

# Versuchsbeschreibung zum Fortgeschrittenen-Praktikum SS 2010

## *Elektrische und optische Charakterisierung an halbleitenden organischen Dünnschichten*

### 1 Aufgabenstellung

#### 1.1 Teil A

In diesem Versuch soll eine Phthalocyaninatozink-Dünnschicht (PcZn) von 30 nm Dicke durch PVD (physical vapour deposition) im Hochvakuum aufgebracht werden. Die Schichtdicke ist über ein QCM (quartz crystal microbalance) zu bestimmen. Während der Abscheidung des Films soll die Bildung von Leitungspfaden durch den sich entwickelnden Stromtransport in der Schicht gemessen werden (elektrische in-situ Messung). Anhand von Strom-Spannungskurven, soll die Art der Kontaktierung bestimmt werden. Anschließend soll die Schicht belüftet werden und die Stromänderung bei Atmosphäre gemessen werden.

#### 1.2 Teil B

Gleichzeitig sollen an bereits hergestellten Proben Absorptionsspektren im ultravioletten und im sichtbaren Spektralbereich des Lichts von verschiedenen Zink-Phthalocyanin (PcZn) Dünnschichten gemessen werden, die auf Glas aufgebracht worden sind. Mittels der aufgenommenen Spektren soll hier die Dichten der verwendeten PcZn- Filme, sowie die Oszillatorstärken bestimmt werden.

### 2 Stichpunkte zur Vorbereitung

#### 2.1 Allgemein

- Elektronen – Energiebänder – Leitfähigkeit – Halbleiter
- Chemische Bindung – Kristallstrukturen – Energiebänder

#### 2.2 Versuchsspezifisch

- Hertz-Knudsen-Gesetz (PVD) – Schichtdickenbestimmung mit einem Schwingquarz – Hopping-Transport – Disorder-Formalismus – Dünnschichten – Raumladungsbegrenzung – Kontaktbegrenzung – Dotierung – Organische Halbleiter – Schichtwachstum
- Farbigkeit – Absorptionsspektren von Festkörper und Lösung – Exzitonen – Lambert-Beersches-Gesetz – Phthalocyanine

## 3 Grundlagen

### 3.1 Organische Halbleiter

Als organisch werden in der Chemie die Verbindungen des Kohlenstoffs bezeichnet. Halbleiter nennt man in der Physik Stoffe, die mit ihrer Leitfähigkeit im Bereich von  $> 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bis  $< 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  liegen<sup>1</sup>. Der halbleitende Transportcharakter wird hierbei durch einen geringen Energiebereich verbotener Energiezustände ( $E_G < 3 \text{ eV}$ ) zwischen dem ohne Anregung vollständig besetzten Valenzband und dem ohne Anregung unbesetzten Leitungsband verursacht<sup>2</sup>.

### 3.2 Materialklassen

Unter den organischen Halbleitern (OHL) gibt es im Wesentlichen die beiden großen Klassen der molekularen Kristalle und die der konjugierten Polymere, als drittes kommen noch die vor allem in OLEDs verwendeten organischen Gläser hinzu. Diese unterscheiden sich durch eine fehlende Fernordnung von den molekularen Kristallen, zu welchen die Phthalocyanine gehören. Die Kristalle setzen sich dabei aus organischen Verbindungen zusammen, die im Vergleich zu den Polymeren ein niedriges molekulares Gewicht besitzen. Die periodische Anordnung dieser Verbindungen in einer Kristallstruktur wird durch die Van-der-Waals Wechselwirkung vermittelt. Die Stärke dieser Bindung ist entscheidend für die Energiestruktur des sich bildenden Festkörpers. Anders als bei den anorganischen Halbleitern, wo durch die kovalente Bindung deutliche Leitungsbänder ausgeprägt werden, ist bei den van-der Waals gebundenen Kristallen die Bandbreite des Leitungsbandes und des Valenzbandes deutlich schmaler. Das hat zur Folge, dass nur bei hoch reinen Kristallen und nur bei tiefen Temperaturen Bandtransport beobachtet wird. Ein möglichst reiner Kristall wird durch Prozessierung mittels PVD (physical vapor deposition) unter Schutzgas erreicht. Bei kleineren organischen Molekülen erfolgt die Deposition deshalb gewöhnlicherweise aus der Gasphase (PVD oder OMBD (*organic molecular beam deposition*))<sup>3</sup>.

### 3.3 Grundlegende Eigenschaften

Bei beiden Arten von organischen Halbleitern wird zwischen den einzelnen vernetzten Kohlenstoffatomen ein  $sp^2$ -Hybridorbital gebildet, das das Grundgerüst der Moleküle darstellt, die  $P_z$ -Orbitale der C-Atome bilden ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronen System, wobei die  $\pi$ -Bindung wesentlich schwächer ist als die  $\sigma$ -Bindung des Grundgerüsts. Der niedrigste Anregungszustand ist demzufolge der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang mit einer Energielücke typischerweise im Bereich von 1,5 und 3 eV, welcher zu einer Absorption und Emission im Bereich des sichtbaren Lichts führt<sup>3</sup>.

#### 3.3.1 Beweglichkeit

Die Beweglichkeit ist die Stoffgröße der Driftgeschwindigkeit eines Ladungsträgers pro angelegtes elektrisches Feld oder anders ausgedrückt die Propor-

tionalitätskonstante zwischen angelegtem elektrischen Feld und dadurch hervorgerufener Driftgeschwindigkeit<sup>4</sup>:  $\mu = \frac{|v_d|}{E}$ ,  $[\mu] = \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

Die Beweglichkeit ist per Definition sowohl für Elektronen als auch für Löcher positiv, obwohl die Driftgeschwindigkeiten in einem gegebenen Feld genau entgegengesetzt sind. Die elektrische Leitfähigkeit ist die Summe der Beiträge der Elektronen und der Löcher:

$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h)$ , wobei  $n$  die Konzentration der Elektronen und  $p$  die Konzentration der Löcher angibt. In vielen Fällen liegt kein ambipolarer Transport vor, so dass entsprechend nur eine Ladungsträgersorte bei der Leitfähigkeit berücksichtigt werden muss. Das Transportverhalten eines Materials wird also durch die Art der Majoritätsladungsträger, durch die Ladungsträgerkonzentration und durch die Beweglichkeit charakterisiert, welche die Information über die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration enthält. Die Beweglichkeit in organischen Halbleitern (molekulare Halbleiter, p-leitend) liegt zurzeit bei Werten von bis zu  $> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

### 3.4 Ladungstransportmodelle

In anorganischen Halbleitern ist das Bändermodell sehr geeignet um die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Stoffe zu beschreiben. Ausgehend vom idealen reinen Kristall, werden physikalische Effekte wie Korngrenzen, Gitterfehlstellen, Oberflächendefekte, Excitonen, Fremdatome und Polaronen behandelt, um die Leitfähigkeit von Halbleitern im realen Kristall richtig zu beschreiben. Die dem Bändermodell zugrunde liegende Annahme der Delokalisation der Ladungsträger im Kristallgitter bzw. innerhalb breiter Energiebänder trifft in organischen Halbleitern aufgrund der schwachen Van-Der Waals-Bindung allerdings nur bedingt zu, hinzu kommen auch im realen organischen Halbleiterkristall die bereits erwähnten Effekte. Die Beschreibung des Ladungstransports in diesen Materialien erfährt daher nun eine Erweiterung um das Modell des Hopping-Transports und des Disorder-Formalismus.

