

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

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Martin Binder  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juni 2009



Über Infrarotspektroskopie an  
dünnen Filmen des  
phosphoreszenten Farbstoffs  
*mer-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>*

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



**Über Infrarotspektroskopie an dünnen Filmen des phosphoreszenten Farbstoffs  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$**  – Das Aufwuchsverhalten von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  wird mit verschiedenen Messgeometrien untersucht. Dafür werden dünne Filme im Nanometerbereich unter Ultrahochvakuum-Bedingungen thermisch aufgedampft. Dabei zeigt sich:  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  bildet amorphe Filme mit nur schwacher van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Die Ergebnisse werden mit quantenchemischen Rechnungen und Pulvermessungen des Moleküls verglichen. Die Schwingungsmoden können zugeordnet werden und es wird gezeigt, dass die Filme zerstörungsfrei aufwachsen. Der Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstumsverhalten wird ebenfalls gemessen. Die Wechselwirkung zwischen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  und Calcium wird in Abhängigkeit der Reihenfolge beim Aufdampfen und der Substrattemperatur untersucht. Dabei gibt es Hinweise, dass Calcium mit dem Molekül reagiert, die Bildung des Anions oder einer Komplexverbindung zwischen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  und Calcium kann aber ausgeschlossen werden. Die Degradation des Moleküls durch Anregung mit UV-Strahlung wird anhand der Photolumineszenzabnahme gemessen und die degradierte Probe wird mit Infrarotspektroskopie untersucht. Erste Ansätze zur *in situ* Messung bei Degradation durch Elektronenfluss werden vorgestellt.

**On infrared spectroscopy of thin films of the phosphorescent dye  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$**  – The growing behaviour of  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  is investigated with different measurement geometries. Therefore thin films in the nanometer regime are evaporated thermally under ultra high vacuum conditions. This leads to the development of amorphous films with only weak van-der-Waals interactions between the molecules. The results are compared to quantum mechanical calculations and powder measurements. The vibration modes can be assigned and it is shown, that the molecule grows without any damages. The influence of substrate temperature on the growth is also determined. The interaction between  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  and calcium is investigated depending on the order in which films are evaporated and on the substrate temperature. There are clues for a reaction between calcium and  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ , but which is not due to anion or complex formation. Degradation of the molecule with UV light excitation is measured by decreasing photoluminescence and the degraded sample is checked with infrared spectroscopy. First steps towards an *in situ* measurement during electron charge flow is presented.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Organische Leuchtdioden (OLEDs) . . . . .	5
2.1.1	Historische Entwicklung . . . . .	5
2.1.2	Aufbau und Funktionsweise einer OLED . . . . .	7
2.1.3	Phosphoreszenz und Fluoreszenz organischer Materialien . . . . .	9
2.1.4	Exzitonenbildung in phosphoreszenten Emittern . . . . .	10
2.1.5	Degradation in OLEDs . . . . .	13
2.2	Aufwachsen dünner Filme . . . . .	15
2.2.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	15
2.2.2	Filme aus organischen Molekülen . . . . .	18
2.3	Die Infrarotspektroskopie . . . . .	19
2.3.1	Kurze historische Entwicklung . . . . .	19
2.3.2	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) . . . . .	20
2.3.3	Theoretische Beschreibung der Reflexion von Infrarotstrahlung an dünnen Filmen auf metallischen Substraten . . . . .	22
2.3.4	Theoretische Grundlagen der Beschreibung IR-aktiver Schwingungsmoden . . . . .	28
2.4	Drude-Modell der metallischen Leitfähigkeit . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>31</b>
3.1	Die UHV-Kammer . . . . .	31
3.2	Das FTIR-Spektrometer . . . . .	34
3.2.1	Funktionsweise der FTIR-Spektroskopie . . . . .	36
3.3	Die Verdampfer . . . . .	40
3.4	Die Probenhalter . . . . .	43
3.5	Die Proben und die Substrate . . . . .	44
3.6	Aufbau Laserdegradationsexperimente . . . . .	46
3.7	Stromdegradation . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Resultate und Diskussion</b>	<b>49</b>
4.1	Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen . . . . .	49

## Inhaltsverzeichnis

4.1.1	IR-Messungen in Transmissionsgeometrie . . . . .	50
4.1.2	Messungen in IRRAS-Geometrie . . . . .	51
4.1.3	Vergleich mit Theorie und Pulverspektrum . . . . .	53
4.1.4	Orientierung der Moleküle beim Filmwachstum . . . . .	57
4.1.5	Entwicklung der Spektren während des Filmwachstums	61
4.1.6	Aufwachsen bei gekühltem und erhitztem Substrat . . .	63
4.1.7	Ausheilen der Filme . . . . .	66
4.1.8	Aufwachsen der Filme bei niedrigen Bedeckungen . . .	68
4.1.9	Zusammenfassung . . . . .	69
4.2	Calcium-Wachstum . . . . .	70
4.2.1	Charakterisierung des Silizium-Substrats . . . . .	71
4.2.2	Calcium auf Silizium . . . . .	72
4.2.3	Direkte Widerstandsmessung . . . . .	77
4.3	Die Calcium/ <i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> - Grenzfläche . . . . .	82
4.3.1	Calcium auf <i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> bei Raumtemperatur . .	82
4.3.2	<i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> auf Calcium . . . . .	86
4.3.3	Calcium auf <i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> bei kalter Probe . . . .	87
4.3.4	Gleichzeitiges Aufdampfen von Calcium und <i>mer</i> -Ir(cn- pmbic) <sub>3</sub> . . . . .	89
4.3.5	Interpretation . . . . .	91
4.4	Photolumineszenz und Laserdegradation . . . . .	95
4.4.1	Einfluss der Schichtdicke . . . . .	101
4.4.2	Temperatureinfluss . . . . .	102
4.4.3	Zusammenfassung Photodegradation . . . . .	103
4.5	Elektronenfluss-Experimente . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Liste der gezeigten Experimente</b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>C</b>	<b>Strukturformeln der erwähnten Moleküle</b>	<b>129</b>
<b>D</b>	<b>Weitere Spektren</b>	<b>131</b>
<b>E</b>	<b>C-Code für die Spektren-Simulation</b>	<b>133</b>



# 1 Einleitung

Als vor etwa 20 Jahren die erste moderne organische Leuchtdiode entwickelt wurde, hatte man bereits seit über 80 Jahren Grundlagenforschung an organischen Halbleitern betrieben: 1906 entdeckte der italienische Physiker ALFRED POCHEITINO die Photoleitung in einem Anthracen-Kristall und legte damit den Grundstein zur Untersuchung der organischen Halbleiter [1].

Daraus hat sich heute ein eigenständiger Forschungsbereich entwickelt, der sich nicht nur mit organischen Leuchtdioden befasst, sondern auch beispielsweise mit organischen Solarzellen oder organischen Transistoren. Oft fasst man dies unter dem Schlagwort organische Elektronik zusammen. Dabei ist es jedoch keineswegs das Ziel, die „herkömmliche Elektronik“ in allen Bereichen zu ersetzen, sondern vielmehr, sie zu ergänzen.

Den organischen Leuchtdioden kommt dabei eine besondere Rolle zu, einerseits weil hier die Entwicklungen am weitesten fortgeschritten sind und andererseits weil sich mit dieser Technik Anwendungen erschließen, die in den nächsten Jahren die Beleuchtungstechnik revolutionieren könnten [2]. Zudem erreichen die organischen Leuchtdioden – bereits nach heutigem Forschungsstand – Effizienzen, die weit über derjenigen von Glühbirnen und den meisten anderen Beleuchtungstechniken liegen. In Zeiten zunehmender Energieknappheit könnte dieser Aspekt immer wichtiger werden. Neben der Beleuchtungstechnik eignen sich die organischen Leuchtdioden außerdem hervorragend für flache Displays und könnten langfristig Plasma- und LED-Bildschirme ersetzen.

Das Potential der organischen Leuchtdioden hat auch die Politik erkannt, so startete das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die Initiative OPAL 2008 (*Organic Phosphorescent Area Light*). In einem engen Verbund aus Industrie und Universitäten schlossen sich führende internationale Unternehmungen wie BASF, OSRAM und Philips im Jahr 2006 zusammen, mit dem Ziel weiße organische Leuchtdioden auf den Markt zu bringen. Auch die vorliegende Dissertation ist im Rahmen von OPAL 2008 entstanden. Trotz aller Erfolge, die erzielt wurden, bleibt die mangelnde Stabilität tief blauer Farbstoffe ein Problem.

Für weiße organische Leuchtdioden muss man das gesamte Farbspektrum abdecken. Prinzipiell kann dies auf zwei Arten geschehen: Entweder man

## 1 Einleitung

benutzt eine Stapelung von rot, grün und blau emittierenden Schichten oder man verwendet – ähnlich wie bei den inorganischen weißen LEDs – nur eine blaue Leuchtdiode und benutzt zusätzlich Farbstoffe, die durch die blau emittierende Schicht angeregt werden und Photonen mit niedrigerer Energie ausstrahlen. Der erste Ansatz hat den Nachteil, dass sich die unterschiedliche Alterung der verschiedenen Farben langfristig bemerkbar macht und solche Schichtsysteme auch schwieriger herzustellen sind. Unabhängig welche Technik man verwendet, in jedem Fall kommt den blauen Farbstoffen eine Schlüsselrolle zu.

Wie kann man die Reaktionen und Mechanismen, welche zur Alterung und Degradation führen, experimentell aufklären? Nur dann ist es nämlich möglich, das molekulare Design der verwendeten Farbstoffe sinnvoll zu modifizieren.

Die Infrarotspektroskopie ist im Bereich der Oberflächenphysik eine etablierte Technik und insbesondere spezielle Methoden wie die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie ermöglichen die Messung an dünnen Schichten. Für Moleküle wie Kohlenmonoxid sind damit sogar Messungen unterhalb einer Monolage möglich, weil die Schwingung des Moleküls zu einer starken Änderung des Dipolmoments führt.

Die Motivation für diese Dissertation war die Frage, ob es gelingt, Infrarotspektroskopie zur Aufklärung der Degradation in organischen Leuchtdioden zu benutzen. Hierfür wurde die Degradation nicht an vollständigen Dioden untersucht, sondern nur an deren Herzstück, dem Farbstoff. Als Modellsystem diente das Molekül *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> der BASF SE. Bevor allerdings Degradationsuntersuchungen gemacht wurden, erwies sich die Infrarotspektroskopie als geeignetes Werkzeug, um Details des Filmwachstums des Moleküls zu untersuchen. Die Infrarotspektroskopie bietet nämlich die Möglichkeit, alle Messungen *in situ* durchzuführen, dies bedeutet, das Aufwachsen des Films kann direkt beobachtet werden. Zusätzlich bietet die Infrarotspektroskopie neben Einblicken in die chemische Struktur auch einen Zugang zur Morphologie der Filme, so konnte der amorphe Charakter des *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Films bestätigt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit bestand in der Untersuchung der Wechselwirkung des Moleküls mit Calcium. Wie auch andere Metalle mit niedriger Austrittsarbeit ist Calcium für die Herstellung von organischen Leuchtdioden wichtig, da diese Materialien als Kathode verwendet werden. Andererseits ist aber auch bekannt, dass es oftmals zu Reaktionen zwischen dem Metall und der organischen Schicht kommt, weswegen es gängige Praxis ist, einen Schutzfilm zwischen Metall und organischer Schicht aufzudampfen.

Die Arbeit ist so aufgebaut, dass zunächst die Grundlagen und die Theorie zu den durchgeführten Versuchen dargestellt werden (Kapitel 2). Danach wird

in Kapitel 3 der verwendete experimentelle Aufbau ausführlich beschrieben und in Kapitel 4 werden dann die wesentlichen Messungen gezeigt und diskutiert. Die Arbeit endet in Kapitel 5 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick.

Im Anhang wird die chemische Struktur einiger ausgewählter Moleküle, die in der Arbeit erwähnt werden, gezeigt. Zudem wird der Code des für die Spektrensimulation verwendeten C-Programms dargestellt und die in der Arbeit verwendeten Akronyme aufgelistet und erklärt. Im Anhang befindet sich darüber hinaus eine Liste mit allen hier vorgestellten Messungen und den wichtigsten Parametern dabei.



## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beschrieben werden. Dabei werden moderne organische Leuchtdioden ebenso diskutiert wie das Aufwachsen dünner Molekülfilme. Die Theorie zur Infrarotspektroskopie wird vorgestellt, außerdem wird das Drude-Modell zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Metallfilme eingeführt.

### 2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung eines neuen Farbstoffs (Emitter-Material) für organische Leuchtdioden (*organic light emitting devices*, OLEDs). Daher wird zunächst kurz auf die historische Entwicklung der OLEDs eingegangen. Der Aufbau und die Funktionsweise moderner organischer Leuchtdioden wird erklärt und die wichtigen Begriffe Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden voneinander abgegrenzt. Darüber hinaus wird der gegenwärtige Stand der Degradationsforschung dargelegt.

#### 2.1.1 Historische Entwicklung

Als Geburtsjahr der modernen organischen Leuchtdioden gilt 1987. C.W. TANG und S.A. VANSLYKE gelang in den Laboratorien von Eastman Kodak die Herstellung der ersten organischen Leuchtdiode, die einen Betrieb bei Spannungen unter 10 Volt ermöglichte [3]. Zwar war es auch zuvor schon gelungen, organische Leuchtdioden herzustellen, allerdings waren für deren Betrieb Spannungen von bis zu mehreren hundert Volt erforderlich und sie somit für praktische oder kommerzielle Zwecke völlig ungeeignet [4, 5].

C.W. TANG und S.A. VANSLYKE benutzten als Anode Indiumzinnoxid (ITO) auf einem Glassubstrat, als Kathode eine Magnesium-Silber-Legierung und dazwischen Schichten dünner Molekülfilme mit den organischen Materialien Alq<sub>3</sub> (Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)) und TPD (Triphenylamin-Dimer). Der eigentliche Farbstoff war dabei der 60 nm dicke Alq<sub>3</sub>-Film dessen Emissionsmaximum im grünen Spektralbereich bei 550 nm liegt. Kurze Zeit später fanden C.W. TANG und S.A. VANSLYKE heraus, dass sich die Effizienz der Dioden deutlich steigern lässt, wenn man die Alq<sub>3</sub>-Schicht in geringen

## 2 Grundlagen

Mengen mit anderen organischen Verbindungen dotiert [6]. Dieses Einbetten eines sogenannten *Guest*-Moleküls in ein *Host*- oder Matrixmaterial ist zur gängigen Praxis bei der Herstellung von OLEDs geworden. Die Effizienzsteigerung beruht hierbei auf dem Prinzip der *sensitized fluorescence*, die bereits Anfang der 1950er Jahre von DEXTER theoretisch beschrieben wurde [7].

Ein weiterer Meilenstein war die erste auf Polymeren basierende OLED, welche 1990 von der Gruppe um RICHARD FRIEND vorgestellt wurde [8]. Seitdem ist es üblich, bei organischen Leuchtdioden zu unterscheiden, ob sie auf Polymeren oder auf den sogenannten kleinen organischen Molekülen (*small molecules*) basieren.

Den Hauptunterschied zwischen Polymeren und *small molecules* macht dabei vor allem die Herstellung aus. Während man Polymere meist nass-chemisch aus einer Lösung auf das Substrat aufbringt (*spin coating*), werden die *small molecules* dagegen thermisch aufgedampft [9].

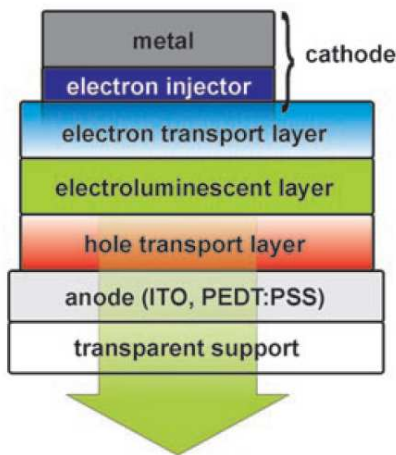
Große Aufmerksamkeit erlangte 1998 die Veröffentlichung von M. BALDO ET AL. [10], in der eine OLED mit einer bis dato unerreichten externen Quanteneffizienz von 4% beschrieben wurde. Bis dahin war die Effizienz der OLEDs immer durch die Spin-Statistik limitiert, so dass nur 25% aller erzeugten Exzitonen zur Lichtgewinnung verwendet werden konnten. Durch neue phosphoreszente Farbstoffe konnte die Effizienz deutlich gesteigert werden und eine interne Quantenausbeute nahezu aller erzeugten Exzitonen wurde möglich.

Heute gibt es bereits erste Anwendungen: OLEDs werden für kleine Displays, etwa auf Mobilfunkgeräten (z. B.: Motorola Moto U9 [11] und Nokia 7900 Prism[12]) oder MP3-Playern, [13] verwendet. Es sind auch schon erste OLED-Fernseher auf dem Markt. So bietet der japanische Elektronikkonzern Sony seit einiger Zeit den XEL-1 an, einen 11 Zoll OLED-Fernseher [14].

Der eigentliche Schwerpunkt in der OLED-Forschung liegt daher auch heute bei der Entwicklung von *solid lighting*. Das ehrgeizige Ziel, das sich Firmen und große Forschungskonsortien gesteckt haben, wie etwa die *Universal Display Corporation* in den USA, ist die Entwicklung von weißen OLEDs, die heutige Beleuchtungssysteme langfristig ersetzen sollen [15]. Auch das BMBF hat mehrere Projekte ausgeschrieben, die unter anderem das Ziel verfolgen, weiße OLEDs für großflächige Beleuchtung zu realisieren [16].

Natürlich braucht man dafür sehr effiziente und stabile OLEDs, die das gesamte Farbspektrum abdecken. Während für grüne und rote OLEDs dieses Ziel fast erreicht ist [17, 18, 19], stellt die Entwicklung geeigneter blauer OLEDs immer noch eine große Herausforderung dar, wenngleich kürzlich deutliche Fortschritte erzielt wurden. So war eine Gruppe bei Konica Minolta in der Lage, eine weiße OLED mit roten, grünen und blauen phosphoreszenten

## 2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs)



**Abbildung 2.1:** Prinzipieller Aufbau einer OLED: Als Anode verwendetes ITO befindet sich auf einem lichtdurchlässigen Substrat. Die Lochtransportschicht, die eigentliche Emissionsschicht und die Elektronentransportschicht bilden das Schichtsystem der organischen Materialien. Abgeschlossen wird die OLED durch eine Metallschicht, die als Kathode dient. Die Abbildung wurde [21] entnommen.

Emittieren und einer Lebensdauer von 10 000 Stunden bei einer anfänglichen Leuchtstärke von  $1000 \text{ cd/m}^2$  vorstellen zu können [20]. Die Novaled AG hat unter Verwendung eines fluoreszenten blauen Emitters eine weiße OLED mit einer Lebensdauer von 100 000 Stunden beschrieben, allerdings bei einer nur etwa halb so großen Effizienz wie das Konica Minolta Produkt.

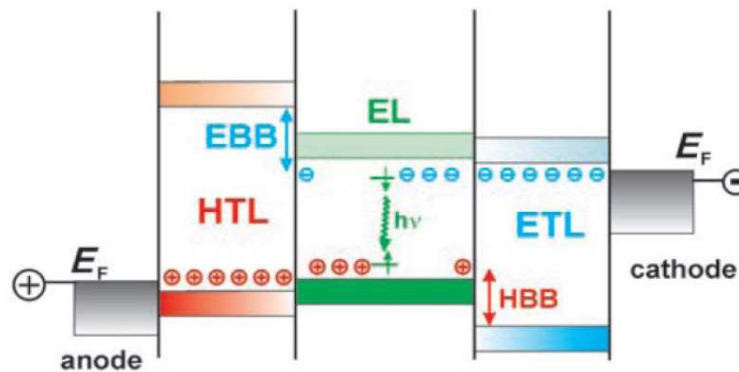
### 2.1.2 Aufbau und Funktionsweise einer OLED

Mehr als zwanzig Jahre nach der bahnbrechenden Arbeit von C.W. TANG und S.A. VANSLYKE hat sich an der prinzipiellen Funktionsweise der OLEDs zwar nichts geändert, aber der Aufbau heutiger OLEDs ist weitaus komplexer geworden. Moderne Bauteile bestehen aus einer ganzen Reihe organischer Schichten zwischen Anode und Kathode, die alle eine spezifische Aufgabe erfüllen sollen (Lochleiter, Elektronenblocker, usw.).

Diese vielen zusätzlichen Schichten machen die Herstellung der OLEDs natürlich komplizierter und aufwendiger, eine einfache aber effiziente Struktur wäre daher wünschenswert. MEYER ET AL. beschrieben kürzlich eine OLED, die tatsächlich hohe Effizienzen mit einem vergleichsweise einfachen Aufbau verbindet. Dies wurde durch die Verwendung von  $\text{WO}_3$  und einer damit einhergehenden Absenkung der Energiebarriere für die Löcher erreicht [22].

In Abbildung 2.1 ist die grundlegende Struktur einer modernen OLED dargestellt: Indiumzinnoxid auf einem geeigneten Substrat ist auch heute noch das am weitesten verbreitete Anodenmaterial aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit und gleichzeitigen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich. Es ist aber aktueller Forschungsgegenstand, neue Anodenmaterialien zu finden,

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Ladungstransports in einer OLED. Löcher und Elektronen werden von Anode bzw. Kathode in die organische Schicht emittiert. Treffen beide Ladungsträger auf einem Molekül zusammen, bildet sich ein Exziton aus. Zerfällt dieses wieder in den Grundzustand wird Licht emittiert. Die Abbildung wurde [21] entnommen.

da Indium aufgrund der gesteigerten Nachfrage und der begrenzten Ressourcen immer teurer wird [23]. FEHSE ET AL. haben zum Beispiel kürzlich gezeigt, dass die Verwendung des Polymers PH 500 als ITO-Ersatz sogar zu besseren Ergebnissen (z.B. niedrigere Spannungen bei gleicher Lumineszenz) führt wie die Verwendung von ITO bei sonst gleichem Aufbau der OLED. Dies ist umso erstaunlicher, als dass PH 500 eine geringere Leitfähigkeit als ITO besitzt. Offenbar ist es der im Vergleich zu ITO niedrigere Brechungsindex, der die Verbesserung durch PH 500 bewirkt [23].

Als Kathodenmaterial nimmt man Metalle mit niedrigen Austrittsarbeiten, wie Calcium oder Magnesium, oft auch in Form von Legierungen mit anderen Metallen [9]. Da diese Metalle dazu neigen, mit den organischen Schichten chemisch zu reagieren, wird meist eine dünne Schutzschicht aus LiF oder MgO zwischen Kathode und dem organischen Film aufgebracht [24, 25].

Das Schichtsystem aus organischen Materialien ist meist 100 bis 150 nm dick und besteht im Einzelnen aus einem Material, welches besonders gut Löcher leitet (*hole transport layer*), der Emissionsschicht (*electroluminescent layer*) und einem Elektronenleiter (*electron transport layer*). Die Emissionsschicht besteht dabei fast immer aus einem Matrixmaterial, in das der Farbstoff (Emitter) dotiert wird [18, 21].

In Abbildung 2.2 ist der Prozess, der in OLEDs zur Lichterzeugung führt, schematisch dargestellt: Legt man zwischen Kathode und Anode eine Spannung an, werden Löcher von der Anode und Elektronen von der Kathode in die organische Schicht injiziert. Die Elektronen und Löcher bewegen sich dabei



durch Sprünge zu benachbarten Molekülen vorwärts. Dabei trägt das Loch ebenso wie das Elektron einen Spin, nämlich den des fehlenden Elektrons im Orbital. Die Übergänge der Ladungsträger von Molekül zu Molekül werden als *hopping*-Prozesse bezeichnet; diese sind thermisch aktiviert und stellen in amorphen organischen Halbleitern, aufgrund der geringen Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen benachbarter Moleküle, den einzig möglichen Ladungstransportmechanismus dar [26].

Der Ladungstransport endet, wenn die Elektronen am *hole transport layer* und die Löcher am *electron transport layer* aufgrund der energetischen Barriere nicht mehr weiter können. Beide Ladungsträger haben dann die Rekombinationszone erreicht, dort können ein Loch und ein Elektron aufeinander treffen und ein Elektronen-Lochpaar – ein sogenanntes Exziton – bilden. Dieses ist sehr stark an individuelle Moleküle gebunden [9]. Das Exziton kann dabei sowohl auf einem Matrix- als auch einem Emittermolekül gebildet werden [26].

Die Exzitonen können von Molekül zu Molekül diffundieren, bis sie schließlich zerfallen und das angeregte Molekül unter Lichtaussendung in seinen Grundzustand zurückkehrt [18].

### 2.1.3 Phosphoreszenz und Fluoreszenz organischer Materialien

Die Moleküle oder Polymere, die in OLEDs Verwendung finden, sind sogenannte  $\pi$ -konjugierte Verbindungen. Darunter versteht man Stoffe, bei denen sich Einfach- und Doppelbindungen oder Einfach- und Dreifachbindungen abwechseln [27].

Ein Teil der Doppel- oder Dreifachbindung besteht aus einer  $\pi$ -Bindung, welche durch Überlappung von  $p_z$ - oder  $p_y$ -Orbitalen gebildet wird. Das  $\pi$ -Orbital ist teilweise über das Molekül delokalisiert und die Überlappung der  $\pi$ -Bindung benachbarter Moleküle macht den Ladungstransport in organischen Halbleitern überhaupt erst möglich. Das höchste besetzte Orbital wird als HOMO (*highest occupied molecular orbital*), das niedrigste unbesetzte als LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet [27]. Typischerweise ist das HOMO mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins gemäß dem Pauli-Prinzip vollständig besetzt. Es sind die Elektronen des HOMO, die für alle wesentlichen Anregungsprozesse in OLEDs verantwortlich sind, Elektronen in energetisch tiefer liegenden Orbitalen, spielen dagegen keine Rolle.

Wird nun ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angeregt, entsteht ein Singulett- oder ein Triplettzustand. Wie aus der Quantenmechanik bekannt ist

## 2 Grundlagen

[28], gibt es für den Triplett-Zustand die drei äquivalenten Wellenfunktionen

$$|\psi\rangle_{\text{T}} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}, \quad (2.1)$$

für den Singulett-Zustand gilt dagegen

$$|\psi\rangle_{\text{S}} = \frac{|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2.2)$$

Der Triplett-Zustand ist also dreifach entartet und die Wahrscheinlichkeit, ein Triplett vorzufinden, ist dreimal so hoch wie die, ein Singulett zu erreichen [21]. Da der Grundzustand der Moleküle aber ein Singulett ist, und die Auswahlregeln für optische Übergänge einen Triplett-Singulett-Zerfall verbieten, wird nur ein Viertel aller Exzitonen unter Lichtaussendung in den Grundzustand übergehen. Der Übergang angeregter Singulett in den Grundzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet [21].

Diese Auswahlregeln können jedoch gelockert werden, wenn man Materialien verwendet, welche eine sehr hohe Spin-Bahn-Kopplung aufweisen. Diese wird durch die Gegenwart von schweren Atomen in der molekularen Struktur erreicht. Durch diesen Schwer-Atom-Effekt wird der eigentlich verbotene Triplett-Singulett-Übergang zumindest teilweise erlaubt. Dies wird als Phosphoreszenz bezeichnet [9, 18, 21].

In OLEDs macht man sich dies etwa seit 1998 zunutze, indem man als Farbstoffe Schwermetall-Komplexverbindungen benutzt, da die Spin-Bahn-Kopplung mit der vierten Potenz der Kernladungszahl ansteigt [29]. Insbesondere die Verwendung von Iridium-Komplexen, wie Ir(ppy)<sub>3</sub> (tris(2-Phenylpyridin)-Iridium), war sehr erfolgreich und hat dazu beigetragen, die Effizienz organischer Leuchtdioden enorm zu steigern [9].

### 2.1.4 Exzitonenbildung in phosphoreszenten Emitttern

YERSIN beschreibt in [26] und [30] die Vorgänge, welche zur Exzitonenbildung und Elektronen-Loch-Rekombination in phosphoreszenten OLEDs führen:

Für die folgenden Überlegungen (s.h. auch Abbildung 2.3) soll angenommen werden, dass sich beide Ladungsträger bereits in der Emissionsschicht (EML) befinden. Die Emissionsschicht soll aus Matrixmolekülen mit einer geringen Dotierung eines geeigneten phosphoreszenten Emitttermaterials bestehen. Wei-

## 2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

terhin soll sich das Loch bereits auf dem Emitter befinden, das Elektron dagegen auf einem Matrixmolekül.

Durch die äußere Spannung  $U$  wandert das Elektron durch die Emissionsschicht. Dabei springt es von LUMO zu LUMO. Diese Sprünge zwischen Matrixmolekülen benötigen neben der Spannung  $V$  auch noch eine gewisse thermische Anregung, um lokale Energieminima, z.B. durch Inhomogenitäten, wieder verlassen zu können. Solange die energetischen Barrieren kleiner als  $k_B T$  sind, stellen sie keine Behinderung für den Ladungstransport dar.

Zunächst ist der Abstand zwischen dem Elektron und dem Loch so groß, dass beide unkorreliert und ungebunden sind. Erreicht das Elektron jedoch einen bestimmten kritischen Abstand  $R_c$ , macht sich die Coulombanziehung zwischen Loch und Elektron bemerkbar. Dieser kritische Abstand wird typischerweise dann erreicht, wenn die Coulombwechselwirkung in den Größenordnungsbe- reich der thermischen Energie gerät. Für eine Abschätzung von  $R_c$  gilt also

$$\Delta E(e-h) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_c} = k_B T \quad (2.3)$$

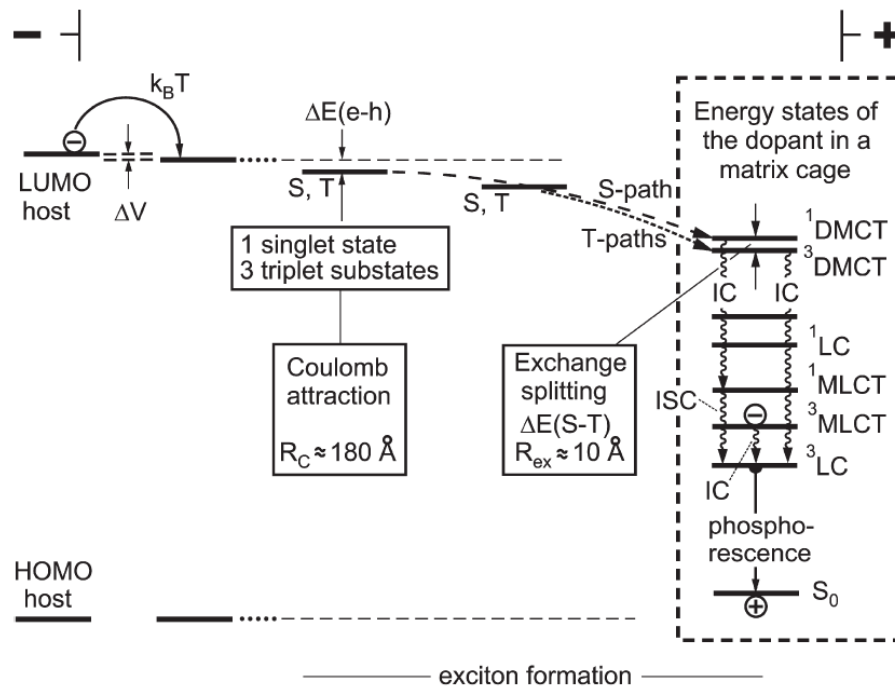
und man findet für Raumtemperatur und mit einer für organische Moleküle typischen dielektrischen Konstante von  $\epsilon = 3$  einen Wert von  $R_c \approx 180 \text{ \AA}$ . Elektron und Loch haben also noch einen relativ großen Abstand, wenn sie das erste Mal wechselwirken. In gewissem Sinne ist es gerechtfertigt, bereits jetzt von einem Exziton zu sprechen, wenngleich es bei diesem Abstand noch sehr leicht thermisch zerfallen kann.

Im Weiteren muss der Spin des Elektrons und des Lochs mit berücksichtigt werden. Der Spin des Lochs ergibt sich dabei als inverser Spin des verbliebenen Elektrons in dem vom Loch besetzten Orbital. In einem quantenmechanischen Bild sind die Spins gekoppelt und es können sich vier neue Zustände bilden, ein Singulett und drei Triplettzustände, die alle die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit haben. Solange der Abstand zwischen Elektron und Loch groß ist, kann die energetische Aufspaltung zwischen den verschiedenen Zuständen vernachlässigt werden.

Durch die zunehmende Coulombanziehung wird das Elektron weiter in Richtung Anode gezogen. Verringert sich der Abstand beider Ladungsträger auf 10 bis 15  $\text{\AA}$ , erreicht das Elektron die äußerste Koordinationssphäre des Emitters und die Wellenfunktionen beider Ladungsträger beginnen zu überlappen. Nun muss die Austauschwechselwirkung in Betracht gezogen werden, die zu einer Aufspaltung zwischen den Triplett- und Singulettzuständen führt.

Berücksichtigt man in der weiteren Diskussion nur noch das Emittermolekül

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.3:** Dynamik der Exziton-Bildung und des anschließenden Zerfalls in den Grundzustand. Details der Vorgänge sind dem Text zu entnehmen. Abbildung aus [30].

und die erste Koordinationssphäre von umgebenden Matrixmolekülen, wobei sich das Loch im HOMO des Emitters und das Elektron im LUMO der Matrix befindet, entspricht die Situation einer Ladungstransfer-Anregung. Die Zustände werden als *dopant-to-matrix charge transfer* oder unter Berücksichtigung der Spins als  $^1\text{DMCT}$  und  $^3\text{DMCT}$ -Zustand bezeichnet.

In Abbildung 2.3 sind außerdem noch eine Reihe weiterer, energetisch tiefer liegender Molekülorbitale eingezeichnet, die sehr stark an das Emitter-Molekül gebunden sind. Über diese Zustände zerfällt das Exziton in den niedrigsten Triplett-Zustand und geht von dort unter Lichtaussendung in den Grundzustand über. Dieser Übergang unterscheidet sich für  $^1\text{DMCT}$  und  $^3\text{DMCT}$ . Der  $^1\text{DMCT}$ -Zustand zerfällt zunächst in einem sehr schnellen Prozess in den niedrigsten Singulett-Zustand, da bei diesem Zerfall keine Triplets beteiligt sind, spricht man von *internal conversion* (IC). Anschließend wird der unterste Triplett-Zustand durch sogenanntes *intersystem crossing* (ISC) besetzt. Der  $^3\text{DMCT}$ -Zustand kann dagegen direkt in den untersten Triplett-Zustand zerfallen.

### 2.1.5 Degradation in OLEDs

S. FORREST sah im Jahr 2003 zwei Voraussetzungen, damit sich OLEDs langfristig durchsetzen können: Die Technologie muss sehr hohe Effizienzen mit langen Lebenszeiten beim Betrieb kombinieren [31]. Für Displays wird generell angenommen, dass die Halbwertszeit (definiert als die Zeit, nach der die Leuchtstärke auf 50% des anfänglichen Werts gefallen ist) 10 000 oder mehr Stunden betragen muss. Für die Beleuchtungstechnik sind vielleicht sogar noch längere Lebensdauern notwendig [32].

Das Phänomen, dass OLEDs während des Betriebs ihre Effizienz verlieren und die Leuchtstärke abnimmt oder gar völlig verschwindet, wird als Degradation bezeichnet. AZIZ ET AL. unterteilen Degradation in drei Arten [32]:

1. Die Ausbildung von sogenannten *dark spots*, kleinen Bereichen der OLEDs bei denen keine Emission mehr stattfindet.
2. *Catastrophic failure* bezeichnet den plötzlichen Verlust der Leuchtstärke durch Kurzschlüsse.
3. Die intrinsische Degradation ist die langfristige Abnahme der Leuchtstärke und Effizienz der OLED beim Betrieb, ohne dass äußerlich Veränderungen erkennbar wären.

Die ersten beiden Degradationsarten können durch geeignetes Verkapseln der OLEDs gut beherrscht werden. Zudem ist die Bildung der *dark spots* mittlerweile verstanden, so konnten KE ET AL. deren Auftreten durch Metall-diffusion erklären [33]. Die intrinsische Degradation stellt dagegen die größere Herausforderung dar, da sie nicht durch Verkapselung umgangen werden kann und zudem höchst materialspezifisch ist [32].

Dies bedeutet, dass die Mechanismen, welche zur intrinsischen Degradation führen, ganz individuell für jedes Molekül untersucht werden müssen, eine allgemein gültige Theorie existiert dagegen nicht.

Im Folgenden soll in einem kurzen Literaturüberblick dargestellt werden, welche experimentellen Methoden bei der Degradation von OLED-Materialien eingesetzt wurden und welche Degradationsmechanismen aufgeklärt werden konnten.

Weil Alq<sub>3</sub> zu den am häufigsten verwendeten OLED-Materialien gehört, untersuchen die meisten Studien die Degradation an diesem Molekül. Da die intrinsische Degradation, wie bereits erwähnt, sehr materialspezifisch ist, können die Ergebnisse für Alq<sub>3</sub> also nicht unbedingt direkt auf andere Moleküle übertragen werden.

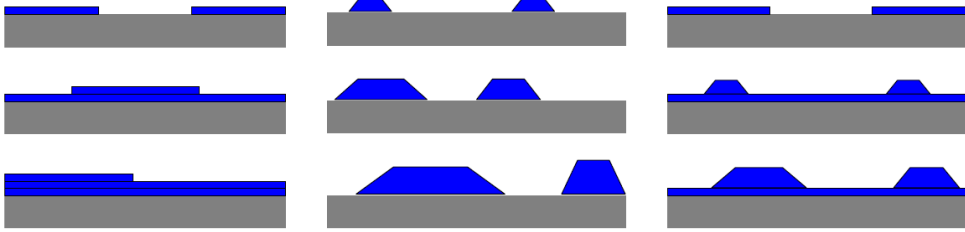
## 2 Grundlagen

AZIZ ET AL. haben zum Beispiel den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Degradation [34] und die Bildung von *dark spots* [35] anhand von Alq<sub>3</sub> untersucht. Dabei spielte in beiden Studien Infrarotspektroskopie mit einem IR-Mikroskop eine wichtige Rolle. In [36] haben die Autoren außerdem die intrinsische Degradation von Alq<sub>3</sub> studiert und vorgeschlagen, dass es im wesentlichen Löcher sind, die zur Ausbildung von kationischem Alq<sub>3</sub> und damit zur Degradation führen. Diese Schlussfolgerung wurde durch Vergleich von zwei Gruppen spezieller OLEDs gezogen: Eine Gruppe war so aufgebaut, dass nur Ladungstransport durch Löcher möglich war, bei der anderen fand nur Elektronentransport statt. Zudem geben AZIZ ET AL. in [32] einen guten Überblick, welche Mechanismen für intrinsische Degradation bis dahin vorgeschlagen wurden.

KONDAKOV ET AL. machten unlängst klar, worin die Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Degradation bestehen: Geht man davon aus, dass die Degradation mit der Akkumulation von sogenannten *quencher* zusammenhängt, also Molekülen, die Exzitonen binden und durch strahlungslosen Übergang in den Grundzustand zerfallen, können diese entweder das Produkt chemischer Reaktionen oder morphologischer Veränderungen sein. In jedem Fall wäre es sehr nützlich und für das Verständnis der Degradation hilfreich, diese degradierten Spezies identifizieren zu können. Genau darin liegt aber das Problem, weil die Konzentration dieser *quencher* auch nach langem Degradieren so gering ist, dass deren Nachweis äußerst schwierig ist [37]. Dennoch konnten die Autoren mit HPLC (*high performance liquid chromatography*) die relativen Anteile der verwendeten Materialien an den untersuchten OLEDs nach der Degradation messen und so Rückschlüsse auf die ablaufenden chemischen Prozesse ziehen [37].

