wurde von GEBAUER *et al.* [209] ein Ladungsübertrag an der Grenzfläche zwischen Substrat und der PTCDA-Schicht vorgeschlagen. Für ihr Modell wurde eine konstante PL-Ausbeute \bar{q} für alle Moleküle in der Schicht der Dicke d angenommen, bis auf ein feste Anzahl von Lagen (repräsentiert durch die Dicke $d_{0,j}$) nah am Substrat, für die $q_j = 0$ gilt (dead layer)⁶.

$$q_j(d) \propto \frac{\bar{q}}{d} (d - d_{0,j}) \quad (7.7)$$

Passt man damit die gemessenen Daten an, erhält man die gepunkteten Linien in Abb. 7.10 mit nicht emittierenden Lagen der Dicke $d_0 = 4.5$ ML für Phase I und 4.9 ML für Phase II. Die Lumineszenz beginnt, wenn die ersten TiOPc-Moleküle in der fünften Lage abgeschieden werden. Besonders im Schichtdickenbereich um 5 ML (dem steilen Anstieg) ist die qualitative Übereinstimmung recht gut, aber übersteuert leicht zwischen 7 ML und 10 ML.

⁶engl.: dead layer / tote Schicht, hier: Schicht ohne Emission

Zur weiteren Verbesserung des Modells wurde von GEBAUER die Exzitonendiffusion zum Substrat als Ergänzung zum Exzitonazerfall an der Grenzfläche eingeführt

$$q_j(d) \propto \bar{q} \left[1 - \exp\left(-\frac{d - d_{0,j}}{L_j}\right) \right], \quad (7.8)$$

wobei L_j die Diffusionslänge der j -ten Phase ist. Die durchgängigen Linien in Abb. 7.10 zeigen die verfeinerten Ergebnisse mit folgenden Parametern: Für Phase I: $d_0 = 4,4$ ML, $L = 4,9$ ML, und für Phase II: $d_0 = 4,8$ ML, $L = 5,5$ ML. Die so bestimmten Diffusionslängen von rund 5 ML beziehen sich nur auf die Wachstumsrichtung, hier senkrecht zur Grenzfläche.

7.3 Zusammenfassung - Kristallstrukturen und Optik

Im zurück liegenden Kapitel wurden die optischen Eigenschaften dünner TiOPc-Schichten auf Au(111) beschrieben. Für Moleküle in sehr dünnen Schicht wurde eine gute Übereinstimmung der optischen Eigenschaften mit ihrer schon bekannten Anordnung innerhalb der Schicht (Kristallstruktur: Phase I) gefunden. Für dicke Schichten konnte der Übergang zum Wachstum von Phase II-Kristalliten nachvollzogen werden.

Für die Absorption wurde dabei die Oszillatorstärke in festen Schichten in einem weiten Dickenbereich bestimmt. Anstelle eines erwarteten konstanten Wertes oder einer schnellen Sättigung binnen weniger Lagen zeigte sich ein Anstieg um mehr als das dreifache im Bereich bis 20 ML. Die von den Kristallstrukturen abhängige Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen wurde als Möglichkeit zur Beschreibung dieses überraschenden Befundes vorgestellt.

Offen bleibt die Frage, warum dieser Effekt nicht in Systemen mit planaren Kohlenwasserstoffen (zum Beispiel PTCDA und HBC [125, 126]) beobachtet wurde, in denen durch die Stapelung äquivalente Wechselwirkungen auftreten sollten. Die Ergebnisse können also als Motivation für weitere Untersuchungen zum Einfluss der Zentralatome auf die optischen Eigenschaften verstanden werden.

8 Zusammenfassung & Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, einige Fragen der Beziehungen zwischen der physikalischen Struktur und den optischen Eigenschaften dünner Schichten organischer Moleküle aufzuklären. Für die Auswahl wohlgeordneter Strukturen wurden einkristalline Substrate in Verbindung mit organischer Molekularstrahlepitaxie verwendet. Mit Differentielle Reflexionsspektroskopie (DRS) ist es möglich, optische *in situ*-Messungen abhängig von der Schichtdicke des abgeschiedenen Materials durchzuführen. Während diese Methode besonders auf die Absorption von Licht in der Schicht abzielt, ist es mit dem zugehörigen experimentellen Aufbau auch möglich, die Emission von Licht zu detektieren.

Strukturen und Eigenschaften

Chemische Verbindungen weisen eine innere Struktur auf. Diese interne Anordnung der Atome führt zu den messbaren Eigenschaften einzelner Moleküle, deren Verhalten in Lösungsmitteln gut verstanden ist. Doch welche Auswirkungen ergeben sich, wenn diese Moleküle in einer Festkörperschicht miteinander wechselwirken? Am Beispiel des TiOPc-Moleküls war bereits bekannt, dass sich die möglichen Anordnungen in kristallinen Strukturen anhand ihrer spektralen Eigenschaften unterscheiden lassen.

Nachgewiesen wurde in Kapitel 7, dass sich auf den verwendeten Goldeinkristallen erst eine Anordnung der Moleküle in Phase I-Struktur ausbildet, obwohl die Subtrattemperatur relativ hoch gewählt war. Dieser Befund aus den optischen Spektren bestätigte die Ergebnisse vorheriger STM-Untersuchungen. Nimmt jedoch der Substrateinfluss mit wachsender Schichtdicke ab, so zeigten sich in den Spektren der Übergang zu einem Verlauf, wie er für Phase II-Kristallite von TiOPc aus der Literatur bekannt ist.

Für die Absorption wurde dabei die Oszillatorstärke in festen Schichten in einem weiten Dickenbereich bestimmt. Anstelle eines erwarteten konstanten Wertes oder einer schnellen Sättigung binnen weniger Lagen, zeigte sich ein Anstieg um mehr als das Dreifache im Bereich bis 20 ML. Die von den Kristallstrukturen abhängige Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen wurde als Möglichkeit zur Beschreibung dieses überraschenden Befundes vorgestellt.

Nicht beantwortet werden konnte die Frage, warum dieser Effekt nicht in Systemen mit planaren Kohlenwasserstoffen (zum Beispiel PTCDA und HBC) beobachtet wurde, in denen durch die Stapelung äquivalente Wechselwirkungen auftreten sollten. Die Ergebnisse können also als Motivation für weitere Untersuchungen zum Einfluss der Zentralatome auf die optischen Eigenschaften verstanden werden.

Die von der Schichtdicke abhängende Lumineszenz der TiOPc-Schichten ließ sich erst ab einer Schichtdicke von 4 ML nachweisen. Die dann sichtbaren spektralen Maxima belegen das aus den Absorptionsspektren abgeleitete gleichzeitige Wachstum der Kristallphasen I und II. Für eine detaillierte Auswertung der Lumineszenzintensitäten wurde eine differentielle Methode eingeführt. Darüberhinaus wurde nachgewiesen, dass es notwendig ist, die Schichtdickenabhängigkeit der Absorption zu berücksichtigen, obwohl man sich deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwendeten Lichts bewegt. Der gesamte Verlauf der Quantenausbeute über der Schichtdicke konnte mit der Kombination aus Diffusion und Dissoziation von Exzitonen erfolgreich beschrieben werden.

Strukturen und Eigenschaften: Der Substrateinfluss

Während für das System TiOPc auf Gold die Wechselwirkung der Moleküle untereinander und die Ausbildung von Kristallphasen im Vordergrund stand, wurde in Kapitel 5 der Einfluss des Substrats auf die Eigenschaften einer molekularen Monolage näher untersucht. Die Auswirkungen auf die messbaren Eigenschaften der abgeschiedenen Moleküle sollten belegt werden. Als Referenzsystem wurde dabei PTCDA auf Glimmer verwendet. Auf den einfach vorzubereitenden Substraten war bereits in der Vergangenheit die Entwicklung von Einzelmolekül- zu Kristallspektren beobachtet worden. All dies ließ sich mit der bekannten Kristallstruktur von PTCDA erklären.

Durch die Kombination von optischen Messungen und Strukturuntersuchungen war es möglich, die unerwartet schmalen Absorptions- und Emissionsspektren der ersten Monolage von PTCDA auf KCl(100) einer quadratisch-kommensurablen Struktur zuzuordnen, die bisher nur auf metallischen Substraten beobachtet worden war. Kraftfeldrechnungen belegen dabei, dass diese Anordnung auf der Coulombwechselwirkung zwischen den partiell geladenen Molekülen und den Ionen des Substrats beruht. Berücksichtigt man die Bindungsenergien innerhalb weiterer Moleküllagen, lässt sich auch die Metastabilität der quadratisch-kommensurablen Struktur bestätigen.

Abschließend konnte am System PTCDA auf KBr demonstriert werden, wie stark diese Beobachtung vom Zusammenspiel der Bindungskräfte und den Abmessungen von Molekül und Substrat beeinflusst wird. Durch die minimale Vergrößerung der Gitterkonstante des Substrats ($\sim 5\%$) ist die Fischgrätenanordnung der Kristallstruktur energetisch günstiger und geht nun sogar mit einer sofortigen Aggregation aller auf dem Substrat abgeschiedenen

PTCDA-Moleküle einher. Folglich ist es nicht mehr möglich, eine stabile Monolage zu präparieren, sondern es werden auch bei geringsten Bedeckungen Kristallite (oder deren optischen Spektren) beobachtet.

Strukturen und Eigenschaften: Die Wechselwirkung mit Ladungen

Eine Erweiterung bisheriger Beschreibungen ist die Untersuchung von Ladungstransferprozessen, beziehungsweise deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Die unverzichtbare Grundlage für diese Analysen sind die Daten der Schichten neutraler Moleküle aus Kapitel 5. Nur so ist es möglich, die Einflüsse des Parameters Ladung von den möglichen Auswirkungen einer Strukturänderung zu separieren.

Erstmals wurde demonstriert, dass es möglich ist, Submonolagen des Moleküls PTCDA auf isolierenden Substraten zu dotieren und den dabei stattfindenden Ladungstransfer optisch nachzuweisen. Dazu wurden die Absorptionsspektren einer Moleküllage während Bedampfung mit Kalium und damit während des Übergangs von neutralen PTCDA-Molekülen zu PTCDA-Anionen aufgezeichnet. Die kontinuierliche Zugabe von Kaliumatomen zur Monolage neutraler PTCDA-Moleküle ermöglichte die Zuordnung der erreichten Ladungsstufen der PTCDA-Anionen. Neben den Ergebnissen zu PTCDA-Monoanionen, deren Auftreten und die energetische Position der Absorptionsbande auf Basis der vorliegenden Literatur erwartet worden waren, konnte die weitere Entwicklung zu Di-, Tri- und gar Tetraanionen beobachtet werden.