#### 3.4.1 Bändermodell

Die Struktur der Energiebänder eines kristallinen Festkörpers erhält man aus der Lösung der Schrödinger Gleichung für ein Ein-Elektronen-Problem unter Verwendung eines aufgrund der periodischen Anordnung der Atome periodischen Potentials  $V(\mathbf{r})$ . Das Bloch-Theorem besagt nun, dass die Lösungen der

Schrödinger-Gleichung  $\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = E_k \phi_k(\mathbf{r})$  Blochfunktionen

von der Form  $\phi_k(\mathbf{r}) = e^{j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  sind<sup>5</sup>.  $U_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  ist mit dem Ortsvektor  $\mathbf{r}$  im Kristallgitter periodisch und  $n$  ist der Band-Index. Bei der Berechnung der Energieniveaus  $E_k$  in Halbleitern ergibt sich eine verbotene Zone, in der sich keine intrinsischen Energiezustände befinden. Energiebänder oberhalb und unterhalb dieser Energielücke sind jedoch erlaubt. Das Leitungsband liegt oberhalb dieser Energielücke, das Valenzband unterhalb. Am absoluten Nullpunkt sind die Valenzbänder vollständig gefüllt, die Leitungsbander vollkom-

men leer, es kann keine Leitung stattfinden und der Halbleiter verhält sich wie ein Isolator. Die Anzahl der besetzten Zustände im Leitungsband in Abhängigkeit von der Temperatur wird gegeben durch  $n = \int_{E_C}^{E_{top}} N(E)F(E)dE$ , wobei  $E_C$  die

Energie am unteren Ende und  $E_{top}$  am oberen Ende des Leitungsbands ist,  $N(E)$  die Zustandsdichte der im Band vorhandenen Zustände und  $F(E)$  die Fermi-Verteilung, welche die Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur angibt<sup>6</sup>. Während die Anzahl der verfügbaren Ladungsträger im Leitungsband bzw. Löcher (Defektelektronen) im Valenzband mit der Temperatur ansteigt, wird die für die Leitfähigkeit wichtige Beweglichkeit  $\mu$  mit steigender Temperatur durch Zunahme der Gitterschwingungen verringert. Die Streuung der Ladungsträger an Phononen führt

zu der Abhängigkeit<sup>7</sup>  $\mu_l \sim (m^*)^{-\frac{5}{2}} \cdot T^{-\frac{3}{2}}$ , wobei  $m^*$  die effektive Masse<sup>8</sup> des betrachteten Ladungsträgers ist. Neben den Kristallgitterschwingungen wird die Ladungsträgerbeweglichkeit hauptsächlich durch ionische Unreinheiten beeinflusst. Die Streuung an Unreinheiten ergibt die Abhängigkeit<sup>9</sup>

$\mu_i \sim (m^*)^{-\frac{1}{2}} \cdot N_I^{-1} \cdot T^{\frac{3}{2}}$ , die Beweglichkeit nimmt also mit steigender effektiver Masse und Verunreinigungsdichte  $N_I$  ab, während sie mit der Temperatur aufgrund der niedrigeren Verweilzeiten der Ladungsträger bei den ionischen Störstellen steigt. Der Beitrag der ionischen Verunreinigungen auf die Beweglichkeit dominiert bei tiefen Temperaturen, während mit Zunahme der Gitterschwingungen der phononische Einfluss auf die Beweglichkeit dominiert. Man findet insgesamt für die Beweglichkeit den erwarteten Zusammenhang  $\mu \sim T^{-n}$ , wobei der Exponent  $n$  von Verunreinigungen im Material, Beiträgen anderer Streumechanismen sowie der effektiven Masse (p- und n-Leitung) abhängt. Er variiert bei GaAs, Ge, und Si zwischen 1 und 2,42. In organischen Halbleitern findet man Bandtransport nur bei hoch reinen molekularen Einkristallen bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur. Die um einen Faktor 10 gegenüber der kovalenten-Bindung energetisch kleinere van-der Waals Wechselwirkung resultiert in schmalen Bändern, kleineren mittleren freien Weglängen und höherem Einfluss von Gitterstörungen. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Bandbreite  $W$  aufgrund von starker Elektron-Phonon-Kopplung weiter ab. Daraus folgen schließlich eine Lokalisation des Ladungsträgers auf einem Molekül und der Übergang zum Hopping-Transport. Für Temperaturen nicht höher als Raumtemperatur wurde der Exponent des Temperaturverhaltens der Beweglichkeit im Bandtransport bei organischen Halbleitern mit  $n=1,5$  bis  $2,7$  angegeben.

### 3.4.2 Hopping-Transport

Um den Hopping-Transport zu beschreiben, kann man das Modell des Phonon Assisted Hopping verwenden. Hier werden Polaronen betrachtet. Bei Polaronen handelt es sich um gekoppelte Elektronen-Phononen-Zustände, die durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und Gitteratomen unter der dadurch induzierten Deformation des Gitters entstehen. Die Beweglichkeit solcher Zustände ist durch die folgende Beziehung gegeben:

$$\mu = \mu_o \cdot e^{\left[ -\frac{E_H}{k_b T} \right]}$$

wobei  $E_H$  die zu überwindende Hopping Energie ist.

Bei höheren Temperaturen nimmt die Elektron-Phonon-Kopplung zu. Dadurch steigt die effektive Masse der Polaronen an und ihre Beweglichkeit verringert sich. Die effektive Bandweite nimmt dementsprechend ab. Bei höheren Temperaturen dominiert also der Hopping Transport, da die mittlere freie Weglänge hier im Bereich eines Moleküls liegt.

Bei Festkörpern mit schmaler Bandstruktur kann für mittlere Temperaturen auch das „Multiple-Trapping-Release“-Modell verwendet werden. Man betrachtet hier noch einen Parameter  $\alpha_r$ , der das Verhältnis von Zuständen am Boden des Leitungsbandes zu den Fallenzuständen angibt (n-Leitung, bei p-Leitung wird analog eine Drift in delokalisierten Energiezuständen angenommen<sup>10,11</sup>;

$$\mu = \alpha_r \cdot \mu_o \cdot e^{\left[ -\frac{E_t}{k_b T} \right]}$$

In diesem Modell geht man von einer Drift der Ladungsträger in den ausgedehnten unteren Zuständen des Leitungsbandes aus, welche immer wieder in Fallen lokalisiert und anschließend thermisch wieder aktiviert werden. (Die Dichte der Fallenzustände und die energetische Lage der Bandkante sind häufig temperaturabhängig, so dass dann gilt:  $\alpha_r = \alpha_r(T)$ ,  $E_t = E_t(T)$ .) Bei tiefen Temperaturen gilt wieder das reine Hopping-Modell, da die thermische Aktivierung ins Leitungsband ausbleibt<sup>12</sup>.

Neben der thermischen Aktivierung kann auch noch der Einfluss des angelegten elektrischen Feldes auf die Aktivierung des Hopping-Transports berücksichtigt werden. Dies führt zu folgendem Verhalten<sup>13</sup>:

$$\mu(F, T) \sim e^{\left[ -\frac{E_t}{k_b T} \right]} \cdot e^{\left[ \frac{\beta \sqrt{F}}{k_b T} \right]}$$

wobei F hier das elektrische Feld und  $\beta$  der Poole-Frenkel-Koeffizient (eine materialabhängige Kopplungskonstante) ist. Die Beweglichkeiten bei dem Hopping Transport sind wesentlich geringer als bei Beweglichkeiten die dem  $\mu \sim T^{-n}$  Verhalten folgen und liegen bestenfalls im Bereich von  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.4.2.1 Disorder-Formalismus

Der Disorder-Formalismus, vorgeschlagen von Bässler<sup>14</sup>, ist erfolgreich benutzt worden, um die grundlegenden Eigenschaften des Ladungstransports in verschiedenen amorphen organischen Materialien wie molekular dotierte Polymere, molekulare Gläser und konjugierte Polymere zu beschreiben. Das Mo-

dell basiert auf der Erkenntnis, dass aufgrund der ungeordneten Struktur von amorphen molekularen Festkörpern sowohl die Energieniveaus als auch der gegenseitige Abstand der Leitungspfade einer statistischen Verteilung unterliegen. Die folgende funktionale Form der Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und dem elektrischen Feld wurde mittels einer Monte Carlo Simulation eines Hoppings-Systems in einer Gauß'schen Zustandsverteilung unter Benutzung der Grundgleichung vom Miller-Abrahams-Typ<sup>15</sup> für die elementare Hopping-Rate erstellt:

$$\mu(T, E) = \mu_o \exp\left[-\frac{2}{3} \frac{\xi}{k_b T}\right] \cdot \exp\left[-C\left(\left(\frac{\xi}{k_b T}\right)^2 - \Sigma^2\right) E^{\frac{1}{2}}\right],$$

wobei  $\xi$  (eV) die Breite der Gauß'schen Zustandsdichte,  $\mu_o$  ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) die theoretische Beweglichkeit im ungestörten System,  $\Sigma$  der Parameter der räumlichen Fehlordnung,  $E$  ( $\text{V cm}^{-1}$ ) das elektrische Feld und  $C$  ein Fitting-Parameter ist.

Mit diesem Formalismus wurde bereits das Verhalten der Leitfähigkeit in dünnen Filmen von PcAlCl, PcGaCl und PcInCl beschrieben. Für dünne Filme der organischen Halbleiter T(2,3)PyTAPZn und PcMn war das Phonon-Assisted-Hopping Modell zutreffender. Um zu entscheiden, welches Modell den Ladungstransport im vorliegenden Material besser beschreibt, schaut man, ob der Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit von einer Geraden abweicht. Ist dies nicht der Fall, so lässt er sich über Letztgenanntes beschreiben.