SCHOLZ ET AL. haben in [38] die durch einen UV-Laser induzierten photochemischen Reaktionen einer Reihe organischer Halbleiter mit MALDI-TOF-MS (*matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry*) untersucht und mögliche Reaktionsabläufe vorgeschlagen.

HPLC wie auch MALDI-TOF-MS haben den Nachteil, dass zur Anwendung dieser Methoden die organischen Schichten in Lösung gebracht werden müssen. Messungen, ohne die OLEDs vorher zu zerstören, oder am besten während des Betriebs *in situ*, sind mit diesen Methoden nicht möglich. Hier bietet dagegen die Infrarotspektroskopie einen interessanten Ansatzpunkt, weil mit ihr beides prinzipiell möglich ist. BLIZNYUK ET AL. konstruierten beispielsweise eine OLED auf einem Silizium-Substrat, bei welcher IR-Messungen während des Betriebs durchgeführt wurden. Dabei gelangte der Strahl durch das Silizium-Substrat in die OLED, durchlief die organischen Schichten, wurde an der Kathode reflektiert und trat wieder durch das Silizium-Substrat aus [39].



**Abbildung 2.4:** Die drei Wachstumsmoden dünner Filme (von links nach rechts): Lage-für-Lage-Wachstum, Insel-Wachstum und Lagen-und-Insel-Wachstum.

## 2.2 Aufwachsen dünner Filme

Führt das Bedampfen einer Oberfläche mit Atomen oder Molekülen dazu, dass mindestens eine Monolage des Adsorbats entsteht, spricht man allgemein vom Wachstum dünner Filme. Entsteht dabei zudem ein geordneter, kristalliner Film spricht man von Epitaxie [40].

### 2.2.1 Allgemeine Betrachtungen

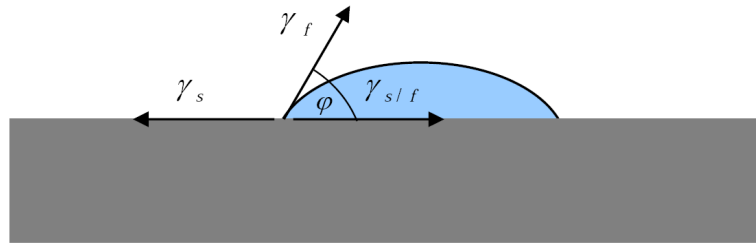
Man kann das Aufwachsen dünner Filme in drei Arten unterteilen, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Benannt sind die Wachstumsmoden jeweils nach ihren Entdeckern [40, 41, 42]:

1. Lage-für-Lage-Wachstum (Frank-van der Merwe): Jede Lage des Films wird vollständig aufgefüllt, ehe die nächste Lage zu wachsen beginnt.
2. Insel-Wachstum (Vollmer-Weber): Statt durchgängiger Lagen, wachsen hier dreidimensionale Inseln.
3. Lagen-und-Insel-Wachstum (Stranski-Krastanov): Zunächst liegt reines Lagen-Wachstum vor, dann bilden sich Inseln aus.

Welche der drei Wachstumsmoden auftritt, kann mit dem Konzept der Oberflächenspannung  $\gamma$  ausgedrückt werden. Definiert als die Arbeit, die pro Fläche aufzuwenden ist, um eine Oberfläche oder Grenzsicht auszubilden, kann sie auch als eine Kraft pro Länge entlang der Grenzflächen aufgefasst werden.

Gegeben sei eine Insel auf einer Oberfläche mit einem Benetzungswinkel von  $\varphi$  (vgl. Abbildung 2.5). Bezeichnet man mit  $\gamma_s$  die Oberflächenspannung des Substrats, mit  $\gamma_{s/f}$  die Oberflächenspannung der Film/Substrat-Grenzfläche

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der beim Filmwachstum auftretenden Oberflächenspannungen. Abbildung nach [40].

und mit  $\gamma_f$  die Oberflächenspannung der Filmoberfläche, gilt im Kräftegleichgewicht

$$\gamma_s = \gamma_{s/f} + \gamma_f \cos \varphi. \quad (2.4)$$

Für den Fall, dass Lagenwachstum vorliegt, folgt offensichtlich  $\varphi = 0$ , somit muss hier gelten

$$\gamma_s \geq \gamma_{s/f} + \gamma_f, \quad (2.5)$$

für Inselwachstum ist dagegen  $\varphi > 0$ , so dass

$$\gamma_s < \gamma_{s/f} + \gamma_f. \quad (2.6)$$

Für das Lagen- und Inselwachstum ist die erste Bedingung zunächst erfüllt, aber durch die Zwischenschicht werden die Werte von  $\gamma_s$  und  $\gamma_{s/f}$  geändert.

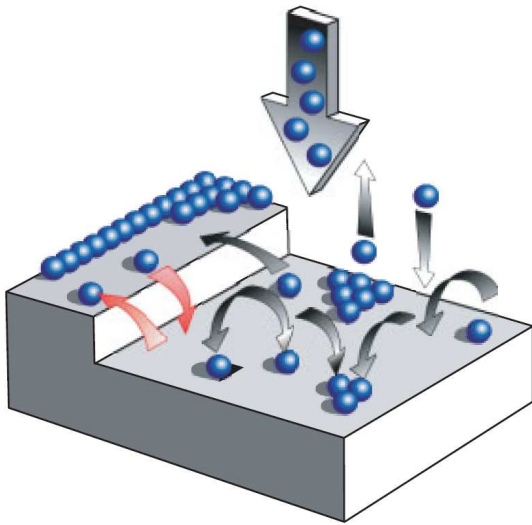
Während des Aufdampfvorgangs treten eine Reihe fundamentaler Prozesse auf, die das Filmwachstum beeinflussen. Abbildung 2.6 gibt einen Überblick, welche Vorgänge dies sind. Atome oder Moleküle treffen mit der Rate  $R$  auf der Substratoberfläche auf und werden dort mit der Energie  $E_{\text{ads}}$  gebunden. Es kommt zu einer Bedeckung des Substrats durch  $n_1$  Atome oder Moleküle mit einer Flächendichte von  $n_0$ . Auf dem Substrat diffundieren die Adsorbate mit einem Diffusionskoeffizienten von

$$D = \frac{\nu}{4n_0} \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

mit der „Versuchsfrequenz“  $\nu$ , bis einer der folgenden Fälle eintritt [40]:

- Ist die Substrattemperatur nicht zu niedrig, können die Atome oder Moleküle wieder von der Oberfläche abdampfen (Desorption). Die dadurch





**Abbildung 2.6:** Dargestellt sind die fundamentalen Prozesse beim Filmwachstum wie Adsorption, Desorption, Diffusion, Nukleation und Inselwachstum. Abbildung entnommen aus [42].

bedingte Verlustrate wird beschrieben durch die sogenannte Verweilzeit

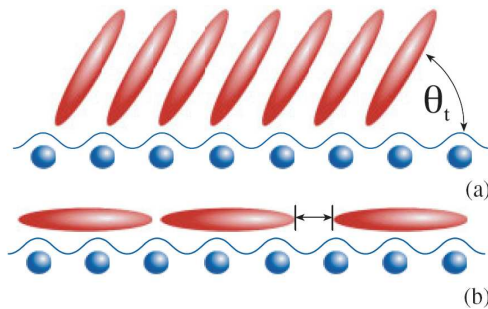
$$\tau_{\text{ads}} = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{\text{ads}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.8)$$

- Atome oder Moleküle können durch bereits vorhandene Cluster oder Defektstellen, wie etwa Stufen, eingefangen werden.
- Mehrere Atome oder Moleküle bilden einen Cluster. Dabei sind kleine Cluster meist metastabil, solange sie nicht eine bestimmte Größe, die sogenannte kritische Inselgröße, erreicht haben.

Nach dem Grade der Bedeckung kann man während des Wachstumsvorgangs vier Phasen unterscheiden [40]:

Zunächst herrscht auf dem Substrat nur ein geringer Grad an Bedeckung (*low-coverage nucleation regime*); die Dichte einzelner Atome oder Moleküle ist deutlich höher als die Dichte der Inseln. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Moleküle oder Atome eine neue Insel bilden, deutlich größer als die Wahrscheinlichkeit, dass sie von bereits bestehenden Inseln „eingefangen“ werden. Im Laufe des Aufdampfvorgangs nähert sich die Zahl der Inseln der Anzahl einzelner Atome oder Moleküle an.

Wird die Wahrscheinlichkeit zur Inselneubildung gleich der Wahrscheinlichkeit, dass eine bestehende Insel erweitert wird, stellt dies den Beginn der Zwischenphase (*intermediate-coverage regime*) dar. Im Verlauf dieser Phase nimmt die Dichte der einzelnen Atome oder Moleküle wieder ab, während die Inseldichte weiter anwächst.



**Abbildung 2.7:** Für Filme aus organischen Molekülen treten im Vergleich zu atomaren Filmen zusätzliche Freiheitsgrade auf. So kann es beim Wachstum der Moleküle zu einer Orientierung relativ zur Oberfläche kommen. Man kann zwischen einem „stehenden“ und „liegenden“ Film sinnvoll unterscheiden. Die Abbildung wurde aus [42] entnommen.

Ist die Inseldichte soweit angestiegen, dass der mittlere Inselabstand der mittleren freien Weglänge der Atome oder Moleküle auf dem Substrat entspricht, führt das weitere Bedampfen ausschließlich zum Anwachsen der vorhandenen Inseln. Deren Dichte erreicht dann einen Sättigungswert, dies wird als Aggregationsbereich (*aggregation regime*) bezeichnet.

Wachsen die Inseln schließlich zusammen, spricht man von Perkolation (*percolation regime*). Danach beginnt das Wachstum der zweiten Lage und die Dichte der Atome beginnt wieder zu steigen.

### 2.2.2 Filme aus organischen Molekülen

Die im vorigen Abschnitt angeführten Überlegungen gelten zunächst unabhängig von der Art des Adsorbats. Handelt es sich bei dem aufgedampften Film jedoch um organische Moleküle, treten eine Reihe von Besonderheiten auf.

SCHREIBER bezeichnet die Tatsache, dass organische Moleküle im Gegensatz etwa zu metallischen Atomen ausgedehnte Objekte mit internen Freiheitsgraden sind, als den fundamentalsten Unterschied zwischen dem Wachstum von atomaren und molekularen Filmen [42]. Diese internen Freiheitsgrade sind erstens Schwingungsfreiheitsgrade, welche die Wechselwirkung mit dem Substrat oder die Diffusion beeinflussen können, und zweitens Orientierungsfreiheitsgrade. Diese können zu spezifischen Phänomenen für organische Filme führen, beispielsweise kann sich während des Wachstums die molekulare Ausrichtung der Moleküle ändern. Überhaupt ist die Tatsache, dass zwischen einem „stehenden“ und „liegenden“ Film unterschieden werden kann (siehe Abbildung 2.7) schon eine Eigenheit der organischen Filme, da eine solche Differenzierung für atomare Filme natürlich nicht sinnvoll ist [42].

Als weiteren wichtigen Unterschied nennt SCHREIBER, dass das Wechselwirkungspotential, sowohl zwischen den Molekülen untereinander, als auch zwischen den Molekülen und dem Substrat, sehr unterschiedlich im Vergleich zu

atomaren Filmen ist. Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind hier viel wichtiger und letztlich dominierend.

Schließlich führt auch die Ausdehnung der Moleküle dazu, dass – bei epitaktischem Wachstum – die Einheitszellen deutlich größer sind als bei typischen inorganischen Kristallen. Tatsächlich wächst eine Reihe organischer Filme geordnet auf, so etwa PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid) [41] oder Pentacen [42].

## 2.3 Die Infrarotspektroskopie

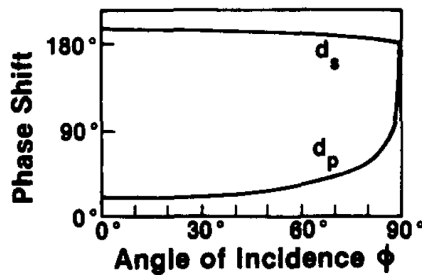
Die Infrarotspektroskopie stellt die in dieser Arbeit verwendete experimentelle Methode dar. Daher wird in diesem Abschnitt ausführlich auf die theoretischen Grundlagen dieser Methode, ihre historische Entwicklung und insbesondere auf die sogenannte IRRAS-Geometrie eingegangen, mit der Messungen sehr dünner Molekülfilme auf metallischen Oberflächen möglich sind.

### 2.3.1 Kurze historische Entwicklung

Mit der Entdeckung der Infrarotstrahlung durch SIR WILLIAM HERSCHEL im Jahre 1800 war der Grundstein der modernen Infrarotspektroskopie gelegt. Natürlich war man damals noch sehr weit davon entfernt, die Infrarotstrahlung für Spektroskopie zu benutzen, war doch das Thermometer zur damaligen Zeit das einzige Hilfsmittel, um diese Strahlung nachzuweisen. Bis zur Entwicklung geeigneter Detektoren, Prismen und optischer Gitter sollte es bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts dauern [43].

Dennoch blieb die Infrarotspektroskopie auch danach eine sehr zeitaufwendige und mühevollere Methode. Dies änderte sich, als LEHRER 1937 ein erstes automatisches spektrales Photometer entwickelte. In den 1940er Jahren setzte in den USA eine rasante technologische Weiterentwicklung ein, so dass es seit 1950 möglich war, gut aufgelöste Spektren innerhalb von Minuten in üblichen Laboratorien aufzunehmen [43].

In den 1960er Jahren kam die Entwicklung der Fouriertransformationen (FT)-Spektroskopie hinzu, die jetzt nicht mehr auf dispersive Techniken angewiesen war, sondern ein Michelson-Interferometer benutzte. Der Nachteil dieser Technik war aber in den frühen Jahren, dass die geringe Rechenleistung der damaligen Computer die notwendige Fouriertransformation sehr erschwerte. Mit dem Siegeszug kleiner hochleistungsfähiger Computer in den 1980er Jahren setzte sich auch die FTIR-Spektroskopie endgültig durch und hat dispersive Techniken mittlerweile nahezu komplett verdrängt. Tatsächlich wird geschätzt,



**Abbildung 2.8:** Die Abhängigkeit von reflektiertem IR-Licht für senkrechte und parallele Polarisation und verschiedene Einfallswinkel. Abbildung nach [44] entnommen aus [46].

dass der Anteil der dispersiven Spektrometer im mittleren Infrarotbereich nicht mehr als fünf Prozent beträgt [43].

### 2.3.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die theoretischen Ideen zu einer Infrarotreflexionsmessung dünner Schichten auf einem metallischen Substrat gehen ursprünglich auf GREENLER zurück [44, 45]. Dieser untersuchte Ende der 1960er Jahre, wie sich Polarisation und Einfallswinkel der Infrarotstrahlung auf die Reflexion auswirken. Problematisch ist nämlich, dass eine senkrechte Reflexion nicht möglich ist, da sich hierbei eine stehende Welle über dem Substrat ausbildet, die gerade an der Substratoberfläche selbst ein Intensitätsminimum zeigt, so dass dort keine Wechselwirkungen zwischen der dünnen Schicht und dem Infrarotlicht möglich sind. So beträgt etwa für Infrarotlicht der Wellenlänge  $2000 \text{ cm}^{-1}$  der Abstand von dem Intensitätsminimum an der Metalloberfläche zum nächsten Intensitätsmaximum  $1250 \text{ nm}$ , was eine bis zwei Größenordnungen über der Dicke der meisten Adsorbate liegt [44]. Zur Lösung des Problems schlug GREENLER vor, einen streifenden Lichteinfall zu verwenden. Für große Einfallswinkel hängt der Phasensprung bei Reflexion an der metallischen Oberfläche nämlich in starkem Maße von der Polarisation des einfallenden Strahls und dem Einfallswinkel selbst ab. In Abbildung 2.8 sind die Ergebnisse von GREENLERS Rechnung dargestellt.

Die Rechnung macht deutlich, dass sogenanntes s-polarisiertes Licht nicht für Reflexionsmessungen geeignet ist, da – nahezu unabhängig vom Einfallswinkel – der Phasensprung  $180^\circ$  beträgt, so dass es zu destruktiver Interferenz zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl kommt. Von s-polarisiertem Licht spricht man, wenn das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist.

Dagegen zeigt die parallel zur Einfallsebene polarisierte Komponente eine starke Winkelabhängigkeit. Für große Einfallswinkel, aber noch nicht streifen-

den Lichteinfall, beträgt der Phasensprung  $90^\circ$ , so dass es zu konstruktiver Überlagerung von einfallendem und reflektiertem Strahl kommt. Genauere Rechnungen brachten GREENLER zu dem Schluss, dass der optimale Einfallswinkel für diese sogenannte p-polarisierte Strahlung  $88^\circ$  beträgt [44].

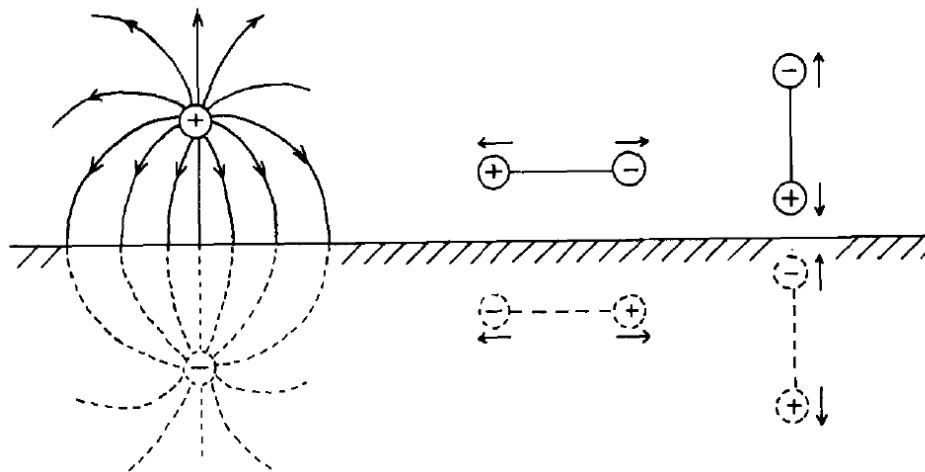
Für die von GREENLER beschriebene Methode wurden zahlreiche Namen verwendet, heute ist die Bezeichnung „Infrarot Reflexion Absorptions Spektroskopie“ (IRRAS) am gebräuchlichsten.

IRRAS ist seit mehr als zwanzig Jahren eine etablierte Methode der Oberflächenphysik; zahlreiche Beispiele über die Verwendung von IRRAS finden sich etwa bei HOFFMANN [46] oder CHABAL [47]. Oftmals wird sie in Kombination mit anderen spektroskopischen Methoden wie HREELS (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) oder Raman-Spektroskopie verwendet. Einen interessanten Vergleich zwischen IRRAS und HREELS bietet zum Beispiel IBACH in [48].

Die besondere Bedeutung von IRRAS liegt vor allem darin, dass es mit dieser Methode möglich ist, Aussagen über die Orientierung adsorbierter Moleküle auf metallischen Substraten zu treffen [49, 50]. Dies liegt an der Oberflächenauswahlregel, die verhindert, dass Schwingungen, deren Dipolmoment keine zur metallischen Oberfläche senkrechte Komponente aufweist, mit IR-Strahlung angeregt werden kann [51]. Warum dies so ist, veranschaulicht Abbildung 2.9: Jede Ladung über einer metallischen Oberfläche erzeugt eine gegensätzlich geladene Spiegelladung. Bei Dipolmomenten senkrecht zur Oberfläche führt dies zu einer Verdoppelung des Dipolmoments, da reelles und imaginäres Dipolmoment in die gleiche Richtung zeigen. Anders verhält es sich bei Dipolmomenten, welche parallel zur Oberfläche liegen. Hier zeigen reelles und imaginäres Dipolmoment in gegensätzliche Richtungen, so dass es insgesamt zu einer Auslöschung des totalen Dipolmoments kommt. Weist man also mit IRRAS eine bestimmte Schwingungsmode nach, ist klar, dass diese Mode senkrecht zur Oberfläche steht und man kann somit Rückschlüsse über die Adsorptionsgeometrie des jeweiligen Moleküls ziehen.

Dagegen liefert die Messung in senkrechter Transmissionsgeometrie nur Schwingungen parallel zur Oberfläche, da das elektrische Feld der Strahlung keine Komponente senkrecht zur Oberfläche aufweist. Der Vergleich zwischen beiden Messgeometrien kann also interessante Aufschlüsse über die Orientierung dünner Molekülfilme bringen.

Waren die mit IRRAS untersuchten Moleküle früher eher aus wenigen Atomen aufgebaut (CO, O<sub>2</sub>, usw.), wurden in den letzten Jahren damit auch zunehmend komplexere Moleküle untersucht. So haben IKAME ET AL. die Orientierung des Moleküls F<sub>16</sub>ZnPc (Hexadecafluorophthalocyanatozink) auf Gold und Magnesium studiert [52].



**Abbildung 2.9:** Zur Erklärung der Oberflächen-Auswahlregel für IRRAS-Messungen: Für Dipolmomente senkrecht zur metallischen Oberfläche führt die Spiegelladung zur Verdoppelung des Dipolmoments. Liegen diese jedoch parallel zur Oberfläche heben sie sich dagegen mit ihrer Spiegelladung auf und können nicht angeregt werden. Abbildung entnommen aus [51].

$F_{16}ZnPc$  gehört zur Gruppe der Phthalocyaninen von denen bekannt ist, dass ihre molekulare Orientierung sehr stark vom jeweiligen Substrat abhängt. Phthalocyanine verfügen zudem über eine schmale HOMO-LUMO-Lücke und eine Reihe weiterer Eigenschaften, die diese Stoffgruppe für Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik besonders interessant macht. IKAME ET AL. kamen nun zu dem Schluss, dass die Orientierung des Moleküls  $F_{16}ZnPc$  nicht nur vom Substrat abhängt, sondern sich auch für ein und dasselbe Substrat mit der Schichtdicke ändert. Dies konnte dadurch festgestellt werden, dass man (unter Beachtung der Oberflächen-Auswahlregel) die relative Stärke zweier zueinander senkrechter IR-Moden verglich.

Weitere Beispiele für die Untersuchung der Orientierung von Molekülen, die in der organischen Elektronik verwendet werden, finden sich bei HALLS ET AL. [53] sowie SCHOLZ ET AL. [54].

### 2.3.3 Theoretische Beschreibung der Reflexion von Infrarotstrahlung an dünnen Filmen auf metallischen Substraten

Betrachtet man die optische Anregung von Molekülen in der Gasphase, genügt es, diesen Vorgang als Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des

einfallenden IR-Strahls und den Dipolmomenten des Moleküls zu beschreiben. Dagegen wird die Absorption von IR-Strahlung durch eine dünne Schicht von Molekülen auf einer Oberfläche in starkem Maße durch die dielektrische Funktion des Substrats beeinflusst. Dies kommt daher, dass sowohl das einfallende elektrische Feld, wie auch die Dipolmomente des Moleküls mit den Elektronen des Metalls wechselwirken [46].

Obwohl das Problem der theoretischen Beschreibung der adsorbatbedeckten Oberfläche bereits von FRANCIS UND ALLISON [55] und GREENLER [44] behandelt wurde, werden die Formeln heute meist in einer Form dargestellt, die auf Weiterentwicklungen und Vereinfachungen von MCINTYRE UND ASPNES [56] und IBACH [48] beruhen.

Insbesondere die Arbeit von MCINTYRE UND ASPNES führte zu einer wesentlichen Vereinfachung der Formeln durch eine lineare Näherung, welche auch einen mehr intuitiven Zugang zu dem Problem ermöglicht. Nachfolgend werden die Überlegungen von MCINTYRE UND ASPNES in [56] nachskizziert:

Man betrachtet zunächst ein Zweiphasensystem aus transparentem Medium (meist Vakuum) und Substrat. Eine Lösung für eine propagierende elektromagnetische Welle im Medium ist dann

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^0 \exp(i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})), \quad (2.9)$$

mit dem Wellenvektor  $\vec{K}$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$ . Der Fresnel-Reflexionskoeffizient zwischen zwei Medien j und k ist definiert als das Verhältnis der komplexen Amplituden der elektrischen Feldvektoren von reflektierter und einfallender Welle. Für das Medium j wird die Größe  $\xi_j$  als

$$\xi_j = \hat{n}_j \cos \varphi_j = (\hat{n}_j^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1)^{1/2} \quad (2.10)$$

eingeführt. Dabei sind  $\varphi_1$  und  $n_1$  der tatsächliche Einfallswinkel und Brechungsindex des transparenten ersten Mediums und  $\hat{n}_j$  der komplexe Brechungsindex der Phase j, deren Winkel  $\varphi_j$  ebenfalls komplex wird für den Fall eines adsorbierenden Mediums. Für die Fresnel-Koeffizienten ergibt sich mit dieser Konvention, abhängig von der Polarisation des einfallenden Lichts

$$r_{\perp jk} = \frac{\mu_k \xi_j - \mu_j \xi_k}{\mu_k \xi_j + \mu_j \xi_k}, \quad (2.11)$$

$$r_{\parallel jk} = \frac{\hat{\epsilon}_k \xi_j - \hat{\epsilon}_j \xi_k}{\hat{\epsilon}_k \xi_j + \hat{\epsilon}_j \xi_k}, \quad (2.12)$$

## 2 Grundlagen

dabei sind  $\mu_j$ ,  $\mu_k$  und  $\hat{\varepsilon}_j$ ,  $\hat{\varepsilon}_k$  die magnetische Permeabilität und komplexe dielektrische Konstante der jeweiligen Phase. Wie üblich, besteht der komplexe Brechungsindex  $\hat{n}_j$  aus dem Extinktionskoeffizienten  $k_j$  und dem Brechungsindex  $n_j$

$$\hat{n}_j = n_j - ik_j, \quad (2.13)$$

dann gilt außerdem für die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$\hat{\varepsilon}_j = \varepsilon'_j - i\varepsilon''_j = 1 + 4\pi\alpha_j - i4\pi\sigma_j/\omega. \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\alpha_j$  die komplexe elektrische Polarisierbarkeit und  $\sigma_j$  die Leitfähigkeit bei der Frequenz  $\omega$ . Wegen

$$\hat{n}_j = (\mu_j\hat{\varepsilon}_j)^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

und der Tatsache, dass die magnetische Permeabilität reell ist, gilt

$$\varepsilon'_j = \frac{n_j^2 - k_j^2}{\mu_j}, \quad (2.16)$$

$$\varepsilon''_j = \frac{2n_jk_j}{\mu_j}. \quad (2.17)$$

Im Allgemeinen kann die magnetische Permeabilität gleich eins gesetzt werden. Für die Phasenänderungen bei der Reflexion an der Grenzfläche  $jk$  gilt

$$\delta_{\perp jk} = \tan^{-1} \left[ \frac{\text{Im}(r_{\perp jk})}{\text{Re}(r_{\perp jk})} \right], \quad (2.18)$$

$$\delta_{\parallel jk} = \tan^{-1} \left[ \frac{\text{Im}(r_{\parallel jk})}{\text{Re}(r_{\parallel jk})} \right]. \quad (2.19)$$

Analog zum Zweiphasensystem gilt für die Fresnel-Koeffizienten eines Mehrphasensystems die Definition als Amplitudenverhältnis von einfallender und reflektierter Welle in der ersten Phase. Für ein Dreiphasensystem wie in Abbildung 2.10 gilt also

$$r_{\perp 123} = \frac{r_{\perp 12} + r_{\perp 23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{\perp 12}r_{\perp 23}e^{-2i\beta}}, \quad (2.20)$$



### 2.3 Die Infrarotspektroskopie

$$r_{\parallel 123} = \frac{r_{\parallel 12} + r_{\parallel 23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{\parallel 12} r_{\parallel 23} e^{-2i\beta}}, \quad (2.21)$$

dabei ist  $\beta$  die Phasenänderung, während der Strahl den dünnen Film (Medium 2) der Dicke  $d$  durchläuft:

$$\beta = \frac{2\pi \hat{n}_2 d \cos \varphi_2}{\lambda}. \quad (2.22)$$

Medium 3 ist nun das Substrat und  $\lambda$  die Wellenlänge im Vakuum. Man kann sich das Zweiphasensystem auch als ein Dreiphasensystem mit der Dicke  $d = 0$  denken, daraus ergibt sich  $\beta = 0$ , womit wiederum folgt

$$r_{13} = \frac{r_{12} + r_{23}}{1 + r_{12} r_{23}}. \quad (2.23)$$

Üblicherweise benutzt man die Reflektivität  $R_{jk} = |r_{jk}|^2$ , mit der für das Zweiphasensystem (13) folgt

$$R_{13} = |r_{13}|^2 = \frac{R_{12} + R_{23} + 2R_{12}^{\frac{1}{2}} R_{23}^{\frac{1}{2}} \cos(\delta_{12} - \delta_{23})}{1 + R_{12} R_{23} + 2R_{12}^{\frac{1}{2}} R_{23}^{\frac{1}{2}} \cos(\delta_{12} + \delta_{23})}. \quad (2.24)$$

Für das Dreiphasensystem gilt dann unabhängig von der Polarisierung des einfallenden Lichts weiter

$$\begin{aligned} R_{123} &= |r_{123}|^2 = \\ &= \frac{R_{12} + R_{23} e^{4 \operatorname{Im}(\beta)} + 2R_{12}^{\frac{1}{2}} R_{23}^{\frac{1}{2}} e^{2 \operatorname{Im}(\beta)} \cos(\delta_{12} - \delta_{23} + 2 \operatorname{Re}(\beta))}{1 + R_{12} R_{23} e^{4 \operatorname{Im}(\beta)} + 2R_{12}^{\frac{1}{2}} R_{23}^{\frac{1}{2}} e^{2 \operatorname{Im}(\beta)} \cos(\delta_{12} + \delta_{23} - 2 \operatorname{Re}(\beta))}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Wie bereits angemerkt, kann man das Zweiphasensystem als ein Dreiphasensystem auffassen, bei dem die zweite Schicht die Dicke  $d = 0$  hat, es gilt demnach

$$R_{13} = R(0), \quad (2.26)$$

$$R_{123} = R(d). \quad (2.27)$$

Die Gleichungen (2.24) und (2.25) beschreiben die Reflektivität exakt, haben jedoch den offenkundigen Nachteil, dass sie sehr kompliziert sind und ein intuitives Verständnis kaum möglich ist. Dies motivierte MCINTYRE UND ASPNES zu den folgenden linearen Näherungen: Für beide Polarisationsarten

## 2 Grundlagen

kann in dem Fresnel-Koeffizienten des Dreiphasensystems

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}r_{23} e^{-2i\beta}}, \quad (2.28)$$

für den Fall, dass  $d \ll \lambda$  gilt, die Entwicklung der Exponentialfunktion<sup>1</sup> nach den linearen Termen abgebrochen werden. Es folgt also

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} (1 - 2i\beta)}{1 + r_{12}r_{23} (1 - 2i\beta)}. \quad (2.29)$$

Mit den Gleichungen (2.23) und (2.29) folgt weiter <sup>2</sup>

$$\frac{r_{123}}{r_{13}} = \frac{1 - i\beta \left[ \frac{r_{23}}{r_{12} + r_{23}} \right]}{1 - 2i\beta \left[ \frac{r_{12}r_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} \right]}. \quad (2.30)$$

Den Nenner kann man nun ebenfalls in eine Taylorreihe entwickeln<sup>3</sup> und nur Terme erster Ordnung in  $\beta$  behalten

$$\frac{r_{123}}{r_{13}} = 1 + 2i\beta \left[ \frac{r_{23} (r_{12}^2 - 1)}{(r_{12} + r_{23}) (1 + r_{12}r_{23})} \right]. \quad (2.31)$$

Da Phase 1 üblicherweise mit dem Vakuum identifiziert werden kann, ist  $\varepsilon_1$  reell. Setzt man Gleichung (2.10) und (2.11) ein, findet man für p-polarisiertes Licht

$$\frac{r_{\perp 123}}{r_{\perp 13}} = 1 - \frac{4\pi i dn_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \left( \frac{\mu_3 \hat{\varepsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \mu_2 \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\mu_3 \varepsilon_1 \cos^2 \varphi_1 - \mu_1 \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3} \right). \quad (2.32)$$

Multipliziert man dies mit dem komplex Konjugierten und beschränkt sich

---

<sup>1</sup> $\exp(2i\beta) \approx 1 - 2i\beta + \dots$

<sup>2</sup>Hier wurde benutzt, dass

$$r_{12} + r_{23} (1 - 2i\beta) = (r_{12} + r_{23}) \left( 1 - \frac{2i\beta r_{23}}{r_{12} + r_{23}} \right)$$

und

$$1 + r_{12}r_{23} (1 - 2i\beta) = (1 + r_{12}r_{23}) \left( 1 - \frac{2i\beta r_{12}r_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} \right)$$

gilt.

<sup>3</sup> $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + \dots$

wieder auf Terme erster Ordnung von  $d/\lambda$  erhält man

$$\frac{R_{\perp}(d)}{R_{\perp}(0)} = 1 + \frac{8\pi dn_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{\mu_3 \hat{\varepsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \mu_2 \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\mu_3 \varepsilon_1 \cos^2 \varphi_1 - \mu_1 \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3} \right). \quad (2.33)$$

Für s-Polarisation findet man analog

$$\frac{R_{\parallel}(d)}{R_{\parallel}(0)} = 1 + \frac{8\pi dn_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{\mu_2 \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_2 - \mu_3 \hat{\varepsilon}_2 \cos^2 \varphi_3}{\mu_1 \varepsilon_3 \cos^2 \varphi_1 - \mu_3 \hat{\varepsilon}_1 \cos^2 \varphi_3} \right). \quad (2.34)$$

Führt man die normalisierte Reflektivitätsänderung als

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} \quad (2.35)$$

ein und setzt – wie im optischen Frequenzbereich üblich –  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = 1$  findet man die vereinfachten Ausdrücke

$$\frac{\Delta R_{\perp}}{R_{\perp}} = \frac{8\pi dn_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left( \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right), \quad (2.36)$$

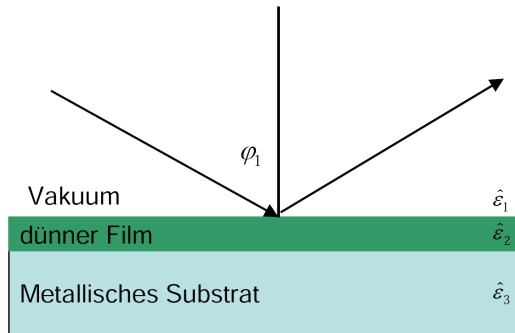
$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_{\parallel}}{R_{\parallel}} &= \frac{8\pi dn_1 \cos \varphi_1}{\lambda} \\ &\cdot \operatorname{Im} \left\{ \left( \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \left[ \frac{1 - (\varepsilon_1 / (\hat{\varepsilon}_2 \hat{\varepsilon}_3)) (\hat{\varepsilon}_2 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi_1}{1 - (1/\hat{\varepsilon}_3) (\varepsilon_1 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi_1} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass

$$\hat{n}_j^2 \cos^2 \varphi_j = \hat{\varepsilon}_j - n_1^2 \sin^2 \varphi_1 \quad (2.38)$$

gilt. Gleichung 2.37 stellt das wesentliche Ergebnis von MCINTYRE UND ASPNES in [56] dar. Ausdruck 2.37 kann aber noch weiter vereinfacht werden. Da Medium 1 das Vakuum sein soll, gilt  $n_1 = 1$ . Weiter kann nach IBACH angenommen werden, dass  $\hat{\varepsilon}_3 \gg \varepsilon_1$  und  $\cos^2 \varphi_1 > |\hat{\varepsilon}_3|^{-1}$  gilt, womit sich vereinfachend ergibt [48]

$$\frac{\Delta R_{\parallel}}{R_{\parallel}} = \frac{8\pi d \sin^2 \varphi_1}{\lambda \cos \varphi_1} \operatorname{Im} \left( -\frac{1}{\hat{\varepsilon}_2} \right). \quad (2.39)$$



**Abbildung 2.10:** Die Reflexionsgeometrie des Dreiphasensystems aus Vakuum, dünnem Film und metallischem Substrat.

### 2.3.4 Theoretische Grundlagen der Beschreibung IR-aktiver Schwingungsmoden

Infrarotstrahlung kann, wie Photonen anderer Wellenlängen auch, auf drei verschiedene Arten mit Materie wechselwirken: Die Strahlung kann absorbiert, elastisch oder inelastisch gestreut werden. Abhängig von dem untersuchten Material kann IR-Strahlung verschieden tief in die Materie eindringen, von wenigen Nanometern bei Metallen bis zu mehreren Kilometern bei bestimmten Isolatoren [57]. Relevant ist allerdings nur die Absorption von IR-Photonen durch Schwingungen, die ein dynamisches Dipolmoment bewirken, also Verschiebungen der elektrischen Ladung durch die Atombewegung. Absorption eines Photons ist dabei nur dann möglich, wenn der elektrische Feldvektor des Photons parallel zur Ladungsverschiebung ist und die Frequenz des Lichts und der Schwingung in Resonanz sind [57].

Will man so eine Schwingungsanregung mathematisch beschreiben, muss man das Übergangsmoment der Schwingung von  $i \rightarrow f$  betrachten. Hierfür gilt

$$[\mu]_{i,f} = \int \psi_f(Q_k) \mu \psi_i(Q_k) dQ_k \quad (2.40)$$

mit dem Dipolmoment  $\mu$  des Moleküls im Anfangs- und Endzustand  $\psi_i$  und  $\psi_f$  der  $k$ -ten Schwingungsmode, dargestellt in der Normalkoordinate  $Q_k$  [46]. Aufgelöst in kartesische Koordinaten ergibt sich damit

$$[\mu]_x = \langle f | \mu_x | i \rangle, \quad [\mu]_y = \langle f | \mu_y | i \rangle, \quad [\mu]_z = \langle f | \mu_z | i \rangle. \quad (2.41)$$

Man sieht, nur wenn eines dieser Integrale von Null verschieden ist, also nur wenn der Übergang zu einer Änderung des Dipolmoments führt, kann es sich um eine aktive Infrarotmode handeln. Die Intensität einer IR-Mode hängt

dann direkt vom dynamischen Dipolmoment ab [46]

$$I_k \sim \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)^2. \quad (2.42)$$

## 2.4 Drude-Modell der metallischen Leitfähigkeit

Um 1900 entwickelte PAUL DRUDE ein Modell der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle, indem er die Prinzipien der kinetischen Gastheorie auf die Metalle anwandte [58, 59]. Obwohl natürlich ein genaues Bild der elektrischen Leitfähigkeit eine quantentheoretische Behandlung verlangt<sup>4</sup>, kann das Drude-Modell nützlich sein, wenn es um Abschätzungen geht und oft führt es zu richtigen Aussagen.

Im Drude-Modell gilt für die dielektrische Funktion [60]

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}, \quad (2.43)$$

mit der Wechselstromleitfähigkeit

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (2.44)$$

dabei ist

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.45)$$

mit der Elektronendichte  $n$  und der Stoßrate der Elektronen  $\tau$ ,  $e$  ist die Elementarladung,  $\omega$  die Kreisfrequenz. Damit ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau}{i\omega + \omega^2\tau}, \quad (2.46)$$

mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}. \quad (2.47)$$

---

<sup>4</sup>Diese wurde von Sommerfeld durchgeführt [60].