Erschwert wurde die Zuordnung der Absorptionsbanden durch ihre gegenseitige Überlagerung und ähnliche Übergangsenergien. Insbesondere, dass auf Glimmer die Absorption von neutralen PTCDA-Molekülen und ihren Dianionen annähernd gleiche Energien aufweisen, war nicht bekannt. Desweiteren ist es bisher nicht möglich die Absorptionsbanden hochgeladener Molekülonen mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen, beziehungsweise in quantenchemischen Rechnungen stabile hochgeladene Moleküle zu erzeugen. Dass es sie aber auf einem isolierenden Festkörpersubstrat gibt, zeigen die hier präsentierten Ergebnisse.

Mit vergleichenden Experimente, wie zum Beispiel einem teilweise mit Kalium bedeckten Substrat und anschließend aufgedampften PTCDA-Molekülen, konnten die Spektren der einzelnen Spezies extrahiert und die Oszillatorstärken der Mono- und Dianionen abgeschätzt werden.

Wie bedeutend die Orientierung der PTCDA-Moleküle zueinander für die Ausbildung von Ladungstransferkomplexen mit Kalium sein kann, wurde am Beispiel des Substrates Kaliumchlorid verdeutlicht. Die gemessenen Spektren zeigten für die geladene quadratisch-kommensurable Phase einen viel geringeren Anteil an PTCDA-Monoanionen als auf Glimmer. Aus einem sehr breiten Maximum, welches eher PTCDA-Dianionen zugeordnet werden müsste, entwickelte sich bei weiterer Bedampfung mit Kalium ein spektraler Verlauf, wie

er für hochgeladene PTCDA-Ionen auf Glimmer beobachtet wurde: Eine Mischung aus Di- und Trianionen. Die Schlussfolgerung, dass die Bindung der Kaliumatome und damit der Ladungstransfer an einander benachbarten PTCDA-Molekülen gleichzeitig stattfindet, wurde in einen Strukturvorschlag umgesetzt.

Zur Darstellung von PTCDA-Kationen wurde das Glimmersubstrat durch Beschuss mit Elektronen positiv aufgeladen, so dass in den Spektren während der Schichtabscheidung ein optischer Übergang neben dem Fingerabdruck der neutralen PTCDA-Moleküle zu finden war. Bestätigt wurde diese Zuordnung, durch das Verschwinden dieses Ladungsmaximums im zeitlichen Verlauf nach der PTCDA-Abscheidung, was sich mit einem Ausgleich des Elektronenmangels durch Elektronen aus dem Substrat oder aus der Vakuumkammer assoziieren lässt.

Ausblick

Diese Arbeit zeigt einige Möglichkeiten der *in situ* Spektroskopie, die Mechanismen der Entstehung von optischen Eigenschaften und deren Zusammenhänge mit der Kristallstruktur oder Ladungen zu untersuchen. Ausgehend von den betrachteten Modellsystemen – PTCDA und TiOPc – sollen hier einige Ideen zur weiteren Erforschung vorgestellt werden. So ist zum Beispiel im letzten Absatz die quantenchemische Beschreibung der beobachteten Übergänge komplett offen geblieben. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass es mit standardmäßig verfügbaren Programmen nicht möglich ist, eine relaxierte Geometrie von Molekülen in höheren Ladungszuständen zu berechnen. Diese ist jedoch essentiell für die Berechnung von Anregungsspektren. Vielleicht können die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse Überlegungen in dieser Richtung stimulieren.

Für fast alle in der Einleitung angesprochenen Einsatzgebiete organischer Dünnschichten und deren Optimierung für spezifische Anwendungen ist ein Verständnis der Dotierprozesse auf molekularer Ebene unumgänglich. Hier könnte eine Erweiterung der Untersuchungen auf Heterosysteme aus unterschiedlichen Molekülen neue Erkenntnisse zum Ladungstransfer ermöglichen. Erste Ergebnisse zum Wachstumsverhalten und den resultierenden optischen Eigenschaften aufeinander abgeschiedener Monolagen liegen bereits vor [213,214]. Durch die Wahl geeigneter Partner ließen sich auch geladene Zustände erzeugen und beobachten. So sei hier nochmals an die Kombination von F_4 -TCNQ und Zinkphthalocyanin erinnert, die in der Einführung vorgestellt wurde. Erste Versuche zeigten, dass der Elektronenakzeptor durch Aufschleudern an Luft und anschließendes Abheizen im UHV bereitgestellt werden kann (damit lassen sich die Schwierigkeiten der niedrigen Verdampfungs-temperatur der Akzeptormoleküle umgehen).

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, interessante Kandidaten zur Untersuchung der Eigenschaften ihrer geladenen Zustände vorzuschlagen. Für Derivate des Phtha-

lozyanins ist nicht nur die in Abschnitt 2.2 beschriebene p-Dotierung möglich, sondern auch die Dotierung mit Alkalimetallatomen wurde mit elektronenspektroskopischen Methoden analysiert [215–218]. Die beobachteten Änderungen in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration versprechen auch für die optische Spektroskopie interessante Ergebnisse, insbesondere auch höhere Ladungszustände. Die in dieser Arbeit ermittelten Oszillatorstärken einiger PTCDA-Ionen stellen lediglich einen ersten Einblick dar und sollten durch weitere Experimente präzisiert und auf **alle** gefundenen Spezies erweitert werden.

Ein weiteres Einsatzfeld der Spektroskopie geladener Moleküle ist die Astronomie, beziehungsweise deren Interesse, die Zusammensetzung von kosmischen Gebilden aus ihrer optischen (spektralen) Signatur zu entnehmen. Das Licht einer Strahlungsquelle (Stern) wird von kosmischen Gebilden (zum Beispiel Gaswolken) teilweise absorbiert. Die entsprechenden Absorptionsbänder, die in den Spektren auftreten, müssen dann in vergleichenden Experimenten möglichen chemischen Verbindungen zugeordnet werden. Im Infraroten werden neutrale und geladene polyzyklische Kohlenwasserstoffe, aufgrund ihrer hohen Stabilität, einigen Bändern zugeordnet [219]. Die Datenaufnahme muss dabei mit Satelliten¹ erfolgen, um die Infrarotabsorption in der Erdatmosphäre zu umgehen. Die Vielzahl möglicher Verbindungen und deren Ladungszustände bietet ein riesiges Betätigungsfeld. Natürlich können auch Emissionsbanden detektiert werden, zu denen unlängst ein Übersichtsartikel von Tielens erschienen ist [220].

Doch bevor man sich in galaktischer Chemie verliert, gibt es auch an den irdischen Modellsystemen offene Fragen. Wie bereits angesprochen ist bisher nicht vollständig aufgeklärt, warum TiOPc-Schichten eine starke Änderung der Oszillatorstärke zeigen. Bei Systemen planarer Kohlenwasserstoffe – wie HBC oder PTCDA – werden in der Literatur Änderungen in einem deutlich kleineren Schichtdickenbereich berichtet [126, 150]. Auch hier könnten quantenchemische Rechnungen helfen, den Einfluss des Zentralatoms auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die Ausbildung der Kristallabsorption zu verstehen.

¹Nach den Satelliten IRAS (Infrared Astronomical Satellite, 1983) und ISO (Infrared Space Observatory, 1995-1998) ist im Moment der Satellit Spitzer (Spitzer Space Telescope, SST, offizielle Internetseite: www.spitzer.caltech.edu) im Einsatz, dem ab Herbst 2008 Herschel (Herschel Space Observatory) folgen wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Physik Journal, *Schwerpunkt organische Elektronik* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008).
- [2] C. W. Tang, *Two layer organic photovoltaic cell*, Appl. Phys. Lett. **48** (2), 183 (1986).
- [3] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51** (12), 913 (1987).
- [4] R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, E. Brier, E. Reinold, H.-B. Bu, P. Baeuerle, B. Maennig, M. Pfeiffer und K. Leo, *Optimizing organic photovoltaics using tailored heterojunctions: A photoinduced absorption study of oligothiophenes with low band gaps*, Phys. Rev. B **77** (8), 085311 (2008).
- [5] L. Venema, *Organic electronics: On the border*, Nature **453**, 996 (2008).
- [6] H. Alves, A. S. Molinari, H. Xie und A. F. Morpurgo, *Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces*, Nature Materials **7** (7), 574 (2008).
- [7] J. R. Kirtley und J. Mannhart, *Organic electronics: When TTF met TCNQ*, Nature Materials **7** (7), 520 (2008).
- [8] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche und T. Fritz, *Formation of solid state excitons in ultrathin crystalline films of PTCDA: From single molecules to molecular stacks*, Phys. Rev. Lett. **93** (9), 097403 (2004).
- [9] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel und T. Fritz, *A sensitive setup for in situ differential reflectance spectroscopy - Application to thin films of PTCDA*, Phys. Rev. B **71** (16), 165207 (2005).
- [10] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals* (Oxford University Press, New York, 1982).
- [11] H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules* (Academic Press, New York, 1967).
- [12] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, London, 1970).
- [13] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry* (VCH, Weinheim, 1990).
- [14] W. Warta und N. Karl, *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*, Phys. Rev. B **32**, 1172 (1985).