### 3.4.3 Kontaktbegrenzung

Zusätzlich zum Stromtransport innerhalb einer organischen Schicht muss auch die Ladungsträgerinjektion in die halbleitende Dünnschicht berücksichtigt werden. Prinzipiell muss hier zwischen kontaktbegrenztem Strom und raumladungsbegrenztem Strom unterschieden werden. Das zur Kontaktierung verwendete Metall sollte eine Austrittsarbeit in der Nähe des HOMO (bei p-Leitung) oder der LUMO (bei n-Leitung) haben. Bei einem Vergleich der Austrittsarbeiten von Ag und PcZn findet sich beispielsweise eine Barriere von 0,94 eV. Bei zwei gleichen Halbleiter-Metall-Kontakten ergibt sich dementsprechend in jeder Strom-Richtung eine in Sperrichtung geschaltete Schottky-Diode. Dies würde für die Strom-Spannungscharakteristik eine Kontaktbegrenzung des Stroms durch Sperrstromverhalten bedeuten. Die gefundenen Strom-Spannungsverläufe zeigen allerdings ein sich deutlich unterscheidendes Verhalten. Ein Anfitten mit Sperrstromverhalten ist für physikalische sinnvolle Werte nicht möglich.

Die unipolare Strom-/Spannungscharakteristik von PcZn-Filmen lässt sich hingegen sehr gut durch einen polynomialen Fit zweiter Ordnung beschreiben. Dies lässt also auf raumladungsbegrenzten Transport durch die Halbleiterschicht schließen, da hier die Abhängigkeit des Stroms von der Spannung quadratisch ist<sup>6</sup>.

### 3.5 Phthalocyanine

Die Familie der Phthalocyanine (Pc's) und ihre fluorierten Abkömmlinge gehören entsprechend der in Abschnitt 3.2 vorgenommenen Einteilung zu der Klasse der organischen Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht. Sie sind aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität und ihrer guten Filmbildung viel versprechende Kandidaten für geordnete organische Dünnschichten, welche in ihren elektrischen Eigenschaften optimiert werden können. So sind dünne Filme von unsubstituiertem Phthalocyanin an Luft p-leitend, perfluoriertes Zink-Phthalocyanin dagegen n-leitend; für eine Verwirklichung von logischen Schaltungen werden Materialien beider Majoritätsträger benötigt.

#### 3.5.1 Aufbau und Eigenschaften

Phthalocyanine (vom griechischen *naphtha* für Steinöl und *cyanide* für dunkelblau) sind Farbstoffe, die 1907 das erste Mal als Nebenprodukte einer Studie von 1, 2-cyanobenzamide hergestellt wurden, als beim Erhitzen dieses Stoffes in alkoholischer Lösung ein unlösliches dunkelblaues Reaktionsprodukt ausfiel<sup>16</sup>. Eine systematische Synthese und Untersuchung erfolgte in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts durch Linstead. Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur des Phthalocyanins ermittelt werden. Das Phthalocyanin ist ein planares Molekül, das aus vier Isoindoleinheiten besteht, die in 1,3-Stellung über Aza-Brücken miteinander verbunden sind. Der systematischen Nomenklatur folgend heißen die Phthalocyanine entsprechend Tetra-benzotetraazaporphyrine und gehören zu den  $N_4$ -Chelaten. Strukturell sind sie damit dem Häm des Hämoglobins oder auch dem Chlorophyll ähnlich, als Abkürzung wird meist „Pc“ verwendet<sup>1,17</sup>.

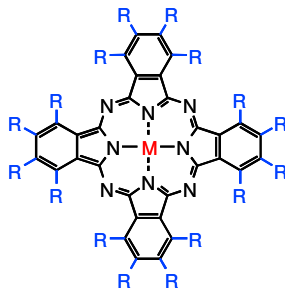


Abb. 1: Allgemeine Strukturformel von Phthalocyaninen

Für diese Stoffgruppe charakteristisch ist das delokalisierte, dianionische 18 $\pi$ -Elektronensystem, welches von den inneren 16-Atomen aufgebaut wird. Aufgrund dieses konjugierten  $\pi$ -Systems besitzen sie interessante optische Eigenschaften mit einem sehr hohen Extinktionskoeffizienten (bei PcZn bis zu  $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , es können noch Schichten im Bereich von 3 nm mit bloßem Auge wahrgenommen werden) im Bereich von ca. 400 und 700 nm<sup>1,16,17</sup>. Die Phthalocyanine fungieren mit diesem cyclischen System als Liganden für bevorzugt zweiwertige Ionen wie z. B.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  oder auch zweifach positiv geladene Verbindungen von ionischem Charakter wie z.B.  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{AlF}^{2+}$ , oder  $\text{SnCl}^{2+}$ . Bei metallfreien Phthalocyaninen werden die freien Valenzen der

Pyrrrolringe unter Protonenanlagerung abgesättigt. Da die beiden Protonen aufgrund der gegenseitigen Abstoßung nicht die zentrale Position des komplexierenden Metallions einnehmen können, kommt es dabei zu einer Symmetrierniedrigung von der  $D_{4h}$ - zur  $D_{2h}$ -Symmetrie. Außer der Variation des Zentralions (auch höherwertige Ionen, mittlerweile sind PcM's mit fast allen Elementen der Hauptgruppen 1-5 und der Nebengruppen dargestellt worden)<sup>1</sup>, lassen sich auch die Substituenten R des äußeren makrozyklischen Rings variieren. Ausgehend vom unsubstituierten Fall PcM mit R=H ist es möglich, tetrasubstituierte, oktasubstituierte und hexadekasubstituierte Phthalocyanine herzustellen<sup>16</sup>. Phthalocyanine sind in der Regel höchst unlöslich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln, ihre Löslichkeit steigt jedoch mit Anzahl ihrer Substituenten. Bei stark elektronegativen Substituenten wie z. B. Fluor, werden Elektronen vom Zentrum zur Peripherie des Moleküls verschoben und damit die  $\pi$ -Grenzorbitale stabilisiert. Dies führt zu einer Erniedrigung des HOMO und des LUMO und aufgrund von Redox-Reaktionen mit dotierenden Molekülen zu einer Änderung des Leitungscharakters von p- zur n-Leitung<sup>18</sup>.

### 3.5.2 Kristallstrukturen

Allgemein zeigen PcM-Moleküle eine ungewöhnlich hohe thermische und chemische Stabilität. An Luft erfahren sie keine merkliche Degeneration bis zu Temperaturen von 400-500° Celsius und im Vakuum zerfallen die meisten Komplexe nicht unter 900° C. Sie können leicht sublimiert und kristallisiert werden mit einer Reinheit von  $10^{14}$  –  $10^{16}$  Fallen pro  $\text{cm}^3$ <sup>19</sup>.

In Festkörpern wurden bei unsubstituierten Phthalocyaninen bisher acht verschiedene Kristallstrukturen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\pi$ ,  $\chi$  und R) gefunden<sup>19,20</sup>. Die wichtigsten Formen sind dabei die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form (siehe Abb. 6). Die Kristalle der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form sind nadelförmig. Die Moleküle ordnen sich dabei entlang der b-Achse an, ihre Einheitszelle ergibt sich entsprechend einem basiszentrierten, monoklinen Gitter. **Achten sie darauf, dass hier für die  $\alpha$ -Modifikation gemäß der Zeichnung die Daten für die doppelte Einheitszelle angegeben sind.** Der Unterschied zwischen diesen beiden Modifikationen besteht im Neigungswinkel zur b-Achse. Hieraus ergeben sich auch verschiedene Molekülabstände und -überlappungen innerhalb eines Stapels und in Bezug auf den benachbarten Stapel.