## 2 Grundlagen

Verwendet man die Dämpfungsrate

$$\omega_\tau = \frac{1}{\tau}, \quad (2.48)$$

ergibt sich

$$\sigma(\omega) = \frac{w_p^2}{4\pi(\omega_\tau - i\omega)}, \quad (2.49)$$

und für die dielektrische Funktion, bzw. deren Real- und Imaginärteil folgt

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}, \quad (2.50)$$

$$\operatorname{Re} \varepsilon = \varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \quad (2.51)$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon = \varepsilon'' = \frac{\omega_\tau \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)}. \quad (2.52)$$

Mit Gleichung 2.49 ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der dynamischen Leitfähigkeit und  $\omega_p$  und  $\omega_\tau$ . Diese können wiederum aus der dielektrischen Funktion gemäß

$$\omega_\tau = \frac{\omega \varepsilon''}{1 - \varepsilon'} \quad (2.53)$$

und

$$\omega_p^2 = (1 - \varepsilon')(\omega^2 + \omega_\tau^2) \quad (2.54)$$

berechnet werden. Die dielektrische Funktion ist experimentell leicht zugänglich, sie kann etwa mit Hilfe von IR-Transmissionmessungen bestimmt werden. Hierbei passt man theoretischen Transmissionsspektren an die tatsächlich gemessenen an. Dafür steht die kommerzielle Software SCOUT zur Verfügung. Mit diesem Verfahren war es in der Vergangenheit möglich, die Leitfähigkeit sehr dünner Metallfilme ( $d < 5$  nm) zu bestimmen [61].

## 3 Experimenteller Aufbau

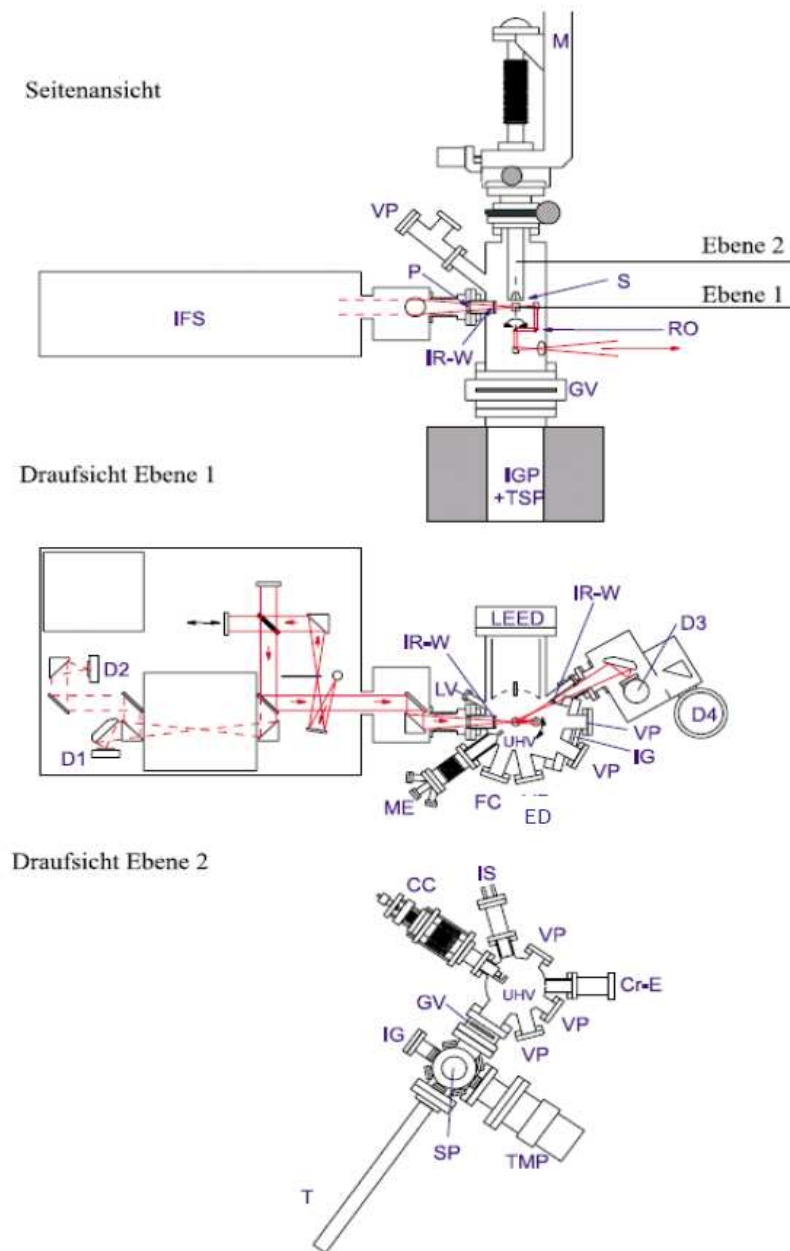
In diesem Kapitel soll der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau vorgestellt werden. Neben der Darstellung der Ultrahochvakuum-Kammer wird vor allem die Funktionsweise des Infrarotspektrometers erklärt. Zudem werden die selbstkonstruierten Verdampfer sowie Probenhalter, Proben und die verwendeten Substrate beschrieben. Außerdem werden die Erweiterungen und Modifikationen des Aufbaus für die Laserdegradations- und Stromflussexperimente diskutiert.

### 3.1 Die UHV-Kammer

Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) durchgeführt. Hierfür stand eine UHV-Kammer aus Edelstahl zur Verfügung. In Abbildung 3.1 ist diese in verschiedenen Perspektiven dargestellt, die verwendeten Bezeichnungen werden in Tabelle 3.1 erklärt. Die Zeichnung zeigt den ursprünglichen Zustand der Kammer, wie er in der Dissertation von O. KRAUTH [62] beschrieben wurde. Seitdem sind einige Flanschbelegungen geändert worden außerdem wurde die Ionengetterpumpe an der Hauptkammer durch eine Turbomolekularpumpe ersetzt. Alle Modifikationen gegenüber dem ursprünglichen Aufbau sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Die UHV-Kammer besteht im Wesentlichen aus zwei verbundenen Edelstahlkammern, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt werden können: Der Hauptkammer, in welcher die Experimente durchgeführt wurden, und der Transferkammer, mit der Proben ein- und ausgeschleust werden können, ohne das Vakuum in der Hauptkammer zu brechen. Außer beim Probentransfer bleibt das Ventil zwischen beiden Kammern geschlossen. Beide Teilbereiche werden über zwei separate Turbomolekularpumpen (Pfeiffer Vakuum Modell TMU 261 P und Modell TMH 521 P) und eine gemeinsame Drehschieberpumpe (Alcatel 2005) evakuiert. In der Hauptkammer kann mit einer Heißkathoden-Messröhre der Druck bestimmt werden. Der Basisdruck, also der Druck der Kammer im „Ruhezustand“ ohne dass Experimente durchgeführt werden, erreicht nach mehrtägigem Erhitzen der ganzen Kammer auf etwa 120° C (Ausheizen) einen Endwert von ungefähr  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der verwendeten UHV-Kammer in verschiedenen Perspektiven. Alle hier vorgestellten Messungen wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Abbildung entnommen aus [62]. Zur Erklärung der Legenden siehe Tabelle 3.1.



Legende	ursprünglich	jetzt	Bemerkung
CC	Kristallsplattzange	Sichtfenster	
Cr-E	Chrom-Verdampfer	Sichtfenster	
D1, D2, D3, D4	Detektorpositionen	Detektorpositionen	verwendet wurde nur D3
FC	Elektronenkollektor	<i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> -Verdampfer	
GV	Plattenventil	Plattenventil	
IFS	FTIR-Spektrometer	FTIR-Spektrometer	
IG	Ionisationsmessröhre	Ionisationsmessröhre	
IGP	Ionengetterpumpe	Turbomolekularpumpe	für Hauptkammer
IR-W	Infrarotfenster	Infrarotfenster	aus KBr
IS	Ionenquelle	Ionenquelle	nicht verwendet
LV	Dosierventil	Dosierventil	nicht verwendet
M	Manipulator	Manipulator	
ME	Metallverdampfer (Fe)	Ca-Verdampfer	
P	Polarisationshalter	Polarisationshalter	
RO	verstellbare Optik	verstellbare Optik	
S	Probenposition	Probenposition	
SP	Schleusentür	Schleusentür	
T	Transferstab	Transferstab	
TMP	Turbomolekularpumpe	Turbomolekularpumpe	für Transfersystem
TSP	Titansublimationspumpe	Titansublimationspumpe	nicht verwendet
VP	Sichtfenster	Sichtfenster	Fenster neben <i>mer</i> -Ir(cn-pmbic) <sub>3</sub> -Verdampfer ersetzt durch elektrische Durchführung

**Tabelle 3.1:** Zur Erklärung der in Abbildung 3.1 verwendeten Bezeichnungen. Aufgeführt sind sowohl die ursprüngliche Belegung der Flansche, wie auch deren jetzige Verwendung.

### 3 Experimenteller Aufbau

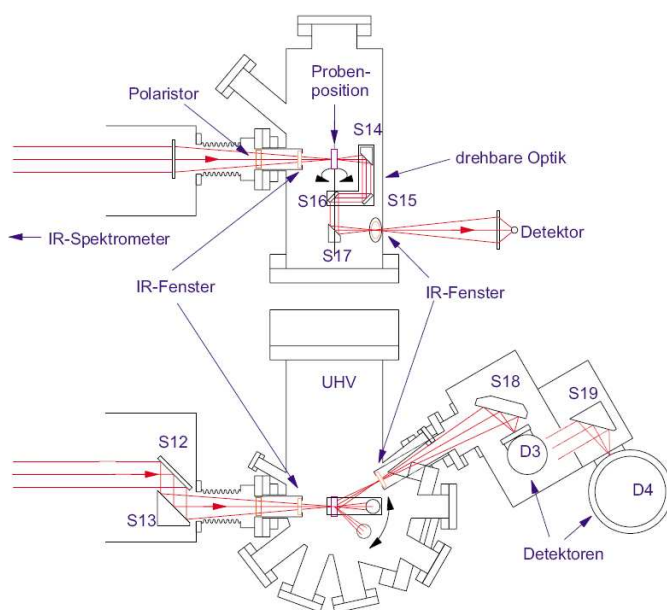
An die Hauptkammer sind zwei Verdampfer angeflanscht sowie eine elektrische Durchführung, um die Probe von außen zu kontaktieren. Eine Quarzwaage zur Schichtdickenbestimmung befindet sich ebenfalls dort (in Abbildung 3.1 nicht eingezeichnet). Ein zusätzlich verfügbares LEED(*low energy electron diffraction*)-System wurde in dieser Arbeit nicht verwendet.

Der Infrarotstrahl des angeschlossenen Spektrometers kann durch ein KBr-Fenster in die UHV-Kammer eintreten, dort die Probe passieren und wird dann mittels eines in der Kammer installierten Spiegels durch ein zweites KBr-Fenster in die benachbarte Detektorbox geleitet. Im Spektrometer und in der Detektorbox herrscht ein Druck von 4 mbar.

Die UHV-Kammer verfügt über einen Probenmanipulator, der Bewegungen in x, y, und z-Richtung sowie Rotationsbewegungen ermöglicht. Zudem beinhaltet der Manipulator auch einen Kryostaten, mit dem die Probe gekühlt werden kann. Obwohl die Kühlung mit flüssigem Helium möglich ist, wurde in allen hier dargestellten Messungen aber entweder bei Raumtemperatur gemessen, oder es wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, womit Temperaturen um 100 K erreicht werden konnten. Mit zwei Thermoelementen (Typ K) kann die Temperatur an der Probe und am Kryostaten gemessen werden. Neben der hierzu notwendigen Durchführung für die Messung der Thermospannung, kann über zwei weitere elektrische Durchführungen an die Probe ein Potenzial angelegt werden. Zudem befinden sich am Manipulator zwei Filamente, die seitlich an dem Probenhalter angeordnet sind, womit dieser in der Kammer geheizt werden kann

## 3.2 Das FTIR-Spektrometer

Die hier gezeigten Infrarotmessungen wurden alle – soweit nicht anders angegeben – mit dem kommerziellen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer IFS 66v der Firma Bruker durchgeführt. Grundsätzlich bietet es die Möglichkeit innerhalb des Spektrometers selbst oder in der UHV-Kammer zu messen. Ein beweglicher Spiegel im Spektrometer wird je nach gewünschter Messgeometrie so verfahren, dass der Strahl entweder das Spektrometer verlässt und in die UHV-Kammer gelangt oder im Probenraum des Spektrometers bleibt. Wird im Probenraum gemessen, befindet sich der verwendete Detektor ebenfalls im Spektrometer. Soll dagegen in der UHV-Kammer gemessen werden, wird der Detektor außerhalb der UHV-Kammer in einer kleinen evakuierten Box installiert, die an das Strahlaustritts-Fenster der Kammer angebracht ist. Im Spektrometer wie auch in der Detektorbox herrscht ein Grobvakuum von 4 mbar. Dies verhindert Störungen der Infrarotmessungen durch Absorption des



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Strahlengangs im optischen System der UHV-Kammer und des Spektrometers. Abbildung entnommen aus [62].

Strahls durch Luft. Abbildung 3.2 zeigt den Strahlengang des Infrarotlichts bei Messungen in der Kammer: Ein Spiegel im Spektrometer lenkt den IR-Strahl in die Einkoppelkammer, in welcher mittels zwei weiterer Spiegel der Strahl so reflektiert wird, dass er die Kammer genau durch die Mitte passiert. Nach der Einkoppelkammer folgt ein Polarisator und das infrarotdurchlässige KBr-Fenster, durch welches der Strahl in die Kammer gelangt.

In der UHV-Kammer befindet sich ein drehbares optisches System bestehend aus drei Spiegeln, das Messungen in Transmissions- und Reflexionsgeometrie ermöglicht. Für beide Fälle sorgt das System dafür, dass der IR-Strahl nach der Wechselwirkung mit der Probe (Transmission oder Reflexion) die Kammer durch ein zweites KBr-Fenster verlassen und in die Detektorkammer gelangen kann, wo der Strahl mit einem weiteren Spiegel auf den Detektor fokussiert wird. In allen Messungen wurde hierfür ein sogenannter MCT-Detektor benutzt. MCT steht für die englische Bezeichnung *Mercury Cadmium Telluride* des verwendeten Halbleiterelements HgCdTe.

Der MCT-Detektor ist mit flüssigem Stickstoff zu kühlen, was die Verwendung auf etwa 6 Stunden limitiert, bietet dafür jedoch ein hohe Sensitivität und ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu anderen Detektortypen, wie etwa dem DTGS (Deuteriertes Triglycerinsulfat).

### 3.2.1 Funktionsweise der FTIR-Spektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 2.3.1 erwähnt, basieren nahezu alle der heute verwendeten Spektrometer auf der Fouriertransformation (FTIR-Spektrometer). Im Gegensatz zu dispersiven Spektrometern, deren wichtigster Bestandteil ein Monochromator (z.B. ein optisches Gitter) ist, stellt das Herzstück eines jeden FTIR ein Michelson-Interferometer dar. Abbildung 3.3 zeigt ein solches Interferometer, das sich auch im FTIR IFS 66 befindet. Im Folgenden werden alle wesentlichen Schritte bei der Messung eines Spektrums dargestellt.

Das Infrarotlicht wird zunächst von einem sogenannten Globar<sup>1</sup> Q erzeugt, mittels eines Spiegels wird das Licht auf das Blendenrad gelenkt, welches die Möglichkeit bietet, den Durchmesser und damit auch die Intensität des Strahls zu variieren. Es stehen Blenden mit einem Durchmesser von 0,25 mm bis 12 mm zur Verfügung. Nach dem Blendenrad lenkt ein zweiter Spiegel den Strahl auf den halbdurchlässigen Strahlteiler (S) aus KBr. Ein Teil des Strahls (IA1) trifft auf den festen Spiegel M1 des Michelson-Interferometers, der andere Teil (IA2) auf den beweglichen Spiegel M2. Beide Strahlen werden reflektiert, passieren wieder den Strahlteiler S und kommen mit einer bestimmten Phasenverschiebung erneut zur Überlagerung. Der Teil, welcher zurück zur Quelle gelangt, geht verloren.

Ändert der bewegliche Spiegel M2 seine Position, verändert sich auch der optische Gangunterschied  $x$  und damit die Interferenz der beiden Teilstrahlen (Phasenverschiebung). Die beiden interferierten Teilstrahlen erreichen die Probe P und anschließend den Detektor D; das dort gemessene Signal variiert mit dem Gangunterschied der beiden zur Überlagerung kommenden Teilstrahlen IA1 und IA2. Das gemessene Intensitätssignal in Abhängigkeit der Änderung des optischen Gangunterschieds bezeichnet man als Interferogramm.

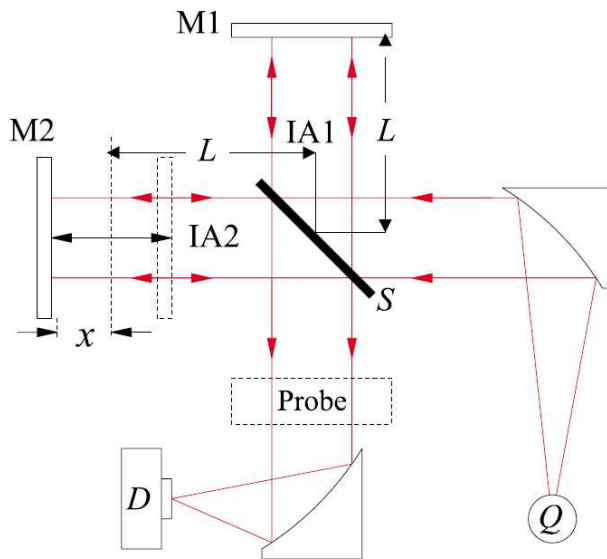
Für eine monochromatische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  oder der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und dem optischen Gangunterschied  $x$  der beiden Teilstrahlen ergibt sich für das Intensitätssignal  $I$  am Detektor mit der Intensität  $I_0$  einer der beiden Teilstrahlen [43]

$$I(x) = I_0 \{I + \cos(2\pi\tilde{\nu}x)\}. \quad (3.1)$$

Im Falle polychromatischer Strahlung – wie auch beim IFS 66 – erhält man das Interferogramm als Überlagerung der Kosinussignale aller beteiligter Wellenlängen [43].

---

<sup>1</sup>Der Globar ist ein Stück SiC-Draht, der von einem elektrischen Strom durchflossen wird, sich dadurch erhitzt und so gemäß dem Planckschen Strahlungsgesetz Wärmestrahlung aussendet.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Michelson-Interferometers: Licht aus der Strahlenquelle  $Q$  gelangt auf einen halbdurchlässigen Spiegel  $S$ . Die beiden Strahlkomponenten werden an einem festen ( $M1$ ), bzw. beweglichen Spiegel ( $M2$ ) reflektiert und interferieren anschließend, je nach Position des beweglichen Spiegels, konstruktiv oder destruktiv. Das Interferenzsignal wird, nachdem die Probe passiert wurde, mit einem Detektor ( $D$ ) nachgewiesen. Abbildung entnommen aus [63].

In Abbildung 3.4 sind verschiedene spektrale Verteilungen und die korrespondierenden Interferogramme dargestellt. Insbesondere für breitbandige thermische Spektren ist das Maximum des Interferogramms, bei dem idealerweise dieselbe Phasenverschiebung für alle Wellenlängen herrscht, sehr schmal.

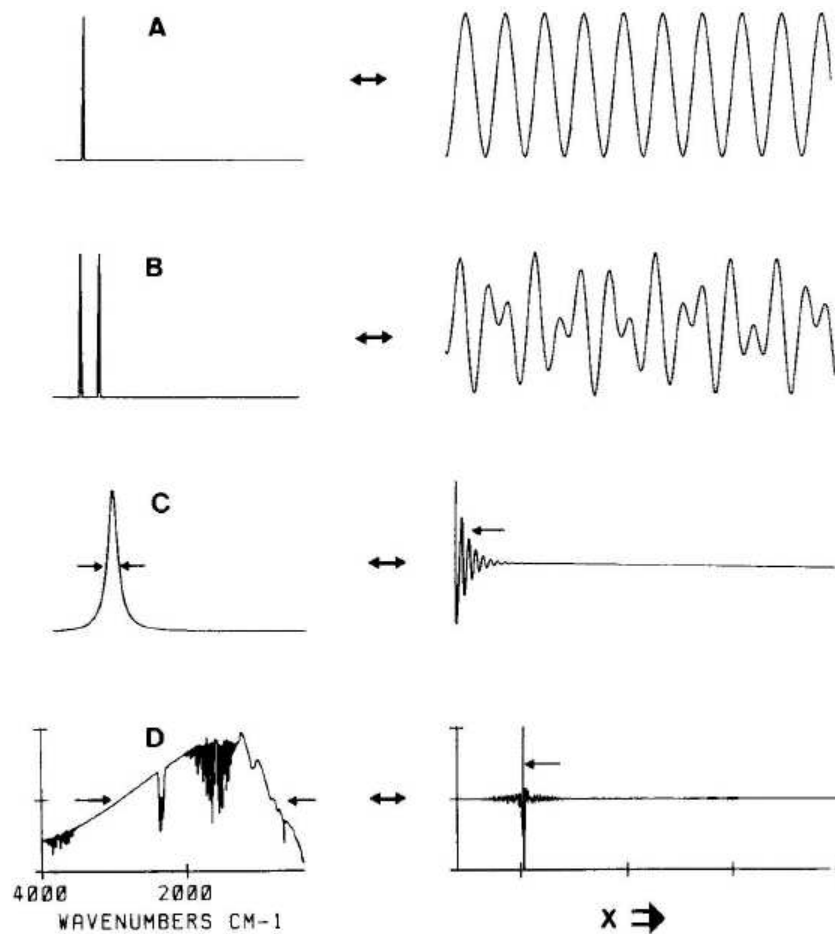
Mittels Fouriertransformation können die symmetrischen Interferogramme in ein Spektrum  $S(\tilde{\nu})$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl konvertiert werden [43]

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx. \quad (3.2)$$

Das Interferogramm wird aus technischen Gründen nicht kontinuierlich, sondern punktwise aufgenommen. Hierfür muss die Position des beweglichen Spiegels genau bekannt sein. Dies wird dadurch erreicht, dass zusätzlich zum Licht aus dem Global ein He-Ne-Laser ( $\lambda_{\text{He-Ne}} = 633 \text{ nm}$ ) verwendet wird. Der Laser verläuft parallel zum IR-Strahl. Durch das Verschieben des beweglichen Spiegels kommt es auch zu Interferenzeffekten der Laserstrahlung, welche ebenfalls am Strahlteiler aufgespalten wird. Die interferierte Strahlung des Lasers kann dann mit einer Photodiode gemessen werden. Die Nulldurchgänge in der Interferenz des Lasers definieren dabei die Referenzpunkte, an denen das Interferogramm aufgenommen wird.

Der Abstand  $\Delta x$  zwischen zwei Punkten im Interferogramm legt die maxi-

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.4:** Verschiedene spektrale Verteilungen (links) mit den zugehörigen Interferogrammen (rechts):

- (a) Monochromatisches Licht führt zu einem periodischen Kosinus-Signal im Interferogramm.
- (b) Zwei schmalbandige Emissionslinien geben Anlass zu einem schwebenden Signal, aufgrund der Überlagerung der beiden Kosinus-Signale.
- (c) Schmalbandige kontinuierliche Strahlung führt zu dem verbreiterten Maximum im Interferogramm und
- (d) breitbandige thermische Strahlung resultiert in einem scharfen Maximum des Interferogramms. Abbildung entnommen aus [43].

male Wellenzahl fest, welche noch detektiert werden kann. Das sogenannte Nyquist-Kriterium stellt einen Zusammenhang zwischen der Breite des zu messenden Spektrums  $\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min}$  und dem Abstand der Punkte im Interferogramm her, bei dem jedes Signal ohne Informationsverlust konvertiert werden kann [43]

$$\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min} = 1/(2\Delta x). \quad (3.3)$$

Das spektrale Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers  $\Delta\tilde{\nu}$ , also der Abstand zweier Wellenzahlen, die gerade noch unterschieden werden können, ergibt sich aus dem maximalen optischen Gangunterschied  $x_{\max}$  [43]

$$\Delta\tilde{\nu} = 1/(2x_{\max}). \quad (3.4)$$

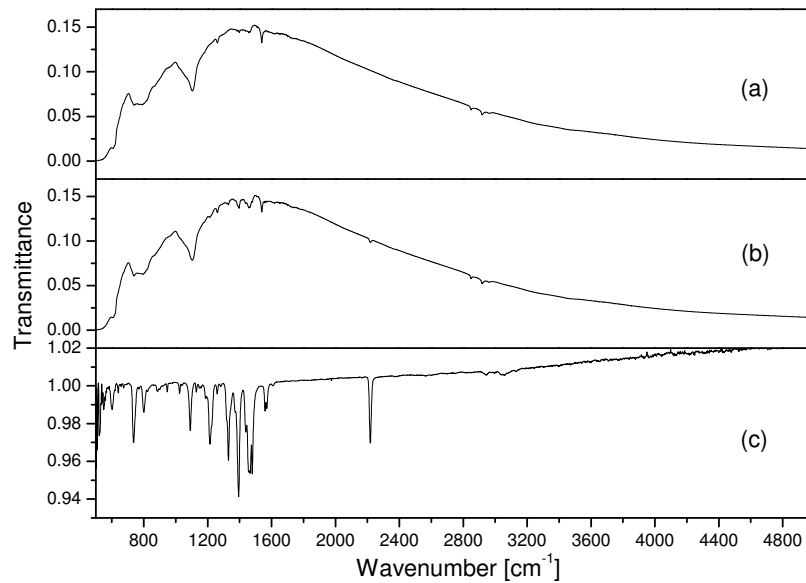
#### Der MCT-Detektor

Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um das Modell D316 der Firma Graseby Infrared. HgCdTe-Infrarotdetektoren gehören zur Klasse der sogenannten Photoleitfähigkeitsdetektoren. Bei diesen ändert die einfallende Infrarotstrahlung den Widerstand des Halbleiterelements, der durch eine Spannungsänderung beim Anlegen eines konstanten Stroms gemessen werden kann. Durch Variation der chemischen Anteile lässt sich der Messbereich eines MCT-Detektors variieren [43].

#### Aufnahme von Relativspektren

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Infrarotmessungen sind sogenannte Relativspektren. In Abbildung 3.5 wird verdeutlicht, was unter diesem Prinzip zu verstehen ist. Angenommen man möchte einen dünnen Film (150 nm) auf ein Silizium-Substrat aufbringen und diesen Film IR-spektroskopisch untersuchen. Nimmt man ein Spektrum der bedampften Probe, erhält man das in Teilbild (b) gezeigte Resultat. Das Spektrum ist vor allem durch die Lichtquelle geprägt und zeigt die typische Form eines Schwarzen Strahlers. Zudem beinhaltet das Spektrum Absorptionslinien des Substrats und verschiedener Restgase, die sich im Strahlengang befinden. Schwingungsmoden des aufgedampften Films können nur schwer nachgewiesen werden. Nimmt man jedoch zunächst ein Spektrum der unbedampften Probe (Teilbild (a)), so stecken alle störenden Einflüsse (spektrale Form der Quelle, Substrat, Restgase) bereits in dieser Messung. Dividiert man nun das Spektrum der Probe durch das Spektrum des Substrats, erhält man die sogenannte Relativmessung (c), bei der gilt  $(c) = (b)/(a)$ . Alle Banden, die schon vor dem Bedampfen im Spektrum

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.5:** Teilbild (a) zeigt das Einkanalspektrum des Silizium-Substrats ohne aufgedampften Film. Bei (b) handelt es sich um ein Einkanalspektrum des mit 150 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  bedampften Substrats. Es sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Messungen zu erkennen. Die eigentlichen IR-Linien des aufgedampften Films treten erst deutlich hervor, wenn man das Spektrum (b) durch das Spektrum (a) dividiert und so zu dem Relativspektrum (c) gelangt, bei dem alle störenden Einflüsse eliminiert wurden.

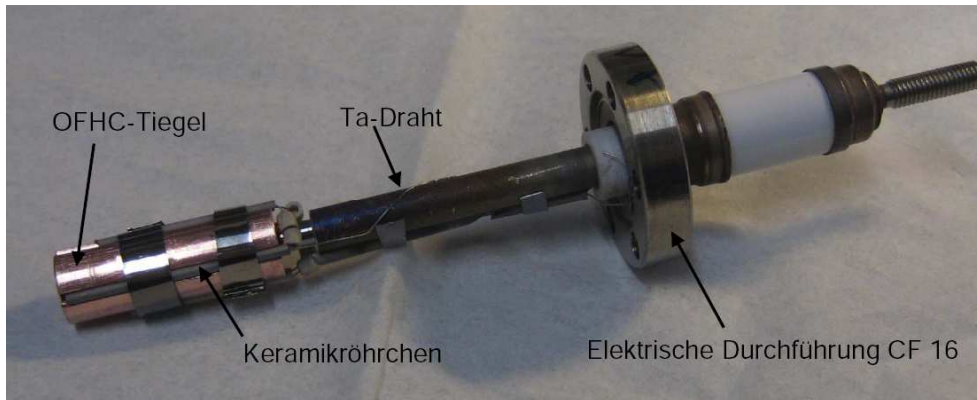
enthalten waren, heben sich auf und übrig bleiben alleine die spektralen Einflüsse des dünnen Films. Im Gegensatz zur Relativmessung (c) werden die Spektren (a) und (b) als Einkanalspektren bezeichnet. Mit der Methode der Relativmessung können auch IR-Spektren dünnster Schichten gut untersucht werden.

Zur zusätzlichen Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, begnügt man sich bei der Messung nicht mit der einmaligen Aufnahme und Transformation eines Interferogramms, sondern mittelt über viele dieser sogenannten *Scans*. Typischerweise bestehen die hier gezeigten Spektren aus einer Mittelung über 1000 *Scans*.

### 3.3 Die Verdampfer

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden zwei Verdampfer konzipiert, welche dann von der mechanischen Werkstatt des Kirchhoff-Instituts hergestellt





**Abbildung 3.6:** Der in dieser Arbeit verwendete Verdampfer für  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ . Der zweite Verdampfer für Calcium unterscheidet sich von dem hier dargestellten Modell nur dadurch, dass für den äußeren Metalltiegel nicht sauerstofffreies Kupfer sondern Titan verwendet wurde.

wurden. Die beiden Verdampfer, einer für Calcium und einer für  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ , basieren auf dem Prinzip der Widerstandsheizung und unterscheiden sich im Wesentlichen nicht.

Abbildung 3.6 zeigt den Verdampfer für  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ . Nicht zu sehen ist in der Abbildung der Keramiktiegel, in dem sich die Probe befindet. Dieser sitzt innerhalb des dargestellten Metalltiegels, welcher für  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  aus sauerstofffreiem Kupfer (OFHC), für Calcium aber aus Titan hergestellt ist. Dieser Unterschied trägt dem Umstand Rechnung, dass für das Verdampfen von Calcium eine etwa doppelt so hohe Leistung wie für  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  erforderlich ist, um eine geeignete Aufdampftrate zu erhalten.

Die Metalltiegel sind auf einer elektrischen UHV-Durchführung aus Edelstahl aufgeschraubt. An den Tiegeln befinden sich außerdem vier in etwa gleichmäßig verteilte Keramikröhrchen, die zwei voneinander getrennte vertikale Kanäle enthalten. Durch diese Keramikröhrchen ist ein Tantaldraht gefädelt, dessen eines Ende auf der elektrischen Masse, das andere Ende auf dem Potenzial der elektrischen Durchführung liegt, so dass durch diesen Draht ein elektrischer Strom zur Erhitzung des Tiegels geleitet werden kann.

Die elektrische Durchführung mit dem Tiegel ist an einem sogenannten Clusterflansch (CF 40) mit fünf CF 16 Flanschen angebracht. Eine ebenfalls an diesem Clusterflansch befestigte Drehdurchführung mit einem an einen Stab angeschweißten Tantalplättchen dient als *Shutter*. Mit dem *Shutter* kann der Aufdampfprozess gestoppt oder unterbrochen werden, ohne die Verdampfer auszuschalten. Temperaturen von mehreren Hundert Grad Celsius können mit

### 3 Experimenteller Aufbau

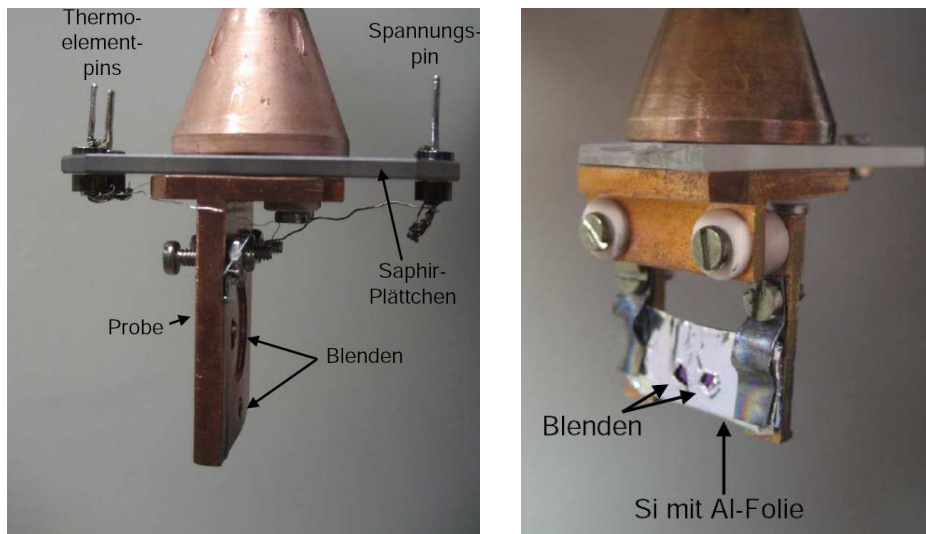
beiden Öfen mühelos erreicht werden. Allerdings genügen etwa 200° C zum thermischen Verdampfen von *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>, wohingegen etwa 500° C für Calcium erforderlich sind.

Der Betrieb der Verdampfer führt zu einem Druckanstieg in der UHV-Kammer. Durch sorgfältiges Ausgasen beider Verdampfer nach dem Ausheizen der Kammer konnte dieser Druckanstieg aber merklich reduziert werden. Für das Verdampfen von *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> blieb der Druck schließlich im mittleren 10<sup>-10</sup> mBar Bereich. Für Calcium war der Druck etwas höher, überschritt jedoch nicht den unteren 10<sup>-9</sup> mBar Bereich.

Um die Schichtdicke der aufgedampften Filme zu bestimmen, wurde bei allen Experimenten vor dem Aufbringen mit Hilfe einer Quarzwaage und eines kommerziellen Schichtdickenmonitors (tectura) die Aufdampfrate als Höhenzuwachs pro Zeit (nm/s) bestimmt, da diese nicht während des Aufdampfens mitgemessen werden konnte. Aus dieser Rate und der Aufdampfzeit konnte dann die Dicke der Filme bestimmt werden.

Die Messung der Aufdampfrate basiert darauf, dass sich die Eigenfrequenz eines zu Schwingungen angeregten Quarzes aufgrund der zusätzlichen Masse einer aufgedampften dünnen Schicht ändert. Diese Frequenzänderungen können sehr genau bestimmt werden und sind der aufgedampften Masse proportional. Da die Änderung der Eigenfrequenz auch temperaturabhängig ist, muss die Quarzwaage gekühlt werden, um eine möglichst hohe Stabilität zu erreichen [64]. Dies ist auch deshalb wichtig, weil durch den Betrieb der Verdampfer, die sich in relativer Nähe des Quarzes befinden, zusätzliche Wärme abgegeben wird.

Bei der Verwendung des Schichtdickenmonitors ist die Eingabe der Dichte des aufgedampften Materials notwendig. Bei Calcium wurde hier der Literaturwert von 1,54 g cm<sup>-3</sup> [60] verwendet. Für *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> wurde ein bei der BASF SE heuristisch ermittelter Wert von 1,7 g cm<sup>-3</sup> [65] benutzt. Nach den Messungen wurde die Aufdampfrate dann noch einmal kontrolliert. Bei der Verdampfung von Calcium hat sich nie eine größere Abweichung der Rate ergeben. Dagegen kam es bei *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> zuweilen vor, dass sich die Aufdampfraten vor und nach der Messung unterschieden; in diesen Fällen wurde dann ein geeigneter Mittelwert zwischen den verschiedenen Aufdampfraten gebildet und die Schichtdicke mit diesem Wert bestimmt. Die Tatsache, dass sich die Aufdampfrate für *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> im Laufe einer Messung verändert hat, ist keine Besonderheit dieses Moleküls. Es ist nämlich generell so, dass sich bei den organischen Molekülen das thermische Gleichgewicht aufgrund der sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit ungleich viel langsamer einstellt, als dies etwa bei den Metallen der Fall ist [66].



**Abbildung 3.7:** Die Abbildung zeigt die beiden in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter. Während der linke Probenhalter sehr vielseitig verwendbar ist, wurde der rechte Probenhalter hauptsächlich für die Laserdegradationsexperimente verwendet.

### 3.4 Die Probenhalter

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden zwei verschiedene Probenhalter benutzt, die in Abbildung 3.7 dargestellt sind. Beide bestehen aus einem Konus, in dem sich ein Gewinde befindet, mit welchem der Probenhalter am Manipulator befestigt werden kann. Außerdem wird hierüber der thermische Kontakt zum Kryostaten hergestellt, um den Probenhalter zu kühlen. Dieser Konus besteht ebenso wie der untere Teil, auf dem sich die Probe befindet, aus sauerstofffreiem Kupfer. Um den unteren und oberen Probenteil elektrisch voneinander getrennt zu halten, aber trotzdem eine gute Wärmeleitfähigkeit zu gewährleisten, befindet sich zwischen den beiden Teilen ein Saphirplättchen.

Der linke Probenhalter in Abbildung 3.7 wurde für die meisten Experimente verwendet, da dieser Messungen in allen Geometrien – Reflexion, senkrechte und schräge Transmission – ermöglicht. Zudem verfügt dieser Probenhalter über ein Typ K Thermoelement, mit dem die Probentemperatur gemessen werden kann. Die Thermospannung wird über die beiden benachbarten Pins ausgelesen, die elektrischen Kontakt mit den entsprechenden Anschlüssen am Manipulator haben, wenn der Probenhalter dort angebracht ist. Der dritte Pin dient dazu, an den Probenhalter oder die Probe selbst Spannungen anzulegen.