- [15] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz und K. Leo, *Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study*, Appl. Phys. Lett. **73** (22), 3202 (1998).
- [16] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz und K. Leo, *Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material*, Appl. Phys. Lett. **73** (6), 729 (1998).
- [17] H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller und H.-J. Timpe, in *Einführung in die Photochemie*, editiert von H. G. O. Becker (Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991).
- [18] W. Helfrich und W. G. Schneider, *Recombination Radiation in Anthracene Crystals*, Phys. Rev. Lett. **14**, 229 (1965).
- [19] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance und R. H. Baughman, *Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene)*, J. Chem. Phys. **71** (3), 1506 (1979).
- [20] C. Schnieders, K. Müllen und W. Huber, *The alkali metal reduction of pyrene - structural and preparative aspects*, Tetrahedron **40** (10), 1701 (1984).
- [21] L. B. Ebert, *The potassium metal reduction of perylene in tetrahydrofuran: Evidence for the perylene dianion*, Tetrahedron **42** (2), 497 (1986).
- [22] J. Kido und T. Matsumoto, *Bright organic electroluminescent device having a metal doped electron injection layer*, Appl. Phys. Lett. **73** (20), 2866 (1998).
- [23] N. Johansson, T. Osada, S. Stafström, W. R. Salaneck, V. Parente, D. A. dos Santos, X. Crispin und J. L. Bredas, *Electronic structure of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films in the pristine and reduced states*, J. Chem. Phys. **111** (5), 2157 (1999).
- [24] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, M. G. Mason und C. W. Tang, *Photoluminescence quenching of Alq₃ by metal deposition: A surfaceanalytical investigation*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (3), 1838 (1998).
- [25] M. G. Mason, C. W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D. J. Giesen, L. Yan, Q. T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L. S. Liao, L. F. Cheng, W. R. Salaneck, D. A. dos Santos und J. L. Bredas, *Interfacial chemistry of Alq₃ and LiF with reactive metals*, J. Appl. Phys. **89** (5), 2756 (2001).
- [26] A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz und K. Leo, *Pyronin B as a donor for n-type doping of organic thin films*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4495 (2003).
- [27] Y. Yamamoto, K. Yoshino und Y. Inuishi, *Electrical Properties of Phthalocyanine-Halogen Complexes*, J. Phys. Soc. Jap. **47** (6), 1887 (1979).
- [28] R. S. Nohr, P. M. Kuznesof, K. J. Wynne, M. E. Kenney und P. G. Siebenman, *Highly Conducting Linear Stacked Polymers: Iodine-Doped Fluoroaluminum and Fluorogallium Phthalocyanines*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4371 (1981).

- [29] M. Knupfer und J. Fink, *Size and dispersion of excitons in organic semiconductors*, Synthetic Metals **141**, 21 (2004).
- [30] J. B. Torrance, J. J. Mayerle, K. Bechgaard, B. D. Silverman und Y. Tomkiewicz, *Comparison of two isostructural compounds, one metallic and the other insulating*, Phys. Rev. B **22** (10), 4960 (1980).
- [31] M. Pfeiffer, *Controlled Doping of Organic Vacuum Deposited Dye Layers: Basics and Applications*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1999.
- [32] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo und S. Liu, *Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures*, Appl. Phys. Lett. **80** (1), 139 (2002).
- [33] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. Huang, M. Hofmann, A. Werner und J. Blochwitz-Nimoth, *Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes*, Org. Elec. **4**, 89 (2003).
- [34] W. Gao und A. Kahn, *Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethan: Interface versus bulk effects*, Org. Elec. **3**, 53 (2002).
- [35] K. Walzer, B. Männig, M. Pfeiffer und K. Leo, *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*, Chem. Rev. **107** (4), 1233 (2007).
- [36] C. Barth und C. R. Henry, *Gold nanoclusters on alkali halide surfaces: Charging and tunneling*, Appl. Phys. Lett. **89** (25), 252119 (2006).
- [37] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson und M. Persson, *Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms*, Science **305**, 493 (2004).
- [38] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon und C. Joachim, *Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals*, Phys. Rev. Lett. **94** (2), 026803 (2005).
- [39] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson und M. Persson, *Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface*, Science **312**, 1196 (2006).
- [40] M. Breitholtz, T. Kihlgren, S.-A. Lindgren und L. Walldén, *Subsurface condensation of potassium for K/graphite*, Phys. Rev. B **66** (15), 153401 (2002).
- [41] M. Caragiu und S. Finberg, *Alkali metal adsorption on graphite: a review*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, R995 (2005).
- [42] J. Algdal, M. Breitholtz, T. Kihlgren, S.-A. Lindgren und L. Walldén, *Electronic structure and growth of K, Rb, and Cs monolayers on graphite studied by photoemission*, Phys. Rev. B **73** (15), 165409 (2006).
- [43] A. Grueneis und D. Vyalikh, *Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface*, Phys. Rev. B **77**, 193401 (2008).

- [44] D. M. Czajkowsky und Z. Shao, *Inhibition of protein adsorption to muscovite mica by monovalent cations*, J. Microscopy **211**, 1 (2003).
- [45] Y. Kuwahara, *Comparison of the surface structure of the tetrahedral sheets of muscovite and phlogopite by AFM*, Phys. Chem. Minerals **28**, 1 (2001).
- [46] H. Keppler, *Ion exchange reactions between dehydroxylated micas and salt melts and the crystal chemistry of the interlayer cation in mica*, American Mineralogist **75**, 529 (1990).
- [47] S. Dorel, F. Pesty und R. Garoche, *Oscillating low-energy electron diffraction for studying nanostructured surfaces*, Surf. Sci. **446**, 294 (2000).
- [48] S. Dorel, *Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant*, Dissertation, UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD CENTRE D'ORSAY, 2000.
- [49] W. H. Kohl, *Handbook of materials and techniques for vacuum devices*, American Vacuum Society Classics (Springer Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, 1967, 1995).
- [50] F. Ostendorf, C. Schmitz, S. Hirth, A. Kühnle, J. J. Kolodziej und M. Reichling, *How flat is an air-cleaved mica surface*, Nanotechnology **19**, 305705 (2008).
- [51] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, Wien, 2001).
- [52] *Saint-Gobain Crystals & Detectors*, www.photonic.saint-gobain.com .
- [53] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej und M. Szymonski, *Atomic-resolution images of radiation damage in KBr*, Surf. Sci. Lett. **474**, L197 (2001).
- [54] T. Filleter, S. Maier und R. Bennewitz, *Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr*, Phys. Rev. B **73** (15), 15543 (2006).
- [55] C. Barth und C. R. Henry, *Surface Double Layer on (001) Surfaces of Alkali Halide Crystals: A Scanning Force Microscopy Study*, Phys. Rev. Lett. **98**, 136804 (2007).
- [56] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzel, E. Meyer und C. Gerber, *Observation of individual molecules trapped on a nanostructured insulator*, Nano Letters **4** (11), 2185 (2004).
- [57] L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon und C. Joachim, *Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM*, Nanotechnology **15**, S91 (2006).
- [58] M. Möbus, N. Karl und T. Kobayashi, *Structure of perylene-tetracarboxylic dianhydride thin films on alkali halide surfaces*, J. Cryst. Growth **116**, 495 (1992).
- [59] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban und R. Möller, *The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 056009 (2007).

- [60] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, M. Stöhr, M. Gabriel und R. Möller, *Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces*, Org. Electron. **5**, 35 (2004).
- [61] E. Umbach, M. Sokolowski und R. Fink, *Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates*, Appl. Phys. A **63** (6), 565 (1996).
- [62] M. Gabriel, M. Stöhr und R. Möller, *Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110) studied by STM*, Appl. Phys. A **74**, 303 (2002).
- [63] T. Fritz, M. Hoffmann, T. Schmitz-Hübsch und K. Leo, *Heteroepitaxially grown overlayers of PTCDA on Au(111) surfaces: structural and fluorescence properties*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **314**, 279 (1998).
- [64] T. Fritz, *Molecular architecture in heteroepitaxially grown organic thin films*, Habilitation, Technische Universität Dresden, 1999.
- [65] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger und S. Forrest, *In situ studies of morphology, strain, and growth modes of a molecular organic thin film*, Phys. Rev. B **56** (6), 3046 (1997).
- [66] I. Chizhov, A. Kahn und G. Scoles, *Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study*, J. Cryst. Growth **208**, 449 (2000).
- [67] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz und K. Leo, *Combined LEED and STM study of PTCDA growth on reconstructed Au(111) and Au (100) single crystals*, Organic Electronics **2**, 121 (2001).
- [68] T. U. Kampen, G. Salvan, M. Friedrich, D. A. Tenne, S. Park und D. R. T. Zahn, *Optical characterisation of PTCDA films grown on passivated semiconductor substrates*, Appl. Surf. Sci. **166** (1-4), 387 (2000).
- [69] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata und T. Kobayashi, *Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy*, J. Appl. Phys. **76** (7), 4113 (1994).
- [70] D. Schlettwein, A. Back, B. Schilling, T. Fritz und N. Armstrong, *Ultrathin films of perylenedianhydride and perylenebis(dicarboximide) dyes on (001) alkali halide surfaces*, Chem. Mater. **10**, 601 (1998).
- [71] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, T. Wagner, R. Möller und R. Hoffmann, *Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001)*, Phys. Rev. B **71** (12), 121403 (R) (2005).
- [72] S. A. Burke, W. Ji, J. M. Mativetsky, J. M. Topple, S. Fostner, H.-J. Gao, H. Guo und P. Grütter, *Strain Induced Dewetting of a Molecular System: Bimodal Growth of PTCDA on NaCl*, Phys. Rev. Lett. **100** (18), 186104 (2008).
- [73] B. Krause, A. C. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies, *Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111)*, Phys. Rev. B **66** (23), 235404 (2002).

- [74] M. Eremtchenko, J. A. Schaefer und F. S. Tautz, *Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design*, Nature **425** (6958), 602 (2003).
- [75] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing und F. S. Tautz, *Lateral adsorption geometry and site-specific electronic structure of a large organic chemisorbate on a metal surface*, Phys. Rev. B **74** (4), 041402 (2006).
- [76] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican und F. S. Tautz, *Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate*, Nature **444**, 350 (2006).
- [77] C. Seidel, C. Awater, X. D. Liu, R. Ellerbrake und H. Fuchs, *A combined STM, LEED and molecular modelling study of PTCDA grown on Ag(110)*, Surf. Sci. **371**, 123 (1997).
- [78] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt und W.-D. Schneider, *Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110)*, Surf. Sci. **405** (1), 1 (1998).
- [79] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach, *Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states*, Surf. Sci. **600** (6), 1240 (2006).
- [80] G. Goryl, S. Godlewski, J. J. Kolodziej und M. Szymonski, *High resolution LT-STM imaging of PTCDA molecules assembled on an InSb(001) c(8×2) surface*, Nanotechnology **19**, 185708 (2008).
- [81] Y. Hirose, W. Chen, E. I. Haskal, S. R. Forrest und A. Kahn, *Structural and electronic properties of an organic/inorganic semiconductor interface: PTCDA/GaAs(100)*, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (4), 2616 (1994).
- [82] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrilu und G. Salvan, *Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces*, Chem. Rev. **107**, 1161 (2007).
- [83] A. Rajagopal, C. I. Wu und A. Kahn, *Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions*, J. Appl. Phys. **83** (5), 2649 (1998).
- [84] I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos und J. L. Brédas, *Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory*, Chem. Phys. Lett. **317** (3-5), 444 (2000).
- [85] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz und A. Kahn, *Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties*, Appl. Surf. Sci. **166** (1-4), 354 (2000).
- [86] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny und N. R. Armstrong, *HOMO/LUMO Alignment at PTCDA/ZnPc and PTCDA/ClInPc Heterointerfaces Determined by Combined UPS and XPS Measurements*, J. Phys. Chem. B **103** (15), 2984 (1998).
- [87] H. Tada, H. Touda, M. Takada und K. Matsushige, *Quasi-intrinsic semiconducting state of titanyl-phthalocyanine films obtained under ultrahigh vacuum conditions*, Appl. Phys. Lett. **76** (7), 873 (2000).