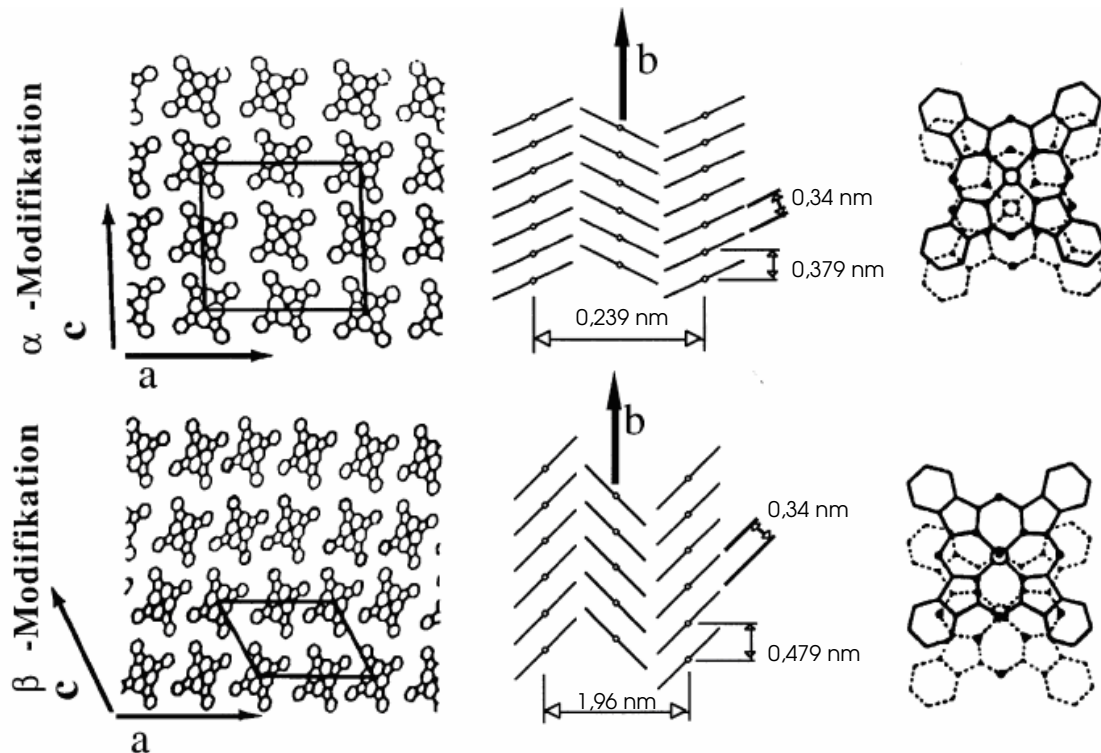


Abb. 6: Schematische Abbildung der Hauptorientierungen für Metallphtalocyanine<sup>20</sup>, links: Projektionen auf die (010) Ebene, Mitte: Projektionen auf die (100) und (001) Ebene, rechts: Überlagerung zweier entlang der  $b$ -Achse verschobener Moleküle

	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form
$a$ (Å)	25,92	19,407 (19,247)
$b$ (Å)	3,79	4,79 (4,8538)
$c$ (Å)	23,92	14,6 (14,553)
$\beta$ (deg)	90,4	120,56 (120,48)
Kippwinkel zur $b$ -Achse (deg)	26,5	45,8 (48,5)

Tab. 1: Kristallographische Daten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form von PcCu. In Klammern: (PcZn). In der  $\alpha$ -Form existieren für PcZn drei Untermodifikationen. Benutzen sie hier die Werte von PcCu.

Beim Aufdampfen auf ein Substrat dessen Temperatur im Bereich der Raumtemperatur liegt, bildet sich die  $\alpha$ -Form. Bei einer Temperung dieser polykristallinen  $\alpha$ -Schicht über 480° K bzw 570° K (dies ist abhängig von der Kristallitgröße) über einen ausreichend langen Zeitraum bildet sich aus dieser die  $\beta$ -Form, da sie thermodynamisch stabiler ist. Die erhöhte Stabilität ist damit erklärbar, dass das Zentralmetallion bei dieser Form zusätzlich von je einem Stickstoffatom der beiden Nachbarmoleküle koordiniert ist, was bei der  $\alpha$ -Form nicht der Fall ist. Bei einer Schichtpräparation oberhalb von 500° K ergibt sich die  $\beta$ -Form direkt<sup>19,20</sup>.

### 3.5.3 Wachstumsmechanismen in Filmen

Beim Schichtwachstum unterscheidet man prinzipiell drei Arten: das Inselwachstum, das Lagenwachstum und das kombinierte Wachstum. Diese drei Wachstumsarten unterscheiden sich prinzipiell in dem Verhältnis der Kohäsionsenergie zur Adhäsionsenergie. Die Adhäsionsenergie gibt dabei das Ausmaß der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat an, die Kohäsionsenergie das Ausmaß der Wechselwirkung untereinander. Es gilt:

Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum):  $E_{Ad} < E_{Ko}$

Lagenwachstum (van der Merve Wachstum):  $E_{Ad} > E_{Ko}$

Kombiniertes Wachstum (Stranski-Krastanov-W.):  $E_{Ad} \approx E_{Ko}$

Inselwachstum und kombiniertes Wachstum von Filmen werden am häufigsten beobachtet. Reines Lagenwachstum wurde für PcZn bisher noch nicht beobachtet. Beim Inselwachstum fungieren die zuerst abgeschiedenen Moleküle als Kristallisationskeime für die nachkommenden. Das hat zur Folge, dass sich anfangs isolierte Inseln bilden, die erst ab einer gewissen Schichtdicke zusammenwachsen und einen durchgehenden Film bilden. Als Beispiel mag hier das Wachstum von MePTCDI auf Quarzglas dienen<sup>21</sup>.

Das kombinierte Wachstum kommt dann zustande, wenn sich zuerst ein Film von ein oder zwei Monolagen auf dem Substrat ausbildet und sich darauf im Weiteren Inseln bilden, wie es z.B. für  $F_{16}PcCu$  auf Quarzglas gefunden wurde<sup>21</sup>.

Das Substrat, die Aufdampftrate und die Substrattemperatur beeinflussen zusätzlich die Art des Wachstums. Das Substrat ist dann entscheidend wenn es sich um epitaxiales Wachstum handelt, d.h. wenn sich die Struktur des Substrats und die Struktur der aufgebrachtten Schicht in wohldefinierter Beziehung zueinander stehen. Dies ist am ehesten bei kleinen Aufdampfraten (also bei wenigen Monolagen pro Minute) der Fall. Im Unterschied zur echten Epitaxie können hier die Gitterkonstanten der verschiedenen Materialien im Allgemeinen nicht übereinstimmen. Sie entsprechen höchstens einem Vielfachen voneinander. Bei quasiepitaxialem Wachstum wächst die Schicht mit wohldefinierter Orientierung ohne die Ordnung des Substrats zu übernehmen. Erreicht werden kann dies durch kinetische Kontrolle bei hohen Aufdampfraten und niedrigen Substrattemperaturen, um eine Umordnung zu verhindern.

### 3.6 PVD (Physical Vapour Deposition)

Die Prozesse der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (physical vapour deposition) umfassen folgende Verfahren: Aufdampfen, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenplattieren sowie die reaktiven Varianten der oben genannten Prozesse (siehe Vorlesung Prof. Schlettwein 02.05.07).

Beim Bedampfungsprozeß wird die zu verdampfende Substanz im Vakuum in einem geeigneten Behälter (Keramiktiegel; Ta-Schiffchen, W-Drahtspirale etc.) durch Energiezufuhr (Stromwärme, Elektronenstrahl, Laser, Bogenentladung u.a.) auf eine hinreichend hohe Temperatur erwärmt. Die thermisch frei-

gesetzten Atome oder Moleküle verlassen die Oberfläche des Verdampfungsgutes und kondensieren als Schicht auf den Substraten und den umgebenden Wänden. Da der Prozeß üblicherweise im Hochvakuum ( $p < 10^{-5}$  mbar =  $10^{-3}$  Pa) stattfindet, bewegen sich die Beschichtungsteilchen praktisch geradlinig - d.h. ohne Kollisionen mit Gasatomen - von der Quelle zum Substrat. Um genau definierte Schichteigenschaften erzielen zu können, muß die Substrattemperatur während der Beschichtung oft bis zu einigen  $100^{\circ}\text{C}$  betragen. Dies wird durch Heizstäbe oder Quarzlampen erreicht. Mittels Glimmelektroden kann das Substrat vor der Beschichtung durch Ionen und/oder Elektronenbeschuß gereinigt werden, was für gute Haftenhaftigkeiten sehr wichtig ist. Ein geeignetes Vakuumsystem, Gaseinlässe und verschiedene mechanische Einrichtungen (Blenden, Shutter, motorische Substratbewegung) sind für die Grundausstattung einer Bedampfungsanlage ebenfalls notwendig (Abb. 2.)