Der zweite Probenhalter wurde fast ausschließlich für die Laserdegradati-

### 3 Experimenteller Aufbau

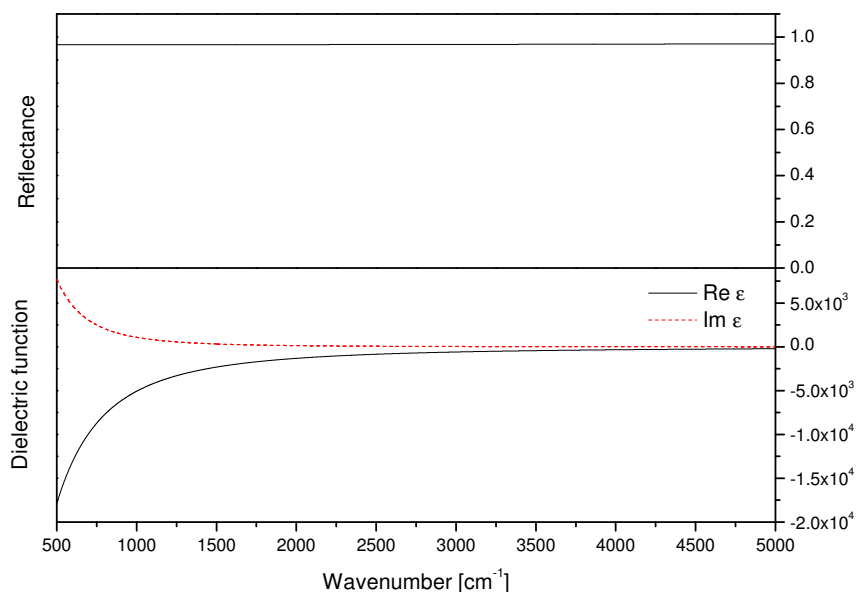


**Abbildung 3.8:** Die chemische Struktur von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  (links), das in Form eines gelblichen Pulvers (rechts) von der BASF SE synthetisiert wird.

onsexperimente verwendet, da mit ihm nur Transmissionsmessungen unter schrägem Lichteinfall möglich sind. Für die Laserdegradationsmessungen wurde manchmal ein Stück Aluminiumfolie über der Si-Probe angebracht, um genauer festzulegen, welcher Probenbereich mit dem Laser degradiert wird. Weitere Details zu den Messungen mit dem Laser finden sich in Abschnitt 3.6.

## 3.5 Die Proben und die Substrate

Bei dem untersuchten Molekül  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  handelt es sich um eine metallorganische Komplexverbindung, die von der BASF SE synthetisiert wurde. Nach der Herstellung liegt es als gelbes Pulver vor. In Abbildung 3.8 ist sowohl die chemische Strukturformel als auch eine Fotografie des Pulvers gezeigt. Da  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  zu der Klasse der phosphoreszenten Farbstoffen gehört, kann es als Emitter-Material für OLEDs verwendet werden. Wie bei den meisten phosphoreszenten Emittlern besteht das zentrale Atom aus einem Schwermetall, hier ist dies ein Iridium-Atom, das von drei gleichartigen Liganden umgeben ist. Die BASF SE liefert  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  bereits in einer gereinigten Form, so dass das Pulver direkt in den Verdampfer gegeben werden kann. Um chemische Reaktionen an der Luft oder Alterung der Moleküle zu vermeiden, wurden Pulverreste stets in einem Exikator aufbewahrt. Da es sich



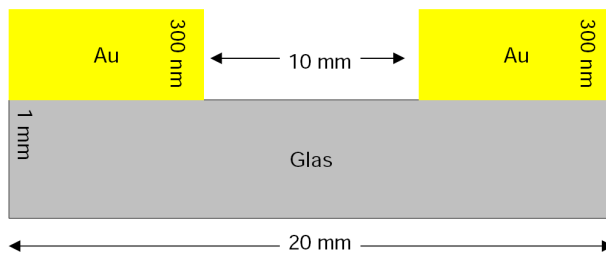
**Abbildung 3.9:** Die dielektrische Funktion von Gold sowie die Reflektivität ( $80^\circ$ ) eines 300 nm dicken Au-Films, basierend auf den Daten von ORDAL ET AL. [67].

bei *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> um einen aktuellen Forschungsgegenstand der BASF SE handelt, ist das Molekül lediglich den Kooperationspartnern zugänglich, weswegen nur einige Materialeigenschaften bekannt sind. So weiß man etwa aus quantenchemischen Rechnungen, dass das Molekül eine mittlere Größe von 1,3 nm hat und HUMO und LUMO sich bei -5,68 eV bzw. -1,98 eV befinden [68].

Neben *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> wurde auch Calcium verwendet. Calcium wurde von der Firma MaTeck mit einer Reinheit von 98,5% in Form von 2-6 mm großen Granulaten bezogen. Die Granulate wurde ebenfalls ohne weitere Reinigungsschritte in den Verdampfer eingebracht und ansonsten auch im Exikator gelagert.

Als Substrat wurden für die Transmissionsmessungen Stücke aus einem einseitig polierten Silizium-Wafer mit einer Dicke von etwa 1 mm geschnitten. Diese waren rechteckig mit einer Länge von circa 20 mm sowie einer Breite von 5 mm und wurden vor ihrer Verwendung zunächst für 15 Minuten in einem Becherglas mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde dies mit Ethanol wiederholt. Die so gereinigten Substrate wurden auf dem Probenhalter befestigt und zusammen mit diesem im Transfersystem für mehrere Stunden bei etwa 150° C ausgeheizt, bevor sie ins UHV eingeschleust wurden.

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.10:** Spezielles Substrat für Leitfähigkeitsmessungen: Auf ein etwa 20 mm langes und 5 mm breites Glasstück wurden im Abstand von 10 mm zwei 300 nm dicke Au-Kontakte aufgedampft.

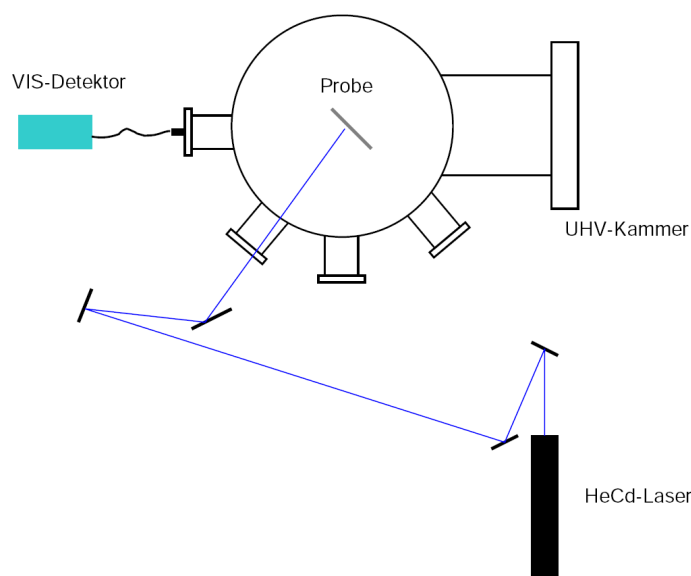
Für die Reflexionsmessungen wurden die gereinigten Silizium-Stücke von der Serviceabteilung des Kirchhoff-Instituts an einer speziellen Aufdampfanlage mit einem 200 bis 300 nm dicken Goldfilm bedampft. Zusätzlich wurde als Haftvermittler zwischen dem Silizium und Gold eine etwa 10 bis 20 nm dicke Schicht Titan aufgebracht. Anschließend wurden die Au/Si-Stücke nicht mehr gereinigt, sondern wurden direkt zum Ausheizen in das Transfersystem gebracht. Gold eignet sich hier aus zwei Gründen: Erstens ist Gold sehr reaktionsträge und zweitens reflektiert Gold im Infraroten nahezu verlustfrei. Dies wird anhand von Abbildung 3.9 verdeutlicht, in der die dielektrische Funktion von Gold sowie die Reflektivität eines 300 nm dicken Goldfilms bei einem Einfallswinkel von  $80^\circ$  dargestellt ist. Die Berechnung basiert auf den Daten von ORDAL ET AL. [67]. Gold hat in dem untersuchten Wellenzahlbereich eine Reflektivität von nahezu 1.

Zusätzlich ist noch in einigen Messungen eine dritte Art Substrat verwendet worden: Auf ein Stück Glas wurde nach Reinigung im Ultraschallbad ebenfalls ein Goldfilm aufgedampft, allerdings kein durchgängiger. Durch Abdecken mit Aluminiumfolie während des Aufdampfens wurde erreicht, dass sich an beiden Enden der Probe voneinander getrennte Kontakte bilden. Zur Verdeutlichung wird dieses Substrat in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt.

## 3.6 Aufbau Laserdegradationsexperimente

Für die Experimente, bei denen die Photolumineszenz des Moleküls und deren zeitliche Abnahme durch Degradation untersucht wurde, musste der beschriebene experimentelle Aufbau erweitert werden. Als Lichtquelle zur Anregung der Moleküle diente ein He-Cd-Laser der Firma Kimmon. Der verwendete Laser emittiert bei einer Wellenlänge von 325 nm im nahen Ultravioletten mit einer Ausgangsleistung von 30 mW. Der Wert für die Laserleistung wurde mit einem *Powermeter* der Firma Coherent bestimmt.

Angeregt durch den Laser emittiert das Molekül Licht im blauen Spektralbereich. Zur Aufnahme dieser Spektren im sichtbaren optischen Bereich wurde



**Abbildung 3.11:** Erweiterung des experimentellen Aufbaus für Degradationsversuche mit einem He-Cd-Laser der Wellenlänge 325 nm. Das Licht des Lasers wird über verschiedene Spiegel in die UHV-Kammer gelenkt und auf die Probe justiert. Angeregt durch den Laser emittieren die Moleküle Licht, welches von einem VIS-Detektor, außerhalb der UHV-Kammer nachgewiesen wird.

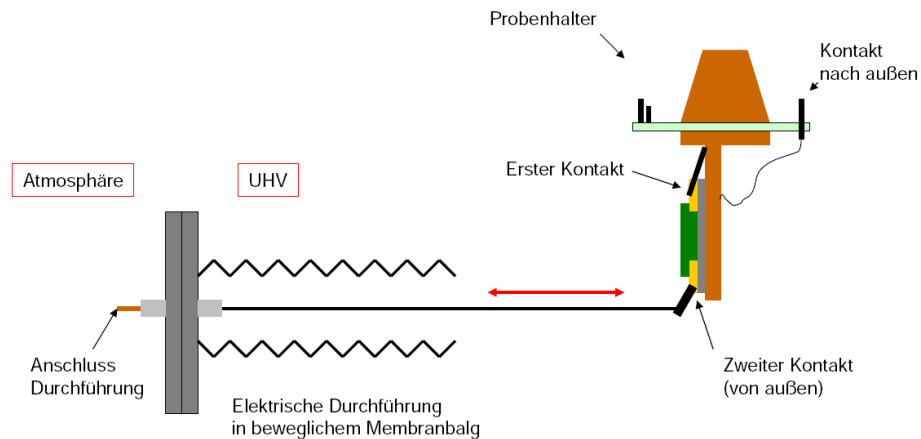
ein sogenanntes VIS-Spektrometer von Ocean Optics verwendet, bei dem Licht durch eine kleine Kollimatorlinse in eine Glasfaser geleitet wird und im Spektrometer detektiert wird. Die Linse wurde mit einer speziellen Halterung außerhalb der UHV-Kammer angebracht. Der Laserstrahl wurde mittels vier optischer Spiegel durch ein Standardvakuumfenster in die Kammer gelenkt und auf die Probe justiert. In Abbildung 3.11 ist dieser Messaufbau skizziert.

## 3.7 Stromdegradation

Bei einigen der durchgeführten Messungen wurden Lagen von drei dünnen Schichten ( $\text{Ca} - \text{mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3 - \text{Ca}$ ) aufgedampft. Durch dieses Schichtsystem sollte dann Strom geleitet werden. Hierfür war es notwendig, sowohl die untere, als auch die obere Calcium-Schicht elektrisch zu kontaktieren.

Bei diesen Messungen wurde das in Abbildung 3.10 gezeigte Substrat verwendet. Dabei konnte über einen der Gold-Kontakte eine elektrisch leitende Verbindung zur unteren Calcium-Schicht hergestellt werden und der obere Au-Kontakt sollte eine leitfähige Verbindung zu der zweiten Calcium-Schicht

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.12:** Die Abbildung stellt den Probenhalter mit Probe im UHV dar. Der obere Goldkontakt der Probe wird über den Spannungspin des Probenhalters kontaktiert. Wenn das Bedampfen abgeschlossen ist, kann der zweite Kontakt mit der beweglichen elektrischen Durchführung kontaktiert werden.

haben. Es hatte sich schnell gezeigt, dass ein direktes Kontaktieren der oberen Calcium-Schicht nicht möglich ist, da dies stets zur Zerstörung des Schichtsystems führte.

Nun konnte die obere Calcium-Schicht indirekt durch die Goldschicht kontaktiert werden. Einer der beiden Goldkontakte konnte schon vor Beginn des Experiments über den Probenhalter und Manipulator elektrisch verbunden werden, ehe dieser ins UHV eingeschleust wurde. Für den zweiten Kontakt, der erst nach dem Aufdampfen der letzten Schicht hergestellt werden konnte, musste eine spezielle Vorrichtung benutzt werden.

Abbildung 3.12 zeigt den Probenhalter im Vakuum mit der Probe und dem ersten Kontakt über den Spannungspin am Probenhalter. Für den zweiten Kontakt wurde eine elektrische UHV-Durchführung in einen Membranbalg eingebaut. An der elektrischen Durchführung befindet sich ein dünner Metallstab an dessen Ende ein Stück gebogenes Blech angebracht ist. Der Stab und das Blech können mittels des Membranbalgs bewegt werden und insbesondere kann die Probe nach dem Aufdampfen der letzten Schicht kontaktiert werden.

Legt man jetzt an den Probenhalterkontakt und die elektrische Durchführung von außen Spannung an, kann durch das Schichtsystem Strom geleitet werden.



## 4 Resultate und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der Doktorarbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird das Verhalten von reinen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen beim Aufwachsen untersucht, insbesondere der Einfluss der Substrattemperatur. Dabei soll vor allem die Frage geklärt werden, ob die Filme mit einer bestimmten Orientierung aufwachsen. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird dann das Wachstum dünner Calcium-Filme diskutiert, ab welcher Schichtdicke Leitfähigkeit einsetzt und wie diese Filme theoretisch zu beschreiben sind. Anschließend wird die Wechselwirkung zwischen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  und Calcium untersucht außerdem wird im letzten Teil dieses Kapitels die Degradation von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen bei UV-Beleuchtung und unter Stromfluss vorgestellt.

Eine Übersichtstabelle, in der die wichtigsten Parameter der hier diskutierten Messungen zusammengefasst sind, befinden sich im Anhang. Dort kann auch eine Übersicht aller in diesem Kapitel erwähnten Moleküle gefunden werden.

### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen

In diesem ersten Abschnitt werden die Resultate zu den Experimenten an reinen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen in verschiedenen Messgeometrien und bei unterschiedlichen Aufwuchsbedingungen dargelegt. Neben den IR-Messungen an den dünnen Filmen werden zum Vergleich auch Daten aus quantenchemischen Berechnungen und Messungen an pulverförmigem  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  herangezogen.

Zur Angabe der Schwingungsmoden wird die in der Spektroskopie übliche Maßeinheit inverse Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) verwendet. Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen bei Raumtemperatur und einer spektralen Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Dabei wurde außerdem stets ein IR-Polarisator verwendet, so dass der Infrarot-Strahl parallel zur Einfallsebene polarisiert war (p-polarisiert).

### 4.1.1 IR-Messungen in Transmissionsgeometrie

Benutzt man die Transmissionsgeometrie, durchläuft der Infrarot-Strahl die Probe senkrecht oder unter einem schrägen Einfallswinkel und wird anschließend detektiert. Als Substrat für alle Transmissionsmessungen dienten Stücke eines 1 mm dicken, einseitig polierten Silizium-Wafers. Der Infrarotstrahl war parallel zur Einfallsebene polarisiert (p-polarisiert), sowohl die Messung als auch das Aufdampfen der Schicht wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

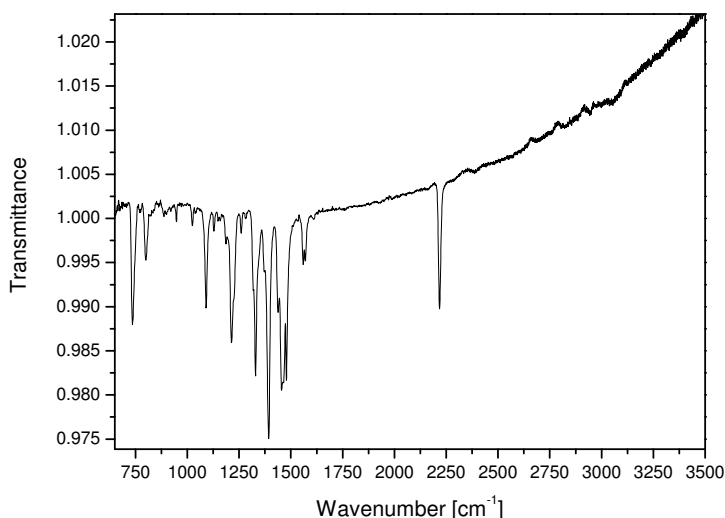
Bei dem hier beschriebenen Experiment handelt es sich um eine Transmissionsmessung bei senkrechtem Strahleinfall. Aufgrund der geometrischen Anordnung des Verdampfers in der UHV-Kammer ist hierfür keine *in situ* Messung möglich, da der Winkel zwischen der *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Quelle und der Probenoberfläche dabei zu flach werden würde. Dies bedeutet, dass zwischen der Spektrenaufnahme und dem Aufdampfen von *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> die Probe verfahren werden musste. Üblicherweise versucht man dies zu vermeiden, weil dabei immer die Gefahr besteht, dass man nicht die ursprüngliche Probenposition wiederfindet, was sich in den Spektren als Störungen (z.B. Basislinienverschiebung) bemerkbar machen kann.

Bei senkrechter Transmission können nur Schwingungsmoden parallel zur Substratoberfläche gemessen werden [69]. Daher kommt dieser Methode eine besondere Bedeutung zu, wenn man Aussagen über die Orientierung des Moleküls beim Aufwachsen treffen möchte.

Zunächst wurde die Probe senkrecht zum Infrarot-Strahl ausgerichtet. Dies geschieht durch Maximierung des am Detektor ankommenden Infrarotsignals. Bei senkrechtem Strahleinfall wurde dann das Referenzspektrum am unbedampften Substrat aufgenommen. Anschließend wurde die Probe zur *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Verdampferquelle gedreht und mit einer Aufdampftrate von 0,02 nm/s eine Schicht von 90 nm aufgebracht. Nach Beendigung des Aufdampfens wurde die Probe wieder senkrecht zum Infrarot-Strahl zurückgedreht und das in Abbildung 4.1 gezeigte Spektrum wurde mit einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

Das Spektrum zeigt eine Reihe deutlich ausgeprägter Absorptionslinien zwischen 700 cm<sup>-1</sup> und 2500 cm<sup>-1</sup>. Bei 3000 cm<sup>-1</sup> sind zudem noch einige schwächere Linien zu erkennen. Anhand der Schwingungsmoden bei 2218 cm<sup>-1</sup> kann die Breite der Linien abgelesen werden, da sich in der Nähe dieser Mode keine anderen Schwingungen befinden. Die Halbwertsbreite oder FWHM (*full width at half maximum*) beträgt 12 cm<sup>-1</sup>. Da als Referenz dieser Messung die Transmission des unbedampften Silizium-Substrats verwendet wurde, können diese Linien eindeutig dem aufgedampften *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Film zugeordnet werden.

## 4.1 Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen



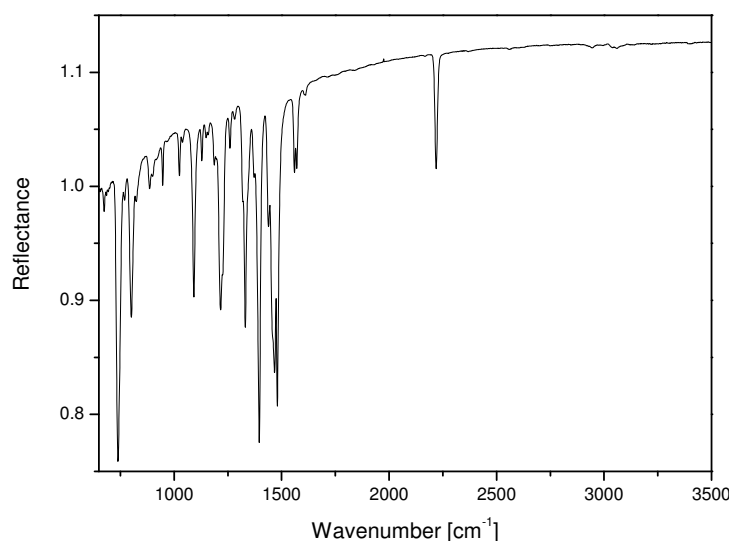
**Abbildung 4.1:** Relatives Infrarot-Transmissionsspektrum einer 90 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht auf einem Siliziumsubstrat bei senkrechtem Strahleinfall. Als Referenzmessung diente das Spektrum des unbedampften Substrats.

Da es sich bei  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  um ein „neues“ Molekül handelt, sind bislang keine anderen Infrarotmessungen an dünnen Filmen des Moleküls bekannt, mit denen die hier vorgestellten Resultate verglichen werden könnten. Es liegen aber berechnete Spektren [68] und das Spektrum von pulverförmigem  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  [65] vor. In Abschnitt 4.1.3 werden die Ergebnisse der Messungen an den dünnen Filmen mit jenen verglichen.

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe dünner Filme von Molekülen, die in OLEDs oder generell im Bereich der organischen Elektronik Verwendung finden, mit Infrarotspektroskopie untersucht. Beispielsweise wurden Infrarotmessungen an  $\text{Alq}_3$ , einem der am häufigsten verwendeten Materialien in OLEDs, von DING ET AL. [70], CURRY ET AL. [71] und GAVRILKO ET AL. [69] veröffentlicht. Außerdem wurden IR-Messungen an  $\text{CuPc}$  (Kupferphthalocyanin) [72], NPB (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) [53], Pentacen [73],  $\text{F}_{16}\text{ZnPc}$  [52] und PTCDA [54, 74] durchgeführt.

### 4.1.2 Messungen in IRRAS-Geometrie

Die meisten Experimente in dieser Arbeit wurden nicht in Transmissionsgeometrie sondern in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Bei diesen sogenannten IRRAS-(Infrarot Absorptions Reflexions Spektroskopie)-Messungen wurde als Substrat ein Goldspiegel benutzt. Dabei handelt es sich um ein Stück eines



**Abbildung 4.2:** Infrarotspektrum von 42 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> auf einem 300 nm dicken Goldfilm in IRRAS-Geometrie (p-polarisiert, 85°). Als Referenzmessung diente die Reflexion am unbedampften Goldfilm.

Silizium-Wafers, das mit einer etwa 300 nm dicken Goldschicht bedampft wurde. Wie alle Metalle reflektiert auch Gold Infrarotlicht nahezu verlustfrei (vgl. Abbildung 3.9).

Das in diesem Abschnitt exemplarisch beschriebene IRRAS-Experiment soll den experimentellen Vorteil dieser Methode gegenüber Transmissionsmessungen verdeutlichen. Als Referenzmessung diente bei diesem Versuch die Reflexion an der unbedampften Goldoberfläche unter einem Einfallswinkel von 85 Grad relativ zur Oberflächennormalen. Zudem war der Infrarotstrahl auch hier parallel zur Einfallsebene polarisiert ( $\vec{E}$ -Vektor senkrecht zur Au-Oberfläche). Nach der Referenzmessung wurde mit einer Aufdampftrate von 0,0067 nm/s ein insgesamt 42 nm dicker *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Film auf die Goldschicht gedampft. Anschließend wurde das in Abbildung 4.2 gezeigte Spektrum aufgenommen, dabei blieb die Probe zwischen Referenzmessung und der Messung des Films unbewegt. Wie das Transmissionspektrum liefert auch das IRRAS-Spektrum eine Reihe von sehr gut erkennbaren Absorptionslinien, die wieder dem aufgedampften *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Film zuzuordnen sind. Bemerkenswert ist, dass die IRRAS-Messung deutlich stärkere Banden ergibt als die Transmissionsmessung (vgl. Abbildung 4.1), obwohl bei jener ein wesentlich dünnerer Film untersucht wurde. Dies liegt an den Verstärkungseffekten, die bei der IRRAS-Methode auftreten und die hier im direkten Vergleich zur

Transmissionsmethode deutlich werden. Tatsächlich kann es zu Verstärkungseffekten bis zu einem Faktor 25 kommen [44]. Das macht die experimentelle Stärke der Methode aus und begründet, warum in dieser Arbeit, soweit wie möglich, Spektren in IRRAS-Geometrie gemessen wurden.

### 4.1.3 Vergleich mit Theorie und Pulverspektrum

Bei der BASF SE wurden Infrarotmessungen an pulverförmigem  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  durchgeführt. Dafür wurden etwa 2 mg Pulver in sogenannte Pellets (1,5 mm Dicke) aus dem infrarotdurchlässigen Material Kaliumbromid (KBr) gepresst. Benutzt wurde das kommerzielle FTIR-Spektrometer Nicolet 6700, mit dem bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  ohne Polarisator gemessen wurde [65].

Zusätzlich zu den Infrarotdaten des pulverförmigen Moleküls liegen noch quantenchemische Rechnungen über die theoretisch zu erwartenden Schwingungsmoden von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  vor; hierfür wurde bei der BASF SE das Softwarepaket TURBOMOLE verwendet [75]. Auf Skalierungen wurde verzichtet. Mit den Berechnungen ist auch eine genaue Zuordnung der gemessenen Absorptionslinien zu den entsprechenden Schwingungsmoden möglich [68]. In Tabelle 4.1 werden die Messungen am Pulver und an den dünnen Filmen mit den Ergebnissen der Rechnung verglichen, insbesondere bei welchen Wellenzahlen die Absorptionslinien jeweils liegen (Transmissions- und IRRAS-Messungen liefern hierbei dieselben Resultate). Außerdem werden den Absorptionsbanden die aus den Rechnungen bekannten Schwingungsmoden zugeordnet. Die Bezeichnung der Moden folgt dabei der üblichen Nomenklatur: Valenz- oder Streck-schwingungen werden mit  $\nu$ , Deformationsschwingungen mit  $\delta$  abgekürzt. Weiterhin steht oop für *out of plane*, ip für *in plane*, r für *rocking*, s für *symmetric* und as für *antisymmetric*.

Basierend auf den Ergebnissen der Rechnung wurde ein Spektrum simuliert. Dabei wurden die berechneten Moden durch gaußförmige Banden mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $22\text{ cm}^{-1}$  dargestellt [53]. Das simulierte Spektrum wird also durch

$$\sum_i c_i \cdot \exp \left[ -2 \cdot \frac{(x - x_i)^2}{w_i} \right] \quad (4.1)$$

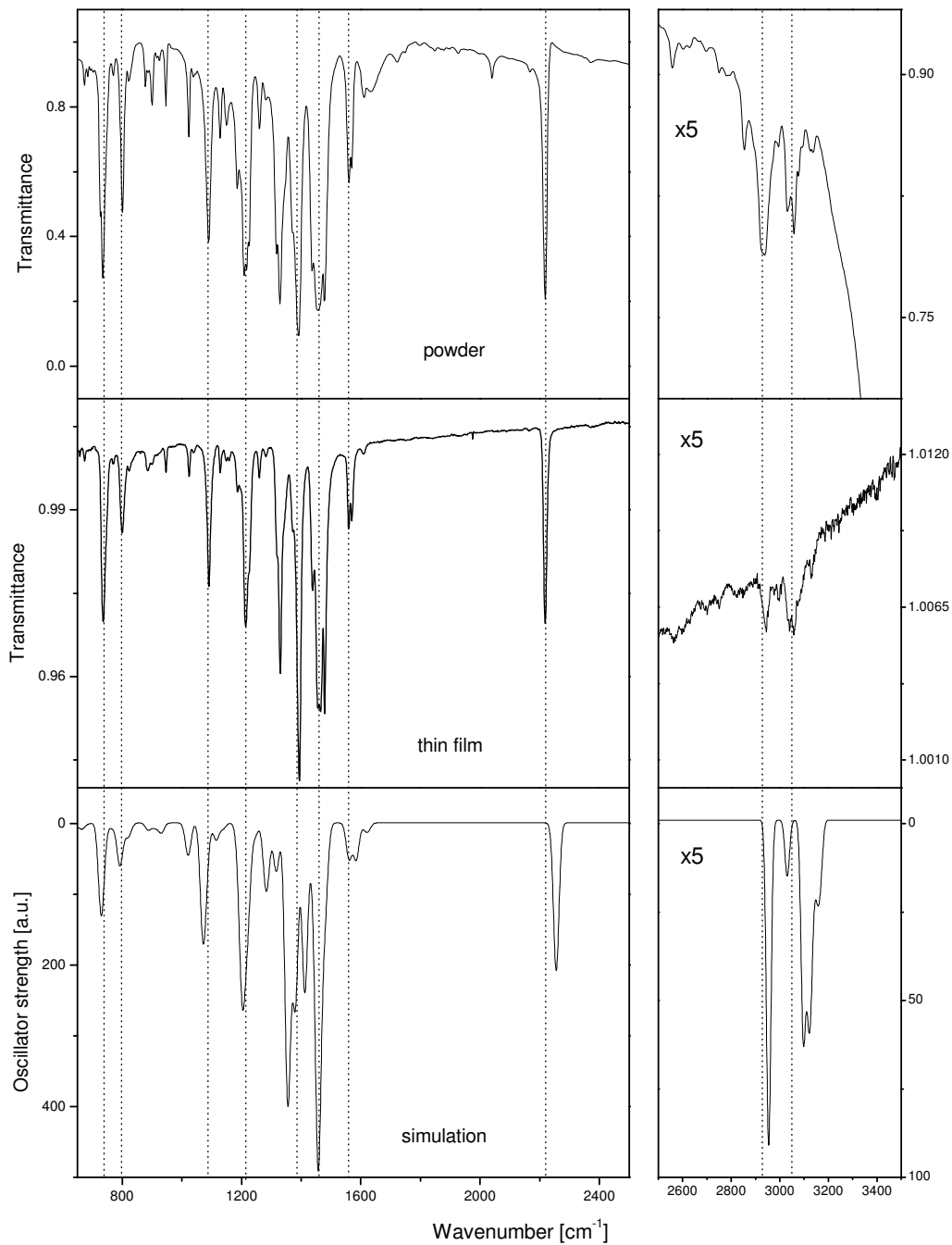
beschrieben. Dabei bedeuten  $c_i$  die Stärke,  $x_i$  die Wellenzahl und  $w_i$  die Breite der  $i$ -ten Schwingung.

Neben der Übersicht in Tabelle 4.1 sind alle relevanten Spektren auch in Abbildung 4.3 dargestellt. Gezeigt wird außer der Pulvermessung und den

<b>Experiment</b>			Zuordnung
Pulver [ $\text{cm}^{-1}$ ]	dünner Film [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rechnung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
735	737	727,5	$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$
801	800	789,7	$\delta(\text{C}=\text{C})$
1090	1090	1071,5	$\nu(\text{CarbenC-IR}), \nu_r(\text{CH}_3)$
1184	1186	12,01,6	$\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1209	1216	1211,2	$\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1225	1225	1222,6	$\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1319	1320	1313,4	$\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu_t(\text{CH}_3)$
1329	1330	1317,7	$\nu(\text{C}=\text{N}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu_t(\text{CH}_3)$
1373	1370	1364,8	$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1391	1395	1382,5	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1436	1438	1444,3	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1457	1465	1458,5	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1479	1480	1476,7	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}, \nu(\text{C}=\text{N}), \delta_s(\text{CH}_3)$
1560	1558	1561,1	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1569	1570	1584	$\delta(\text{C-H})_{\text{ip}}$
2218	2219	2254	$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$
2935	2942	2952,3	$\nu_s(\text{CH}_3)$
3041	3038	3115,1	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

**Tabelle 4.1:** Vergleich zwischen den Resultaten für die IR-Messungen am Pulver und für den dünnen Film sowie den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnung. Außerdem sind die Schwingungsmoden für die entsprechenden Absorptionslinien angegeben.

#### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(cn\text{-pmbic})_3$ -Filmen



**Abbildung 4.3:** Vergleich zwischen dem theoretisch berechneten Spektrum (unten), einem Transmissions-Spektrum bei schrägem Strahleinfall (mitte) und dem Pulverspektrum (oben). Zur besseren Übersicht wurden die Spektren für den Bereich zwischen  $2500\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  mit einem um den Faktor fünf größeren Maßstab als in dem Bereich zwischen  $650\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Die vertikalen Linien sollen die Vergleichbarkeit der Spektren erleichtern.

## 4 Resultate und Diskussion

simulierten Daten auch eine IR-Messung in schräger Transmission (Einfallswinkel  $55^\circ$ ) eines 150 nm dicken *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Films auf Silizium. Diese Messgeometrie ist der Pulvermessung am ähnlichsten, weil hierbei – wie bei der Messung des isotropen Pulvers – sowohl Schwingungsmoden parallel wie auch senkrecht zum Substrat angeregt werden können.

### Vergleich zwischen Berechnung und IR-Messung am dünnen Film

Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem am dünnen Film gemessenen Spektrum ist qualitativ gut. Alle Banden, welche die Berechnung vorhersagt, werden auch nachgewiesen, dabei lassen sich aber kleinere quantitative Unterschiede feststellen. Wie man in Tabelle 4.1 und in Abbildung 4.3 sieht, kommt es zu leichten Frequenzverschiebungen zwischen den Werten der Messungen und der Rechnung bei den meisten Schwingungsmoden. Abgesehen von der CN-Streckschwingung ( $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ ), betragen diese Abweichungen jedoch weniger als  $20 \text{ cm}^{-1}$  und bewegen sich somit durchaus noch im Rahmen dessen, was für solche Rechnungen üblich ist. So finden etwa HALLS ET AL. in [53] bei dem Vergleich von pulverförmigen NPB und auf Silber aufgewachsenen NPB-Filmen Abweichungen zwischen Rechnung und Messung von bis zu  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Abweichungen konnten dann durch geeignete Skalierungen deutlich verbessert werden. Bei den hier vorgestellten Rechnungen wurde dagegen auf Skalierungen verzichtet. Abweichungen in den Frequenzen können auf Wechselwirkungseffekte mit der Substratoberfläche und benachbarten Molekülen zurückgeführt werden [46], welche die Rechnung nicht berücksichtigt. Bei der erwähnten CN-Streckschwingung betragen die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment immerhin schon  $30 \text{ cm}^{-1}$ , andererseits ist die CN-Gruppe aufgrund der geometrischen Struktur des Moleküls in einer besonders exponierten Stellung und von daher vielleicht für Wechselwirkungseffekte sensitiver als andere Moden.

Die wohl deutlichste Diskrepanz zwischen Theorie und Messung stellen die  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungsbanden ( $\nu_s(\text{CH}_3)$  und  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ) bei etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$  dar. Die Berechnung sagt hier Moden voraus, deren relative Intensitäten etwa 50 Prozent der CN-Streck-Mode betragen sollten. Tatsächlich sind diese Banden im Spektrum des dünnen Films jedoch nur sehr schwach ausgeprägt und erscheinen zudem verbreitert.

### Vergleich zwischen Messung am Pulver und am dünnen Film

Zwischen der Messung am Pulver und an dem dünnen Film besteht sowohl qualitativ als auch quantitativ eine hervorragende Übereinstimmung. In beiden



Fällen werden die gleichen Moden bei den gleichen Frequenzen nachgewiesen. Insbesondere haben die CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungsbanden bei 3000 cm<sup>-1</sup> im Pulverspektrum eine relative Intensität, die derjenigen im Spektrum des dünnen Films recht nahe kommt, wenngleich die Banden hier nicht so stark verbreitert sind.

Da zwischen dem Pulverspektrum und dem des dünnen Films keine Frequenzverschiebungen auftreten, hat das Goldsubstrat offenbar keinen Einfluss auf die Schwingungsmoden. Daraus kann geschlossen werden, dass nur schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen Film und Substrat herrschen.

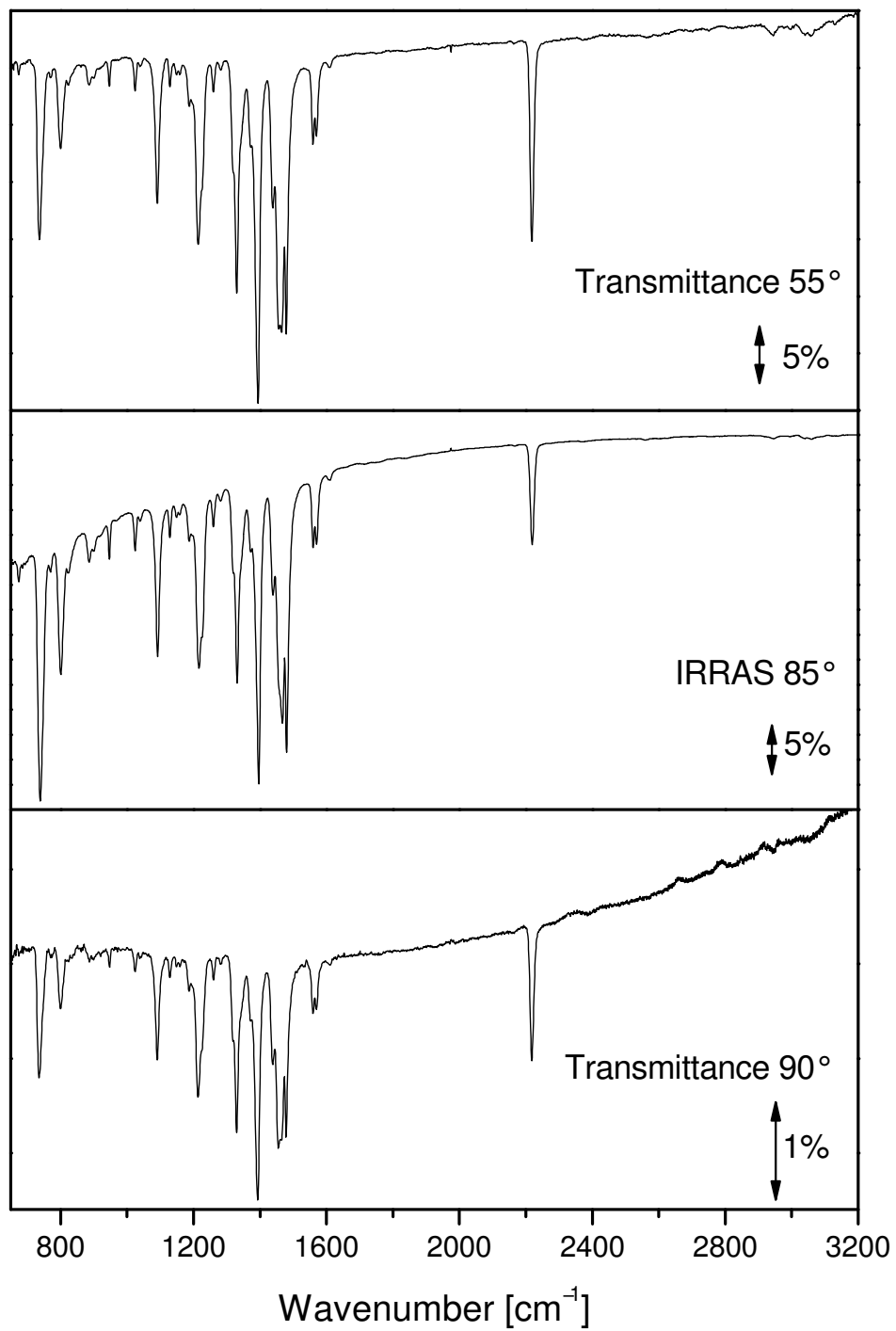
Als wichtiges Ergebnis ist weiterhin festzuhalten, dass aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der Pulvermessung und der Messung am dünnen Film gefolgert werden kann, dass die Moleküle offenbar zerstörungsfrei aufwachsen. Es kommt während des Aufdampfens also nicht zu chemischen Reaktionen. Ansonsten müssten Unterschiede zwischen dem Pulverspektrum (vor dem Aufdampfen) und dem Filmspektrum (nach dem Aufdampfen) auftreten.