- [88] M. Bouvet, *Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors*, Anal. Bioanal. Chem. **384** (2), 366 (2006).
- [89] J. Mizuguchi, G. Rihs und H. R. Karfunkel, *Solid-state spectra of Titanylphthalocyanine as viewed from molecular distortion*, J. Phys. Chem. **99**, 16217 (1995).
- [90] H. Yonehara, H. Etori, M. K. Engel, M. Tsushima, N. Ikeda, T. Ohno und C. Pac, *Fabrication of various ordered Films of Oxotitanium(IV) Phthalocyanine by vacuum deposition and their spectroscopic behavior*, Chem. Mater. **13** (3), 1015 (2001).
- [91] S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn und N. Ueno, *Impact of an interface dipol layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy*, Phys. Rev. B **70** (8), 085304 (2004).
- [92] K. Oka, O. Okada und K. Nukada, *Study of the crystal structure if titanylphthalocyanine by Rietveld analysis and intermolecular energy minimization method*, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (7), 2181 (1992).
- [93] O. Okada, K. Oka und M. Iijima, *Study of the crystal structure if titanylphthalocyanine by Rietveld analysis. II*, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (8), 3556 (1993).
- [94] K. Nakai, K. Ishii, N. Kobayashi, H. Yonehara und C. Pac, *Theoretical Calculations of the electronic absorption spectra of oxotitanium(IV) phthalocyanine in the solid state*, J. Phys. Chem. B **107**, 9749 (2003).
- [95] L. Edwards und M. Gouterman, *Porphyrins XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanine*, J. Mol. Spec. **33**, 292 (1970).
- [96] S. C. B. Mannsfeld, *Ordering in weakly bound molecular layers: Organic-inorganic and organic-organic heteroepitaxy*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.
- [97] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki und T. Iwayanagi, *Photocarrier generation processes of phthalocyanines studied by photocurrent and electroabsorption measurements*, J. Phys. Chem. **97** (30), 8026 (1993).
- [98] T. Saito, Y. Iwakabe, T. Kobayashi, S. Suzuki und T. Iwayanagi, *Thermochromism of specific crystal form oxotitanium phthalocyanines studied by electroabsorption and x-ray diffraction measurements*, J. Phys. Chem. **98**, 2726 (1994).
- [99] T. Del Cano, V. Parra, M. L. Rodriguez-Mendez, R. F. Aroca und J. A. de Saja, *Characterisation of evaporated trivalent and tetravalent phthalocyanines thin films: different degree of organization*, Appl. Surf. Sci. **246**, 327 (2005).
- [100] S. Yamaguchi und Y. Sasaki, *Effect of water on primary photocarrier-generation process in Y-form TiOPc*, J. Phys. Chem. B **104**, 9225 (2000).
- [101] T. J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, J. Pankow, K. Nebesny und N. R. Armstrong, *Photoelectrochemical and spectroscopic characterisation of thin films of titanyl phthalocyanine: Comparison with vanadyle phthalocyanine*, J. Phys. Chem. **91**, 5646 (1987).

- [102] Y. Majima, K. Yamagata und M. Iwamoto, *Space charge distribution of organic-molecular-beam-deposited titanylphthalocyanine films on metal electrodes*, J. Appl. Phys. **86** (6), 3229 (1999).
- [103] M. Tsushima, Y. Motojima, N. Ikeda, H. Yonehara, H. Etori, C. Pac und T. Ohno, *Excitons and a charge-separated pair in thin crystals of oxotitanium(IV) phthalocyanine as revealed by femtosecond time-resolved absorption and time-correlated single photon counting*, J. Phys. Chem. A **106**, 2256 (2002).
- [104] M. Tsushima, N. Ikeda, H. Yonehara, H. Etori, C. Pac und T. Ohno, *A charge-separated pair in thin crystals of oxotitanium(IV) phthalocyanine revealed by means of femtosecond time-resolved absorption*, *Coor. Chem. Rev.* **229**, 3 (2002).
- [105] A. Yamashita, T. Maruno und T. Hayashi, *Absorption spectra of organic-molecular-beam-deposited vanadyl- and titanylphthalocyanine*, J. Phys. Chem. **97** (18), 4567 (1993).
- [106] A. Yamashita, T. Maruno und T. Hayashi, *Phase selektive formation of TiOPc thin films by organic molecular beam deposition*, J. Phys. Chem. **98**, 12695 (1994).
- [107] K. Walzer, T. Toccoli, C. Wagner, P. Pallaoro, S. Iannotta, T. Fritz und K. Leo, *Comparison of molecular thin films deposited by supersonic molecular beam epitaxy and organic molecular beam epitaxy*, Surf. Sci. **600** (10), 2064 (2006).
- [108] K. Walzer, T. Toccoli, A. Pallaoro, R. Verucchi, T. Fritz, K. Leo, A. Boschetti und S. Iannotta, *Morphological and optical properties of titanyl phthalocyanine films deposited by supersonic molecular beam epitaxy (SuMBE)*, Surf. Sci. **573**, 346 (2004).
- [109] H. Yonehara, K. Ogawa, H. Etori und C. Pac, *Vapor deposition of oxotitanium(IV) phthalocyanine on surface-modified substrates: effects of organic surfaces on molecular alignment*, Langmuir **18**, 7557 (2002).
- [110] *Cambridge Structural Database (CSD)*,
www.ccdc.cam.ac.uk/prods/csd/csd.html .
- [111] W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel und M. Hanack, *Synthesis and properties of new one-dimensional conductors. 14. Polymorphism, conductivity, and crystal structure of oxo-phthalocyaninato titanium(IV)*, Z. Kristallog. **159** (1-4), 173 (1982).
- [112] L. Li, Q. Tang, H. Li, X. Yang, W. Hu, Y. Song, Z. Shuai, W. Xu, Y. Liu und D. Zhu, *An Ultra Closely π -Stacked Organic Semiconductor for High Performance Field-Effect Transistors*, Adv. Mater. **19**, 2613 (2007).
- [113] M. Brumbach, D. Placencia und N. R. Armstrong, *Titanyl Phthalocyanine/C₆₀ Heterojunctions: Band-Edge Offsets and Photovoltaic Device Performance*, J. Phys. Chem. C **112** (8), 3142 (2008).
- [114] N. Coppede, T. Toccoli, A. Pallaoro, F. Siviero, K. Walzer, M. Castriota, E. Cazzanelli und S. Iannotta, *Polymorphism and Phase Control in Titanyl Phthalocyanine Thin Films Grown by Supersonic Molecular Beam Deposition*, J. Phys. Chem. A **111** (49), 12550 (2007).

- [115] T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno und T. Munakata, *Photoemission microspectroscopy and imaging of bilayer islands formed in monolayer titanyl phthalocyanine films*, Journal of Molecular Structure **846**, 134 (2008).
- [116] N. Nombona, P. Tau, N. Sehlotho und T. Nyokong, *Electrochemical and electrocatalytic properties of α -substituted manganese and titanium phthalocyanines*, Electrochimica Acta **53**, 3139 (2008).
- [117] D. E. Hooks, T. Fritz und M. D. Ward, *Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates*, Advanced Materials **13** (4), 227 (2001).
- [118] D. Kasemann, *Präparation und Charakterisierung von epitaktischen Doppel- und Mischschichten aus Quaterrylen und anderen Aromaten*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2006.
- [119] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, *Analysis of the substrate influence on the ordering of epitaxial molecular layers: The special case of point-on-line coincidence*, Phys. Rev. B **69** (7), 075416 (2004).
- [120] S. C. B. Mannsfeld, K. Leo und T. Fritz, *Line-on-Line Coincidence: A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers*, Phys. Rev. Lett. **94**, 056104 (2005).
- [121] J. D. E. McIntyre und D. E. Aspnes, *Differential Reflection Spectroscopy of Very Thin Surface Films*, Surf. Sci. **24**, 417 (1971).
- [122] S. Selci, G. Chiarotti, P. Chiarada und A. Cricenti, *Surface differential reflectivity spectroscopy of semiconductor surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **5** (3), 327 (1987).
- [123] C. Olson, D. W. Lynch und J. H. Weaver, in *Handbook of optical materials*, editiert von M. J. Weber (CRC Press, New York, 2003).
- [124] *Handbook of Optical Constants of Solids I*, editiert von E. D. Palik (Academic Press, New York, 1985).
- [125] R. Nitsche und T. Fritz, *Determination of model-free Kramers-Kronig consistent optical constants of thin absorbing films from just one spectral measurement: Application to organic semiconductors*, Phys. Rev. B **70** (19), 195432 (2004).
- [126] R. Forker, T. Dienel, T. Fritz und K. Müllen, *Optical evidence for substrate induced growth of ultra-thin hexa-peri-hexabenzocoronene films on highly oriented pyrolytic graphite*, Phys. Rev. B **74**, 165410 (2006).
- [127] M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzveig und D. Y. Smith, *Superconvergence and Sum Rules for the Optical Constants*, Phys. Rev. B **6** (12), 4502 (1972).
- [128] D. Stroud, *Percolation effects and sum rules in the optical properties of composites*, Phys. Rev. B **19** (4), 1783 (1979).
- [129] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, 2nd Auflage (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998).
- [130] SAES Getters S. p. A., *Alkali Metal Dispensers*, SAES Getters, Lainate (Milan, Italy).