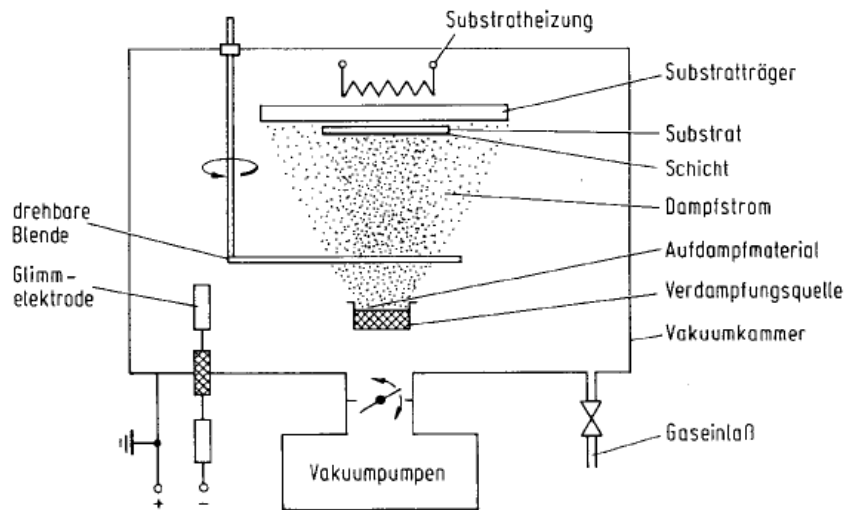


Abb.2: Schematische Darstellung einer Bedampfungsanlage

Die räumliche Verteilung der Dampfstromdichte ist hier dargestellt:

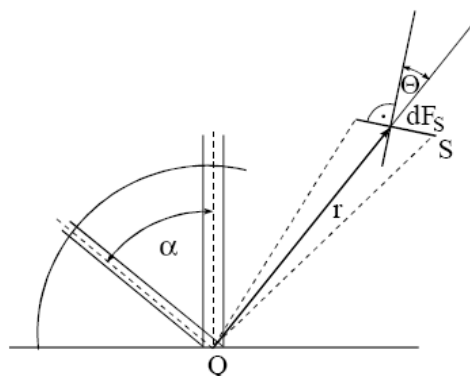


Abb. 3.: Geometrische Verhältnisse zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung beim

Aufdampfen; **Q**: Quelle, **S**: Substrat, **r**: Abstand Quelle/Substrat;

**dFs**: Infinitesimales Flächenelement des Substrates

**Θ**: Neigungswinkel Substrat/Quelle,  $\Phi(\alpha)$  = in den Raumwinkel emittierter Materialstrom

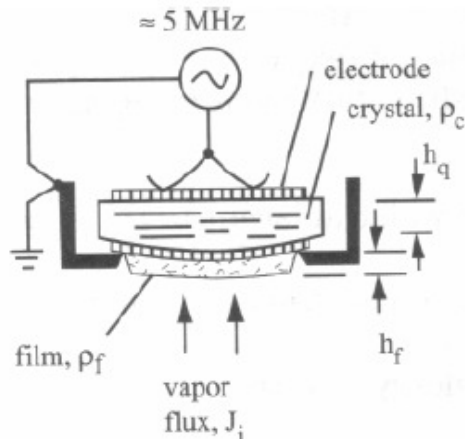
Unter Berücksichtigung der Geometrischen Verhältnisse in Abb. 3. ergibt sich für die Auftreffrate in einem beliebigen Punkt des Substrates:

$$R = \Phi(\alpha) \frac{\cos \Theta}{r^2} = \frac{m_1 \cos \alpha \cdot \cos \Theta}{\pi r^2}$$

Diese Gleichung wird auch als "Hertz-Knudsen-Gesetz" bezeichnet und erlaubt die Bestimmung von Ratenverteilungen (und, bei konstanter Verdampfungsrate, Schichtdickenverteilungen) für beliebige Aufdampfgeometrien.

### 3.6.1 Schichtdickenbestimmung

Die Messung der Schichtdicke wird während des Aufdampfens normalerweise mit einem Schwingquarz (QCM) überwacht (siehe Vorlesung). Man nutzt hier die Beziehung zwischen der Schwingfrequenz und der Masse des schwingenden Objekts:



Quartz-crystal deposition monitor in cross section.

$$\nu_r = \frac{1}{T_v} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$\nu_r$  = resonant frequency, Hz  
 $T_v$  = vibrational period, s  
 $k$  = spring constant (stiffness), N/m (= kg/s<sup>2</sup>)  
 $m$  = mass, kg

$$\Delta T_v \propto m_f \propto \rho_f h_f$$

Die Beziehung zwischen Frequenzänderung und des QCM und der Massenänderung (und damit der erhaltenen Schichtdicke) kann auch über die Sauerbrey-Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta f = -\frac{2}{\rho v} \Delta M \cdot f_0^2$$

$\Delta f$ = Frequenzänderung,  $v$ = Wellengeschwindigkeit im Schwingquarz,  $\rho$ = Dichte des Schwingquarzes,  $\Delta M$ =Massenänderung

### 3.7 UV/Vis Spektroskopie

Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Molekül ein Photon einer bestimmten Energie unter Erhöhung seiner eigenen Energie absorbiert. In der hier beschriebenen optischen Spektroskopie wird dabei das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Zusätzlich tritt meist eine Änderung des Schwingungszustandes und bei Gasen auch eine des Rotationszustandes ein.

Bei der Spektroskopie wird die Absorption des Lichtes in Abhängigkeit von der Frequenz registriert. Dies bedeutet, dass bei Absorption einer bestimmten Frequenz  $\nu$  zwei Energieniveaus mit einer Energiedifferenz von  $h \cdot \nu$  vorhanden sind ( $h$ - Plancksches Wirkungsquantum). So lassen sich mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie Informationen über die verschiedenen Energiezustände eines Moleküls gewinnen.

Grundlegend für die Messungen ist die Bestimmung der Intensität, welche wie folgt ausgewertet wird:

$$dI = -\alpha(\omega) \cdot I \cdot dx \quad (1)$$

dx: Eindringtiefe in die Probe

dl: Abnahme der Intensität

I: Lichtintensität vor der Probe

$\alpha(\omega)$ : Absorptionskoeffizient

Hieraus ergibt sich durch Integration über die Probe das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I_E = I_A \times e^{-\alpha \cdot l} \quad \text{im Festkörper}^{22} \quad (2)$$

$\alpha(\omega)$ : Absorptionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}$ )

l: Probendicke

$I_A$ : Anfangsintensität

$I_E$ : Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe

**Da die Absorptionsbanden aber nicht scharf sind, sondern sich je nach Molekülumgebung über einen gewissen Bereich erstrecken wird  $\alpha$  durch  $\Lambda$  (integraler Absorptionskoeffizient) ersetzt.** Dieser ist im Prinzip die Summe aller Absorptionskoeffizienten des Frequenzintervalls.

$$\Lambda = \int \alpha(\nu) d\nu \quad (\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (3)$$

Als Maß für die (dimensionslose) Oszillatorstärke  $f$  wählen wir:

$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0}{N_A \cdot e^2 \cdot [J]} \cdot \Lambda \quad (4)$$

$m_e$ : Masse Elektron

c: Lichtgeschwindigkeit

$\epsilon_0$ : "Permittivity of space"

$N_A$ : Avogadro-Konstante

e: Elementarladung

[J]: Konzentration von Absorbern in der Probe

Bei der Berechnung der Oszillatorstärke für das einzelne Molekül muss hierbei durch die Konzentration von Absorbern im Strahlengang dividiert werden. Im Festkörper kann dieser Wert aus den Gitterkonstanten und der Molekülmasse berechnet werden. Der errechnete Wert  $f$  ist hier also auch immer eine Mittelung über viele Moleküle. In Lösungen wird aufgrund der definiert herstellbaren unterschiedlichen Konzentrationen gleich der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  verwendet<sup>23</sup>:

$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A \quad \text{mit} \quad A = \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (5)$$

Der molare Extinktionskoeffizient wird üblicherweise zur Basis 10 angegeben, es gilt also:

$$dI = -(2,3) \cdot \epsilon(\omega) \cdot [J] \cdot I \cdot dx ,$$

$$I_E = I_A \times 10^{-\epsilon[J]l} \quad \text{in der Lösung}^{24} \quad (6)$$

$\epsilon$ : molarer Extinktionskoeffizient ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$l$ : Probendicke

$I_A$ : Anfangsintensität

$I_E$ : Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe

Aus der Oszillatorstärke folgt nun das Übergangsdipolmoment:

$$M = \left[ \left( \frac{3}{8\pi^2} \right) \left( \frac{he^2}{m_e \omega} \right) \cdot f \right]^{1/2} \quad (7)$$

$M$  ist der Betrag eines Vektors, dem Übergangsdipol. Er ist das Maß für die Richtung und die das Ausmaß der bei der Anregung verschobenen Ladung. Hieraus ergeben sich auch die Auswahlregeln für elektronische Übergänge,  $M$  ist null, wenn die Übergänge nicht unter Symmetrieerhalt erfolgen.<sup>25</sup>

Aus den erhaltenen Absorptionsspektren lässt sich außer Informationen über die elektronischen Zustände eines Moleküls, wie schon erwähnt, auch Auskunft über die Schwingungszustände erlangen. Diese tauchen in der Feinstruktur der gemessenen Spektren auf, jedoch nur wenn die einzelnen Moleküle sehr gering miteinander wechselwirken, wie in Gasen oder verdünnten Lösungen. Diese Schwingungsfinestruktur wird ansonsten durch die aufgrund der starken Wechselwirkungen entstehenden Bandenaufspaltungen und -verbreiterungen überlagert, so dass sie im Spektrum nicht mehr sichtbar ist.