#### 4.1.4 Orientierung der Moleküle beim Filmwachstum

Einige der organischen Moleküle, die in OLEDs Verwendung finden, wachsen entlang einer bevorzugten Richtung auf, sie bilden eine geordnete Struktur. Dies ist etwa bei PTCDA der Fall [76, 77]; andere Stoffe wie TPD bilden dagegen amorphe Filme [42]. Eine weit verbreitete Möglichkeit, die Orientierung der Moleküle experimentell zu bestimmen, ist NEXAFS (*near edge X-ray absorption fine structure*) [78, 79]. Dabei werden intramolekulare Übergänge ( $\pi$ - und  $\sigma$ -Resonanzen) angeregt und aus deren Polarisationsabhängigkeit kann auf die Lage des Moleküls relativ zur Oberfläche geschlossen werden, da die Position der  $\pi$ - bzw.  $\sigma$ -Orbitale im Molekül bekannt ist [80].

Die Orientierung der Moleküle kann auch mit der Infrarotspektroskopie untersucht werden, wenn man die relativen Intensitäten der verschiedenen Moden in unterschiedlichen Messgeometrien vergleicht. Dabei macht man von der Tatsache Gebrauch, dass bei senkrechter Transmission nur Schwingungsmoden parallel zum Substrat, bei IRRAS-Messungen dagegen nur Schwingungen senkrecht zum Substrat angeregt werden können. Bei schräger Transmission können Schwingungen parallel und senkrecht zur Oberfläche angeregt werden.

Dies nutzen zum Beispiel SCHOLZ ET AL. bei der Untersuchung des Aufwachsverhaltens von PTCDA aus. Es konnte von den Autoren bestätigt werden, dass die Moleküle mit einem Winkel von nur 9° relativ zum Substrat fast flach aufwachsen [54]. Manchmal werden beide experimentelle Methoden, sowohl NEXAFS als auch IRRAS, ergänzend genutzt, wie etwa von IKAME ET AL. [52].



**Abbildung 4.4:** Vergleich aller Infrarot-Messgeometrien, welche in dieser Arbeit verwendet wurden: Schräge Transmission (oben), IRRAS (mitte) und senkrechte Transmission (unten).

#### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Filmen

Schwingung [cm <sup>-1</sup> ]	Experiment		
	IRRAS	senk. Transm.	schräge Transm.
737	0,83	0,52	0,52
1091	0,5	0,43	0,42
1214	0,55	0,56	0,52
1330	0,66	0,72	0,68
1394	1	1	1
2218	0,34	0,55	0,59
2945	0,01	0,04	0,03
3057	0,01	-	0,03

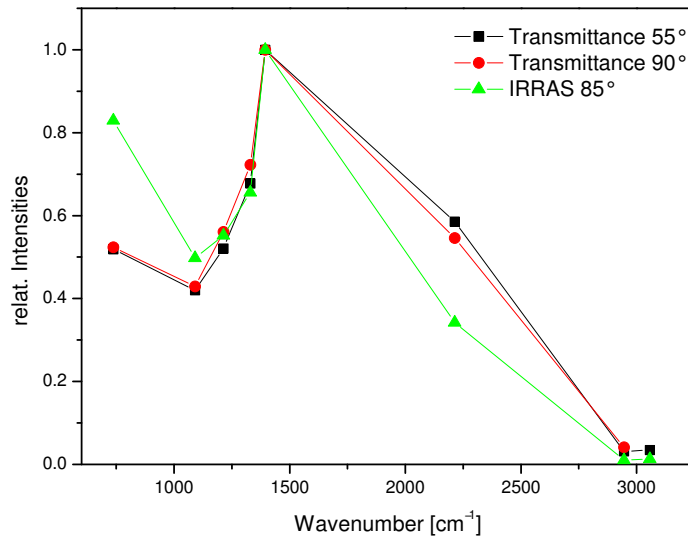
**Tabelle 4.2:** Die relativen Intensitäten ausgewählter Schwingungsmoden für die drei verwendeten Messgeometrien IRRAS, schräge und senkrechte Transmission. Die Werte wurden auf die stärkste Mode bei 1394 cm<sup>-1</sup> normiert.

In Abbildung 4.4 sind die hier verwendeten Messgeometrien, also das senkrechte Transmissionsspektrum aus Abbildung 4.1, das IRRA-Spektrum aus Abbildung 4.2 und das Transmissionsspektrum unter schrägem Strahleinfall aus Abbildung 4.3, in einem Bild dargestellt. Unabhängig von der Messmethode werden die gleichen Schwingungsmoden nachgewiesen, was bereits ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass es keine bevorzugte Orientierung der Moleküle beim Filmwachstum gibt. Bei ideal amorphen Filmen würde man zudem erwarten, dass die Intensität einer Schwingungsmode im Vergleich zu einer Referenzschwingung (beispielsweise der stärkste Mode) unabhängig von der Messgeometrie ist.

Um dies zu überprüfen, wurden für alle drei Spektren einige Linien ausgewählt, deren Intensität jeweils auf die der stärksten Mode bei 1394 cm<sup>-1</sup> normiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst wie auch in Abbildung 4.5 graphisch dargestellt. Schräge und senkrechte Transmissionsmessungen liefern ähnliche bis gleiche Werte für die relativen Intensitäten, allerdings führt die IRRAS-Messung zu stark abweichenden Verhältnissen. Für kleine Wellenzahlen liefert sie im Vergleich zu den beiden anderen Messmethoden zu große Werte, für hohe Wellenzahlen dagegen zu niedrige Werte. Wie kann dies erklärt werden?

Eine Möglichkeit wäre, dass *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> keine amorphen Filme bildet, sondern eine Orientierung der Moleküle beim Wachstum auftritt. Dies passt aber nicht zu dem Befund, dass es diese Abweichung nicht zwischen schräger und senkrechter Transmission gibt, was bei einem orientierten Wachstum

## 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.5:** Die relativen Intensitäten aus Tabelle 4.2 graphisch veranschaulicht. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten haben keine physikalische Relevanz sondern dienen nur der besseren Übersicht.

der Fall sein müsste. Der Grund für diese Abweichung bei den relativen Intensitäten kann erklärt werden, auch ohne von einem nicht idealen amorphen Film auszugehen:

Gleichung (2.39) zeigt, dass die relativen Reflektivitätsänderungen in einem IRRAS-Experiment nur von der Dicke und dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Films abhängen. Dies bedeutet, dass die verschiedenen Peakintensitäten alleine auf den unterschiedlichen Dipolmomenten der Schwingungsmoden beruhen. Allerdings ist Gleichung (2.39) nur eine Näherung, für die unter anderem folgende Bedingung erfüllt sein muss [48, 81]

$$\cos^2 \varphi_1 \gg \frac{1}{|\varepsilon_3|}, \quad (4.2)$$

mit dem Reflexionswinkel  $\varphi_1$  und der dielektrischen Funktion des Substrats  $\varepsilon_3$ . Bereits TOBIN wies darauf hin, dass diese Bedingung bei durchaus üblichen Reflexionswinkeln verletzt sein kann. Für CO ist dies schon bei einem Winkel von  $86^\circ$  der Fall, wenn es auf Nickel adsorbiert und für  $87^\circ$  bei der Adsorption auf Platin [81]. Wie verhält es sich mit der Bedingung (4.2) für Gold und einem Einfallswinkel von  $85^\circ$ ?

Nach ORDAL ET AL. gilt für Gold  $\omega_\tau = 2,15 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_p = 7,20 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [67]. In Tabelle 4.3 wurde für verschiedene Wellenzahlen jeweils der

**Tabelle 4.3:** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Gold sowie  $|\varepsilon_3|^{-1}$  für verschiedene Wellenzahlen.

Wellenzahl $\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Re $\varepsilon$	Im $\varepsilon$	$ \varepsilon_3 ^{-1}$
1000	$-5,3 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^3$	$0,18 \cdot 10^{-3}$
2000	$-1,31 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^2$	$0,76 \cdot 10^{-3}$
3000	$-0,57 \cdot 10^3$	41	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Gold nach Gleichung (2.51) und (2.52) zusammen mit  $|\varepsilon_3|^{-1}$  berechnet.

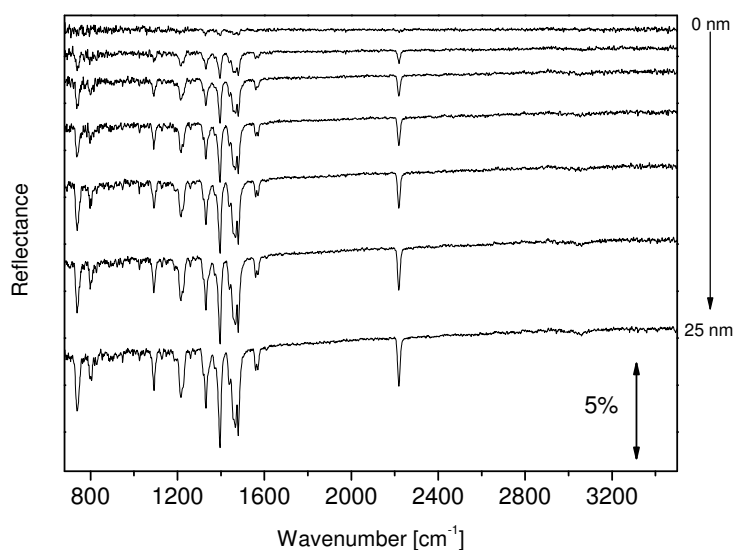
Vergleicht man dies mit  $\cos^2 85^\circ = 7,59 \cdot 10^{-3}$  und nimmt an, dass „sehr viel größer“ mindestens einen Unterschied von einem Faktor 10 bedeutet, zeigt sich, dass die Bedingung (4.2) nur für  $1000 \text{ cm}^{-1}$  wirklich gut, jedoch für  $2000 \text{ cm}^{-1}$  kaum noch und für  $3000 \text{ cm}^{-1}$  gar nicht mehr erfüllt ist. Die Abweichungen in den relativen Intensitäten der IRRAS-Messung sind also auf den Einfluss des Substrats für große Wellenzahlen zurückzuführen. Es ist nämlich kein sinnvoller Vergleich der relativen Intensitäten zwischen Schwingungen bei niedrigen und hohen Wellenzahlen möglich.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> tatsächlich amorphe Filme beim Aufdampfen bildet und keiner bestimmten Orientierung folgt.

#### 4.1.5 Entwicklung der Spektren während des Filmwachstums

Wie in den experimentellen Grundlagen dargelegt, ist es mit dem verwendeten Messaufbau möglich, *in situ* Infrarotspektroskopie während des Aufdampfens der Filme zu betreiben. Abbildung 4.6 zeigt eine Serie von IRRA-Spektren, die während des Aufdampfens eines insgesamt 25 nm dicken Films von *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> auf dem Goldsubstrat bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Der Einfallswinkel des p-polarisierten Infrarotstrahls betrug  $80^\circ$  und als Referenzmessung diente auch hier wieder die Reflexion am reinen Goldfilm. Zur besseren Übersicht sind die Spektren gegeneinander in Richtung der Ordinate verschoben. Beginnend beim obersten Spektrum nimmt die Schichtdicke schrittweise zu, bis das Maximum von 25 nm beim untersten Spektrum erreicht ist. Die Intensität der Peaks wird während des Wachstums des Films stärker und man stellt fest, dass sich die Schwingungsfrequenzen der einzelnen Moden dabei nicht verschieben sondern gleich bleiben.

Adsorbieren stark wechselwirkender Moleküle auf einem Substrat wird

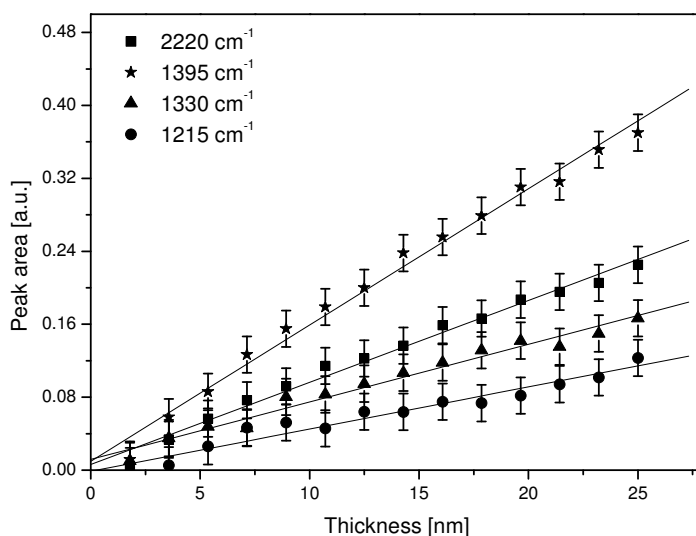


**Abbildung 4.6:** Serie von IRRA-Spektren während des Aufwachsens einer 25 nm dicken Schicht  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ . Die Spektren sind entlang der Ordinate gegeneinander verschoben.

immer eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen in Abhängigkeit der Bedeckung des Substrats beobachtet. Dies ist schon seit längerem bekannt und wurde insbesondere für die Adsorption von CO auf metallischen Einkristallen beobachtet. Eine gute Übersicht hierüber findet sich bei HOFFMANN [46]. Das Fehlen dieser Frequenzverschiebung bei den  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen ist ein Hinweis darauf, dass die Moleküle während des Aufdampfens kaum miteinander wechselwirken und hauptsächlich schwache van-der-Waals-Kräfte auftreten. In Abbildung 4.7 ist für ausgesuchte Schwingungsmoden die Peakfläche als Maß für die Stärke der Schwingung gegen die Schichtdicke des Films aufgetragen. Zudem wurde für die jeweilige Mode eine Gerade durch die Punkte gelegt. Es kann festgestellt werden: Das Aufwachsen des Films ist tatsächlich ein linearer Prozess, d.h. gleiche Zunahmen der Schichtdicke des Films führen zu gleichen Absorptionsänderungen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Films schwach ist und van-der-Waals-Bindungen vorherrschen. Abbildung 4.7 zeigt auch, dass die relativen Intensitäten der einzelnen Schwingungsmoden während des Wachstums gleich bleiben. Das bedeutet, dass die ersten Schichten genauso wie alle weiteren aufwachsen, ohne dass sich an der Struktur des Films etwas ändert.

DEBE hat die Intensität der verschiedenen Schwingungsmoden des Moleküls Perylen in Abhängigkeit der Schichtdicke gemessen [82]. Während bei

#### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen *mer*-Ir(*cn-pmbic*)<sub>3</sub>-Filmen



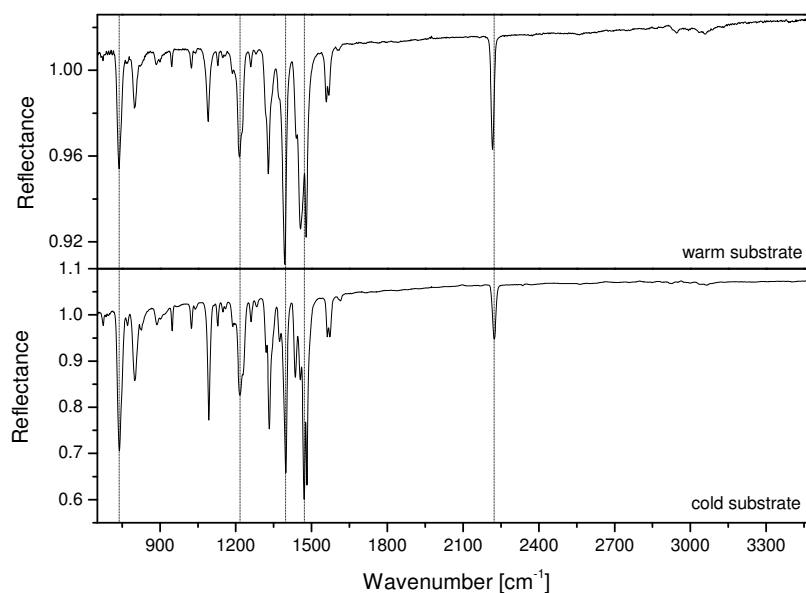
**Abbildung 4.7:** Entwicklung der Peakfläche ausgesuchter Absorptionslinien für zunehmende Schichtdicke. Die Punkte liegen innerhalb der Fehlerbalken jeweils auf einer Geraden.

zunehmender Schichtdicke die Intensität einiger Linien zunimmt, bleibt sie bei manchen konstant, andere Moden nehmen sogar ab. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Orientierung des Moleküls in der Nähe der Grenzschicht zum Substrat ändert [82]. Auch für  $F_{16}ZnPc$  kann festgestellt werden, dass sich die molekulare Orientierung beim Filmwachstum verändert. IKAME ET AL. haben dies für verschiedene Substrate durch Vergleich der IRRA-Spektren bei unterschiedlichen Filmdicken herausgefunden [52]. Mit Abbildung 4.7 bietet sich eine vergleichsweise einfache Art der *in situ* Schichtdickenbestimmung, falls aus technischen Gründen die Verwendung einer Quarzwaage nicht möglich ist. Wird bei unveränderlicher Messgeometrie die Peakfläche einer oder mehrerer Moden mit der zugehörigen Schichtdicke kalibriert, kann durch eine Infrarotmessung die Dicke des Films bestimmt werden. Eine denkbare Anwendung wären Aufdampfanlagen für die kommerzielle Herstellung von OLEDs, um das Wachstum der einzelnen Schichten zu überwachen.

#### 4.1.6 Aufwachsen bei gekühltem und erhitztem Substrat

Von epitaktisch aufwachsenden organischen Filmen wie Pentacen oder PT-CDA ist bekannt, dass die Substrattemperatur das Wachstumsverhalten in

#### 4 Resultate und Diskussion



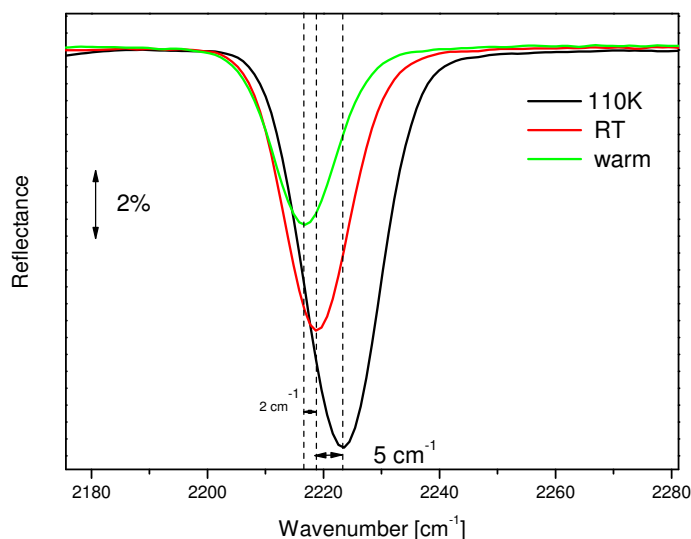
**Abbildung 4.8:** Vergleich zwischen IRRAS-Messungen an 105 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> aufgedampft bei 110 K und 47 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> aufgedampft bei 125° C.

starkem Maße beeinflusst [41]. DEBE ET AL. haben die Mikrostruktur des Moleküls PEP (N,N'-bis(2-Phenylethyl)Perylen-3,4:9,10-bis(Dicarboximid)) in Abhängigkeit der Substrattemperatur in einem weiten Bereich untersucht. Durch den Vergleich von relativen Absorptionsintensitäten in den IRRASpektren von PEP konnten die Autoren zeigen, dass sich die Struktur und Orientierung des Moleküls in dem untersuchten Temperaturbereich deutlich verändert [83]. Auch an CuPc, das häufig als Lochtransportschicht in OLEDs verwendet wird, wurde das Aufwuchsverhalten für verschiedene Temperaturen untersucht. SZYBOWICZ ET AL. konnten mit Raman- und Infrarotspektroskopie zeigen, dass die Orientierung des Moleküls temperaturabhängig ist und der Winkel zum Substrat zwischen 25° und 49° variiert [72]. Bei amorphen organischen Halbleitern wie *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> sollte die Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  für das Wachstumsverhalten keine Rolle spielen. Um diese Annahme zu überprüfen und auszuschließen, dass *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> bei niedrigen Temperaturen oder überhalb Raumtemperatur eventuell doch in eine bestimmte Vorzugsrichtung orientiert ist, wurde das Aufwachsen für gekühltes und erwärmtes Substrat untersucht.

Für das Experiment bei kalter Probe wurde wieder eine Reflexionsmessung in IRRAS-Geometrie mit einem Einfallswinkel von 85° und p-polarisiertem



#### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen



**Abbildung 4.9:** Vergleich der CN-Streckschwingung eines bei 110 K (schwarze Kurve), bei erwärmter Probe (grüne Kurve) und eines bei Raumtemperatur aufgedampften Films (rote Kurve).

Infrarotlicht benutzt. Als Substrat diente das mit Gold beschichtete Silizium. Zunächst wurde das Substrat mit flüssigem Stickstoff auf 110 K abgekühlt, die Stabilität der Temperatur wurde während des ganzen Experiments mit dem am Probenhalter angebrachten Typ K Thermoelement kontrolliert. Nachdem die Proben temperatur konstant war, wurde ein Referenzspektrum aufgenommen und anschließend mit dem Aufdampfvorgang begonnen. Bei einer Rate von 0,02 nm/s wurden insgesamt etwa 105 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  aufgedampft.

Für das Experiment, bei dem das Substrat erwärmt wurde, ist ebenfalls ein Goldspiegel verwendet worden. Die Probe wurde mit den am Manipulator angebrachten Filamenten auf 125° C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde dann mit einer Aufdampf rate von 0,02 nm/s eine Schicht von 47 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  aufgebracht. Gemessen wurde ebenfalls in IRRAS-Geometrie mit einem etwas kleinerem Winkel von nur 80°. Sowohl das Resultat für das Experiment mit warmer als auch für das mit kalter Probe ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Zunächst ist zu bemerken, dass sich die beiden Spektren hinsichtlich der aufgetretenen Moden und deren relativer Stärke nicht von einem vergleichbaren bei Raumtemperatur aufgedampften Film unterscheiden (vgl. hierzu nochmals Abbildung 4.2). Eine detailliertere Auswertung ergab für das bei kalter Probe gemessene Spektrum leichte Frequenzverschiebungen, die sich

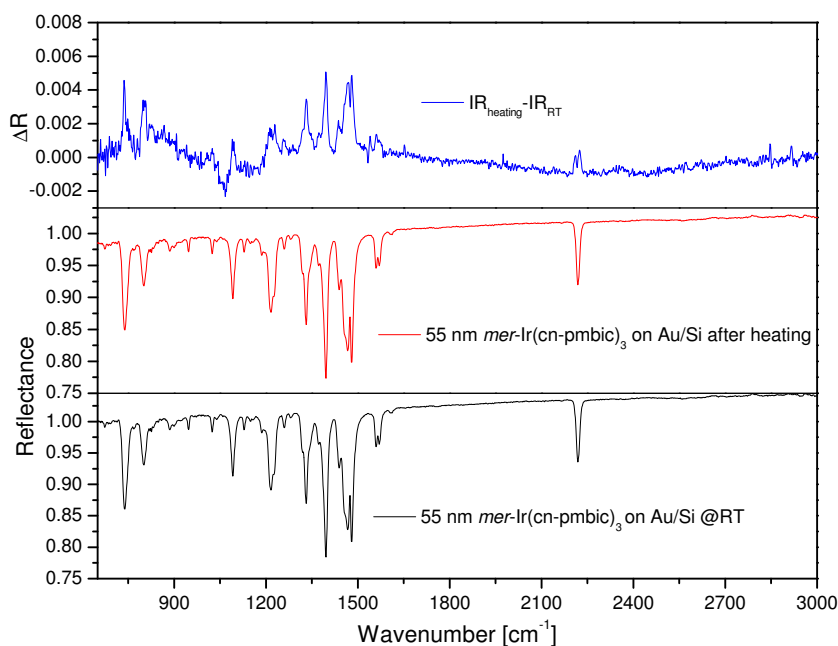
aber bis auf die CN-Streckschwingung bei  $2218\text{ cm}^{-1}$  innerhalb der spektralen Auflösungsgrenze von  $2\text{ cm}^{-1}$  bewegen. Die Frequenzverschiebung der CN-Streckschwingung beträgt  $5\text{ cm}^{-1}$  hin zu größeren Wellenzahlen im Vergleich zu einem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum und  $7\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu dem bei warmem Substrat aufgedampften Film (siehe Abbildung 4.9). Dies ist ein Hinweis darauf, dass diese Schwingungsmode leichte Anharmonizitäten aufweist [84]. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Filme sowohl bei niedrigen als auch höheren Temperaturen das gleiche Aufwuchsverhalten wie bei Raumtemperatur zeigen. Insbesondere kommt es auch hier nicht zu einer bestimmten Orientierung der Moleküle, die Filme bleiben amorph.

### 4.1.7 Ausheilen der Filme

Nicht nur die Substrattemperatur während des Wachstums dünner organischer Filme beeinflusst deren Orientierung, sondern die Moleküle können auch empfindlich auf Temperaturänderungen nach dem Aufdampfen reagieren: HALLS ET AL. verglichen das IRRA-Spektrum eines bei Raumtemperatur aufgedampften  $20\text{ nm}$  dicken NPB-Films mit dem Spektrum des gleichen Films, nachdem er für  $30\text{ min}$  auf  $125^\circ\text{ C}$  erwärmt worden war. Dabei stellten sie fest, dass die Intensität bestimmter funktioneller Gruppen ansteigt, andere Gruppen dagegen an Intensität verlieren. HALLS ET AL. schlossen hieraus, dass der NPB-Film räumlichen Umordnungen unterliegt, wenn er erwärmt wird; es kommt zu einem Ausheileffekt [53]. Auch das Erwärmen eines bei Raumtemperatur aufgedampften PTDIPr(bis(n-Propylimido)Perylen)-Films auf  $200^\circ\text{ C}$  führt zu deutlichen morphologischen Umordnungen. Dies konnten KAM ET AL. durch den Vergleich der relativen Schwingungsmoden im IR-Spektrum des Films vor und nach dem Ausheilen feststellen [74]. Wie verhält sich ein *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Film, wenn er nach dem Aufdampfen erwärmt wird? Diese Frage ist nicht nur grundlegender Natur, sondern hat auch eine ganz anwendungsorientierte Seite: Filme, welche in organischen Leuchtdioden verwendet werden sollen, dürfen bei Temperaturänderungen nicht ihre Morphologie verändern, da dies die Effizienz beeinflussen würde und im schlechtesten Fall die OLED zerstören könnte. Zu welchen beträchtlichen Temperaturänderungen es in einer OLED beim Betrieb kommt, haben GÄRDITZ ET AL. in [85] gezeigt.

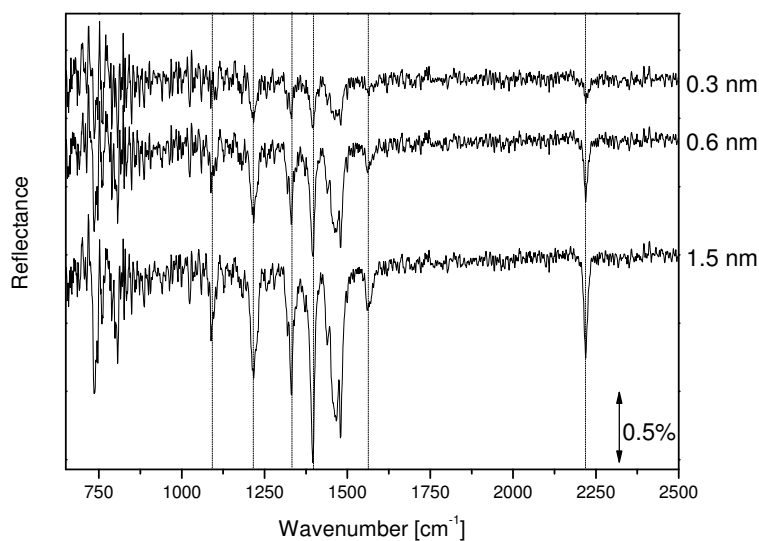
Die Messungen in Abschnitt 4.1.6, bei denen der *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Film auf ein warmes Substrat aufgebracht wurde, haben keine Unterschiede im Aufwuchsverhalten ergeben. Sie haben aber nicht geklärt, ob es durch Erwärmen und anschließendes Abkühlen eines bei Raumtemperatur aufgedampften Films zu chemischen Veränderungen kommt. Insbesondere für die später zu

#### 4.1 Infrarot-Messung an dünnen $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filmen



**Abbildung 4.10:** Die Abbildung vergleicht das IRRA-Spektrum eines 55 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films (unten) mit dem Spektrum des gleichen Films, nachdem dieser für über eine Stunde auf 120-130° C erhitzt wurde (mitte). Zudem ist noch das Differenzspektrum zwischen beiden Messungen dargestellt (oben).

beschreibenden Laserdegradationsexperimente ist dies eine wichtige Frage. Mit dem Laser wird eine vergleichsweise geringe Stoffmenge mit energiereichen Photonen bestrahlt, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass es in einem lokal eng eingegrenzten Raumbereich zu einem deutlichen Temperaturanstieg kommt. Es ist daher wichtig, die Auswirkungen eines zeitlich begrenzten Temperaturanstiegs auf den Molekülfilm zu untersuchen. Folgendes Experiment wurde hierzu durchgeführt: Es wurden 55 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  auf ein Au/Si-Substrat aufgedampft, anschließend wurde eine IRRAS-Vergleichsmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei betrug der Einfallswinkel 80°, der Strahl war p-polarisiert. Danach wurde die Probe mit den am Manipulator angebrachten Filamenten langsam erwärmt. Nachdem die Probentemperatur für eine Stunde über 120° C lag und einen maximalen Wert von 130° C erreicht hatte, wurde die Filamentheizung abgestellt und die Probe kühlte langsam wieder auf Raumtemperatur ab. Als diese erreicht war, wurde ein IRRA-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.10 werden die Spektren des Films vor und nach dem Ausheilen miteinander verglichen. Zusätzlich wurde noch das Differenzspektrum dargestellt, um Änderungen besser sichtbar zu machen.



**Abbildung 4.11:** Serie von IRRAS-Messungen für sehr kleine Schichtdicken. Auch beim Aufwachsen der ersten Lagen ist keine Frequenzverschiebung der Schwingungsmoden zu erkennen. Die Spektren sind in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben.

Tatsächlich gibt es kleine Intensitätsabnahmen im Spektrum, die von der gleichen Größenordnung sind wie jene, die HALLS ET AL. für NPB beobachtet haben. Im Gegensatz zu deren Ergebnis sind hier aber alle Moden von der Intensitätsabnahme betroffen und nicht nur bestimmte funktionelle Gruppen. Daher erscheint es unwahrscheinlich, dass diese Änderungen auf Ausheileffekte zurückzuführen sind. Vermutlich sind sie vielmehr das Resultat einer nie ganz zu vermeidenden Detektordrift. Dies bedeutet, dass sich das Spektrum eines Films relativ zur Referenzmessung scheinbar in Ordinate-Richtung verschiebt, weil es zu leichten Änderungen des am Detektor gemessenen Signals kommt. Die Ursache hierfür ist das langsame Verdampfen des flüssigen Stickstoffs in dem MCT-Detektor. Zudem wurde dieses Experiment mehrmals durchgeführt, blieb jedoch ohne eindeutigen Befund.

#### 4.1.8 Aufwachsen der Filme bei niedrigen Bedeckungen

Bei allen bislang vorgestellten Spektren war die Aufdampftrate so hoch, dass bereits das erste Spektrum der Serie mehr als eine Monolage des Molekülfilms umfasste. Hierbei wurden keine Frequenzverschiebungen festgestellt, welche ein Hinweis auf starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen dargestellt hätten. Wie verhält sich das Molekül aber während des Aufwachsens

der ersten Monolagen? Gibt es vielleicht eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen, solange noch kein geschlossener Film vorliegt? Wie verhält es sich mit der Substrat-Film-Wechselwirkung?

Die Dicke einer Monolage des Moleküls beträgt in grober Näherung 1 nm [68]. Daher wurde folgendes Experiment durchgeführt: Als Substrat diente wieder der mit Gold vorbedampfte Silizium-Wafer. Gemessen wurde in IRRAS-Geometrie, der Einfallswinkel betrug  $80^\circ$ , der IR-Strahl war p-polarisiert. Die Aufdampfrate von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  betrug 0,009 nm/s. Nach Aufnahme des Referenzspektrums wurde der *Shutter* des Verdampfers für nur 30 s geöffnet, was einer aufgedampften Schichtdicke von 0,3 nm entspricht. Im Anschluss wurde das erste Spektrum der Abbildung 4.11 aufgenommen. Danach wurde der *Shutter* nochmals für 30 s und dann für eine Minute geöffnet, dazwischen wurde jeweils ein Spektrum aufgenommen. Dies entspricht Schichtdicken von 0,6 bzw. 1,5 nm. Beide Spektren sind ebenfalls in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Spektren sind in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben, um sie besser vergleichen zu können. Man sieht, dass es auch während des Wachstums der ersten Monolage nicht zu einer Frequenzverschiebung der Molekülschwingungen kommt. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen so schwach ist, dass ein einzelnes Molekül nicht von seinen Nachbarn beeinflusst wird, gleichgültig, ob es sich um einen bereits geschlossenen Film oder um die erste Monolage handelt. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  Lage-für-Lage-Wachstum zeigt, da bei Inselwachstum die Dichte der Moleküle in den Inseln unabhängig von der Filmdicke ist. Aufgrund der Größe des Moleküls und der damit einhergehenden geringen Mobilität scheint die Annahme eines Lage-für-Lage-Wachstums aber gerechtfertigt.

Unterstützt wird dies außerdem durch die Ergebnisse an vergleichbaren Molekülen wie  $\text{Alq}_3$ : Das Wachstumsverhalten von  $\text{Alq}_3$  zwischen einer zehntel Monolage und knapp über der ersten Monolage wurde von DING ET AL. mit HREELS untersucht. Dabei zeigte sich, dass beim Übergang zur ersten Monolage qualitative Änderungen in den Spektren auftreten. Dies bedeutet, die Verlustlinien werden schärfer, aber prinzipiell können die gleichen Moden nachgewiesen werden. Daraus folgern DING ET AL., dass beim Erreichen der ersten Monolage die einzelnen Inseln zusammenwachsen, was die Änderungen in der Linienform verursacht.  $\text{Alq}_3$  zeigt demnach Lage-für-Lage-Wachstum [70].

#### 4.1.9 Zusammenfassung

In Abschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, unter UHV-Bedingungen dünne  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Filme aufzudampfen und an diesen

Metall	Austrittsarbeit [eV]
Li	2,38
Mg	3,64
Ca	2,80

**Tabelle 4.4:** Die Austrittsarbeit einiger Metalle, die als Kathodenmaterial in OLEDs Verwendung finden. Die Werte wurden aus [60] entnommen.

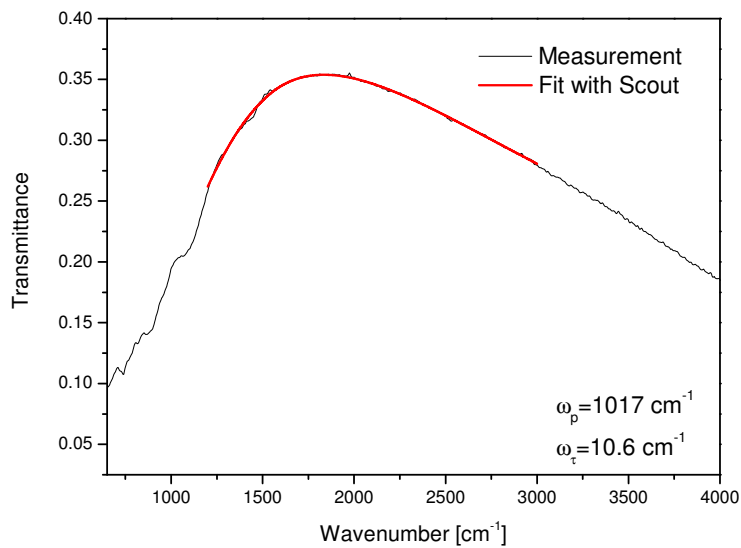
IR-Messungen durchzuführen. Die Auswertung der Spektren und insbesondere der Vergleich mit berechneten Daten und den Messungen an pulverförmigem  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  hat ergeben, dass  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  amorph aufwächst und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen untereinander schwach ist (van-der-Waals-Kräfte), sowohl für die ersten Lagen als auch für alle weiteren. Abgesehen von leichten Anharmonizitäten bei der CN-Streckschwingung führen weder Ausheilen noch Kühlen der Probe zu Änderungen im Spektrum, die auf Veränderungen der Wechselwirkung zwischen dem Molekül oder dem Substrat hinweisen.

## 4.2 Calcium-Wachstum

Metalle wie Magnesium, Lithium oder Calcium mit besonders niedrigen Austrittsarbeiten (siehe Tabelle 4.4) finden weit verbreitete Anwendung als Kathodenmaterial in OLEDs [86, 87, 88]. Dahinter steckt die allgemein akzeptierte Annahme, dass es durch Senkung der energetischen Barriere zwischen dem Metall und der angrenzenden organischen Schicht zu einem verbesserten Einschuss von Ladungsträgern kommt und so die Leistung der OLED gesteigert werden kann [25]. Die hierfür verwendeten Metallfilme haben oftmals nur eine Dicke von wenigen bis einige zehn Nanometer.

In Kapitel 4.5 wird beschrieben, wie man ein sogenanntes *electron only device* herstellt. Dafür stellt sich die Frage nach der Leitfähigkeit dünner Metallfilme und insbesondere, ab welcher Dicke diese einsetzt. Die direkte Widerstandsmessung dünner Metallfilme ist nicht immer möglich. Hier bietet die IR-Spektroskopie einen geeigneten Zugang durch indirekte Messung der dynamischen Leitfähigkeit (siehe Kapitel 2.4).

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Leitfähigkeit dünner Calcium-Filme mit IR-Messungen bestimmt werden kann. Zum Vergleich werden auch direkte Widerstandsmessungen herangezogen.

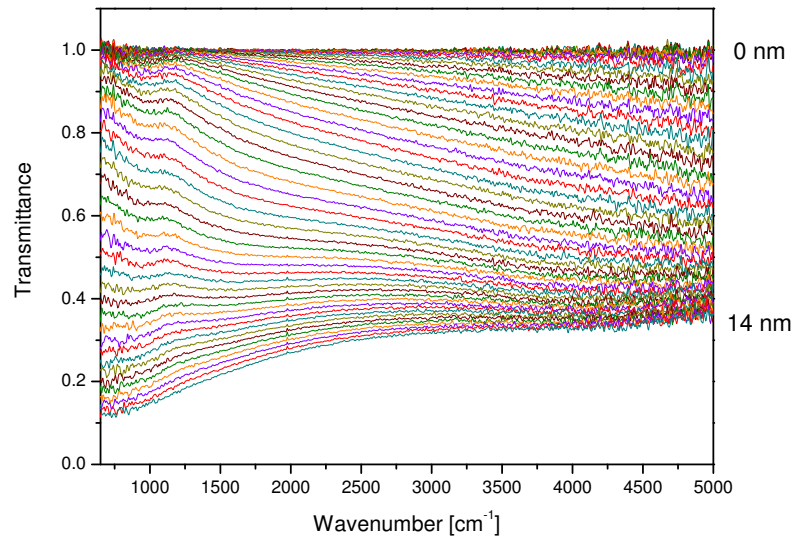


**Abbildung 4.12:** Das Transmissionsspektrum des verwendeten Silizium-Wafers (schwarze Kurve) zusammen mit dem Resultat eines Fits mit der kommerziellen Software SCOUT (rote Kurve) im Bereich zwischen  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.1 Charakterisierung des Silizium-Substrats

Für das weitere Vorgehen in den folgenden Abschnitten ist es zunächst notwendig, die dielektrische Funktion des als Substrat verwendeten Silizium-Wafers genau zu beschreiben. Hierfür misst man in senkrechter Transmission die Transmittanz des Substrats und passt das experimentelle Spektrum dann mit einem geeigneten Modell an (Fit). Dazu wird die kommerzielle Software SCOUT [89] verwendet, diese berechnet die Spektren mittels Matrixmethode, basierend auf den exakten Formeln der Dünnschichtoptik.