- [131] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *Frequency modulation detection using high - Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. **69** (2), 668 (1991).
- [132] Hypercube, Inc., *HYPERCHEM Rel. 7.1, Molecular Modeling System*, Gainesville, FL (USA), 2002.
- [133] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, *Understanding organic-inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates: Experiment and theory*, Phys. Rev. B **71**, 235405 (2005).
- [134] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, *Advanced modelling of epitaxial ordering of organic layers on crystalline surfaces*, Modern Physics Letters B **20** (11), 585 (2006).
- [135] H. Pröhl, *Rastertunnelspektroskopie an hochgeordneten organischen Schichten*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2000.
- [136] M. Clark, R. Cramer III und N. Van Opdenbosch, *Validation of the general purpose tripos 5.2 force field*, J. Comp. Chem. **10** (8), 982 (1989).
- [137] V. Bulovic, P. Burrows, S. Forrest, J. Cronin und M. Thompson, *Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) I. Spectroscopic properties of thin films and solutions*, Chem. Phys. **210** (1), 1 (1996).
- [138] E. Engel, K. Schmidt, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. Assa, H. Fröb, K. Leo und M. Hoffmann, *Transient absorption spectroscopy and quantum-chemical studies of matrix-isolated perylene derivatives*, Phys. Rev. B **73** (24), 245216 (2006).
- [139] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V. Agranovich und K. Leo, *The lowest energy Frenkel and charge-transfer excitons in quasi-one-dimensional structures: application to MePTCDI and PTCDA crystals*, Chem. Phys. **258** (1), 73 (2000).
- [140] M. Hoffmann und Z. Soos, *Optical absorption spectra of the Holstein molecular crystal for weak and intermediate electronic coupling*, Phys. Rev. B **66**, 024305 (2002).
- [141] M. Hoffmann, Z. Soos und K. Leo, *Absorption spectra and band structure of mixed frenkel-charge-transfer vibronic states in one-dimensional molecular crystals*, Nonlin. Opt. **29** (4-6), 227 (2002).
- [142] K. Schmidt, *Quantenchemische Modellierung elektronischer Anregungszustände in organischen Molekülkristallen*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1999.
- [143] S. R. Forrest, *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).
- [144] H. Pröhl, *Optische Eigenschaften ultradünner PTCDA & TiOPc Einzel- und Heteroschichten*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- [145] T. Dienel, *Spektroskopie hochgeordneter organischer Molekülschichten*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2003.

- [146] U. Gomez, M. Leonhardt, H. Port und H. Wolf, *Optical properties of amorphous ultrathin films of perylene derivatives*, Chem. Phys. Lett. **268** (1), 1 (1997).
- [147] A. Kobitski, R. Scholz, I. Vragovic, H. Wagner und D. Zahn, *Time-resolved photoluminescence characterisation of thin PTCDA films on Si(100)*, Phys. Rev. B **66**, 153204 (2002).
- [148] A. Y. Kobitski, R. Scholz, H. P. Wagner und D. R. T. Zahn, *Time-resolved photoluminescence study of excitons in α -PTCDA as a function of temperature*, Phys. Rev. B **68**, 155201 (2003).
- [149] M. Leonhardt, O. Mager und H. Port, *Two-component optical spectra in thin PTCDA films due to the coexistence of α - and β -phase*, Chem. Phys. Lett. **313**, 24 (1999).
- [150] R. Nitsche, *Optical properties of organic semiconductors: From submonolayers to crystalline films*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2005.
- [151] M. Wewer und F. Stienkemeier, *Laser-induced fluorescence spectroscopy of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride in helium nanodroplets*, J. Chem. Phys. **120** (3), 1239 (2004).
- [152] V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin und M. E. Thompson, *Study of localized and extended excitons in PTCDA I. Spectroscopic properties of thin films and solutions*, Chem. Phys. **210**, 1 (1996).
- [153] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, D. Paulkowski, T. Wagner und R. Möller, *Combined normal and torsional mode in frequency-modulation atomic force microscopy for lateral dissipation measurement*, Appl. Phys. Lett. **88**, 153112 (2006).
- [154] J. M. Mativetsky, S. A. Burke, S. Fostner und P. Grutter, *Templated growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride molecules on a nanostructured insulator*, Nanotechnology **18**, 105303 (2007).
- [155] T. Roll, T. Kunstmann, M. Fendrich, R. Möller und M. Schleberger, *Temperature dependence of the energy dissipation in dynamic force microscopy*, Nanotechnology **19**, 045703 (2008).
- [156] M. Fendrich, T. Kunstmann, D. Paulkowski und R. Möller, *Molecular resolution in dynamic force microscopy: topography and dissipation for weakly interacting systems*, Nanotechnology **18**, 084004 (2007).
- [157] C. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, S. Gemming, G. Seifert, C. Olbrich, K. Morawetz und M. Schreiber, *Adsorption of PTCDA on a partially KBr covered Ag(111) substrate*, Nanotechnology **17**, 1568 (2006).
- [158] U. Zerweck, *Auflösungsvermögen und Genauigkeit der Kelvinsonden-Rasterkraftmikroskopie und deren Anwendung an molekularen Systemen*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- [159] M. Fendrich und T. Kunstmann, *Organic molecular nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001)*, Appl. Phys. Lett. **91** (2), 023101 (2007).

- [160] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology 'The Gold Book'*, zweite Auflage, editiert von A. D. McNaught und A. Wilkinson (Blackwell Science, www.iupac.org, 1997), Vol. 66.
- [161] S. Karabunarliev, L. Gherghel, K.-H. Koch und M. Baumgarten, *Structure and optical absorption of oligorylenes upon doping*, Chem. Phys. **189**, 53 (1994).
- [162] S. Tokito, J. Sakata und Y. Taga, *Organic/inorganic superlattices with ordered organic layers*, J. Appl. Phys. **77** (5), 1985 (1995).
- [163] C. Joblin, F. Salama und L. Allamandola, *Absorption and emission spectroscopy of perylene ($C_{20}H_{12}$) isolated in Ne, Ar, and N_2 matrices*, J. Am. Chem. Soc. **110** (15), 7287 (1999).
- [164] T. Kircher und H.-G. Löhmannsröben, *Photoinduced charge recombination reactions of a perylene dye in acetonitrile*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 3987 (1999).
- [165] W. Lu, J. G. Gao, Z. Y. Wang, Y. Qi, G. G. Sacripante, J. D. Duff und R. P. Sundararajan, *Electrochemical characterization, electrochromism, and voltage-dependent fluorescence of novel perylene-containing polyimides*, Macromolecules **32** (26), 8880 (1999).
- [166] F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid und P. J. A. Weber, *Fluorescent and Electroactive Cyclic Assemblies from Perylene Tetracarboxylic Acid Bisimide Ligands and Metal Phosphane Triflates*, Chem. Eur. J. **7** (4), 894 (2001).
- [167] T. Ertl, *Alkalimetall-Dotierung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2001.
- [168] J. Wüsten, S. Berger, K. Heimer, S. Lach und C. Ziegler, *Interaction of alkali metals with perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride thin films*, J. Appl. Phys. **98** (1), 013705 (2005).
- [169] J. Wüsten, C. Ziegler und T. Ertl, *Electron transport in pristine and alkali metal doped perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicdianhydride (PTCDA) thin films*, Phys. Rev. B **74** (12), 125205 (2006).
- [170] K. Heimer, J. Wüsten, S. Lach und C. Ziegler, *Interaction of alkali metals with perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicdianhydride thin films studied by IR spectroscopy*, J. Chem. Phys. **126** (16), 164709 (2007).
- [171] J. Wüsten, K. Heimer, S. Lach und C. Ziegler, *Alkali metals in perylene-3,4,9,10-tetracarboxylicdianhydride thin films*, J. Appl. Phys. **102** (2), 023708 (2007).
- [172] G. G. Fuentes und M. Knupfer, *Preparation and characterization of single-phase potassium-doped PTCDA thin films*, Phys. Rev. B **70** (23), 233202 (2004).
- [173] G. G. Fuentes und M. Knupfer, *Electronic structure and work function of potassium-doped PTCDA thin films*, Appl. Phys. A **84**, 329 (2006).
- [174] E. K. Todd, S. Wang, X. Wan und Z. Y. Wang, *Chiral imides as potential chiroptical switches: Synthesis and optical properties*, Tetrahedron Letters **46**, 587 (2005).

- [175] V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer und M. Sokolowski, *Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylic dianhydride films on Ag(110) studied by HREELS and LEED*, Surf. Sci. **482-485**, 1241 (2001).
- [176] C. Zazza, S. Meloni, A. Palma, M. Knupfer, G. G. Fuentes und R. Car, *Quasi-One-Dimensional K-O Chain in PTCDA Thin Films: Evidence from First-Principles Calculations*, Phys. Rev. Lett. **98** (4), 046401 (2007).
- [177] M. L. Schlegel, K. L. Nagy, P. Fenter, L. Cheng, N. C. Sturchio und S. D. Jacobsen, *Cation sorption on the muscovite (001) surface in chloride solutions using high-resolution X-ray reflectivity*, Geochimica et Cosmochimica Acta **70**, 3549 (2006).
- [178] P. A. Campbell, L. J. Sinnamon, C. E. Thompson und D. G. Walmsley, *Atomica force microscopy evidence for K^+ domains on freshly cleaved mica*, Surf. Sci. **410**, L768 (1998).
- [179] A. Krause, *Optische Eigenschaften von PTCDA-Ionen*, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2008.
- [180] W. E. Ford, H. Hiratsuka und T. Prashant V. Kamata, *Photochemistry of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride dyes. 4. Spectroscopic and redox properties of oxidized and reduced forms of the bis(2,5-di-tert-butylphenyl)imide derivative*, J. Phys. Chem. **93**, 6692 (1989).
- [181] T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruiterkamp, T. J. Lee, F. Salama und M. Head-Gordon, *Electronic Absorption Spectra of Neutral Perylene ($C_{20}H_{12}$), Terrylene ($C_{30}H_{16}$), and Quaterrylene ($C_{40}H_{20}$) and Their Positive and Negative Ions: Ne Matrix-Isolation Spectroscopy and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations*, J. Phys. Chem. A **107** (19), 3660 (2003).
- [182] G. Mallocci, G. Mulas und C. Joblin, *Electronic absorption spectra of PAHs up to vacuum UV: Towards a detailed model of interstellar PAH photophysics*, Astronomy & Astrophysics **426**, 105 (2004).
- [183] G. Mallocci, G. Mulas und I. Porceddu, *Theoretical spectral properties of PAHs: Towards a detailed model of their photophysics in the ISM*, Journal of Physics: Conference Series **6**, 178 (2005).
- [184] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Elektrodynamik der Kontinua* (Akademie-Verlag, Berlin, 1980).
- [185] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd Auflage (Pergamon Press, Oxford, England, 1984).
- [186] J. E. Demuth und P. Avouris, *Lifetime broadening of excited pyrazine on Ag(111)*, Phys. Rev. Lett. **47** (1), 61 (1981).
- [187] S. C. Veenstra, A. Heeres, G. Hadziioannou, G. A. Sawatzky und H. T. Jonkman, *On interface dipole layers between C_{60} and Ag or Au*, Appl. Phys. A **75** (6), 661 (2002).