Aus dem angeregten Zustand kommt es abschließend zur strahlungslosen Deaktivierung bis in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. In Lösungen in denen Lösungsmittel und Molekül stark wechselwirken, findet sich keine Schwingungsstruktur im Spektrum. Diese Wechselwirkungen verhindern einen klaren Schwingungsübergang. Es ergibt sich nur noch eine breite Bande für den wahrscheinlichsten Übergang.

Eine Anregung erfolgt aber nur dann, wenn die Übergangsdipole parallel zum elektrischen Feld des Lichtes ausgerichtet sind, da die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes im Vergleich zu der Dimension der Moleküle groß ist. Daraus folgt, dass das elektrische Feld des Lichtes über eine große Anzahl von Molekülen in Phase ist.

Bei der Spektroskopie von Molekülkristallen ergeben sich weitere Modelle, bei denen genauer auf die intermolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle im Kristall eingegangen wird. Bei einer Anregung eines Moleküls,

meist HOMO $\Rightarrow$ LUMO, entsteht im Festkörper ein Elektron-Loch Paar. Diese werden durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem aus dem Valenzband angeregten Elektron und dem dort verbleibenden Loch aneinander gebunden. Die einfachste mathematische Beschreibung eines solchen excitonischen Zustandes wird durch das sog. Wasserstoffmodell<sup>26</sup> geliefert, in dem sich die möglichen Energiezustände  $E_n, \mathbf{K}$  des aneinander gebundenen Elektronen-Loch-Paares im wesentlichen durch die Bohrschen Eigenzustände ergeben. Um diese Eigenzustände an die excitonische Situation im Halbleiter anzupassen, muss statt der Elektronenmasse in der Bohrschen Gleichung die reduzierte effektive Masse  $\mu^*$  der effektiven Massen von Elektronen ( $m_L^*$ ) und Löchern ( $m_V^*$ ) verwendet werden, sowie  $\epsilon_0$  mit der Dielektrizitätskonstanten des Halbleitermaterials modifiziert werden und ein Term hinzugefügt werden, der die kinetische Energie des Schwerpunkts berücksichtigt, wobei  $\mathbf{K}$  der der Schwerpunktsbewegung beider Teilchen entsprechende Wellenvektor ist. Diese Änderungen bewirken ein stark komprimiertes Wasserstoffspektrum, wobei die Terme  $E_n, \mathbf{K}$  knapp unterhalb der Bandkante einsetzen können. Dies führt zu erhöhten Absorptionskonstanten im Bereich von Photonenergien unterhalb der Bandlücke, wobei aufgrund der von Lichtquanten übertragbaren vernachlässigbar kleinen Wellenzahlvektoren nur excitonische Zustände mit  $\mathbf{K} \approx \mathbf{0}$  angeregt werden können. Eine Messung dieses Effekts muss bei tiefen Temperaturen geschehen, da der Abstand der Excitonenniveaus zur Bandkante klein ist. Aus der Behandlung mit dem Bohrschen Wasserstoffmodell ergeben sich vor allem in anorganischen Halbleitern (GaAs, Si, etc.) Excitonradien von der Größenordnung  $10^{-8}$ , diese Excitonen nennt man Mott-Wannier-Excitonen. In Molekül-, Edelgas- und Ionenkristallen findet man hingegen sog. Frenkel-Excitonen. Ihre Bindungsenergie liegt im Bereich von 1 eV und im Gegensatz zu den Mott-Wannier-Excitonen ist die Wellenfunktion des Elektron-Loch-Paares an einem Atom bzw. Molekül lokalisiert.

Ein Elektron-Loch-Paar kann nun in einem Kristall von Molekül zu Molekül springen, was als Wanderung eines Excitons im Kristall bezeichnet wird (Abb. 1).

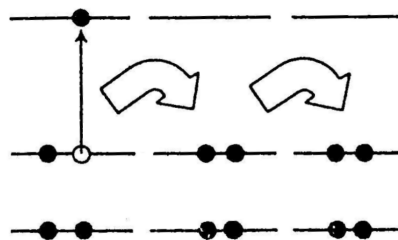


Abb. 1: Bewegliche Anregung im Kristall- Exciton

Bei den Frenkel-Excitonen springen das Elektron und das Loch zusammen von Molekül zu Molekül, der mittlere Abstand des Paares ist klein. Die andere Art ist dadurch gekennzeichnet, dass Elektron und Loch auf verschiedene Moleküle springen, wobei sie jedoch relativ dicht beieinander bleiben, ihr mittlerer Ab-

stand ist aber größer als im ersten Fall. Da man in Molekülkristallen meist das Frenkel-Exciton findet, wird hier nur auf diesen Fall eingegangen.

Damit die Excitonen überhaupt wandern können, muß eine Wechselwirkung, eine Überlappung ihrer Wellenfunktionen, zwischen Teilchen, die den Kristall aufbauen, bestehen. Dabei führt eine schwache Wechselwirkung zu einer langsamen, eine starke Wechselwirkung zu einer schnellen Wanderung.

Der Mechanismus, der der Excitonenwanderung zugrunde liegt, ist die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolen der Anregung. Ein elektrischer Dipol gibt eine Ladungsungleichverteilung in einem Molekül an. Ein solcher Dipol kann nun wiederum durch elektrostatische Anziehung im Nachbarmolekül ebenfalls einen Dipol erzeugen. Dieser Vorgang setzt sich von einem zum nächsten Molekül fort. So wandert das Exciton durch den Kristall.

Nach diesem Modell ergeben sich drei Grenzfälle, wobei zu berücksichtigen ist, dass nur Übergänge erlaubt sind, bei denen die Summe der beiden Dipole ungleich null, da die Absorption des Lichtes ja eine Dipoländerung erfordert:

Zum einen können die Dipole parallel zueinander stehen, wobei sie in eine Richtung orientiert sind (H-Aggregat). Diese Anordnung bewirkt eine Excitonenabsorption bei höheren Frequenzen, da der erlaubte phasengleiche Übergang energetisch ungünstig ist.

Eine andere Möglichkeit ist die "Kopf-Schwanz-Anordnung", wobei sich die Dipole hintereinander aufreihen (J-Aggregat). Der phasengleiche Übergang ist energetisch günstig, die Absorption wird zu kleineren Frequenzen verschoben.

Die dritte Möglichkeit tritt in Kristallen auf, in deren Elementarzelle zwei Moleküle vorliegen und diese coplanar, gewinkelt zueinander liegen. Hierbei sind zwei Anordnungen erlaubt, zum einen können sie "Kopf an Kopf" bzw. "Schwanz an Schwanz" zueinander stehen, oder sie sind der "Kopf" eines Dipols und der "Schwanz" eines anderen zueinander geneigt. Da beide Anordnungen gleichzeitig auftreten können kommt es zu einer Bandenaufspaltung (Excitonen- oder Davydov-Splitting).<sup>27</sup>

Diese drei Anordnungen sind schematisch in Abb. 2 dargestellt.

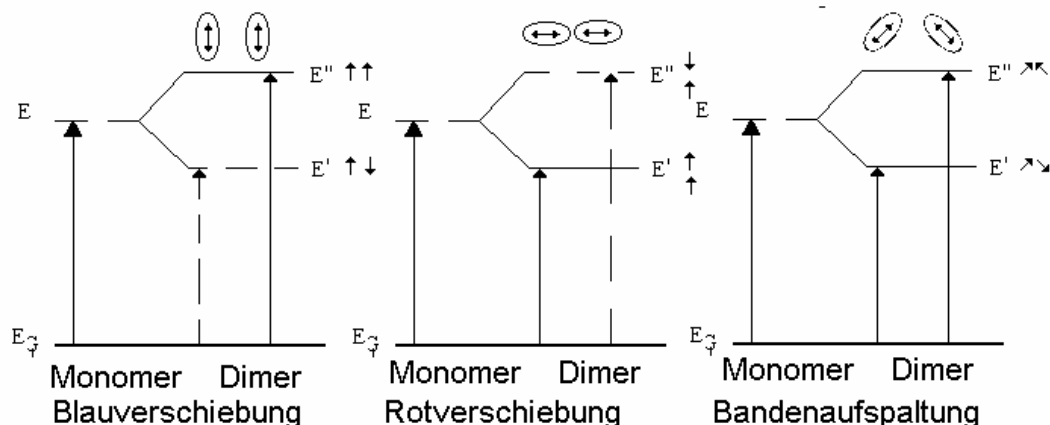




Abb.2: Excitonen-Splitting für verschiedene Anordnungen von Dimeren (gestrichelte Übergänge sind verboten)<sup>28</sup>

Aus dem Excitonen-Splitting ergibt sich nun die Wechselwirkungsenergie eines Moleküls mit den nicht translationsäquivalenten Molekülen. Daraus erfolgt die mathematische Beschreibung der Anregungsenergie in einen Excitonen-zustand  $\Delta E_{(er)}$ .