In Abbildung 4.12 ist sowohl das gemessene Transmissionsspektrum für den verwendeten Silizium-Wafer als auch das Resultat eines SCOUT-Fits im Bereich zwischen  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Neben Rauigkeitsparametern, die unter anderem berücksichtigen, dass der Silizium-Wafer nur einseitig poliert wurde, ist es im Wesentlichen das Drude-Modell, welches auf den Silizium-Wafer angewendet wird. Als Fit-Parameter dienen daher hauptsächlich die Plasmafrequenz und die Stoß- oder Dämpfungsrate. Man findet  $\omega_p = 1017 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_\tau = 10,6 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist das Substrat beschrieben und kann für die Fits im folgenden Abschnitt verwendet werden.



**Abbildung 4.13:** IR-Transmissionsmessungen *in situ* während des Aufdampfens eines insgesamt 14 nm dicken Calcium-Films auf ein Silizium-Substrat. Erwartungsgemäß nimmt die Transmission mit zunehmender Dicke des Calcium-Films (rechts angegeben) ab.

#### 4.2.2 Calcium auf Silizium

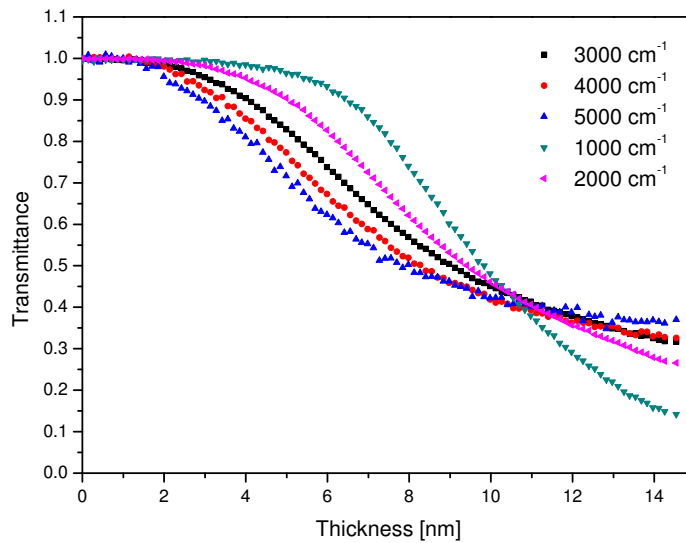
Dampft man Metalle auf ein infrarotdurchlässiges Substrat wie Silizium, kann mit zunehmender Dicke des Metallfilms weniger IR-Licht durch die Probe hindurchgelangen, da für die relative Transmission näherungsweise

$$\frac{T}{T_0} \approx 1 - \frac{2d\omega \operatorname{Im} \varepsilon}{c(1 + n_s)} \quad (4.3)$$

gilt [90]. Dabei ist  $d$  die Dicke,  $\varepsilon$  die dielektrische Funktion des Metallfilms und  $n_s$  der Brechungsindex des Substrats.

Für den folgenden Versuch wurde das im Abschnitt 4.2.1 beschriebene Silizium-Substrat verwendet, der IR-Strahl war p-polarisiert und es wurde unter senkrechtem Strahleinfall gemessen (Transmissionsgeometrie). Als Referenzmessung diente zunächst die Transmission des unbedampften Silizium-Substrats. Danach wurden insgesamt 14 nm Calcium auf das Substrat aufgedampft, dabei betrug die Aufdampftrate 0,002 nm/s. Während des Aufdampfens wurden IR-Transmissionsmessungen *in situ* durchgeführt, die in Abbildung 4.13 dargestellt sind. Mit zunehmender Schichtdicke des Calcium-Films kann weniger IR-Licht hindurchgelangen, die Transmission nimmt ab.



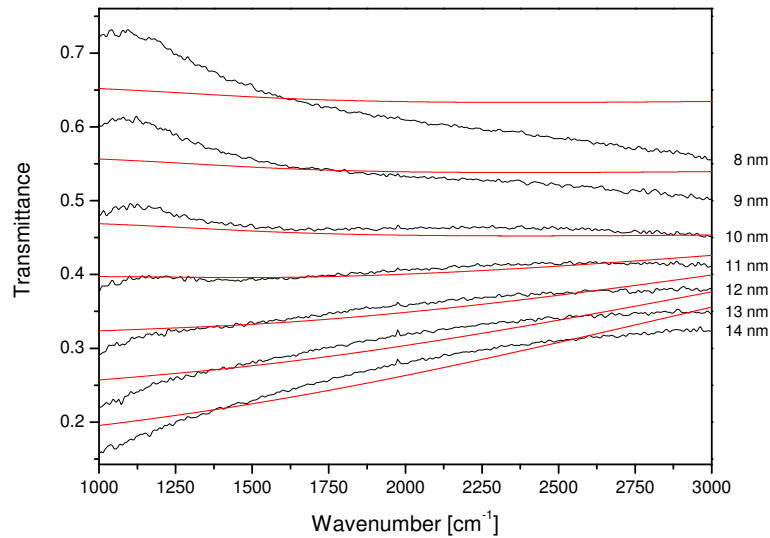


**Abbildung 4.14:** Die IR-Transmission für  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $3000\text{ cm}^{-1}$ ,  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $5000\text{ cm}^{-1}$  aufgetragen gegen die Schichtdicke des Calcium-Films. Bei etwa  $11\text{ nm}$  ist die Transmission für alle Wellenzahlen gleich. Dies markiert die Perkolationschwelle, ab der ein zusammenhängender Film vorliegt.

Trägt man für verschiedene Wellenzahlen die Transmission gegen die Schichtdicke auf, wie dies in Abbildung 4.14 getan wurde, sieht man deutlich, dass bei einer Filmdicke von etwa  $11\text{ nm}$  für alle Wellenzahlen die gleiche Transmission vorliegt. Dies markiert die sogenannte Perkolationschwelle, bei der erstmals ein zusammenhängender Film vorliegt und die Transmission quasi unabhängig von der Wellenlänge wird [91, 92]. Ab dieser Dicke setzt die Leitfähigkeit des Calcium-Films ein und das im Abschnitt 2.4 beschriebene Drude-Modell kann angewendet werden.

Aus der Behandlung des dünnen Calcium-Films im Drude-Modell kann die Plasmafrequenz und die Stoßrate abgeleitet werden. Hierzu können mit der kommerziellen Software SCOUT die gemessenen Spektren angepasst werden. In Abbildung 4.15 sind für einige Schichtdicken die gemessenen und angepassten Spektren gegenübergestellt. Man sieht, dass für die Perkolationschichtdicke von  $11\text{ nm}$  das Transmissionsspektrum nahezu waagrecht verläuft, weswegen hier die Fit-Kurve auch am besten zur Messung passt. Für die Kurven bei den Schichtdicken von  $8$  und  $9\text{ nm}$  sind die Annahmen des Drude-Modells noch nicht erfüllt, weswegen die gemessenen und angepassten Spektren sehr wenig übereinstimmen. Für Schichtdicken größer  $11\text{ nm}$ , also überhalb der Perkolationschwelle, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und

#### 4 Resultate und Diskussion



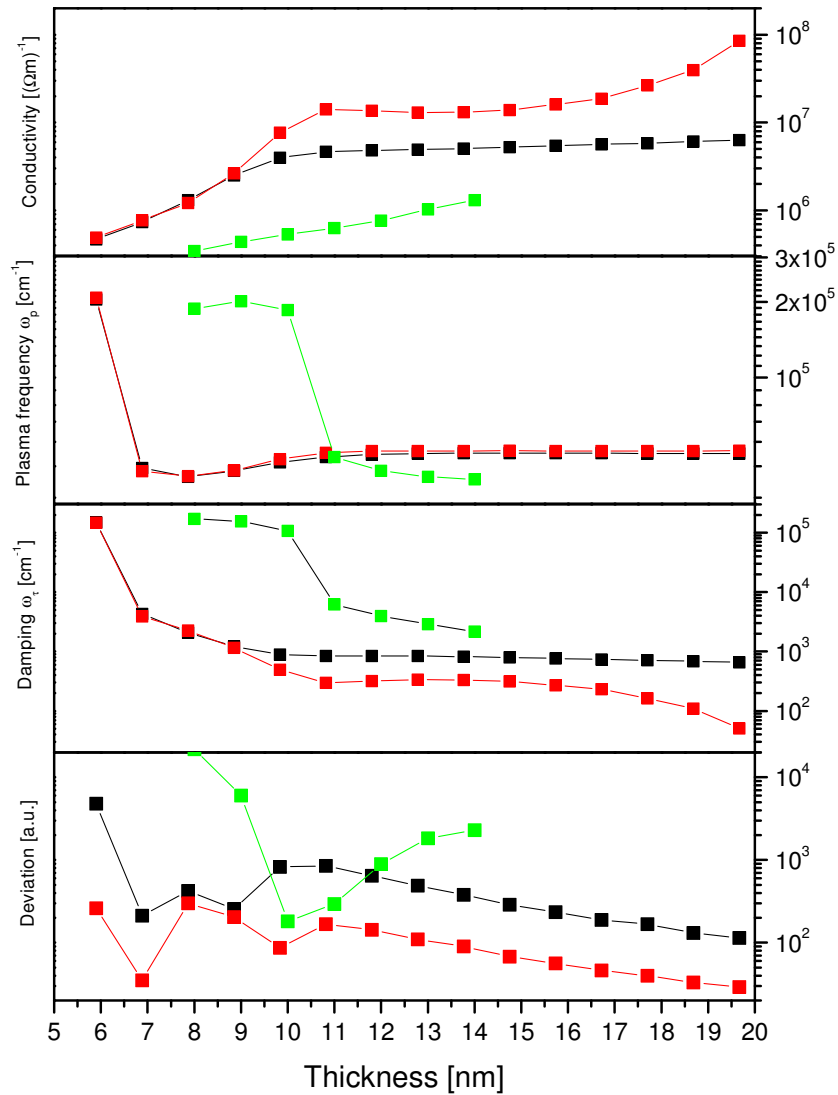
**Abbildung 4.15:** Vergleich der gemessenen Spektren mit den angepassten für einige ausgewählte Schichtdicken.

gemessenen Kurven recht gut.

Bei der hier vorgestellten Messung wurde nur bis zu einer Calcium-Schichtdicke von 14 nm aufgedampft. In einem zweiten Experiment wurde dagegen bis zu einer Filmdicke von 20 nm gemessen. In Abbildung 4.16 sind die Werte für die Plasmafrequenz und die Dämpfung aus den Fits beider Experimente dargestellt. Bei der zweiten Messung wurde zudem der angepasste Bereich des Spektrums variiert. So wurde die Fit-Prozedur für den Bereich zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (schwarze Datenpunkte) und für den kleineren Bereich zwischen  $1500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (rote Datenpunkte) durchgeführt. Für alle Fits ist außerdem die Güte als mittlere Abweichung angegeben. Mit den Werten für die Plasmafrequenz und der Dämpfung kann unter Verwendung der Formel (2.49) mit  $\omega = 0$ <sup>1</sup> zudem die Leitfähigkeit des Films in Abhängigkeit der Dicke berechnet werden.

In Abbildung 4.16 fällt zunächst auf, dass die Abweichung zwischen Fit und Messung für die schwarzen und roten Datenpunkte mit zunehmender Filmdicke abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen, da die Annahmen des Drude-Modells umso besser erfüllt sein sollten, je weiter die Filmdicke vom Perkolationspunkt entfernt ist. Für die grünen Datenpunkte wird die Qualität des Fits allerdings mit zunehmender Schichtdicke wieder schlechter. Möglicherweise wurde bei diesem Experiment die Aufdampftrate weniger genau

<sup>1</sup>Im SI-System lautet Formel (2.49)  $\sigma = \frac{\epsilon\omega_p^2}{\omega\tau}$ .



**Abbildung 4.16:** Die Fit-Parameter Plasmafrequenz, Stoßrate und die Abweichung zwischen Messung und Fit aufgetragen gegen die Schichtdicke. Die Fits wurden für einen insgesamt 14 nm dicken Film (grüne Datenpunkte) und für einen insgesamt 20 nm dicken Film für zwei verschiedene Fitbereiche durchgeführt, nämlich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  (schwarze Datenpunkte) sowie zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  (rote Datenpunkte). Zudem wurden aus den Werten für Plasmafrequenz und Dämpfung die Leitfähigkeit berechnet.

#### 4 Resultate und Diskussion

gemessen oder die Qualität des Fits für das verwendete Silizium-Substrat war nicht gut genug. Die Variation des Fit-Bereichs macht deutlich, dass die Güte des Fits und auch die resultierenden Werte für die Plasmafrequenz und die Dämpfung davon abhängen, wie stark man den anzupassenden Bereich einschränkt. Wie man leicht einsieht, wird der Fit umso besser, je kleiner der anzupassende Bereich ist. So sind die Abweichungen zwischen den gemessenen und angepassten Spektren für den Fit zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  am geringsten. Mit der Einschränkung des Fit-Bereichs nimmt allerdings auch die Aussagekraft ab. Interessanterweise sind die Übereinstimmungen der Fits für die verschiedenen Bereiche des Spektrums (rote und schwarze Datenpunkte) bei dem Wert der Plasmafrequenz sehr viel besser als für den der Dämpfungsrate. Zudem ändert sich der berechnete Wert der Plasmafrequenz ab einer Schichtdicke von etwa 11 nm kaum noch. Für die Werte der Dämpfung zeigen die Datenpunkte des Bereichs zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  ab 11 nm Calcium ebenfalls nur noch geringe Variationen. Dagegen findet man für die Datenpunkte des Bereichs zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  ab einer Calcium-Schichtdicke von 11 nm zunächst zwar auch konstante Werte für die Dämpfung, dann aber ab Schichtdicken von 15 nm Calcium wieder abnehmende Werte. Dies führt zu einer Zunahme der Leitfähigkeit ab einer Schichtdicke von 15 nm für die Datenpunkte dieses Bereichs. Der Grund für die Abnahme der Dämpfung ist nicht verstanden. Ab dem Perkolationspunkt bei 11 nm Calcium steigen Plasmafrequenz und Leitfähigkeit für alle Fits mit zunehmender Schichtdicke an, die Stoßrate nimmt dagegen ab, bis die Werte nahezu konstant werden. Generell folgen die grünen Datenpunkte dem Trend der roten und schwarzen Punkte. Die Werte für die Plasmafrequenz, Stoßrate und Leitfähigkeit aus dem Experiment mit der 14 nm dicken Calcium-Schicht nähern sich also demnach den Ergebnissen aus der Messung an dem 20 nm dicken Film an. Dabei zeigen die relativ großen Abweichungen zwischen Fit und Messung, dass die Ergebnisse aus dem 14 nm-Experiment weniger gut sind als jene aus der 20 nm-Messung.

#### Vergleich der Plasmafrequenz und Leitfähigkeit mit berechneten und gemessenen Werten

Die Plasmafrequenz von Metallen ist im Drude-Modell direkt mit der Konzentration der freien Ladungsträger  $n$  über

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (4.4)$$

Messung	Wert [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Theorie	64 305
IR (diese Arbeit)	51 000
NILSSON ET AL. [95]	70 977
KUNZ [94]	70 170
POWELL [93]	79 042

**Tabelle 4.5:** Vergleich zwischen dem Wert der hier gemessenen Plasmafrequenz von Calcium, dem aus dem Drude-Modell theoretisch zu erwartenden Wert und den Resultaten früherer Elektronen-Reflexionsmessungen.

verknüpft. Dabei ist  $m$  die Masse des Elektrons und  $e$  die Elementarladung. Geht man von zwei Valenzelektronen aus, findet man für Calcium eine Ladungsträgerdichte von  $n = 4,61 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [60], damit ergibt sich für die Plasmafrequenz  $\omega_p = 1,21 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} = 64\,305 \text{ cm}^{-1}$ .

Für Calcium sind keine anderen IR-Messungen bekannt, mit denen die hier gezeigten Ergebnisse verglichen werden könnten. Es gibt allerdings zahlreiche inelastische Elektronen-Reflexionsmessungen an Calcium, die Werte für die Plasmafrequenz aus den Verlustenergien der Elektronen liefern [93, 94, 95]. In Tabelle 4.5 werden die Literaturwerte mit den hier durchgeführten Messungen und dem theoretischen Wert für die Plasmafrequenz verglichen.

Da die Literaturwerte alle für makroskopisches Calcium und nicht wie hier an dünnen Filmen gemessen wurden, erscheint der gefundene Wert von  $51\,000 \text{ cm}^{-1}$  vernünftig. Auffällig ist jedoch, dass die experimentellen Werte aus der Literatur alle sehr unterschiedlich sind und zudem doch recht stark von dem theoretisch zu erwartenden Wert abweichen. Die Leitfähigkeit von Calcium ist  $2,92 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  [60], die hier gefundenen Werte nähern sich diesem Wert gut an. Insbesondere die rote Kurve ist sehr nahe an dem Literaturwert, wächst dann aber über diesen hinaus, aufgrund der oben diskutierten Abnahme der Dämpfung.

### 4.2.3 Direkte Widerstandsmessung

Das in Abbildung 3.10 vorgestellte Glassubstrat mit den beiden Goldkontakten und die bewegliche elektrische Durchführung erlauben eine direkte Widerstandsmessung dünner Calcium-Filme. Der Widerstand wurde mit einem Keithley Multimeter 2000 gemessen, dieses kann Widerstände bis  $120 \text{ M}\Omega$  bestimmen. Es ist aber zu beachten, dass diese Messung keinesfalls den Anspruch erheben will oder kann, einen genauen Wert für den elektrischen Widerstand dünner Calcium-Filme zu liefern, denn dafür ist die verwendete Messmethode zu schlicht und teilweise sind notwendige Parameter, wie etwa die Größe der Kontaktfläche zwischen Gold- und Calcium-Film, auch nicht genau bekannt.

#### 4 Resultate und Diskussion

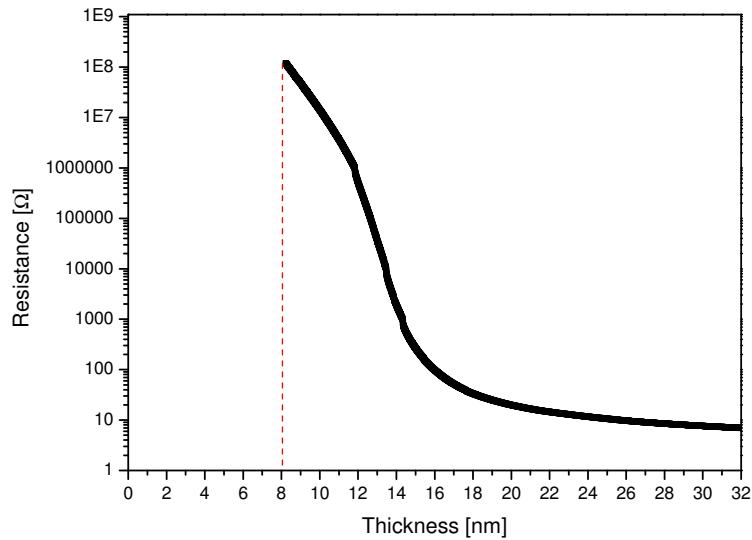
Wollte man eine präzise Widerstandsmessung planen, könnte man beispielsweise die Methode der Vierpunkt-Messung benutzen, wie dies von RENUCCI ET AL. auch getan wurde [96]. Die nachfolgende Messung sollte dagegen drei Dinge leisten:

- Erstens sollte herausgefunden werden, ab welcher Dicke Leitfähigkeit überhaupt einsetzt. Die Voraussetzung hierfür ist ein zusammenhängender Film, so dass die Werte für die direkte Widerstandsmessung mit den Ergebnissen der spektroskopisch bestimmten Perkolationschwelle verglichen werden können. Die Bestimmung der minimal notwendigen Schichtdicke für einen leitfähigen Film wird für die später zu beschreibende Stromdegradationsmessung wichtig werden.
- Zweitens kann die Messung mit vergleichsweise geringem experimentellen Aufwand doch immerhin eine *Abschätzung* des elektrischen Widerstands liefern.
- Außerdem kann untersucht werden, wie sich das Verhalten der Filme ändert, wenn sie nicht auf Glas, sondern auf einer zuvor aufgetragenen Schicht  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ , aufgedampft werden.

Generell kann man nach NEUGEBAUER ET AL. dünne metallische Filme in drei Bereiche unterteilen. Unterhalb einer Dicke von wenigen Nanometern ist die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen geringer als im Festkörper. Darüber, bis zu einer Schichtdicke von etwa 100 nm, ist die Leitfähigkeit zwar immer noch schlechter als im Festkörper, die Unterschiede werden jedoch kleiner. Erklärt wird dies damit, dass durch den dünnen Film die mittlere freie Weglänge der Elektronen verringert wird und die Stoßwahrscheinlichkeit steigt. Überhalb von 100 nm sollte der Film Festkörper-Eigenschaften zeigen [97].

#### Calcium auf Glas

Für dieses Experiment wurde der Probenhalter mit dem Glassubstrat und den aufgedampften Goldkontakten senkrecht vor dem Calcium-Verdampfer positioniert. Einer der beiden Goldkontakte war über den Probenhalter bereits mit den entsprechenden elektrischen Anschlüssen des Manipulators verbunden. Der andere Kontakt wurde mit der beweglichen elektrischen Durchführung hergestellt. Während nun im Folgenden ein insgesamt 32 nm dicker Calcium-Film zwischen den beiden Goldkontakten aufgedampft wurde, ist gleichzeitig auch der Widerstand zwischen den Kontakten gemessen worden. In Abbildung

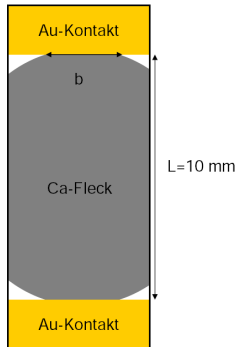


**Abbildung 4.17:** Direkte Widerstandsmessung zwischen den beiden Goldkontakten des in Abbildung 3.10 gezeigten Substrats, während zwischen den Kontakten ein insgesamt 32 nm dicker Calcium-Film aufgedampft wurde. Das Einsetzen eines messbaren Widerstandswertes bei 8 nm kann mit der Ausbildung eines zusammenhängenden Films identifiziert werden.

4.17 ist der Widerstand gegen die Dicke des aufgedampften Films in einem logarithmischen Maßstab aufgetragen. Für Schichtdicken unter 8 nm liegt der Widerstand außerhalb des Messbereichs ( $> 120 \text{ M}\Omega$ ) und ist damit praktisch unendlich hoch. Bei einer Schichtdicke von 8 nm kann der Widerstand zum ersten Mal gemessen werden, hier müssen die einzelnen Filmiseln zusammengewachsen sein (Perkolationsschwelle). Im Vergleich zu den Ergebnissen im Abschnitt 4.2.2 setzt der Perkulationspunkt hier ein wenig früher ein, allerdings können diese Abweichungen durchaus auf Ungenauigkeiten beim Aufdampfen und mit den verschiedenen Messmethoden zusammenhängen, da bei der direkten Widerstandsmessung die statische Leitfähigkeit, bei der IR-Messung aber die dynamische bestimmt wird.

Am Ende der Messung beträgt die Dicke des aufgedampften Films 32 nm und der Widerstand  $7 \Omega$ . Hierbei ist natürlich noch zu berücksichtigen, dass der Widerstand der Goldkontakte und der elektrischen Durchführung nicht unendlich klein sind. Der Wert hierfür kann jedoch abgeschätzt werden, wenn man mit der elektrischen Durchführung den Probenhalter kontaktiert, was zu Widerständen von rund einem Ohm führt. Die Goldkontakte haben eine Breite von etwa 6 mm, eine Länge von 5 mm und eine Höhe von 250 nm. Mit dem spezifischen Widerstand von Gold  $\rho_{\text{Au}} = 2,04 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$  [60] ergibt sich

## 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.18:** Draufsicht des mit Calcium bedeckten Substrats. Eingetragen sind die geometrischen Größen, welche zur Abschätzung des Ohm'schen Widerstands benötigt werden.

nach dem Ohm'schen Gesetz für den Widerstand  $R$ , mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$ , der Länge  $L$  und der Fläche  $A$ , ein Wert von

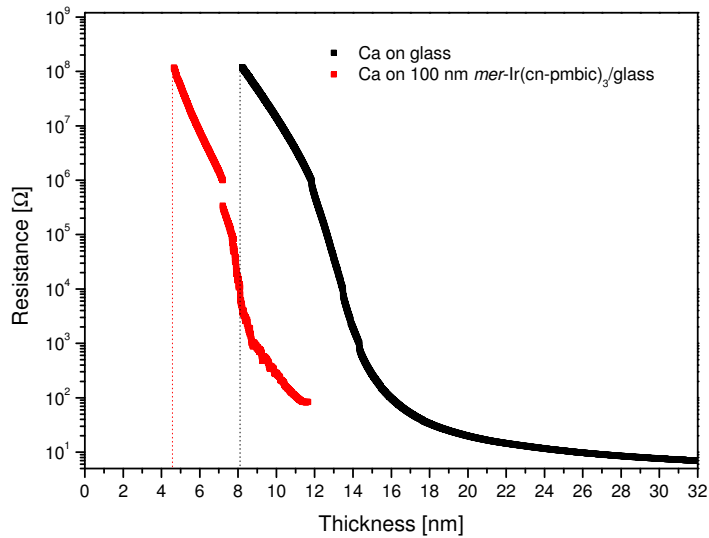
$$R = \rho \frac{L}{A} = 0,07 \Omega. \quad (4.5)$$

Dies kann also vernachlässigt werden und man kann für den 32 nm dicken Calcium-Film einen Widerstand von  $6 \Omega$  abschätzen. Welchen Wert würde man aus dem Ohm'schen Gesetz erwarten? Betrachtet man in Abbildung 4.18 die Geometrie des aufgedampften Calcium-Flecks, schätzt dessen Breite auf  $b = 2 \text{ mm}$  und die Länge auf  $L = 10 \text{ mm}$ , findet man mit dem spezifischen Widerstand von Calcium  $\rho_{\text{Ca}} = 3,43 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$  [60] einen Wert von  $R = 5,4 \Omega$ , man hat also eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

### Calcium auf $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$

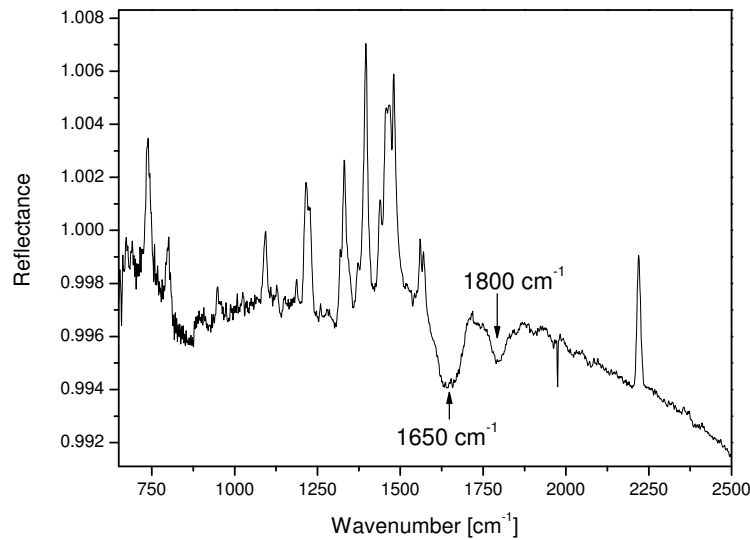
Nun wurde das Experiment insofern variiert, als dass dieses Mal zunächst eine 100 nm dicke  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht zwischen den Gold-Kontakten aufgedampft wurde. Anschließend wurde wieder mit dem Bedampfen von Calcium begonnen, während gleichzeitig der Widerstand zwischen den Gold-Kontakten gemessen wurde. In Abbildung 4.19 ist das Resultat dieses Experiments zusammen mit dem Resultat der Ca/Glas-Messung dargestellt. Der Vergleich der beiden Kurven macht deutlich, dass für die Ca/ $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Messung früher ein endlicher Wert für den Widerstand erreicht wird und dieser für vergleichbare Schichtdicken um Größenordnungen geringer ist als für die Ca/Glas-Messung. Wie kann dieses unterschiedliche Verhalten erklärt werden? Für die Ca/Glas-Messung muss erst ein zusammenhängender Film gebildet werden, die einzelnen Inseln und Wachstumskeime müssen sich zusammenschließen. Für die Ca/ $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Messung liegt dagegen schon ein zusammen-





**Abbildung 4.19:** Messung des Widerstands eines dünnen Calcium-Films, der auf 100 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3/\text{Glas}$  aufgedampft wurde (rote Kurve), zusammen mit dem Ergebnis der  $\text{Ca}/\text{Glas}$ -Messung (schwarze Kurve).

hängender Film vor, der lediglich leitfähig gemacht werden muss. Im Abschnitt 4.3 wird die Wechselwirkung zwischen Calcium und  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  ausführlich untersucht. Wie sich zeigen wird, legen die experimentellen Befunde nahe, dass Calcium in die organische Schicht hineindiffundieren kann, außerdem bestätigen weitere Berichte, dass Calcium sich bei anderen Molekülen ebenso verhält [98]. Es liegt also nahe, die Ergebnisse der direkten Widerstandsmessung von  $\text{Ca}/mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3/\text{Glas}$  so zu interpretieren, dass die Calcium-Atome in die organische Schicht hineindiffundieren und dort einen leitfähigen Kanal ausbilden. Gewissermaßen könnte man von einer Dotierung des Molekülfilms durch Calcium sprechen. Tatsächlich ist die Dotierung von organischen Halbleitern aktueller Forschungsgegenstand [99]. Während die Dotierung mit Alkalimetallen benutzt wird, um den Einschuss der Ladungsträger zu verbessern [100], haben TANAKA ET AL. gezeigt, dass die Fermienergie von  $\text{F}_{16}\text{ZnPc}$  durch Dotierung mit TTN (Tetrathianaphthacen) tatsächlich verschoben werden kann [101]. Eine direkte Widerstandsmessung kann bei MURR ET AL. gefunden werden. Während die Leitfähigkeit des Moleküls  $\alpha 6\text{T}$  bei Raumtemperatur unter  $1 \cdot 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  liegt, führt die Dotierung eines 100 nm dicken Molekülfilms mit Natrium im Verhältnis  $2,3\text{Na}/\alpha 6\text{T}$  zu einer um drei Größenordnungen höheren Leitfähigkeit [102].



**Abbildung 4.20:** IRRA-Spektrum einer 5 nm dicken Calcium-Schicht auf einem 15 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Film. Als Referenzmessung wurde das Spektrum des  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films nach dem Aufdampfen verwendet. Calcium führt offenbar zu der Ausbildung neuer Banden im IR-Spektrum.

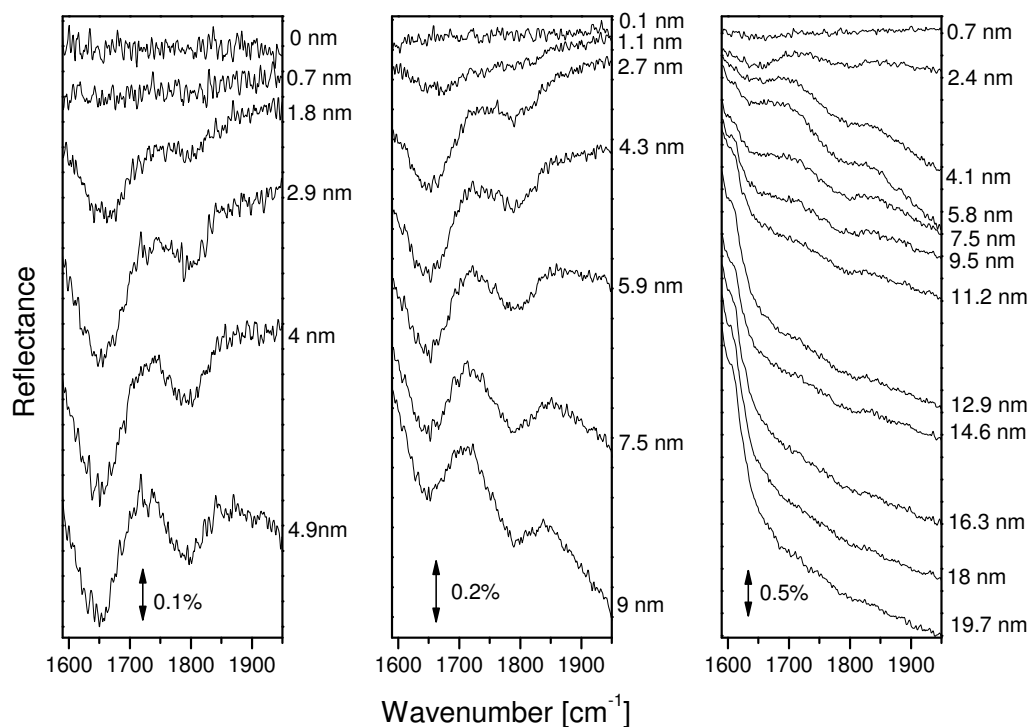
### 4.3 Die Calcium/ $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Grenzfläche

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten zunächst die Eigenschaften der reinen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ - und Calcium-Filme untersucht wurden und sich schon bei den direkten Messungen des elektrischen Widerstands von  $\text{Ca}/mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3/\text{Glas}$  abgezeichnet hat, dass es offensichtlich Wechselwirkungen zwischen dem Molekülfilm und den Metallatomen gibt, soll dies in dem folgenden Abschnitt genauer untersucht werden. Die Resultate der folgenden Messungen sind auch für die Stromdegradationsmessungen in Abschnitt 4.5 relevant.

#### 4.3.1 Calcium auf $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ bei Raumtemperatur

Aus den vorangegangenen Messungen ist bekannt, dass Calcium beim Bedampfen auf eine  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht offenbar in diese eindringt und einen leitfähigen Kanal bildet. Es sollte daher in einem ersten Experiment festgestellt werden, ob sich auch das Infrarotspektrum des  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -

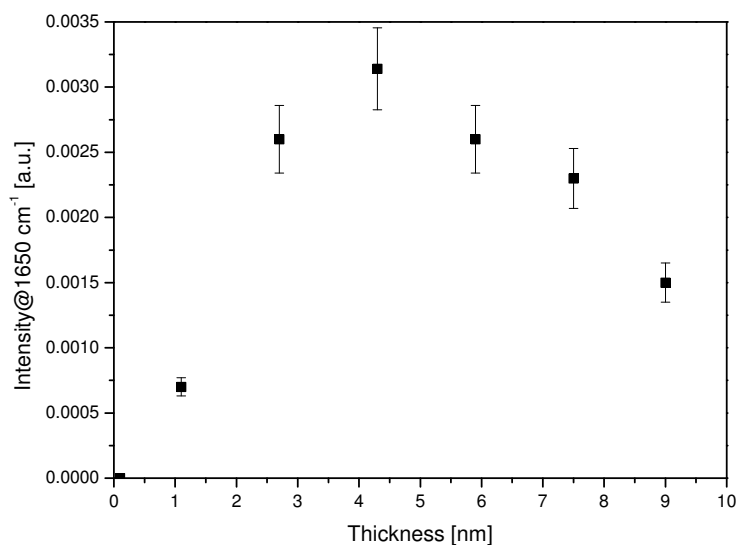
### 4.3 Die Calcium/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>- Grenzfläche



**Abbildung 4.21:** Entwicklung der IR-Spektren beim Bedampfen von Calcium auf *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>. Gezeigt werden drei unterschiedliche Messungen: 5 nm Calcium auf 15 nm *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> (links), 8 nm Calcium auf 12 nm *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> (mitte) und 20 nm Calcium auf 44 nm *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>. Die Spektren einer Serie sind jeweils in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben.

Films durch das aufgedampfte Calcium verändert. Als Substrat für diese Messung diente der mit Gold bedampfte Silizium-Wafer; wie üblich war der IR-Strahl p-polarisiert, der Einfallswinkel betrug 84°. Zunächst wurden 15 nm *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> aufgedampft. Anschließend wurde eine neue Referenzmessung vorgenommen und mit dem Aufdampfen von insgesamt 5 nm Calcium begonnen. Das Spektrum in Abbildung 4.20 wurde nach dem Aufdampfen aufgenommen. Zunächst fällt auf, dass die Schwingungsmoden des Moleküls scheinbar schwächer geworden sind, die nach oben gerichteten Peaks deuten auf eine Verringerung der Intensität hin. Erklärt werden kann dies damit, dass die Calcium-Atome eine abschirmende Wirkung auf das IR-Licht haben, es kann im Vergleich zur Referenzmessung weniger IR-Licht die organischen Schicht erreichen, dies führt zu der vermeintlichen Intensitätsabnahme. Bemerkenswert ist vor allem das Auftreten von zwei neuen Banden bei etwa 1650 cm<sup>-1</sup> und 1800 cm<sup>-1</sup>, die in den reinen Molekülspektren noch nicht erschienen waren.

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.22:** Der Verlauf der Intensität für die Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$ , aufgetragen gegen die Schichtdicke des Calcium-Films.

Im Vergleich zu den bekannten Schwingungen des Moleküls sind diese neuen Linien recht breit. Die sehr schmalen Linie, welche in Abbildung 4.20 bei etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  auftritt, ist ein durch den He-Ne-Lasers des IR-Spektrometers hervorgerufener Artefakt.

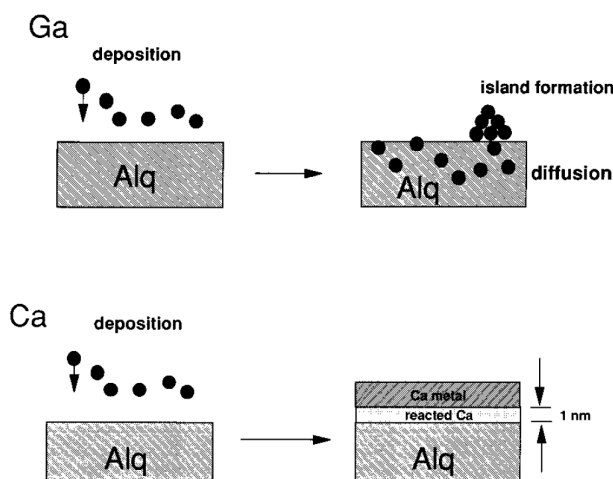
In Abbildung 4.21 ist für verschiedene Dicken des aufgedampften Calcium-Films das zugehörige IR-Spektrum gezeigt. Neben der schon in Abbildung 4.20 gezeigten Messung (links) sind auch die Ergebnisse für zwei weitere Experimente dargestellt. Die mittlere Serie stammt von einer Messung, bei der  $8\text{ nm}$  Calcium auf  $12\text{ nm mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  aufgedampft wurden, bei der rechten waren es insgesamt  $20\text{ nm}$  Calcium auf  $44\text{ nm mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ . Insbesondere die rechte Spektrenserie in Abbildung 4.21 verdeutlicht, dass die neuen Banden mit zunehmender Calcium-Schichtdicke nicht kontinuierlich weiter anwachsen, sondern die Intensität ab einer bestimmten Filmdicke wieder abnimmt. Ist die aufgedampfte Calcium-Schicht etwa  $12\text{ nm}$  dick, verschwinden die Banden wieder vollständig aus den Spektren. Für das mittlere Spektrum aus Abbildung 4.21 ist der Intensitätsverlauf der Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 4.22 exemplarisch gegen die Schichtdicke aufgetragen. Offensichtlich nimmt die Intensität der Schwingungsbande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zunächst mit anwachsendem Calcium-Film zu, erreicht bei einer Dicke von etwa  $4\text{ nm}$  ein Maximum und nimmt dann für die weitere Zunahme der Calcium-Schicht wieder ab.