- [188] M. Brinkmann, J.-C. Wittmann, M. Barthel, M. Hanack und C. Chaumont, *Highly Ordered Titanyl Phthalocyanine Films Grown by Directional Crystallization on Oriented Poly(Tetrafluoroethylene) Substrate*, Chem. Mater. **14** (2), 904 (2002).
- [189] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, *Understanding organic-inorganic heteroepitaxial growth of molecules on crystalline substrates: experiment and theory*, Phys. Rev. B **71** (23), 235405 (2005).
- [190] Z. J. Zhang, K. Nakashima, A. L. Verma, M. Yoneyama, K. Iriyama und Y. Ozaki, *Molecular orientation and aggregation in mixed Laangmuir-Blodgett films of 5-(4-N-octadecylpyridyl)-10,15,20,-tri-p-tolylporphyrin and stearic acid studied by ultraviolet-visible, fluorescence, and infrared spectroscopies*, Langmuir **14** (5), 1177 (1998).
- [191] K. W. Kittredge, M. A. Fox und J. K. Whitesell, *Effect of alkyl chain length on the fluorescence of 9-Alkylfluorenyl thiols as self-assembled monolayers on gold*, J. Phys. Chem. B **105** (43), 10594 (2001).
- [192] S. A. Levi, A. Mourran, J. Spatz, F. van Veggel, D. Reinhoudt und M. Möller, *Fluorescence dyes adsorbed on highly organized, nanostructured gold surfaces*, Chem. Eur. J. **8** (16), 3808 (2002).
- [193] H. Imahori, H. Norieda, S. Ozawa, K. Ushida, H. Yamada, T. Azuma, K. Tamaki und Y. Sakata, *Chain Length Effect on Photocurrent from Polymethylene-Linked Porphyrins in Self-Assembled Monolayers*, Langmuir **14** (19), 5335 (1998).
- [194] H. Imahori, T. Azuma, S. Ozawa, H. Yamada, K. Ushida, A. Ajavakom, H. Norieda und Y. Sakata, *Photoinduced electron transfer at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of fullerene*, Chem. Commun. **6**, 557 (1999).
- [195] H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata und S. Fukuzumi, *Light-Harvesting and Photocurrent Generation by Gold Electrodes Modified with Mixed Self-Assembled Monolayers of Boron-Dipyrroin and Ferrocene-Porphyrin-Fullerene Triad*, J. Am. Chem. Soc. **123** (1), 100 (2001).
- [196] P. Andrew und W. L. Barnes, *Molecular fluorescence above metallic gratings*, Phys. Rev. B **64** (12), 125405 (2001).
- [197] S. H. Garrett, L. H. Smith und W. L. Barnes, *Fluorescence in the presence of metallic hole arrays*, J. Mod. Opt. **52** (8), 1105 (2005).
- [198] K. H. Drexhage, in *Progress in Optics*, editiert von E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. XII, p. 165.
- [199] V.-E. Choong, Y. Park, N. Shivaparan, C. W. Tang und Y. Gao, *Deposition-induced photoluminescence quenching of Alq₃*, Appl. Phys. Lett. **71** (8), 1005 (1997).
- [200] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang und Y. Gao, *Investigation of the interface formation between Ca and Alq₃*, Appl. Phys. Lett. **72** (21), 2689 (1998).
- [201] G. Y. Zhong, J. He, S. T. Zhang, Z. Xu, Z. H. Xiong, H. Z. Shi, X. M. Ding, W. Huang und X. Y. Hou, *In situ photoluminescence investigation of doped Alq*, Appl. Phys. Lett. **80** (25), 4846 (2002).

- [202] Y. Wu, Y. C. Zhou, H. R. Wu, Y. Q. Zhan, J. Zhou, S. T. Zhang, J. M. Zhao, Z. J. Wang, X. M. Ding und X. Y. Hou, *Metal-induced photoluminescence quenching of Alq₃*, Appl. Phys. Lett. **87** (4), 44104 (2005).
- [203] H. Ahn und J. E. Whitten, *The metallicity of aluminum and gold in contact with thin films of urethane-substituted polythiophene*, J. Appl. Phys. **93** (6), 3384 (2003).
- [204] H. Becker, S. E. Burns und R. H. Friend, *Effect of metal films on photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*, Phys. Rev. B **56** (4), 1893 (1997).
- [205] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh und C. W. Tang, *Dramatic PL quenching of oligomer thin films upon subML Ca deposition*, Appl. Phys. Lett. **69** (10), 1492 (1996).
- [206] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh und C. W. Tang, *Effects of Al, Ag, and Ca on luminescence of organic materials*, J. Vac. Sci. Technol. A **15** (3), 1745 (1997).
- [207] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey, *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*, Adv. Chem. Phys. **37**, 1 (1978).
- [208] Scientific Computing International (SCI), FILM WIZARD software package, 1994 – 1999.
- [209] W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski und E. Umbach, *Luminescence quenching of ordered π -conjugated molecules near a metal surface: Quarterthiophene and PTCDA on Ag(111)*, Phys. Rev. B **69** (15), 155431 (2004).
- [210] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey, *Comments on the classical theory of energy transfer*, J. Chem. Phys. **62** (6), 2245 (1975).
- [211] H. Kuhn, *Classical aspects of energy transfer in molecular systems*, J. Chem. Phys. **43** (1), 101 (1970).
- [212] H. Kuhn und D. Möbius, *Systems of monomolecular layers-assembling and physico-chemical behaviour*, Angew. Chem. Internat. Edit. **19** (9), 620 (1971).
- [213] R. Forker, D. Kasemann, T. Dienel, C. Wagner, R. Franke, K. Müllen und T. Fritz, *Electronic decoupling of aromatic molecules from a metal by an atomically thin organic spacer*, Adv. Mater. **20** (23), 4450 (2008).
- [214] D. Kasemann, C. Wagner, R. Forker, T. Dienel, K. Müllen und T. Fritz, *True organic-organic heteroepitaxy of large polycyclic aromatic hydrocarbons on Au(111)*, Langmuir eingereicht (2008).
- [215] K. Flatz, M. Grobosch und M. Knupfer, *The electronic properties of potassium doped copper-phthalocyanine studied by electron energy-loss spectroscopy*, J. Chem. Phys. **126** (21), 214702 (2007).
- [216] H. Ding, K. Park, K. Green und Y. Gao, *Electronic structure modification of copper phthalocyanine (CuPc) induced by intensive Na doping*, Chem. Phys. Lett. **454**, 229 (2008).

- [217] H. Ding und Y. Gao, *Evolution of the unoccupied states in Cs-doped copper phthalocyanine*, Appl. Phys. Lett. **92** (5), 053309 (2008).
- [218] F. Roth, A. König, R. Kraus und M. Knupfer, *Potassium induced phase transition of FePc thin films*, J. Chem. Phys. **128** (19), 194711 (2008).
- [219] T. Henning und F. Salama, *Carbon in the universe*, Science **282** (5397), 2204 (1998).
- [220] A. Tielens, *Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*, Annu. Rev. Astro. Astrophys. **46**, 289 (2008).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema zum Franck-Condon-Prinzip	17
2.2	Elektronenübergänge in Molekülonen	20
2.3	ZnPc mit F4-TCNQ als Beispiel für p-Dotierung	22
3.1	Glimmer: Struktur, Spaltflächen	26
3.2	Aufladung von Glimmer	27
3.3	Transmissionsspektrum für Kaliumbromid	29
3.4	PTCDA-Kristall	30
3.5	Absorptions- und Lumineszenzspektrum für PTCDA in Lösung	32
3.6	TiOPc: Struktur und Absorption	32
3.7	TiOPc Doppellage auf Gold	33
3.8	TiOPc Kristallstruktur: Phase I	34
4.1	Epitaxietypen	38
4.2	Strahlengang <i>in situ</i> Optik	39
4.3	Faktoren der McIntyre-Näherung	41
4.4	Fotografie der UHV-Kammer	44
4.5	Innenansicht Vakuumkammer	45
4.6	Elektronenquellen	47
4.7	Ladung durch Elektronenbeschuss	49
4.8	Kaliumverdampfer: Bauform	50
4.9	Kaliumverdampfer: Aufdampfzeit - Schichtdicke	51
4.10	Kaliumverdampfer: Stromstärke - Aufdampftrate	53
4.11	Substratlagen und Bindungsenergie	55
5.1	PTCDA auf Glimmer: Absorption	59
5.2	PTCDA auf Glimmer: Photolumineszenz	60
5.3	PTCDA auf KCl(100), Monolagenwachstum	63
5.4	PTCDA auf KCl(100), Kristallbildung	65