In einem Kristall mit N Molekülen erscheinen in der Regel N Exciton-Banden im Spektrum, wenn alle elektrisch dipolerlaubt sind.

Eine genauere Betrachtung des Excitonen-Splittings erklärt das Aussehen der Q-Bande im Kristall (Abb.3).

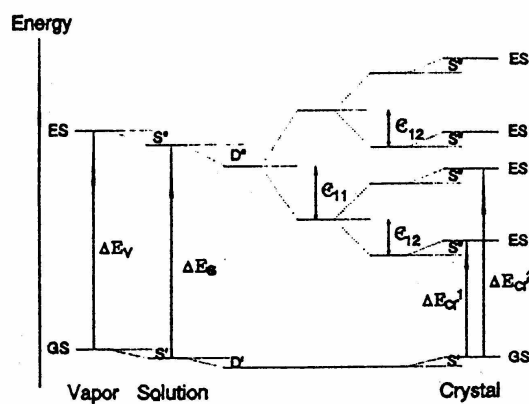


Abb.3: Excitonen-Splitting im Kristall<sup>25</sup>

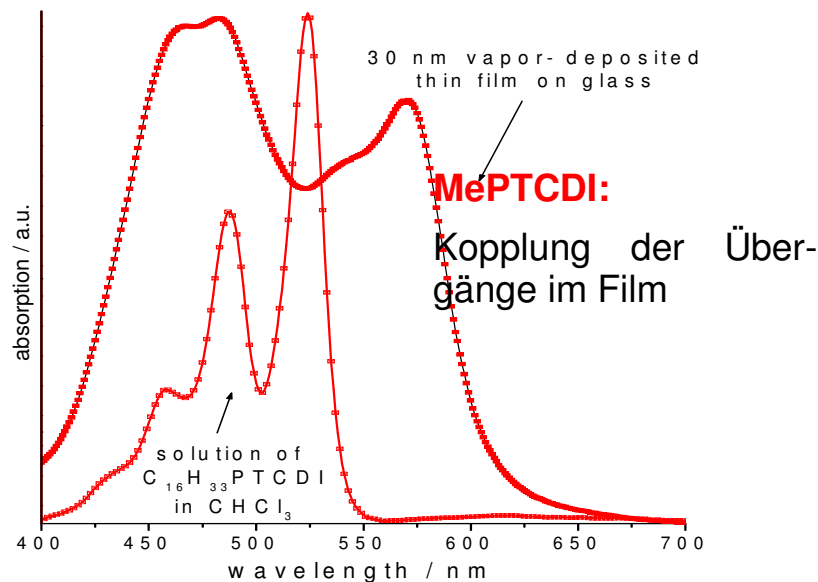


Abb. 4: Absorptionsspektrum einer MePTCDI Dünnschicht und einer analogen Lösung

## 4 Durchführung

### 4.1 Teil A

Die elektrische Charakterisierung wird während des Aufdampfens im Vakuum vorgenommen. Der Druck in der Vakuumkammer sollte während des Aufdampfens maximal im Bereich von  $10^{-5}$  mbar liegen.

- 1) Um dies zu erreichen, sollte die Vakuumkammer nur kurz belüftet werden. Hierzu wird zuerst die Turbomolekularpumpe (Tmp) ausgeschaltet. Wenn ein Druck von etwa 1 mbar erreicht wird, kann auch die Vorpumpe ausgeschaltet werden. Wenn die Vakuumkammer belüftet ist, sollte der Substrathalter ausgebaut werden, das Substrat in diesen eingeführt und elektrisch kontaktiert werden. Nun wird der Substrathalter wieder eingebaut und zuerst die Vorpumpe, dann ab einem Druck von 10 mbar die Tmp eingeschaltet.
- 2) Während die Kammer evakuiert wird, sollte eine Strom-Spannungskurve des unbedampften Substrates gemessen werden. Die Messgeräte (Aufbau 1: Picoammeter 487 und Aufbau 2: Elektrometer 617 von Keithley) werden am PC bedient. Benutzen Sie hierfür bei dem Aufbau 1 unter Testpoint die Anwendung „fetfast.tst“ bzw. beim Aufbau 2 die Applikation „Chip\_fetfast“. Geben Sie folgende Werte ein: StartGateVoltage 0, EndGateVoltage 1, Gateschritt 1, Wartezeit Gate 0.1, min. Drainsp. -20, max Drainsp. 20, Drainsp. Schritte 2, Messwerteanzahl 20. Stellen Sie den Messbereich auf Auto. Die Strom-Spannungs-Kurve sollt eine ohmsche Gerade ergeben, der Strom sollte  $10^{-10}$  Ampere nicht überschreiten. Speichern Sie am Aufbau 1 die Messdaten ab unter F:\Praktikum\Name\_Datum\Messung2 und die dazugehörigen Mittelwerte unter F:\Praktikum\Name\_Datum\Messung. Am Aufbau 2 entsprechend unter E:\Praktikum\Name\_Datum\Messung und E:\Praktikum\Name\_Datum\Messung2. Verwenden Sie die angegeben Ordner auch für die folgenden Messungen während des Aufdampfens.
- 3) Wenn ein Druck von  $< 5 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht wurde, kann mit dem Hochheizen der Quelle begonnen werden. Hierfür wird beim Aufbau 1 die Messroutine „aufdamp.tst“ in Testpoint gestartet, beim Aufbau 2 die Applikation „Chip\_aufdampfen\_mit\_HP“. Bei der Aufdampfroutine sollte eine Messintervall von 8 s und eine Messspannung von 10 V angelegt werden, es sollte eine Datei während des Hochheizens und eine während des Aufbringens der Schicht erstellt werden. Die Quelle sollte in 0,5 V Intervallen hochgeheizt werden. Messen Sie die zur der angelegten Heizspannung zugehörige Quellentemperatur. Es ist zu beachten, dass das Substrat beim Hochheizen nicht bedampft wird. Hierzu sollte die Winkeleinstellung des Probenhalters auf  $80^\circ$  eingestellt sein. Es sollte beim Hochheizen eine Aufdampftrate von 0,6 Hz / 8 s erreicht werden. Anschließend sollte die erste Messung gestoppt und eine zweite Datei angelegt werden.
- 4) Die Messung sollte simultan mit dem Drehen des Probenhalters und der damit verbundenen Exposition des Substrats gestartet werden. Nach

dem Aufbringen von 30 nm PcZn sollte die Messung gestoppt, die Heizquelle ausgeschaltet und das Substrat nach oben gedreht werden.

- 5) Sofort im Anschluss sollte eine dritte Messung gestartet werden, die die Änderung des Stromtransports nach Beenden des Aufdampfvorgangs aufzeichnet.
- 6) Nach ca. 20 min sollte die Messung gestoppt und eine Strom-Spannungskurve aufgenommen werden. Benutzen Sie dieselben Werte unter fetthast wie bei Punkt 2.
- 7) Anschließend sollte die Schicht belüftet werden und die zugehörige Stromänderung gemessen werden. Hierzu benutzt man wieder die Aufdampfrountine, notiert den Druck bei einem definierten Zeitpunkt und schaltet die Tmp ab. Bei  $1 \cdot 10^x$  mbar sollte jeweils der Druck und der zugehörige Zeitpunkt notiert werden. Bei Erreichen des Vorvakuums (etwa 5 mbar) sollte die Vorpumpe ausgeschaltet werden und bei 100, 500 und 1000 mbar die Zeit notiert werden. Etwa 10 min nach Erreichen der or (out of range) Anzeige, kann die Messung gestoppt werden.

## 4.2 Teil B

Für die Spektroskopie steht ein Probenträger mit verschiedenen Schichtdicken zur Verfügung. Für die Absorptionsspektroskopie der verschiedenen Schichten muss nun die Probe in den Strahlengang des Spektrometers eingebracht werden. Hierfür steht eine Box zur Verfügung an welche die Lichtleiter des Spektrometers angeschlossen werden können. Das Spektrometer ist an einen Computer angeschlossen:

- 1) Schalten Sie den Computer an und betätigen Sie den Power-Knopf des Spektrometers (untere Box, Aufschrift tec5AG)
- 2) Falls die Lichtleiter nicht angeschlossen sind, schließen Sie sie an die Probenbox an. Die Lichtleiter dürfen nicht geknickt oder aufgerollt werden.
- 3) Starten Sie die Messsoftware mit einem Doppelklick auf das Icon MultiSpecPro (Desktophintergrund)
- 4) Messen Sie zuerst den Dunkelstrom. Hierzu stellen Sie an der oberen Box des Spektrometers den Shutter auf closed und klicken sie den „Dark“-Button an. Der Dunkelstrom kann dargestellt werden, indem man bei „Display“ „Dark Current“ einstellt.
- 5) Messen sie nun die Referenz. Hierzu bringen sie den bedampften Probenträger in die Probenbox ein und durchstrahlen Sie das Glas an unbedampfter Stelle. Stellen Sie das Spektrometer auf „Shutter open“ und klicken Sie den Button „Reference“ an. Bei „Overflow“-Anzeige: Unter Setup > Measurement Setup muss bei Channel 1 eine kürzere Integrationszeit gewählt werden. Ändern Sie diese und wiederholen Sie ab Punkt vier. Die Anzeige „Reference“ in Prozent sollte nahe bei Hundert liegen. Dies wird durch die Wahl der längstmöglichen Intergrationszeit ohne „Overflow“ erreicht.