Dieses Ergebnis kann so verstanden werden, dass die Wechselwirkung zwi-

### 4.3 Die Calcium/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>- Grenzfläche

schen Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> zwei Phasen durchläuft. Zunächst führt die Wechselwirkung zur Ausbildung der beiden neuen Peaks. Deren Intensität nimmt bis zu einer Schichtdicke von etwa 4 nm zu, danach muss sich die Art der Wechselwirkung ändern, denn die Intensität der Banden nimmt nicht weiter zu, sondern wird sogar wieder schwächer. Daher kann vermutet werden, dass metallisches Calcium zu wachsen beginnt. Der zunehmende Calcium-Film schirmt die ersten 4 nm des Schichtsystems immer mehr ab, so dass die neuen Banden allmählich wieder aus den Spektren verschwinden.

Es ist bekannt, dass Calcium und andere Metalle dazu neigen, mit organischen Molekülen zu reagieren oder in Molekülfilme einzudringen. HIROSE ET AL. haben zum Beispiel für Indium und PTCDA nachgewiesen, dass Indium auch bei Raumtemperatur sehr schnell in den organischen Film hineindiffundiert [103]. PROBST ET AL. haben Calcium auf Alq<sub>3</sub> gedampft und Resultate beschrieben, die gewisse Ähnlichkeiten zu dem hier vorgestellten Befund aufweisen [104]: Es wurden 10-20 nm dicke Alq<sub>3</sub>-Filme auf ein Silizium-Substrat aufgebracht und anschließend diese Filme mit Calcium bzw. Gallium bedampft. Für verschiedene Zeitpunkte nach dem Bedampfen mit den Metallen wurden Photoelektronenspektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit des aufgedampften Calciums zeigen, dass erst ab Schichtdicken von über 1,2 nm metallisches Calcium aufwächst. Für dünnere Schichten kommt es zu erheblichen Veränderungen im Spektrum für Alq<sub>3</sub>. PROBST ET AL. folgern, dass sich beim Aufdampfen zunächst eine dünne Schicht von 1-1,2 nm bildet, innerhalb der es zu einer starken chemischen Reaktion kommt, bei der das Alq<sub>3</sub>-Molekül praktisch komplett zerstört wird. Diese Schicht aus chemisch verändertem Calcium und Alq<sub>3</sub> verhindert aber andererseits die weitere Diffusion von Calcium in die Alq<sub>3</sub>-Schicht. Das weniger reaktive Gallium kann dagegen nahezu ungestört in die Molekülschicht eindringen [104]. In Abbildung 4.23 sind die Resultate von PROBST ET AL. noch einmal verdeutlicht. Auch CHOONG ET AL. haben die Grenzschicht zwischen Calcium und Alq<sub>3</sub> untersucht und kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass Calcium mit Alq<sub>3</sub> reagiert, wobei die molekulare Struktur von Alq<sub>3</sub> nahezu komplett zerstört wird [98]. Im Gegensatz zu PROBST ET AL. haben CHOONG ET AL. auch untersucht, inwieweit sich das Ergebnis verändert, wenn die Reihenfolge des Aufdampfens vertauscht wird; was also geschieht, wenn man Alq<sub>3</sub> auf Calcium aufdampft. CHOONG ET AL. zeigen, dass auch dies zur Zerstörung des Moleküls führt. Dieser Befund wirft die Frage auf, ob auch für die Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> die Reihenfolge des Aufdampfens keine Rolle spielt. Dies soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

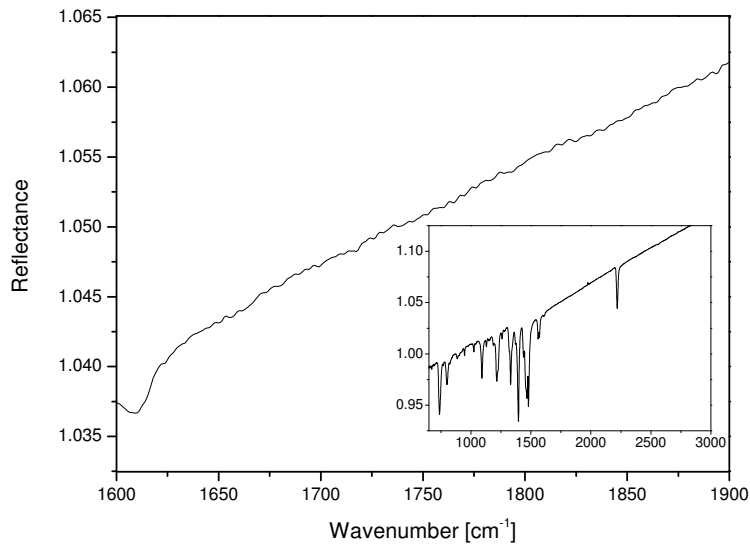


**Abbildung 4.23:** Zusammenfassung und Veranschaulichung der Messung von PROBST ET AL. und deren Deutung. Während Calcium mit Alq<sub>3</sub> zunächst chemisch reagiert und erst ab einer Dicke von etwa 1 nm metallisches Calcium wächst, diffundiert das weniger reaktive Gallium in den Molekülfilm, ohne mit ihm chemisch zu reagieren. Die Abbildung wurde [104] entnommen.

### 4.3.2 *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> auf Calcium

Nun wurde die Reihenfolge des Aufdampfens verändert. Zunächst wurden 10 nm Calcium auf die Au/Si-Probe aufgedampft und anschließend eine IRRAS-Referenzmessung bei einem Einfallswinkel von 84° mit p-polarisiertem IR-Strahl durchgeführt. Danach wurden 25 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> aufgedampft und das Spektrum in Abbildung 4.24 aufgenommen. Abbildung 4.24 zeigt den Bereich, in dem die neuen Banden im vorangegangenen Experiment erschienen waren, stark vergrößert. Einen Überblick über das vollständige Spektrum bietet der eingeschobene Graph. Es treten weder die neuen Banden auf, noch unterscheidet sich das Spektrum von den auf anderen Substraten aufgenommenen Spektren. Die Moleküle bleiben also scheinbar unverändert und es findet keinerlei messbare Wechselwirkung statt. In diesem Punkt unterscheidet sich das Ergebnis von den Resultaten CHOONGS ET AL. Diese hatten nämlich – wie bereits erwähnt – auch beim Bedampfen von Alq<sub>3</sub> auf Calcium festgestellt, dass es zu starken Veränderungen im Molekül kommt. Dieser Befund lässt vermuten, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> nicht nur um eine chemische Reaktion handelt, da man sonst erwarten würde, dass bei der Umkehrung des Aufdampfvorgangs in irgendeiner Form Veränderungen im Spektrum sichtbar wären. Eine naheliegende Vermutung wäre, dass auch Diffusion eine Rolle spielen muss. Da diese

### 4.3 Die Calcium/*mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>- Grenzfläche



**Abbildung 4.24:** Das Spektrum eines 25 nm dicken *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Films auf 10 nm Calcium in dem Wellenzahlbereich, bei dem die neuen Banden erschienen waren. Der Einschub zeigt das komplette Spektrum.

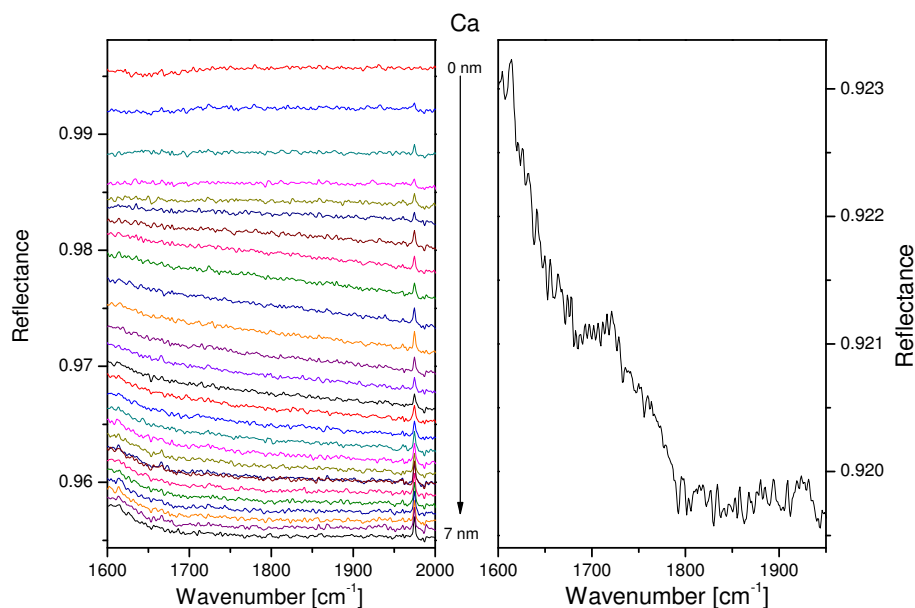
temperaturabhängig ist (siehe etwa Gleichung (2.7)), sollten sich Änderungen der Temperatur im Resultat bemerkbar machen. Dies gab den Anlass zu dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Experiment.

#### 4.3.3 Calcium auf *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> bei kalter Probe

In einem ersten Schritt wurden 15 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> auf das Au/Si-Substrat aufgedampft. Der Einfallswinkel des p-polarisierten IR-Strahls betrug 80 Grad und nach dem Aufdampfen des organischen Films wurde mit der Kühlung der Probe begonnen. Als die Proben temperatur 110 K erreicht hatte, wurde die Referenzmessung durchgeführt und anschließend insgesamt 7 nm Calcium aufgedampft. Während des Aufdampfens und auch danach wurden Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.25 ist sowohl die Spektrenserie während des Aufdampfens (links) als auch ein mit besserer Auflösung gemessenes Spektrum nach Beendigung des Aufdampfens (rechts) gezeigt.

In der Spektrenserie (links in Abbildung 4.25) sieht es so aus, als wären die Banden bei 1650 cm<sup>-1</sup> und 1800 cm<sup>-1</sup> in diesem Experiment nicht nachweisbar. In dem mit höherer Auflösung gemessenen Spektrum sind diese Banden jedoch schwach ausgeprägt. Deutlicher treten sie noch hervor, wenn man eine Basislinienkorrektur durchführt. Hierbei wird eine Gerade von dem gesamten

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.25:** Die linke Abbildung zeigt die Entwicklung der IR-Spektren während des Aufdampfens einer insgesamt 7 nm dicken Calcium-Schicht auf 15 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  bei 110 K. Der rechte Teil ist ein Spektrum mit höherer Auflösung nach Beendigung des Aufdampfens.

Spektrum subtrahiert (hier nicht gezeigt).

Klar ist, dass die Änderung der Temperatur das Ergebnis der Messung beeinflusst hat, da die Banden in dem bei Raumtemperatur durchgeführten Experiment sehr viel klarer ausgeprägt waren. Damit ist gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen Calcium und  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ , welche zur Ausbildung der erwähnten neuen Banden führt, temperaturabhängig ist. Dies stützt zunächst die These, dass neben potentiellen chemischen Reaktionen auch Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen.

Was geschieht nun, wenn die kalt aufgedampfte Calcium-Schicht erwärmt und wieder abgekühlt wird? Um diese Frage zu klären, wurde bei kalter Probe eine neue Referenzmessung aufgenommen; anschließend wurde die Kühlung unterbrochen und die Probe konnte sich bis etwa auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen. Danach wurde die Kühlung wieder eingeschaltet und als die Probe die ursprüngliche Temperatur von 110 K erreicht hatte, eine weitere Messung vorgenommen. Diese zeigt die relativen Änderungen aufgrund der Erwärmung. Das resultierende Spektrum weist keinerlei signifikante Unterschiede auf und soll daher nicht gezeigt werden; es kann aber im Anhang nachgeschlagen werden. Ausheilen des Films bis knapp unterhalb Raumtemperatur führt nicht zur Verstärkung



der neuen Banden.

Bereits die Messung von Ca/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> hatte Anlass zur Vermutung gegeben, dass die Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen den beiden Lagen auftritt. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, müsste eine Vergrößerung der Grenzfläche auch zu einem Anstieg der Intensität der neuen Banden führen. Dies sollte mit nachfolgendem Experiment überprüft werden.

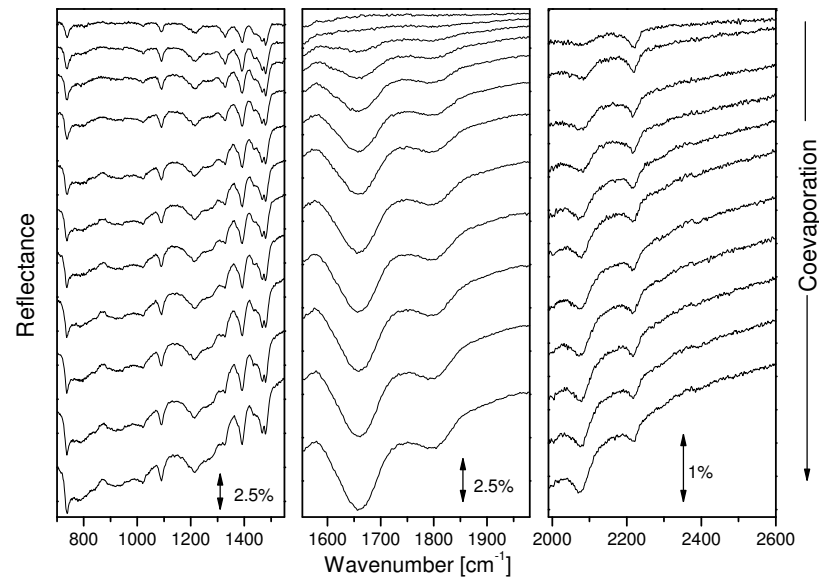
#### 4.3.4 Gleichzeitiges Aufdampfen von Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>

Gemessen wurde bei diesem Versuch bei Raumtemperatur und in IRRAS-Geometrie (Einfallswinkel 80°, p-polarisierter Strahl, Au/Si-Substrat). Beide Verdampfer wurden gleichzeitig betrieben, bei einer Aufdampftrate von 0,011 nm/s (für *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>) und 0,007 nm/s (für Calcium) wurde eine nominelle Calcium-Schicht von 35 nm und eine *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Schicht von 55 nm aufgedampft. In Abbildung 4.26 sind die IR-Spektren während des sogenannten Coevaporations-Experiments für verschiedene Wellenzahlbereiche mit verschiedenen Skalierungen dargestellt. Die Spektren sind dabei jeweils in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben, um sie besser vergleichen zu können.

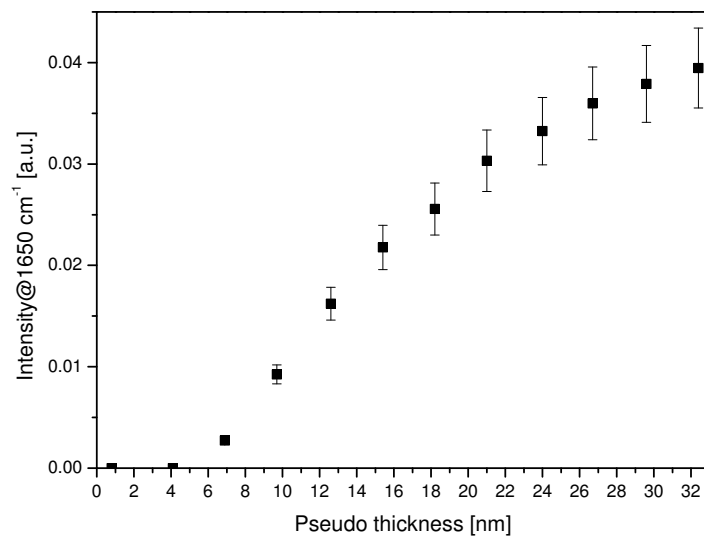
Die neuen Banden treten bei dieser Messung besonders deutlich hervor und dominieren das Spektrum. In Abbildung 4.27 ist wieder die Intensität der Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup> gegen die Schichtdicke aufgetragen. Im Gegensatz zu dem Ca/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Experiment erreicht die Intensität hier kein Maximum sondern nimmt stetig zu.

Neben dem Erscheinen der neuen Banden ist auch zu bemerken, dass das Spektrum stark verändert wirkt. Einige Schwingungsmoden sind verbreitert oder „verschmiert“. Insbesondere die CN-Streckschwingung bei 2218 cm<sup>-1</sup> ist nur schwach ausgeprägt. Dafür erscheint aber eine neue Mode bei 2074 cm<sup>-1</sup>, die bisher in noch keinem Experiment beobachtet wurde. Bei dem Coevaporations-Experiment erreicht man eine „Durchmischung“ der *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Moleküle und der Calcium-Atome. Anders ausgedrückt, man maximiert die Grenzfläche zwischen beiden Spezies. Da sich hier zudem kein zusammenhängender Calcium-Film bilden kann, können auftretende Moden auch nicht sehr stark abgeschirmt werden. Für die Mode bei 2074 cm<sup>-1</sup> könnte dies bedeuten, dass sie vielleicht schon im Ca/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Experiment erschien, aber zu schwach war und im Rauschen unterging. Es kann allerdings auch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass diese Mode durch eine geringe Kontamination

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.26:** Die IR-Spektren während eines Coevaporations-Experiments, bei dem gleichzeitig Calcium und  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  aufgedampft wird.



**Abbildung 4.27:** Die Entwicklung der Schwingungsmode bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  beim Coevaporations-Experiment als Funktion der aufgedampften Calcium-Menge.

mit CO hervorgerufen wurde, bedingt durch den gleichzeitigen Betrieb beider Verdampfer.

Im nachfolgenden Abschnitt soll eine Interpretation der dargestellten experimentellen Ergebnisse gefunden werden.

#### 4.3.5 Interpretation

Fassen wir die Befunde der letzten Abschnitte noch einmal zusammen, um dann eine Interpretation zu finden, welche allen experimentellen Resultaten Rechnung trägt:

1. Dampft man auf eine bestehende Schicht *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> eine zusätzliche Calcium-Schicht auf, führt dies zur Ausbildung neuer Banden bei 1650 cm<sup>-1</sup> und 1800 cm<sup>-1</sup>, deren Intensität bis zu einer Schichtdicke von etwa 4 nm anwächst, dann jedoch wieder abnimmt, bis die neuen Banden schließlich gar nicht mehr im Spektrum auftreten.
2. Ändert man die Reihenfolge des Experiments, dampft also *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> auf einen Calcium-Film auf, erscheinen die neuen Banden nicht.
3. Wenn man die Calcium-Schicht bei gekühlter Probe (110 K) auf die *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Schicht aufdampft, treten diese Banden nur sehr schwach in Erscheinung.
4. Das Ausheilen einer solchen gekühlten Probe ändert an der Intensität der Banden nichts mehr.
5. Besonders intensiv treten die Banden bei gleichzeitigem Aufdampfen von Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> auf. Bei diesem Versuch gibt es noch weitere Veränderungen im Spektrum, einige Linien sind verbreitert und bei 2074 cm<sup>-1</sup> erscheint eine bislang unbekannte Mode.

Die Wechselwirkung zwischen Metallen und organischen Molekülen ist gut dokumentiert, was unter anderem an der Bedeutung der Metalle als Kathoden in OLEDs liegt [86, 87, 88]. Bisweilen werden organische Filme sogar mit geeigneten Metallen dotiert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen [102]. Im Folgenden sollen Beispiele aus der Literatur herangezogen werden, um die Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>, möglicherweise in Analogie zu anderen Systemen, erklären zu können.

Interessant ist beispielsweise die Arbeit von CHOONG ET AL. [98], welche die Wechselwirkung von Calcium und Alq<sub>3</sub> mit UPS (*ultraviolet photoemission spectroscopy*) und XPS (*X-ray photoemission spectroscopy*) untersucht haben.

#### 4 Resultate und Diskussion

Die Autoren stellten aufgrund von Verschiebungen der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Bedeckung des Molekülfilms mit Calcium fest, dass Calcium einen Teil seiner Ladung an das Molekül abgibt und es somit durch klassischen Ladungstransfer zur Ausbildung eines Anions kommt. Dies wurde durch zusätzliche Berechnungen noch untermauert. Die Rechnungen zeigen, dass für jedes Calcium-Atom, das zwei Elektronen abgibt, zwei Alq<sub>3</sub>-Moleküle gebraucht werden, da jedes Molekül nur ein Elektron aufnehmen kann. Durch die Elektronenaufnahme kommt es zu einer teilweisen Besetzung des LUMO-Niveaus des Moleküls.

SHKLOVER ET AL. untersuchten dagegen die Wechselwirkung zwischen PTCDA und Kalium mittels HREELS [105]. Die Spektren zeigen zusätzlich zu den Schwingungsmoden des Moleküls fünf weitere Banden. Diese hängen von der Bedeckung mit Kalium ab und deren Intensität nimmt zunächst zu, erreicht dann ein Maximum und fällt wieder. Schließlich verschwinden die Banden ganz aus den Spektren. Die Autoren erklären dies mit der Ausbildung eines Kalium-PTCDA-Komplexes. Zudem kommt es auch hier zu einem Ladungstransfer, welcher zu neuen intramolekularen Bindungen und strukturellen Veränderungen führt. Das Valenzband von PTCDA wird zunächst teilweise gefüllt, wodurch es zu einem Halbleiter-Metall-Phasenübergang kommt. Schließlich liegt durch weiteres Auffüllen mit Elektronen wieder ein vollständig besetztes Band vor, es kommt zu einem Metall-Halbleiter-Phasenübergang.

SAKURAI ET AL. untersuchten den Einfluss von Kalium auf Alq<sub>3</sub> mittels SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*) und IRRAS [106]. Die Spektren zeigen nach der Bedampfung mit dem Metall einige neue Banden. SAKURAI ET AL. liefern hierfür keine definitive Erklärung und können lediglich ausschließen, dass es sich um eine simple Anionen-Bildung handelt.

Besondere Beachtung sollte man den Ergebnissen von YOSHIDA ET AL. schenken. Die Autoren untersuchten das zeitliche Diffusionsverhalten von Aluminium auf PTCDA mit ARXPS (*angle resolved x-ray photoemission spectroscopy*). Dabei kommen YOSHIDA ET AL. zu folgenden Schlussfolgerungen [107]: Aluminium diffundiert in die PTCDA-Schicht hinein und reagiert dort mit den Molekülen. Dabei ist der Diffusionskoeffizient von Aluminium während des Aufdampfens 1000mal höher als danach. Doch auch nach dem Aufdampfen diffundiert Aluminium bei Raumtemperatur noch für mindestens drei Monate weiter. Dabei diffundiert nur das metallische Aluminium, das chemisch reagierte Aluminium dagegen nicht.

Was geschieht nun bei der Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>? Die einfachste Hypothese wäre, dass es zwischen *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> und Calcium zu einer chemischen Reaktion kommt, bei der Calcium Elektronen abgibt und das Molekül zum Anion wird. Dies wäre in Analogie zu der von

### 4.3 Die Calcium/*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>- Grenzfläche

CHOONG ET AL. in [98] beschriebenen Reaktion zwischen Calcium und Alq<sub>3</sub>. Möglich wäre auch die Ausbildung eines Ca-*mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Komplexes.

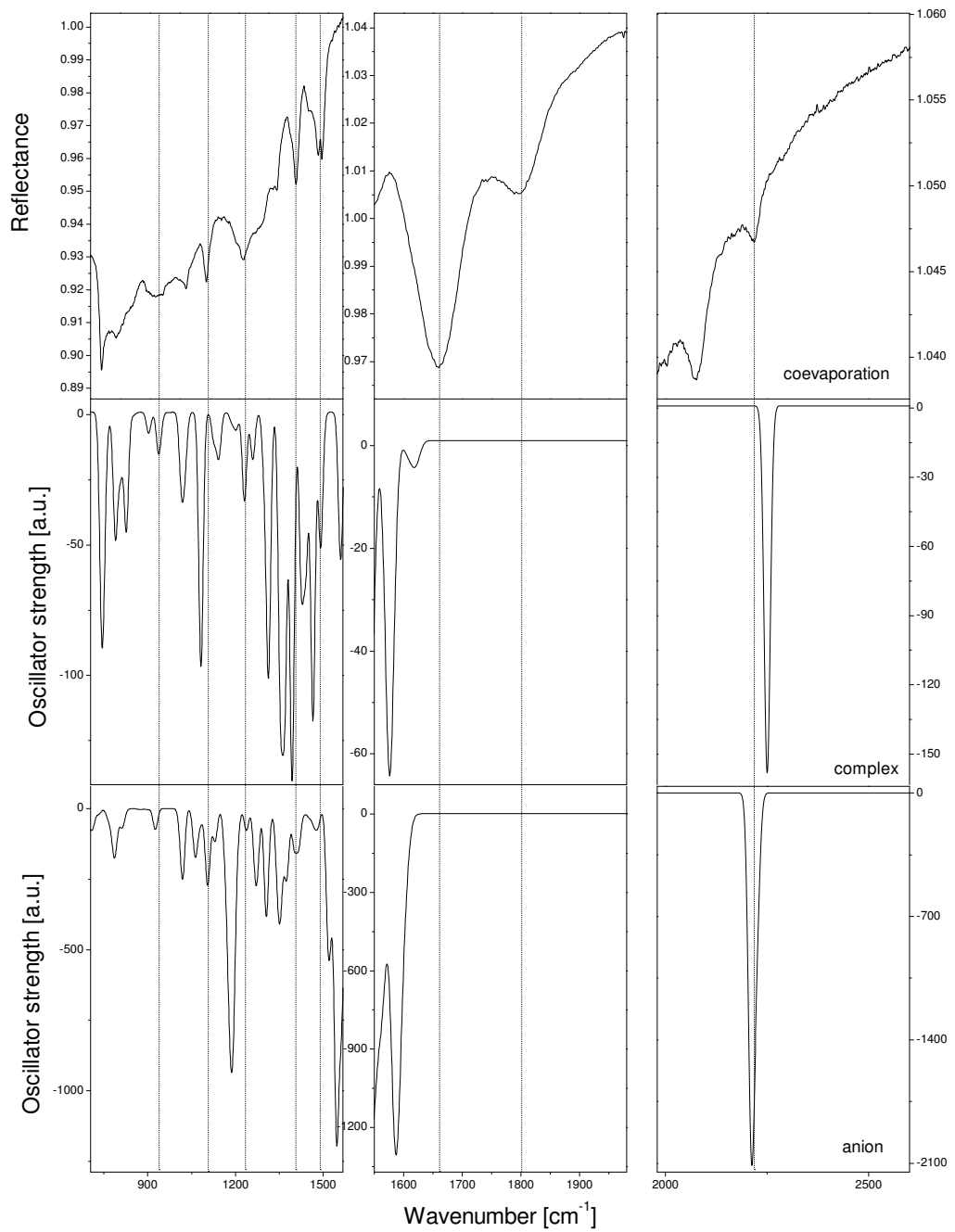
Für beide Fälle wurde ein Spektrum simuliert, basierend auf quantenchemischen Rechnungen [68]. Beide Simulationen sind zusammen mit dem aus Abbildung 4.26 bekannten Spektrum in Abbildung 4.28 dargestellt.

Beim Vergleich wird deutlich, dass die Wechselwirkung zwischen Calcium und *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> wohl komplizierter ist, als dass sie mit der Bildung eines Anions oder eines chemischen Komplexes erklärt werden könnte, da keines der beiden simulierten Spektren eine Erklärung für die Banden bei 1650 cm<sup>-1</sup> und 1800 cm<sup>-1</sup> liefern kann.

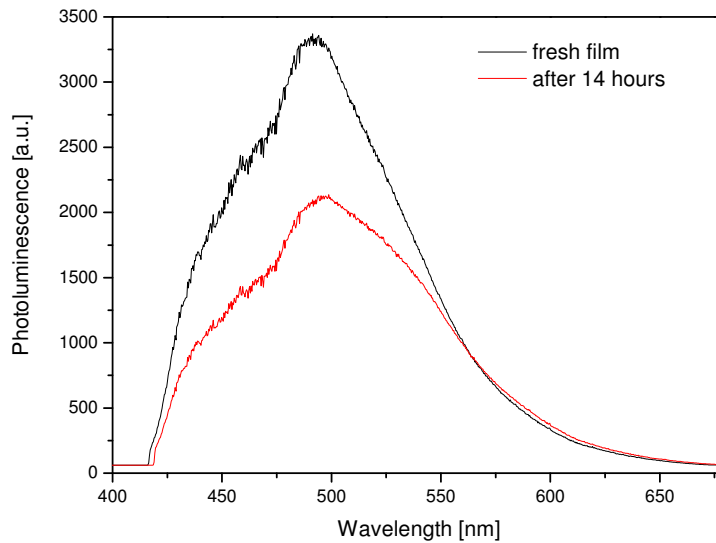
Auf Basis aller experimenteller Daten wird folgende Hypothese vorgeschlagen: Dort, wo Calcium Atome auf *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> treffen, findet eine chemische Reaktion statt, die Anlass zu neuen Banden bei 1650 cm<sup>-1</sup>, 1800 cm<sup>-1</sup> und eventuell auch bei 2074 cm<sup>-1</sup> gibt. Diese chemische Reaktion ist weder eine reine Anionen- noch eine reine Komplexbildung und findet nur an der Grenzfläche statt. Beim Bedampfen von *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> auf Calcium können die *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Moleküle aufgrund ihrer relativen Größe nicht in die Metallschicht hineindiffundieren; der Durchmesser der *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Moleküle ist etwa fünfmal größer als der des Calcium-Atoms. So entsteht eine sehr gut definierte Grenzschicht, an welcher die Reaktion vermutlich zwar auch stattfindet, jedoch aufgrund der geringen Anzahl der betroffenen Moleküle nicht nachgewiesen werden kann. Beim umgekehrten Experiment können die Calcium-Atome sehr gut in die *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Schicht eindringen, wodurch sich eine verschmierte Grenzfläche ausbildet und mehr *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub>-Moleküle mit Calcium reagieren können, so dass die Banden nachgewiesen werden. Dies passt auch gut zu dem Befund von YOSHIDA ET AL., dass Aluminium beim Aufdampfen den größten Diffusionskoeffizient hat, was – wie die Autoren anmerken – die allgemeine Vermutung, dass Metalle beim Aufdampfen am stärksten diffundieren, untermauert [107]. Damit kann ebenfalls erklärt werden, dass beim Aufdampfen von Calcium auf *mer-Ir(cn-pmbic)*<sub>3</sub> bei gekühlter Probe die Banden nur schwach in Erscheinung treten, da hier aufgrund der kalten Oberfläche die Diffusionsrate niedriger ist. Deshalb können die Calcium-Atome nur wenig in die organische Schicht hineindiffundieren, so dass es nur zu einer geringen Durchdringung der Calcium- und Molekülschicht kommt.

Offenbar kann Calcium aber dann dort, wo sich eine gewisse Schichtdicke des reagierten Materials gebildet hat, metallisch aufwachsen, was erklärt, warum die Banden ab einer gewissen Schichtdicke an Intensität verlieren. Damit ist auch klar, warum bei dem Coevaporationsexperiment die neuen Banden so dominant sind und auch das Spektrum insgesamt sehr verän-

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.28:** Vergleich zwischen dem Ergebnis der Coevaporation (oben) mit den simulierten Spektren für ein  $\text{Ca-mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Komplex (mitte) und dem  $\text{mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Anion (unten).



**Abbildung 4.29:** Die Abbildung vergleicht die Photolumineszenz eines 150 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  Films auf Silizium im UHV, angeregt durch den He-Cd-Laser, direkt nach dem Aufdampfen und nach 14 Stunden Dauerbestrahlung mit dem Laser.

dert erscheint: Hier wird die Grenzschicht maximiert, es kommt zu einer guten Durchmischung, so dass die chemische Reaktion begünstigt wird. Die „Grenzfläche“ ist über die ganze Schichtdicke verschmiert, weshalb es auch zu keiner Sättigung kommen und Calcium nicht metallisch aufwachsen kann. Das Ausheil-Experiment würde in dieser Deutung zu dem gleichen Resultat wie das  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3/\text{Ca}$ -Experiment führen, da durch Erhöhung der Temperatur zwar der Diffusionskoeffizient größer wird, aber dennoch viel kleiner bleibt als direkt beim Aufdampfen.

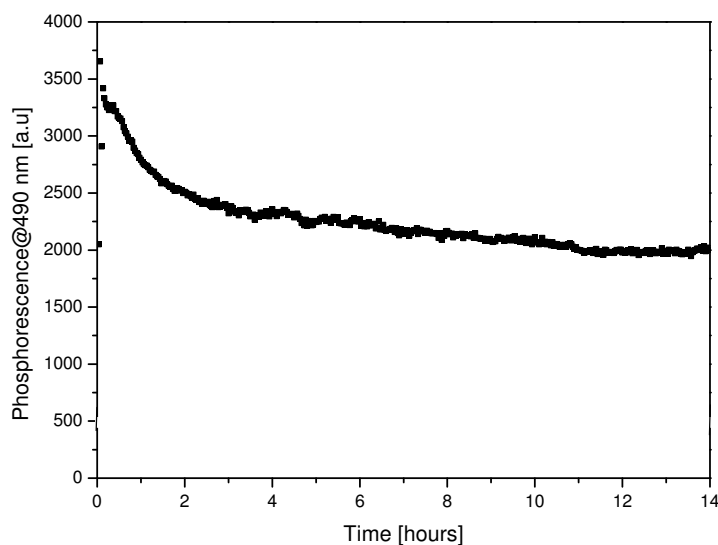
Zur Verifizierung oder Widerlegung dieser Hypothese sind weitere Messung nötig, insbesondere wären UPS- oder XPS-Experimente geeignet, da man damit sehr empfindlich chemische Änderungen nachweisen kann.

## 4.4 Photolumineszenz und Laserdegradation

Wie in den experimentellen Grundlagen (siehe Abschnitt 3.6) bereits angedeutet wurde, emittiert  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  Licht im blauen Spektralbereich, wenn es mit Photonen einer geeigneten Wellenlänge angeregt wird.

Abbildung 4.29 zeigt das Photolumineszenzspektrum einer 150 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht, angeregt durch den He-Cd-Laser (siehe Abschnitt

#### 4 Resultate und Diskussion



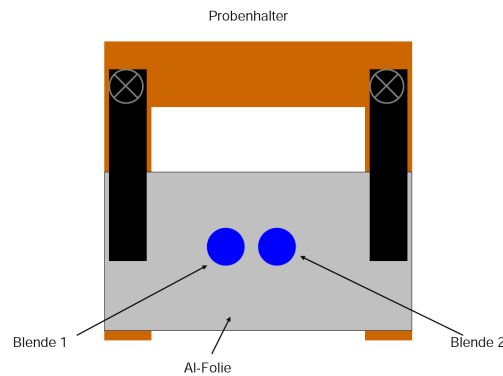
**Abbildung 4.30:** Trägt man die Photolumineszenz nur für die Wellenlänge 490 nm gegen die Laserbestrahlungszeit auf, erhält man die gezeigte Kurve. Offenbar fällt die Photolumineszenz nicht plötzlich, sondern nimmt kontinuierlich ab, während die Probe vom Laser angeregt wird.

3.6). Verglichen wird das Spektrum des frisch aufgedampften Films mit dem nach 14 Stunden Laserbestrahlung. Erwartungsgemäß liegt das Maximum der Photolumineszenz bei etwa 490 nm im blauen Wellenlängenbereich. Offensichtlich nimmt die Leuchtstärke der Probe ab und beträgt am Ende der Messung nur noch etwa 65 % des Anfangswerts. Die spektrale Form der Kurve ändert sich dagegen nicht. Während der Zeit, in welcher der Laser die Probe bestrahlt hat, wurden alle zwei Minuten optische Spektren aufgenommen. Trägt man die Photolumineszenz für die Wellenlänge 490 nm gegen die Strahlzeit auf, erhält man die in Abbildung 4.30 gezeigte Kurve. Es ist festzustellen, dass die Photolumineszenz nicht schlagartig fällt, sondern kontinuierlich über den ganzen Zeitraum der Bestrahlung abnimmt. Dieses Verhalten ist typisch für die Degradation von organischen Emittern durch Anregung mit Photonen. So berichten ZYUNG ET AL. beispielsweise einen ähnlich starken Abfall der Photolumineszenz des Polymers PPV bei der Degradation an Luft durch einen Argon-Laser (Wellenlänge 458 und 514,5 nm). Während ZYUNG ET AL. jedoch keine Abnahme der Photolumineszenz von PPV im Vakuum feststellten [108], degradiert *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> offenbar auch unter UHV-Bedingungen.

Ändert sich das IR-Spektrum des Films aufgrund der Degradation? Können Rückschlüsse auf den Degradationsmechanismus gezogen werden?



#### 4.4 Photolumineszenz und Laserdegradation

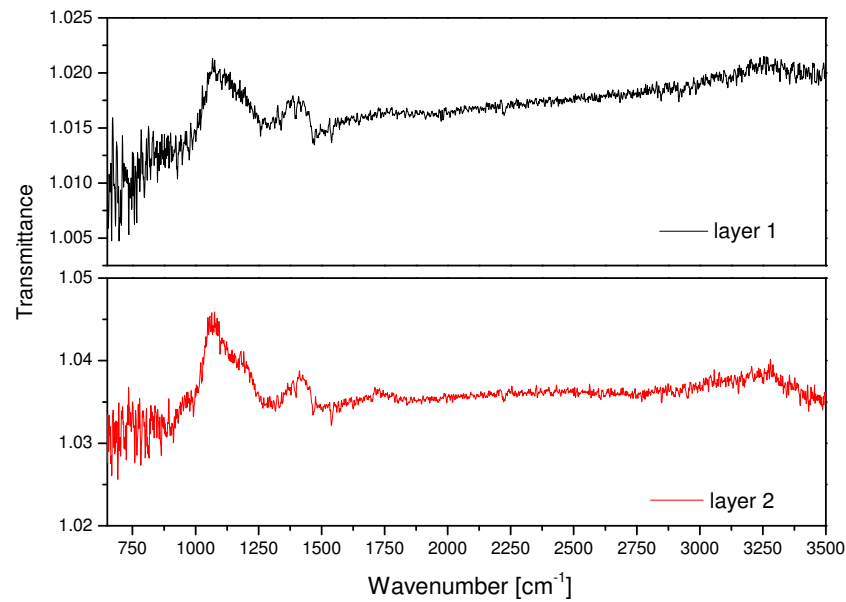


**Abbildung 4.31:** Die Abbildung verdeutlicht das experimentelle Vorgehen bei der Messung der IR-Spektren für die degradierte Probe. Durch eine Aluminiumfolie mit kreisförmigen Ausschnitten auf dem Silizium-Substrat sind zwei getrennte  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schichten definiert. Degradiert wurde nur Schicht 1.