5.5	PTCDA-Struktur auf KCl(100): quadratisch-kommensurabel	66
5.6	PTCDA-Struktur auf KCl(100): aggregiert zu Inseln	67
5.7	PTCDA-Struktur auf KCl(100): PowerGrid-Ergebnisse	68
5.8	PTCDA auf KBr(100): Absorption	72
5.9	PTCDA auf KBr(100): Photolumineszenz	73
5.10	PTCDA-Struktur auf KBr(100): aggregierte Submonolage	74
5.11	PTCDA auf KBr(100): Strukturmodell	76
5.12	Ausblick: Kommensurabel auf KBr(100)?	78
6.1	PTCDA-Anionen auf Glimmer	81
6.2	Vergleich mit Literaturdaten	82
6.3	Spektrale Zerlegung für PTCDA-Ladungszustände	83
6.4	PTCDA-Anionen auf Glimmer	85
6.5	Kalium-verstärktes Substrat	88
6.6	Kalium und PTCDA auf Glimmer: Tri- und Tetraanionen	90
6.7	Spektren der einzelnen PTCDA-Ladungszustände	93
6.8	Kaliumkonzentration und Absorptionsintensitäten	95
6.9	PTCDA-Aufdampfen auf Glimmer mit hoher Kaliumkonzentration	98
6.10	EDX an Glimmer unterschiedlicher Chargen	99
6.11	PTCDA auf <i>in situ</i> gespaltem Glimmer	101
6.12	Dotierung von PTCDA auf KCl(100)	103
6.13	K-PTCDA-Anordnung auf KCl(100)	104
6.14	Vom Mono- zum Dianion	105
6.15	PTCDA auf Kalium-modifiziertem KCl(100)	106
6.16	PTCDA-Kation auf Glimmer	109
7.1	TiOPc auf Au(111): DRS	114
7.2	TiOPc-Absorption: dünne Schichten	115
7.3	TiOPc-Absorption: Schichten bis 18 ML	117
7.4	Realteil der dielektrischen Funktion	117
7.5	TiOPc-Oszillatorstärke	119
7.6	Umordnung der TiOPc-Moleküle nach Bedampfung	121
7.7	TiOPc auf Au(111): Photolumineszenzspektren	125
7.8	TiOPc auf Au(111): differentielle Absorption	127
7.9	TiOPc auf Au(111): schichtdickenabhängige Quantenausbeute $q_j(d)$	128
7.10	TiOPc auf Au(111): normierte Quantenausbeute	129

Tabellenverzeichnis

3.1	PTCDA Kristallstruktur	30
3.2	PTCDA Energieniveaus	31
4.1	Photolumineszenz Anregung	43
4.2	Betriebsparameter Elektronenquellen	48
4.3	Kaliumverdampfer: Aufdampfzeit - Schichtdicke	52
5.1	PTCDA-Submonolage auf KCl(100): PowerGrid-Ergebnisse	68
5.2	PTCDA auf KCl(100): Lagenabhängige Potentialenergie	69
5.3	Optimierungsrechnung für PTCDA auf KBr(100)	75
5.4	Vergleich der Optimierungsrechnungen PTCDA auf KCl(100) und KBr(100)	76
6.1	Effekte in Ladungsspektren	91
6.2	Zuordnung der Ladungsmaxima	94

Abkürzungsverzeichnis

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop, engl.: atomic force microscope
Alq₃	Aluminium-tris-(8-hydroxyquinolin)
bcc	kubisch-raumzentriert, engl.: body-centered cubic
CSD	Cambridge Structural Database
CT	Ladungstransfer, engl.: charge transfer
DRS	Differentielle Reflexionsspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl.: electron energy loss spectroscopy
EDX	energieaufgelöste Röntgenstrahlungsanalyse, engl.: energy dispersive X-ray analysis
F₄-TCNQ	Tetrafluoro-Tetrazyanochinodimethan
fcc	kubisch-flächenzentriert, engl.: face-centered cubic
GaAs	Galliumarsenid
HB	Fischgrätenphase, engl.: herringbone phase
HBC	C ₄₀ H ₁₈ , Hexa-peri-hexabenzocoronen
hcp	hexagonal dichte Packung, engl.: hexagonal close-packed
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl.: highest occupied molecular orbital
HOPG	hochgeordnetes pyrolytisches Graphit, engl.: highly oriented pyrolytic graphite
HREELS	Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl.: high resolution electron energy loss spectroscopy
IPES	inverse Photoelektronenspektroskopie engl.: inverse photoelectron spectroscopy
IR	(das) Infrarot, infraroter Spektralbereich

KBr	Kaliumbromid
KCl	Kaliumchlorid
LEED	niederenergetische Elektronenbeugung, engl.: low energy electron diffraction
LOL	Linie auf Linie, engl.: line on line
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl.: lowest unoccupied molecular orbital
ML	Monolage
NMP	N-Methylpyrrolidone
OLED	organische Leuchtdiode, engl.: organic light emitting device
OMBE	organische Molekularstrahlepitaxie, engl.: organic molecular beam epitaxy
OS	Oszillatorstärke
POL	Punkt auf Linie, engl.: point on line
POP	Kommensurabel, Punkt auf Punkt engl.: point on point
PTCDA	$C_{24}H_8O_6$, Perylen-3,4,9,10-Tetrakarbonsäure-Dianhydrid
QT	$C_{40}H_{20}$, Quaterrylen
QTCDI	$C_{40}H_{18}O_4N_2$, Quaterrylen-Tetrakarbonsäure-Diimid
RHEED	reflektive hochenergetische Elektronenbeugung, engl.: reflection high energy electron diffraction
SAM	selbstordnende (-geordnete) Einzelschicht, engl.: self-assembled monolayer
SEM	Rasterelektronenmikroskop, engl.: scanning electron microscope
SQ	quadratische Phase, engl.: square phase
STM	Rastertunnelmikroskop, engl.: scanning tunneling microscope
TCNQ	Tetrazyanochinodimethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiOPc	$OTiC_{32}H_{16}N_8$, Titanylphthalozyanin
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
UV/vis	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich
ZnPc	$ZnC_{32}H_{16}N_8$, Zinkphthalozyanin

Lebenslauf

Name: Thomas Dienel
geboren: 21. März 1979 in Görlitz
Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufspraxis:

seit 01/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Integrative Nanowissenschaften am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden).
12/2003 - 12/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Photo-physik (IAPP) der Technischen Universität (TU) Dresden.
11/2000 - 06/2002 Studentische Hilfskraft am IAPP,
Betreuer: Jens Drechsel und Dr. Martin Pfeiffer.

Studium:

04/2004 - 12/2007 Arbeiten zur Erstellung dieser Dissertation unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Karl Leo am IAPP.
11/2002 - 10/2003 Diplomarbeit am IAPP unter wissenschaftlicher Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Leo und Herrn PD Dr. Torsten Fritz zum Thema: „Spektroskopie hochgeordneter organischer Molekülschichten“.
10/1998 Beginn des Physikstudiums an der TU Dresden.

Auszeichnung:

2004 Harry-Dember-Preis 2003 des Zentrums für Angewandte Photonik (ZAP) Dresden.

Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge

- Z18 A. Krause, T. Dienel und T. Fritz, *Molecules on insulators: Surface composition and generation of charged states*, in Vorbereitung
- Z17 T. Dienel, A. Krause und T. Fritz, *Alkali Metal Doped Organic Molecules on Insulators: Charge Impact on the Optical Properties*, in Vorbereitung.
- Z16 D. Kasemann, C. Wagner, R. Forker, T. Dienel, K. Müllen und T. Fritz, *True organic-organic heteroepitaxy of large polycyclic aromatic hydrocarbons on Au(111)*, Langmuir eingereicht (2008).
- Z15 R. Forker, D. Kasemann, T. Dienel, C. Wagner, R. Franke, K. Müllen und T. Fritz, *Electronic decoupling of aromatic molecules from a metal by an atomically thin organic spacer*, Adv. Mater. **20** (23), 4450-4454 (2008).
- Z14 T. Dienel, H. Proehl, R. Forker, K. Leo und T. Fritz, *Metal-induced Photoluminescence Quenching of Organic Molecular Crystals*, J. Phys. Chem. C **112** (24), 9056-9060 (2008).
- Z13 S. Özcan, J. Smoliner, T. Dienel und T. Fritz, *Temperature Dependent Schottky Barrier Height and Fermi Level Pinning on Au/HBC/GaAs Diodes*, Appl. Phys. Lett. **92** (15), 153309 (2008).
- Z12 S. Özcan, J. Smoliner, A. M. Andrews, G. Strasser, T. Dienel, R. Franke und T. Fritz, *Ballistic electron attenuation length in titanylphthalocyanine films grown on GaAs*, Semicond. Sci. Technol. **23** (5), 055008 (2008).
- Z11 T. Dienel, C. Loppacher, S.C.B. Mannsfeld, R. Forker und T. Fritz, *Growth mode induced narrowing of optical spectra of an organic adlayer*, Adv. Mater. **20** (5), 959-963 (2008).
- Z10 S. Özcan, J. Smoliner, M. Andrews, G. Strasser, T. Dienel und T. Fritz, *Ballistic electron mean free path of titanylphthalocyanine films grown on GaAs*, phys. stat. sol. c **5** (1), 386-389 (2008).
- Z09 T. Dienel, R. Forker, K. Leo und T. Fritz, *Optical differential reflectance spectroscopy of molecular thin films on a metal: Evidence for strong oscillator strength increase*, J. Phys. Chem. C **111** (40), 14593 (2007).

- Z08 C. Wagner, R. Franke, T. Dienel, R. Forker, R. Jacob und T. Fritz, *Degradation and segregation: Thermal stability and highly ordered epitaxial thin films of large aromatic molecules*, Appl. Phys. Lett. **91** (11), 113111 (2007).
- Z07 S. Özcan, J. Smoliner, M. Andrews, G. Strasser, T. Dienel, R. Franke und T. Fritz, *Ballistic electron transport through titanylphthalocyanine films*, Appl. Phys. Lett. **90** (9), 092107 (2007); aufgenommen in: Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology **15** (10), (2007).
- Z06 R. Forker, T. Dienel, T. Fritz und K. Müllen, *Optical evidence for substrate-induced growth of ultrathin hexa-peri-hexabenzocoronene films on highly oriented pyrolytic graphite*, Phys. Rev. B **74** (16), 165410 (2006).
- Z05 R. Franke, S. Franke, C. Wagner, T. Dienel, T. Fritz und S.C.B. Mannsfeld, *Epitaxial nanolayers of quaterrylene: Influence of the substrate on the growth of the first and second monolayers*, Appl. Phys. Lett. **88** (16), 161907 (2006).
- Z04 H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo und T. Fritz, *In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates*, Phys. Rev. B **71** (16), 1-14 (2005).
- Z03 R. Schüppel, T. Dienel, K. Leo und M. Hoffmann, *Time-resolved luminescence quenching in thin films of perylene-tetracarboxylic-dianhydride*, J. Lumin. **110** (4 SPEC. ISS.), 309-314 (2004).
- Z02 T. Dienel, H. Proehl, T. Fritz und K. Leo, *Novel near-infrared photoluminescence from platinum(II)-porphyrin (PtOEP) aggregates*, J. Lumin. **110** (4 SPEC. ISS.), 253-257 (2004).
- Z01 H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche und T. Fritz, *Formation of solid-state excitons in ultrathin crystalline films of PTCDA: From single molecules to molecular stacks*, Phys. Rev. Lett. **93** (9), 097403-1-097403-4 (2004).