- 6) Messen Sie nun die verschiedenen Schichtdicken. Schieben sie den Probenträger in der Halterung weiter, damit die entsprechenden Bereiche durchstrahlt werden. Klicken Sie den „Sample“-Button an und wählen Sie bei Display: Sample Data. Hier sollte die gemessene Referenz über der nun gemessenen Kurve liegen. Die Absorbanz kann nun mit Display: absorbance angezeigt werden. .
- 7) Speichern Sie die Messung, indem Sie den ASCII –Button anklicken. Speichern Sie unter D:\Praktikum\Namen\_Datum\Messung.txt. Dunkelstrom und Referenz müssen nur einmal gemessen werden. Wählen Sie bei Data Format entsprechend „Dark Curren“ etc. Speichern Sie für jede Schichtdicke Sample und Absorbance mit z. B. 30nm und 30nm\_abs und ändern sie jeweils das Data Format.
- 8) Wiederholen sie die vorangegangene Prozedur für equivalente, bereits 3h bei 300Grad getemperte Proben (liegen somit in der  $\beta$ -Modifikation vor).

## 5 Auswertung

### 5.1 Teil A

- 1) Berechnen Sie den Widerstand des unbedampften Substrates und vergleichen Sie ihn mit dem Widerstand von Glas. Wenn Sie Abweichungen feststellen diskutieren Sie, worin diese begründet sein könnten.
- 2) Stellen Sie zur Messung während des Hochheizens der Quelle die erhaltenen Aufdampfraten gegen die Zeit graphisch dar und markieren Sie die zugehörige Quellentemperatur. Wie ist es zu erklären, dass schon bei recht geringer Temperatur eine Aufdampfrate erzielt wird?
- 3) Stellen Sie den erhaltenen Stromverlauf gegen die Schichtdicke graphisch dar. Diskutieren Sie anhand der Messung die vorliegenden Wachstumsmechanismen.
- 4) Rechnen Sie den Strom bei den angegebenen Schichtdicken in die Leitfähigkeit um und tragen Sie anschließend die Leitfähigkeit gegen die Schichtdicke auf. Bei welcher Schichtdicke ist PcZn am leitfähigsten?
- 5) Wie verhält sich der Strom nach dem beenden des Aufdampfens? Plotten Sie hierzu die Leitfähigkeit der Schicht. Wie ist das beobachtete Verhalten zu erklären?
- 6) Stellen Sie anhand der im Vakuum aufgenommenen Strom-Spannungskurve fest, ob der Strom in der Schicht raumladungs- oder kontaktbegrenzt ist. Verwenden Sie hierzu die Formeln aus (6), versuchen Sie hiermit den Strom-Spannungsverlauf anzufitten. Benutzen Sie hierfür Origin.
- 7) Stellen sie den Belüftungsvorgang graphische dar. Tragen Sie hierzu den Strom gegen die Zeit auf und markieren Sie die gemessen Drücke. Gehen Sie davon aus, das PcZn als Lochleiter fungiert und dass der gemessene Effekt durch Sauerstoff hervorgerufen wird. Wie muss der in der Luft enthaltene Sauerstoff in der Schicht wirken?

## 5.2 Teil B

- 1) Stellen sie die gemessenen Absorptionskoeffizienten ( $\text{cm}^{-1}$ ) (errechnen sie diese aus der gemessenen Absorbance, diese ist angegeben im dekadischen Logarithmus:  $\text{Abs} = -\lg(I/I_0)$ ) in Abhängigkeit zur Wellenlänge des Lichts (nm) graphisch dar. Achten Sie hierbei auf Offset und Wahl der Skala um die Banden zwischen 450nm und 850nm gut aufzulösen. Gehen Sie beim Ausgleich des Offsets davon aus, dass jeweils das kleinste gemessene  $\alpha$  (im Bereich 500nm) dem Wert 0 entspricht. Vergleichen Sie in einem Graphen die  $\alpha$ - und  $\beta$ - Modifikation bei 30nm.
- 2) Bestimmen Sie die Absorptionsmaxima der einzelnen Schichtdicken der verschiedenen Modifikationen.
- 3) Wie steht das Vorhandensein und die Lage der Absorptionsmaxima im Zusammenhang mit der Anordnung der Moleküldipole? Welcher Anteil überwiegt bei  $\alpha$ - und welcher bei der  $\beta$ - Modifikation bei 30nm?
- 4) Bestimmen Sie aus den gewonnenen Spektren mit Hilfe von Origin jeweils das  $\Lambda$  der PcZn Absorptionsbanden. Gehen sie davon aus, dass die Absorption eines Photons bei einem Molekül immer dann am größten ist, wenn Molekülebene und Ausbreitungsrichtung des Lichts orthogonal zueinander sind. Was für einen Zusammenhang ergibt sich nun für den Größe des Integralen Absorptionskoeffizienten und der Anteil der zu dem Substrat parallel ausgerichteten Moleküle? Treffen Sie hieraus vergleichende Aussagen für die Orientierung zum Substrat bei den verschiedenen Schichtdicken und Modifikationen.
- 5) Berechnen sie aus den in 3.5.2 angegebenen Werten die Dichte von PcZn. Beachten sie dabei, dass in Abbildung 6 für die  $\alpha$ -Phase die doppelte Elementarzelle im Vergleich zur einfachen Elementarzelle für die  $\beta$ -Phase gezeigt ist. Leiten Sie aus der Dichte die Konzentration von Absorbieren in der Probe ab.
- 6) Bestimmen Sie jeweils die Übergangsdipolmomente der Modifikationen. Das Dipolmoment wird zu den einzelnen Peaks (Übergängen) bestimmt.

---

<sup>1</sup>J. Simon, J. Andre, Molecular Semiconductors, Springer Verlag (1985)

<sup>2</sup> P. A. Tipler, Physik, Spektrum Lehrbuch

<sup>3</sup> W. Brütting, Physics of Organic Semiconductors, Wiley-VCH (2005)

<sup>4</sup> C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, 18th Edition, (2005)

<sup>5</sup> C. Kittel, Quantum Theory of Solids, Wiley, New York, (1963)

<sup>6</sup> S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, (1981)

<sup>7</sup> J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950)

<sup>8</sup> N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Festkörperphysik, Oldenburg Verlag

<sup>9</sup> E. Conwell, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, **77**, 380 (1950)

- 10 V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, M.E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226601, (2005)
- 11 J. H. Schön, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.*, **89**, 336 (2001)
- 12 P.G. Le Comber, W.E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 509 (1970)
- 13 W.D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972)
- 14 H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, D.M. Pai, *Phys. Rev. B.*, **26**, 3105 (1982)
- 15 A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960)
- 16 C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.1 (1989)
- 17 C.C. Leznoff, A.B.P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol.3 (1993)
- 18 J.-P. Meyer, D. Schlettwein, *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **6**, 239 (1996)
- 19 J. Simon, J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag (1985)
- 20 Snow, A. W., Barger W.R.; in: Leznoff; C.C., Lever, A. B. P.; "Phthalocyanines"; VCH; New York, Weinheim, Cambridge 1989
- 21 D. Schlettwein, H. Graaf, J.-P. Meyer, T. Oekermann, N.I. Jaeger, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3078, (1999)
- 22 Demtröder W., „Experimentalphysik 3“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (2000)
- 23 Atkins, P.W.: „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- 24 Hesse M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1991)
- 25 Chau, L.-K.; England, C.D.; Chen, S.; Armstrong, N.R.: *J. Phys. Chem.* **97**, 2699-2706 (1993)
- 26 Ibach H., Lüth H., „Festkörperphysik“, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995)
- 27 Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A.: *Pure Appl. Chem.* 1965, **11**, 371
- 28 Kasha, M. in: DiBartolo (Ed.): „Spectroscopy of the Excited State“, Plenum Press 1976