Konferenzbeiträge

Vorträge

- V16 S. Özcan, J. Smoliner, T. Dienel und T. Fritz, *Investigation of metal/organic interfaces using ballistic electron emission*, 29th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2008), Rio de Janeiro (2008).
- V15 S. Özcan, J. Smoliner, T. Dienel und T. Fritz, *Ballistic Electron Transport through Thin Organic Films*, International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T), Keystone, Colorado 2008.
- V14 R. Forker, G. Pizzi, C. Golnik, T. Dienel und T. Fritz, *Direct optical observation of charge transfer between metals and epitaxial organic layers*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 2008.
- V13 T. Dienel, A. Krause, R. Forker und T. Fritz, *Charged molecules on insulators: Optical spectroscopy of PTCDA ions*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 2008.

- V12 S. Oezcan, J. Smoliner, M.A. Andrews, G. Strasser, T. Dienel und T. Fritz, *Hot Electron Transport through Titanylphthalocyanine Films Investigated by Ballistic Electron Emission Microscopy/Spectroscopy*, 15th International Conference on Nonequilibrium Carrier Dynamics in Semiconductors (HCIS15), Tokyo 2007.
- V11 T. Dienel, R. Forker, A. Krause und T. Fritz, *Optical spectroscopy of organic interfaces with submonolayer sensitivity*, International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore 2007.
- V10 T. Dienel, C. Loppacher, K. Leo und T. Fritz, *Unusual narrow absorption bands of PTCDA submonolayers on potassium chloride*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2007.
- V09 R. Forker, T. Dienel, K. Müllen und T. Fritz, *Optical Spectroscopy of Ultrathin Stacked Nanolayers Grown by Multiple Organic Heteroepitaxy*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2007.
- V08 T. Dienel, H. Proehl, S.C.B. Mannsfeld, K. Walzer und T. Fritz, *Correlation between structural and optical properties in organic semiconductors: Titanylphthalocyanine (TiOPc) on Au(111)*, 7th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 7), Osaka 2006.
- V07 R. Forker, T. Dienel, K. Müllen und T. Fritz, *Optical Evidence for Substrate Induced Growth of Ultra-thin Hexa-peri-hexabenzocoronene Layers on HOPG*, DPG Frühjahrstagung, Dresden 2006.
- V06 T. Dienel, S.C.B. Mannsfeld, K. Walzer und T. Fritz, *In situ study of Titanylphthalocyanine (TiOPc) growth on Au(111)*, DPG Frühjahrstagung, Dresden 2006.
- V05 K. Walzer, S.C.B. Mannsfeld, H. Pröhl, T. Dienel, T. Fritz und K. Leo, *Epitaxy of titanyl phthalocyanine on Au(111) surfaces*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2004.
- V04 T. Dienel, H. Pröhl, Y.-Y. Noh, T. Fritz und K. Leo, *Differentielle Reflexionsspektroskopie an hochgeordneten organischen Schichten: PtOEP auf Kaliumbromid*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2004.
- V03 R. Nitsche, H. Pröhl, T. Dienel und T. Fritz, *Calculation of the optical constants of thin films from just one spectral measurement and its application to organic films*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2004.
- V02 T. Dienel, H. Pröhl, R. Nitsche, K. Walzer, T. Fritz und K. Leo, *Optische in situ Spektroskopie der TiOPc-PTCDA-Grenzfläche*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2004.
- V01 H. Pröhl, R. Nitsche, S. Mannsfeld, T. Dienel und T. Fritz, *Optical Properties of Ordered Ultrathin Films of the Organic Semiconductor PTCDA*, EMRS Spring Meeting, Strasbourg 2003.

Poster

- P10 S. Özcan, J. Smoliner, A. M. Andrews, G. Strasser, T. Dienel und T. Fritz, *Ballistic Electron Attenuation Length in Titanylphthalocyanine Films Grown on*, International Conference on Physics of Semiconductor (ICPS), Rio de Janeiro, Brazil (2008).
- P09 R. Jacob, C. Wagner, T. Dienel, R. Forker und T. Fritz, *Interface energetics in highly ordered organic-organic heterosystems: Thermally induced layer swap in the system HBC on PTCDA*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 2008.
- P08 C. Wagner, R. Franke, S. Franke, T. Dienel, R. Forker und T. Fritz, *Ordering of large aromatic hydrocarbons on surfaces: The influence of substituents on the growth of quaterrylene derivatives*, International Conference on Nano Science and Technology (ICN+T), Stockholm 2007.
- P07 R. Forker, T. Dienel und T. Fritz, *Optical Spectroscopy of Ultrathin Stacked Nanolayers Grown by Multiple Organic Heteroepitaxy*, 383. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef 2007.
- P06 T. Dienel, R. Forker, K. Müllen und T. Fritz, *Optical Evidence for Substrate Induced Growth of Ultra-thin Hexa-peri-hexabenzocoronene Layers on HOPG*, 7th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π 7), Osaka 2006.
- P05 T. Dienel, H. Proehl, S.C.B. Mannsfeld, K. Walzer und T. Fritz, *Correlation between structural and optical properties: The case of titanylphthalocyanine on Au(111)*, European Conference on Molecular Electronics (ECME 8), Bologna 2005.
- P04 R. Forker, R. Nitsche, T. Dienel, K. Müllen, K. Leo und T. Fritz, *Einfluss des Substrates auf die optischen Eigenschaften von HBC-Moleküllagen*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 2005.
- P03 T. Dienel, H. Pröhl, K. Leo und T. Fritz, *Differential reflectance and photoluminescence study on highly ordered thin films: PtOEP on potassium bromide*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 2005.
- P02 R. Schüppel, T. Dienel, H. Pröhl, K. Leo, T. Fritz und M. Hoffmann, *Optical processes at the PTCDA-TiOPc interface*, 325. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef 2004.
- P01 T. Dienel, H. Pröhl, T. Fritz und K. Leo, *Absorption and photoluminescence study of platinum octaethylporphyrine (PtOEP) thin films*, 325. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef 2004.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre immerwährende Unterstützung diese Arbeit ermöglichten. Allen Kollegen am Institut für Angewandte Photophysik bin ich dankbar für die angenehme Zeit in offener und familiärer Atmosphäre, die manche Diskussion und wissenschaftliche Zusammenarbeit auf dem „kurzen“ Dienstweg ermöglicht hat und nicht zuletzt auch für musikalischen Ausgleich sorgte. Im Besonderen gilt mein Dank:

- Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Karl Leo für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die ein effektives und finanziell sorgenfreies Arbeiten gestatteten.
- Den Herren Prof. Dr. Derck Schlettwein und Prof. Dr. Moritz Sokolowski für die bereitwillige Übernahme der Gutachten zu dieser Dissertation.
- Dem Arbeitsgruppenleiter der OMBE, Herrn Dr. Torsten Fritz, für umfangreiche Diskussionen und die Möglichkeit der freien Bearbeitung des Themas, wodurch sich die interessanten und teilweise überraschenden Ergebnisse erzielen ließen.
- Im Zusammenhang mit den Eigenschaften von PTCDA-Schichten auf Salzkristallen Herrn Dr. Christian Loppacher für die beigesteuerten AFM-Untersuchungen, die nur ein gut gepflegtes Mammut ermöglicht. Nicht zu vergessen auch seine bassige Unterstützung im Institutschor.
- Meinen ehemaligen Kollegen in der OMBE-Arbeitsgruppe den Herren Andreas Krause, Christian Golnik, Christian Schröter, Christian Wagner, Daniel Kasemann, Dr. Holger Pröhl, Dr. Karsten Walzer, Paul Gundel, Rainer Jacob, Robert Franke, Roman Forker, Sebastian Franke, Stefan Häbler und Dr. Stefan Mannsfeld. Hervorheben möchte ich Holger und Stefan (Mfd.), die mir auch nach ihrer Zeit am IAPP stets als Experte für die *in situ* Spektroskopie, beziehungsweise als Wissensvermittler zur Umsetzung von Kraftfeldrechnungen mit Anregungen und Hinweisen zur Seite standen; Daniel für die ansteckende Begeisterung im Erproben von POWERGRID und Andreas, Paul und Stefan (H.) für die Umsetzung manch ausgefallener Idee zur Erzeugung geladener Oberflächen.
- Herrn Volker Trepte in der (Photo-)Physikwerkstatt für schnelle Hilfe und die angenehme Nachbarschaft im Beyerbau Souterrain. Der IAPP-Frühstückskaffee-Runde für aufmunternde Worte und eine realistische Sicht der Dinge: Frau Eva Schmidt für rechtzeitige Erinnerungen an fällige Vertragsverlängerungen, Herrn Kai Schmidt für funktionstüchtige Verbindungen in die große weite Welt, im Umfeld von Aufdampfanlagen und der chemischen Labore den Frauen Annette Petrich und Sylke Furkert für

die fachmännische Betreuung der Technik, und Herrn Maik Koch für die Materialreinigung, die eine solche Arbeit erst ermöglicht.

- Meinen neuen Kollegen am Institut für Integrative Nanotechnologien am IFW Dresden, die nicht minder durch stetiges Nachfragen die Fertigstellung dieser Arbeit voranbrachten.
- Meinen Freunden Andreas, Jörg, Maik, Micha und Tilmann, die Wochenendausflüge zu ausgedehnten Fahrradtrainingsfahrten und manch andere Beschäftigung zu gelungener Ablenkung von der Physik werden ließen.

Ein riesiges Dankeschön gilt meiner Familie für ihre Unterstützung und Ermunterung. Julia möchte ich besonders danken, für ihre Liebe und unendliche Geduld in Bezug auf die Fertigstellung dieses Werkes.

Erklärung

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik/Photophysik der Technische Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Karl Leo angefertigt. Hiermit versichere ich gemäß §5 Absatz 1 Punkt 5 der Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universität Dresden, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Außerdem versichere ich, dass diese Arbeit bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universität Dresden vom 17. April 2003 an.

Thomas Dienel

Dresden, 2008