Will man dies untersuchen, muss dabei beachtet werden, dass eventuelle Änderungen im IR-Spektrum alleine noch nicht eindeutig beweisen, dass diese auf die Degradation zurückzuführen sind. Es stellt sich nämlich das experimentelle Problem, dass zwischen der Messung vor und der Messung nach der Laserbestrahlung viele Stunden liegen, der MCT-Detektor aber eine deutlich kürzere Standzeit hat. Dies bedeutet, dass zwischen der Referenzmessung und der Messung nach der Degradation der Detektor neu befüllt werden muss. Dies kann zu scheinbaren Änderungen im Spektrum führen. Man steht dann vor der Schwierigkeit, dass der Ursprung bestimmter Änderungen im Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

In Abbildung 4.31 wird gezeigt, wie dieses Problem umgangen werden kann. Zusammen mit der Silizium-Probe ist auf dem Probenhalter eine dünne Aluminiumfolie befestigt. In die Aluminium-Folie sind zwei kreisförmige Blenden geschnitten, so dass der Großteil der Silizium-Probe bedeckt ist. Nur im Bereich der Blenden kann die Silizium-Probe bedampft werden, damit entstehen zwei räumlich getrennte Schichten auf dem Substrat. Nach dem Aufdampfen eines 150 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films wird für beide Schichten eine Referenzmessung in senkrechter Transmission aufgenommen. Anschließend wird nur eine der beiden Schichten mit dem Laser bestrahlt und in Folge dessen degradiert. Die zweite Schicht bleibt dagegen unbeschadet und kann als Kontrollbereich dienen. Nach Beendigung der Degradation werden wieder für beide Schichten Messungen durchgeführt und jeweils durch die Referenzmessungen geteilt. Damit zeigen die Spektren in Abbildung 4.32 die relativen

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.32:** Vergleich der relativen IR-Änderungen für den degradierten Probenbereich (Schicht 1) und dem undegradierten Bereich (Schicht 2). Offensichtlich sind beide Spektren gleich, auftretende Änderungen können also nicht eindeutig der Degradation zugeordnet werden.

Änderungen aufgrund der Laserbestrahlung für Schicht 1, für Schicht 2 dagegen nur die Veränderungen durch Wiederbefüllen des Detektors mit flüssigem Stickstoff. Beide Kurven weisen leichte Veränderungen auf, die aber sowohl für Schicht 1 als auch für Schicht 2 auftreten. Faktisch sind beide Spektren gleich. Dies bedeutet, dass die IR-Messung zu keinem eindeutigen Ergebnis kommt, da keine Änderungen, die nur auf die Degradation zurückzuführen sind, nachgewiesen werden konnten. Bedeutet dies, dass die Degradation nicht zu Änderungen im IR-Spektrum führt, oder dass diese nur nicht nachgewiesen werden konnten?

Eine Literaturrecherche über die Degradationsuntersuchungen an anderen Emittlern liefert Hinweise für beide Möglichkeiten. So konnten ZYUNG ET AL. nur Änderungen im IR-Spektrum von PPV bei der Degradation an Luft nachweisen, nicht jedoch im Vakuum. Allerdings passen deren Photolumineszenzdaten auch gut hierzu, da nur an Luft eine klare Abnahme der PL zu erkennen ist. Im Vakuum blieb dagegen die Photolumineszenz bei Laserbestrahlung praktisch unverändert [108]. Dagegen konnten BLIZNYUK ET AL. eine deutliche Abnahme der Photolumineszenz von PDHF unter Schutzatmosphäre ausmachen, eindeutige Änderungen in den IR-Spektren waren aber

nur für die Degradation an Luft festzustellen [39]. Bemerkenswert auch das Resultat von AZIZ ET AL., welche die Abnahme der Photolumineszenz in einer OLED mit dem aktiven Material Alq<sub>3</sub> untersuchten. Die Abnahme der Photolumineszenz war so stark, dass dies der Zerstörung etwa der Hälfte aller Moleküle entsprochen hätte. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben aber keine messbaren Änderungen, was nicht der Fall sein konnte, wenn tatsächlich 50 % der aktiven Moleküle zerstört worden wären. Die Autoren schlussfolgerten, dass bereits eine sehr geringe Anzahl degradierter Moleküle ausreicht, um die Photolumineszenz massiv zu beeinflussen [36].

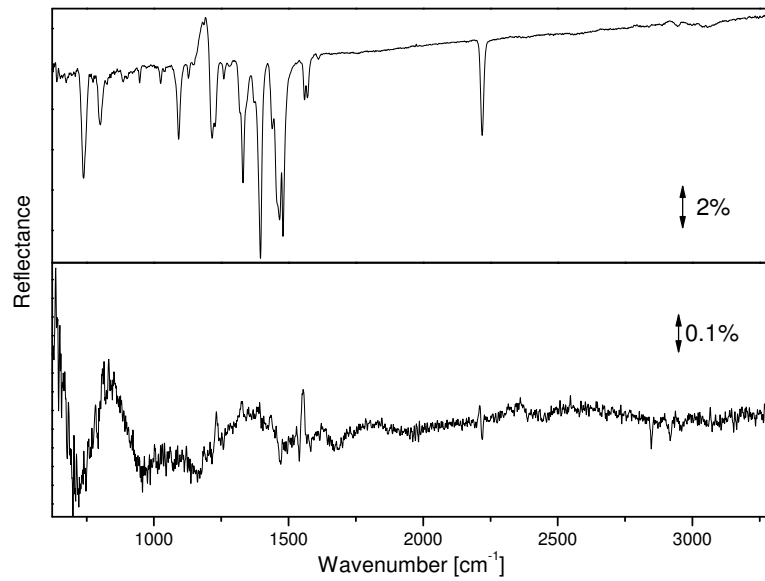
Sollte es so sein, dass der Anteil der chemisch veränderten Moleküle wirklich zu gering ist, als dass er mit den IR-Messungen nachgewiesen werden könnte, wäre eine Verbesserungsmöglichkeit, die IR-Messungen in IRRAS-Geometrie durchzuführen. Hierbei ergeben sich allerdings zwei experimentelle Nachteile. Erstens kann dann keine Vergleichsmessung an einer undegradierten Stelle aufgenommen werden, weswegen es schwierig ist zu entscheiden, ob auftretende Änderungen „echt“ sind, oder nur auf das Wiederbefüllen des Detektors zurückzuführen sind. Zweitens ist durch den schrägen Lichteinfall bei der Reflexion der Bereich, welcher spektroskopisch untersucht wird, etwas „verschmiert“ und viel größer als der Bereich, der mit dem Laser bestrahlt wurde. Dennoch wurde eine solche Messung durchgeführt.

Als Substrat wurde ein mit 300 nm Au beschichtetes Glasstück verwendet, auf das 40 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> aufgedampft wurden. Nach dem Bedampfen wurde eine neue Referenz aufgenommen und die Laserdegradation gestartet. Während der Bestrahlung wurden im Abstand von zwei Minuten optische Spektren aufgenommen. Nach über 18 Stunden wurde die Bestrahlung mit dem Laser beendet und eine neue Messung relativ zur Referenz aufgenommen.

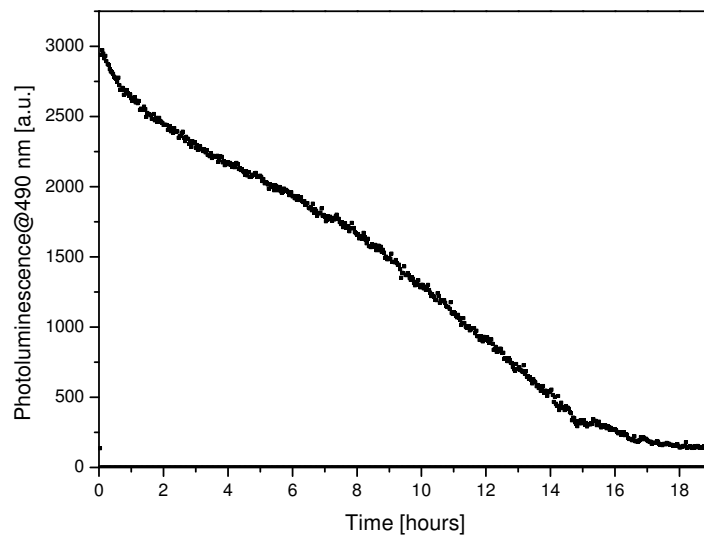
In Abbildung 4.33 ist sowohl die Abnahme der Photolumineszenz gezeigt als auch das Relativspektrum nach Bestrahlung. Zum Vergleich ist zudem ein IRRA-Spektrum nach dem Bedampfen dargestellt. Bei dieser Messung hat die Photolumineszenz stärker abgenommen als bei der vorherigen Messung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei dem IRRAS-Experiment der Einfallswinkel des Lasers relativ zur Probe steiler war, wodurch sich eine größere Intensität der Laserstrahlung auf der Probe ergibt. Auch im IRRA-Spektrum sind zwar geringfügige Änderungen zu erkennen, allerdings kann nicht entschieden werden, ob sie tatsächlich auf Degradation zurückzuführen sind.

Damit ist klar, dass die Vorgänge, welche zur Degradation des Films führen, entweder nicht infrarotspektroskopisch nachweisbar sind, weil die chemische Struktur während der Degradation nicht beeinflusst wird, oder die Änderungen sind so schwach, dass sie im Rauschen verschwinden. Auch wenn die chemische

## 4 Resultate und Diskussion



(a) IRRA-Spektrum nach dem Bedampfen der Au/Glas-Probe mit 40 nm *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> (oben) und die relativen Änderungen aufgrund der Laserdegradation (unten). Gemessen wurden beide Spektren bei einem Einfallswinkel von 80° mit p-polarisiertem IR-Licht.



(b) Verlauf der Photolumineszenz bei 490 nm, aufgetragen gegen die Dauer der Laserbestrahlung.

**Abbildung 4.33:** Die Laserdegradation in IRRAS-Geometrie.

Struktur der Moleküle gleich bliebe, ist es schwer vorstellbar, dass andere Gründe für die Degradation, wie etwa Kristallisation des Films, nicht im IR-Spektrum bemerkbar wären.

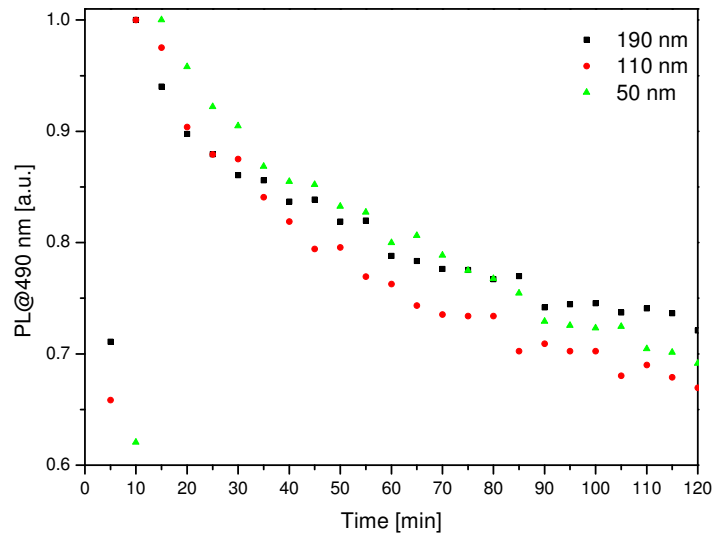
Forscht man in der Literatur zum Thema Degradation, findet man im Bereich der kleinen organischen Moleküle hauptsächlich Untersuchungen, die  $\text{Alq}_3$  betreffen, da dieses Molekül am weitesten verbreitet ist [34, 35, 36]. So wurde zum Beispiel von AZIZ ET AL. eine chemische Degradation von  $\text{Alq}_3$  durch Bildung von *quenchern* aufgrund kationischer  $\text{Alq}_3$ -Spezies ausgemacht, die jedoch ebenfalls nicht in IR-Messungen nachweisbar waren.

Der zweite große Teil der Literatur befasst sich mit der Degradation von Leuchtdioden, welche auf Polymeren basieren und hier scheint die IR-Spektroskopie erfolgreicher zu sein. Immerhin konnten für verschiedene Polymere die Degradationsmechanismen, nicht zuletzt dank der IR-Spektroskopie, aufgeklärt werden [109, 108, 39].

Zusammenfassend erscheint es recht wahrscheinlich, dass es chemische Änderungen sind, die zu der Degradation führen, diese aber zu wenige Moleküle betreffen, um gemessen werden zu können. Konsistent hierzu ist auch die Tatsache, dass Emitter-Materialien wie *mer*- $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ , normalerweise in eine Matrix eingebettet werden. Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Quanteneffizienzen dieser Emitter in starkem Maße von dem Dotierungsverhältnis zum Matrix-Material abhängen [6, 10]. Dies ist auf die von DEXTER erklärte sensitive Lumineszenz zurückzuführen [7]. Es ist daher zu erwarten, dass ein reiner *mer*- $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Film eine sehr schlechte Quanteneffizienz aufweist [110]. Dies bedeutet, dass nur ein sehr kleiner Bruchteil aller Moleküle durch den Laser zum Leuchten angeregt wird. Davon werden wiederum nur wenige Prozent degradieren und zu *quenchern* werden. In der Folge führt dies zwar schon zu einem massiven Verlust der Leuchtstärke, die chemischen Änderungen machen sich aber noch nicht im IR-Spektrum bemerkbar, da der Beitrag der undegradierten Moleküle den der degradierten um ein Vielfaches übersteigt.

### 4.4.1 Einfluss der Schichtdicke

Die Photodegradationsmessungen wurden im Verlauf dieser Arbeit bei verschiedenen Schichtdicken von *mer*- $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Form oder der Verlauf der Abnahme der Lumineszenz nicht von der Schichtdicke des *mer*- $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films abhängt. In Abbildung 4.34 ist dies exemplarisch für drei verschiedene Schichtdicken gezeigt.



**Abbildung 4.34:** Die Photolumineszenz bei 490 nm für verschiedene Schichtdicken des  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Films.

#### 4.4.2 Temperatureinfluss

ISHII ET AL. haben die intrinsische Degradation beim Betrieb einer OLED mit dem aktiven Material  $\text{Alq}_3$  bei verschiedenen Temperaturen untersucht und konnten zeigen, dass mit steigender Temperatur die Halbwertszeit der Lumineszenz signifikant abnimmt. Jedoch bleibt die Form der Lumineszenz-Abnahmekurven gleich, woraus ISHII ET AL. schlossen, dass sich die relativen Beiträge der potentiell unterschiedlichen Degradationsmechanismen nicht ändern [111]. Zu einem ähnlichen Ergebnis waren auch schon PARKER ET AL. gekommen, welche die Abnahme der Lumineszenz für verschiedene Temperaturen bei dem Polymer  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  untersuchten und feststellten, dass die Lumineszenz bei Temperaturen überhalb Raumtemperatur deutlich schneller abnimmt [112].

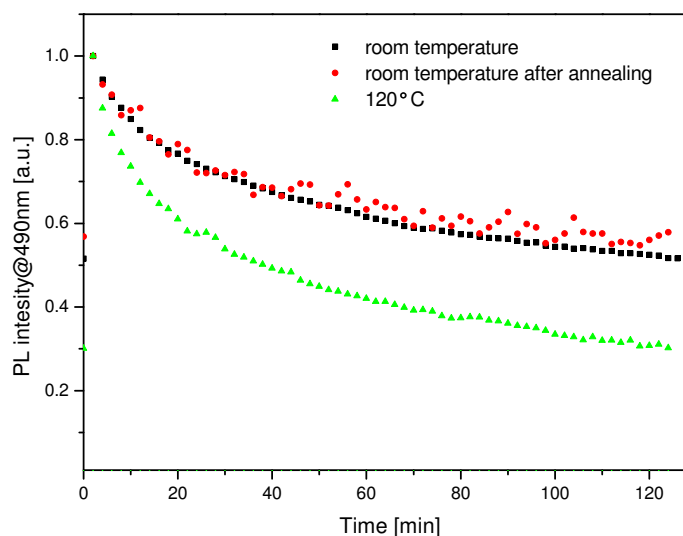
Dies motivierte folgendes Experiment: Es wurden 120 nm  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  auf ein Silizium-Substrat aufgedampft. Zunächst wurde nach dem Aufdampfen an einer Stelle A auf der Probe die Photodegradation für etwa 120 Minuten gemessen. Anschließend wurde die Probe auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und bei warmer Probe wurde an einer zweiten Stelle B erneut für zwei Stunden Photolumineszenz gemessen. Danach wurde die Heizung ausgeschaltet und gewartet, bis die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hatte, um an einer dritten Stelle C wiederum für zwei Stunden die Photodegradation zu messen. Für alle drei Messungen wurde die normierte Photolumineszenz bei 490 nm gegen die Zeit

in Abbildung 4.35 aufgetragen.

Erwartungsgemäß nimmt die Lumineszenz bei 120° C deutlich schneller ab als bei Raumtemperatur. Es ist bemerkenswert, dass die Messung nach dem Erhitzen der Probe zu annähernd dem gleichen Resultat wie vor dem Erwärmen führt. Für die Degradation spielt demnach immer nur die aktuelle Temperatur eine Rolle. Man könnte zunächst vermuten, dass es morphologische Änderungen in der Filmstruktur sind, die bei erwärmter Probe zu einer schnelleren Abnahme der Lumineszenz führen. Dies passt aber nur dann zu den experimentellen Ergebnissen, wenn diese morphologischen Änderungen vollständig reversibel sind und der Film bei Wiedererreichen der Raumtemperatur auch seine ursprüngliche Form annimmt. Aus thermodynamischen Überlegungen erscheint dies jedoch recht unwahrscheinlich. Außerdem ergab der Vergleich der bei Raumtemperatur und bei 120° C aufgedampften Filme keinen Unterschied (siehe Abschnitt 4.1.6). Es ist daher wahrscheinlicher, dass das Erwärmen der Probe nicht indirekt zu einer beschleunigten Degradation führt, sondern direkt den eigentlichen Degradationsprozess begünstigt. Der zur Abnahme der Leuchtstärke führende Mechanismus wäre also temperaturabhängig. Auch wenn die Infrarotspektroskopie keine messbaren chemischen Änderungen bei der Degradation gezeigt hat, scheint dies doch wieder ein Indiz für chemische Reaktionen als Grund für die Degradation zu sein, da diese eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen.

#### 4.4.3 Zusammenfassung Photodegradation

Es konnte gezeigt werden, dass dünne *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Filme bei der Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 325 nm blaues Licht emittieren. Diese Photolumineszenz nimmt mit der Dauer der Bestrahlung ab, das Molekül photodegradiert also auch unter UHV-Bedingungen. Obwohl die Abnahme der Photolumineszenz recht ausgeprägt ist, können mittels Infrarotspektroskopie dennoch keine spektralen Änderungen eindeutig der Degradation zugeordnet werden. Der für die Degradation verantwortliche Prozess hat sich zudem als unabhängig von der aufgedampften Schichtdicke, aber in erheblichem Maße von der Proben temperatur abhängig gezeigt. Die Details des Degradationsmechanismus konnten nicht aufgeklärt werden, allerdings spricht vieles dafür, dass man bei einer geeigneten Dotierung von *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> in ein *Host*-Material durch die verbesserte Quanteneffizienz eindeutigere Ergebnisse erhalten könnte. Dies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und kann nur für weitere Untersuchungen empfohlen werden.



**Abbildung 4.35:** Die relative Photolumineszenz bei der Wellenlänge 490 nm einer 120 nm dicken  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht bei Raumtemperatur, bei 120° C und nach dem Heizen wieder bei Raumtemperatur. Gemessen wurde an drei verschiedenen Stellen der Probe und die Photolumineszenz wurde jeweils auf die höchste Intensität zu Beginn der Messung normiert.

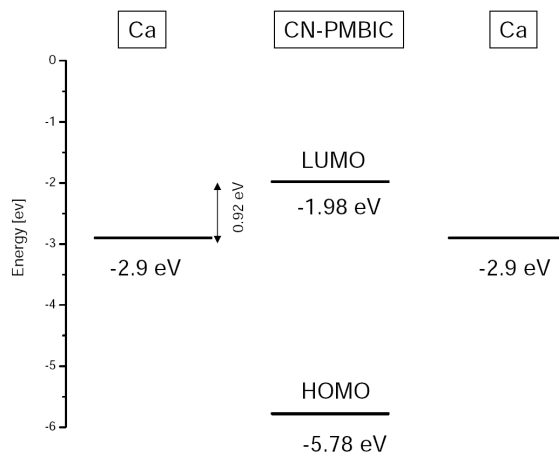
## 4.5 Elektronenfluss-Experimente

Die Funktionsweise von OLEDs beruht darauf, dass immer Löcher und Elektronen injiziert werden. Für Degradationsuntersuchungen ist es aber wichtig, zwischen dem Einfluss der verschiedenen Ladungsträger unterscheiden zu können. Manchmal ist es daher hilfreich, sogenannte *electron only devices* herzustellen. Darunter versteht man Bauteile, die so konstruiert sind, dass nur Elektronen fließen können. Im Falle von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  kann dies dadurch realisiert werden, dass man eine Schicht  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  zwischen zwei Calcium-Schichten aufbringt.

Sieht man sich in Abbildung 4.36 die energetische Struktur dieses Schichtsystems an, wird klar, dass beim Anlegen einer Spannung nur Elektronen in die  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht eindringen können, da die Lage der Austrittsarbeit von Calcium einen Übergang von Elektronen aus dem Metall in das LUMO energetisch viel eher favorisiert als ein Übergang eines Elektrons vom HOMO des Moleküls in das Calcium-Atom.

Es war nun geplant, eine solches *electron only device* unter UHV-Bedingungen aufzudampfen, Strom hindurch zu leiten und die Änderungen im Infrarotspektrum zu messen, welche durch den Ladungstransport hervorgerufen werden.





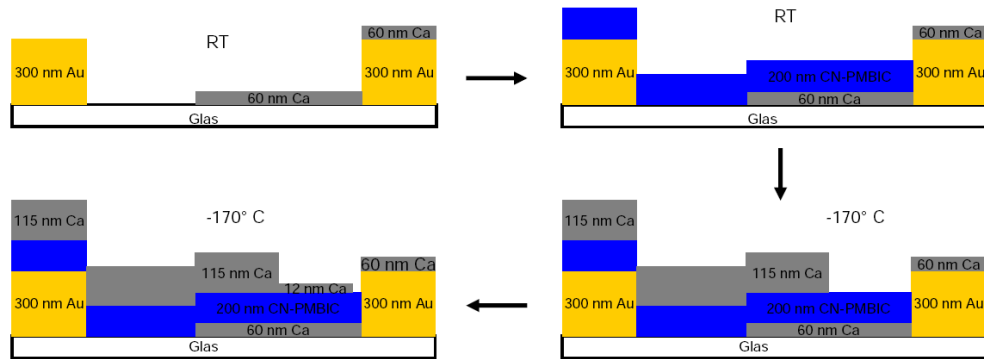
**Abbildung 4.36:** Das energetische Schema einer  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht zwischen zwei Calcium-Lagen.

Damit hätte gezielt der Einfluss der Elektronen untersucht werden können. Möglicherweise wäre dies geeignet, die Details der intrinsischen Degradation von  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  zu verstehen, da vermutet wurde, dass die Ladungselektronen hierfür verantwortlich sein könnten [68]. Dieses Vorhaben erforderte den Einsatz des speziellen Au-Glas-Substrats aus Abbildung 3.10 und der elektrischen Durchführung, die gleichzeitig als Blende dienen sollte. Da der untere Calcium-Film möglichst dick sein muss, um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, kamen nur Reflexionsmessungen in Frage. Zudem tauchte bei Dicken unter 50-60 nm ein Artefakt vom Glassubstrat in den Reflexionsspektren auf, weswegen entsprechend dickere Calcium-Filme verwendet wurden.

Besondere Herausforderungen brachte der obere Calcium-Film mit sich. Hier musste ein Kompromiss zwischen genügend hoher elektrischer Leitfähigkeit einerseits und dennoch ausreichend hoher IR-Durchlässigkeit andererseits gefunden werden. Zudem war aus den Metall/ $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Experimenten bekannt, dass Calcium wohl mit  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  chemisch reagiert und in die  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Schicht hineindiffundiert. Am besten hätte dieses Problem umgangen werden können, wenn ein weiterer Verdampfer mit LiF zur Verfügung gestanden hätte. Es ist nämlich bekannt [113], dass eine ultradünne Schicht LiF das Eindringen von Calcium in die organische Schicht verhindert. Alternativ wird hierfür auch manchmal CsF verwendet [25].

Aufgrund der begrenzten Kapazitäten an der verwendeten UHV-Kammer war die Benutzung eines dritten Verdampfers jedoch nicht möglich. Beim Aufdampfen von Calcium auf  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  bei kalter Probe waren die neuen

#### 4 Resultate und Diskussion



**Abbildung 4.37:** Die einzelnen Schritte bei der Herstellung eines *electron only devices*. Details können dem Text entnommen werden.

Banden nur schwach erschienen. Daher wurde versucht, das Diffusionsproblem auf folgende Weise zu lösen: Das Aufbringen der oberen Calcium-Schicht und auch das Stromflusseexperiment selbst sollten bei gekühlter Probe durchgeführt werden. Da ein direktes Kontaktieren einer sehr dünnen Calcium-Schicht nicht möglich ist, wurden die beiden Goldkontakte an dem Au/Glas-Substrat benötigt. Durch geschicktes Verfahren der Probe relativ zu den Verdampfern und dem Einsatz der elektrischen Durchführung als Blende wurde ein Schichtsystem aufgedampft, wie in Abbildung 4.37 dargestellt. Die einzelnen Präparationsschritte waren hierbei im Detail:

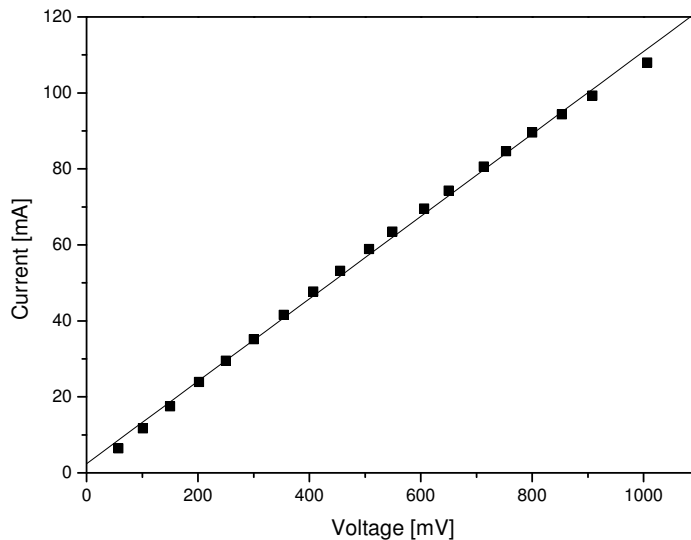
1. Zunächst wurde ein Teil der Probe sowie einer der beiden Goldkontakte mit der Blende verdeckt und eine 60 nm dicke Calcium-Schicht bei Raumtemperatur so aufgedampft, dass diese Schicht elektrischen Kontakt zu der in Abbildung 4.37 rechten Gold-Elektrode hat und etwa 70% des Substrats bedeckt.
2. Dann wurde über das ganze Substrat, ebenfalls bei Raumtemperatur, eine 200 nm dicke Schicht *mer-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>* aufgebracht. (In der Abbildung mit CN-PMBIC abgekürzt.)
3. Nun wurde das Substrat gekühlt, die andere Hälfte bedeckt und eine 115 nm dicke Calcium-Schicht aufgedampft, so dass die *mer-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>*-Stufe ausgeglichen wurde.
4. Ebenfalls bei gekühlter Probe wurde nun über einen etwas größeren

Bereich eine 12 nm dicke Calcium-Schicht aufgebracht, ohne dass diese Kontakt zur rechten Au-Elektrode hat.

Nach Beendigung des Aufdampfens wurden die rechte Goldelektrode von außen kontaktiert und begonnen, Strom durch die Probe zu leiten. Der in Abbildung 4.37 linke Gold-Kontakt ist über den Probenhalter mit den Durchführungen des Manipulators verbunden. In Abbildung 4.38 ist die hierbei gemessene Strom-Spannungs-Kurve dargestellt.

Wie man der Abbildung entnehmen kann, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, wie man ihn für einen Ohm'schen Kontakt erwarten würde. Davon ausgehend beträgt der Widerstand etwa  $9\ \Omega$ . Messungen an vergleichbaren Systemen zeigen aber, dass man hier keineswegs einen linearen Strom-Spannungs-Zusammenhang erwarten würde [110]. Dies sind Indizien dafür, dass sich ein Kurzschluss gebildet hat.

Hierfür gäbe es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Erstens könnte einer der beiden Calcium-Filme beide Goldelektroden berühren, oder zweitens könnte die obere Schicht Calcium doch in das *mer*- $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  hineindiffundiert sein und eine leitfähige Schicht gebildet haben. Die erste Möglichkeit kann für die untere Calcium-Schicht ausgeschlossen werden, da nach dem Aufdampfen der ersten 60 nm Calcium der Widerstand zwischen den Goldkontakten gemessen wurde und dieser so hoch war, dass er außerhalb des Messbereichs lag ( $>120\ \text{M}\Omega$ ). Für den obere Calcium-Film konnte dies zwar nicht gemessen werden, scheint jedoch recht unwahrscheinlich, weil die Abdeckung mit



**Abbildung 4.38:** Strom-Spannungs-Linie bei dem *electron only device*-Experiment.

#### 4 Resultate und Diskussion

der elektrischen Durchführung gut erprobt war und sich als zuverlässig erwiesen hat. Wahrscheinlicher ist die zweite Möglichkeit, dass das Calcium wieder in die *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub>-Schicht diffundiert ist. Dies konnte zumindest bei Raumtemperatur durch die direkte Widerstandsmessung einer auf *mer*-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub> aufgedampften Calcium-Schicht gezeigt werden. Auch der dabei gefundene Widerstandswert liegt nahe bei dem Wert aus der hier gezeigten Strom-Spannungs-Linie.

Dies bedeutet, dass Stromflussmessungen so nicht durchführbar sind. Es muss notwendigerweise eine Schutzschicht aus LiF mit aufgedampft werden. Es wurden zwar während des Stromflusses IR-Spektren aufgenommen, diese sind aber ohne klaren Befund (siehe Anhang), da der Strom offenbar nicht durch die organische Schicht geflossen ist. Durch den Stromfluss kam es jedoch zu Temperaturänderungen in der Probe, diese spiegeln sich in den Spektren wieder.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde das von der BASF SE entwickelte Molekül  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  mit Infrarotspektroskopie untersucht. Ein Schwerpunkt lag in der Charakterisierung dünner Filme von wenigen zehn bis hundert Nanometern, die durch thermisches Aufdampfen des Moleküls unter UHV-Bedingungen hergestellt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  amorphe Filme bildet und zwar unabhängig von der Substrattemperatur oder der Dicke des aufgetragenen Films.

Indem die gemessenen Spektren mit Rechnungen und Messungen an  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Pulver verglichen wurden, konnten die Schwingungsmoden des Moleküls den Absorptionslinien in den Spektren zugeordnet werden.

Außerdem wurde nachgewiesen, dass sich  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  zerstörungsfrei aufdampfen lässt, da keine Unterschiede zwischen Film- und Pulvermessung bestanden. Auch zwischen den berechneten Schwingungsmoden und den Messungen herrschte qualitativ gute Übereinstimmung. Aufgetretene Frequenzabweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Moden waren von der erwarteten Größenordnung. Diese konnten dadurch erklärt werden, dass die Rechnung nicht den Einfluss der umgebenden Moleküle im Film berücksichtigt. Das Molekül bildet nur schwach wechselwirkende Filme, bei denen hauptsächlich van-der-Waals-Kräfte wirken. Eine Beeinflussung des Wachstums durch das Substrat konnte nicht festgestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei dieser Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  und Calcium. Es wurde gezeigt, dass sich die Infrarotspektren des Moleküls signifikant verändern, wenn es unter bestimmten Bedingungen mit Calcium-Atomen zusammentrifft. Insbesondere treten zwei neue Schwingungsmoden auf. Die Art der Wechselwirkung zeigte sich in erheblichem Maße von der Reihenfolge der aufgedampften Schichten und der Substrattemperatur abhängig. Durch den Vergleich mit Berechnungen der IR-Spektren des  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Anions und des  $\text{Ca-mer-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ -Komplexes konnte die Bildung dieser Spezies ausgeschlossen werden. Allerdings wurde vermutet, dass es tatsächlich zu einer chemischen Reaktion zwischen Calcium und dem Molekül kommt, diese aber nur an der direkten Grenzfläche zwischen beiden Schichten stattfinden kann. Dies erklärt die unterschiedlichen Resultate in den IR-Messungen bei verschiedenen Bedingungen, da sich hier-

bei immer andere Diffusionskoeffizienten ergeben. Daraus resultieren stark veränderliche Grenzflächen.

Letztlich konnte der Ursprung von zwei neuen Schwingungsmoden nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Weitere Messungen insbesondere mit Methoden, welche die elektronische Struktur von Calcium untersuchen können wie etwa UPS oder XPS, wären hier wünschenswert und könnten vielleicht den Wechselwirkungsmechanismus aufklären.

Eine wesentliche Motivation für diese Arbeit war die Untersuchung der Degradation des Moleküls. Die Degradation kann mittels Anregung durch einen Laser mit geeigneter Wellenlänge oder durch Ladungsträgerfluss untersucht werden. Für die Photodegradationsmessungen konnte gezeigt werden, dass das Molekül auch unter UHV-Bedingungen erheblich an Leuchtkraft verliert, wenn es mit dem Licht des UV-Lasers angeregt wird. Zudem zeigte sich die Degradation sehr temperaturabhängig, wobei nur die aktuelle Temperatur während der Degradation eine Rolle spielt. Ausheileffekte konnten dagegen nicht beobachtet werden. Trotz massiver Veränderungen der Photolumineszenz wurden keine signifikanten Änderungen in den IR-Spektren nach Degradation festgestellt. Vermutlich hatte dies mehrere Gründe. Erstens ist es wohl generell sehr schwierig mit Infrarotspektroskopie chemische Änderungen bei der Degradation nachzuweisen, da die Anzahl der betroffenen Moleküle gering ist. Die Beispiele aus der Literatur bestätigen dies.

Zweitens war der verwendete Emitter  $mer\text{-Ir}(\text{cn-pmbic})_3$  nicht in eine Matrix eingebettet, was die Quanteneffizienz stark nachteilig beeinflusst. Dadurch hat sich die Anzahl der von der Degradation betroffenen Moleküle noch einmal verringert. Dies liegt daran, dass zu wenige Moleküle zum Leuchten angeregt wurden. Von diesen wiederum degradierte nur ein kleiner Bruchteil, so dass die Menge chemisch veränderter Moleküle in der Mehrzahl der unveränderter Moleküle unterging.

Will man weitere Messungen durchführen, wird empfohlen, die Photodegradation an einem dotierten Film zu untersuchen. Dies war in der vorliegenden Arbeit aufgrund der eingeschränkten Anzahl von thermischen Verdampfern nicht möglich. Bei dotierten Filmen ist die Quanteneffizienz deutlich besser und es kann erwartet werden, dass somit auch die relative Anzahl der degradierten Moleküle steigt. Damit wachsen die Chancen, chemische Veränderungen aufzuspüren.

Die Stromdegradationsmessungen sollten an einem sogenannten *electron only device* durchgeführt werden. Dies brachte das Problem mit sich, dass hierfür eine dünne Calcium-Schicht auf den Molekülfilm aufgebracht werden muss. Das führt jedoch, wie oben dargelegt, zu einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche und zur Diffusion der Calcium-Atome in den Molekülfilm. Daher

gelang es nicht, ein entsprechendes Bauteil herzustellen, was an den gemessenen Strom-Spannungs-Kurven erkannt wurde, da diese – entgegen den Erwartungen – einen linearen Verlauf zeigten. Abhilfe hätte hier eine Zwischenschicht aus LiF schaffen können, die aber ebenfalls wegen der beschränkten Anzahl von Verdampfern, nicht aufgebracht werden konnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Infrarotspektroskopie dazu geeignet ist, grundlegende Eigenschaften organischer Halbleiter, wie zum Beispiel deren Wachstumsverhalten aufzuklären, oder die Wechselwirkung mit Metallen besser zu verstehen. Letztlich ist die Infrarotspektroskopie auch geeignet, um einen besseren Einblick in die Vorgänge bei der Degradation zu ermöglichen. Allerdings müssen hierfür die experimentellen Bedingungen sorgfältig ausgewählt werden. Mit einer UHV-Kammer, die sowohl die Möglichkeit bietet, komplexe Schichten aufzudampfen, als auch *in situ* Infrarotspektroskopie zu betreiben, könnten sicherlich weitere interessante Ergebnisse erzielt werden.





# Literaturverzeichnis

- [1] POCHETTINO, ALFRED: *Sul comportamento foto-elettrico dell' antracene*. Acad. Lincei Rend., 15:355, 1906.
- [2] KLEIN, MARKUS und KARSTEN HEUSER: *Lichthimmel und Lichttapeten*. Physik Journal, 7(5):43–46, Mai 2008.
- [3] TANG, C.W. und S.A. VANSLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51(12):913–915, 1987.
- [4] WILLIAMS, D.F. und M. SCHADT: *A Simple Organic Electroluminescent Diode*. Proceedings of the IEEE, 58:476, 1970.
- [5] VINCETT, P.S., W.A. BARLOW, R.A. HANN und G.G. ROBERTS: *Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films*. Thin Solid films, 94:171–183, 1982.
- [6] TANG, C.W., S.A. VANSLYKE und C.H. CHEN: *Electroluminescence of doped organic thin films*. Journal of Applied Physics, 65(9):3610–3616, 1989.
- [7] DEXTER, D.L.: *A theory of sensitized fluorescence in solids*. The Journal of Chemical Physics, 21(5), 1953.
- [8] BURROUGHES, J.H., D.D.C. BRADLEY, A.R. BROWN, R.N. MARKS, K. MACKEY, R.H. FRIEND, P.L. BURNS und A.B. HOLMES: *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 347:539–541, 1990.
- [9] MALLIARAS, GEORGE und RICHARD FRIEND: *An Organic Electronics Primer*. Physics Today, 58(5):53–58, 2005.
- [10] BALDO, M.A., D.F. O'BRIEN, Y.YOUT, A. SHOUSTIKOV, S. SILEY, M.E. THOMPSON und S.R FORREST: *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*. Nature, 395:151–154, 1998.
- [11] MOTOROLA. Homepage. <http://www.motorola.com>.

- [12] NOKIA. Homepage. <http://www.nokia.de>.
- [13] <http://www.amazon.de>.
- [14] SONY. Homepage. <http://www.sony.de>.
- [15] <http://www.universaldisplay.com>.
- [16] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG. <http://www.bmbf.de>.
- [17] MEERHEIM, RICO, KARSTEN WALZER, MARTIN PFEIFFER und KARL LEO: *Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers*. Applied Physics Letters, 89:061111, 2006.
- [18] GEFFROY, BERNARD, PHILIPPE LE ROY und CHRISTOPHE PRAT: *Review Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*. Polymer International, 55:572–582, 2006.
- [19] KIM, SUNG HYUN, JYONGSIK JANG und JUN YEOB LEE: *Lifetime improvement of green phosphorescent organic light-emitting diodes by charge confining device structure*. Applied Physics Letters, 90:203511, 2007.
- [20] NAKAYAMA, TOMOYUKI, KUNIMASA HIYAMA, KEIICHI FURUKAWA und HIROFUMI OHTANI: *Development of Phosphorescent White OLED with Extremely High Power Efficiency and Long Lifetime*. Journal of the Society for Information Display, 16:231, 2008.
- [21] KOCH, NORBERT: *Organic electronic devices and their functional interfaces*. ChemPhysChem, 8:1438–1455, 2007.
- [22] MEYER, J., S. HAMWI, T. BÜLOW, H.-H. JOHANNES, T. RIEDL und W. KOWALSKY: *Highly efficient simplified organic light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 91:113506, 2007.
- [23] FEHSE, KARSTEN, KARSTEN WALZER, KARL LEO, WILFRIED LÖVENICH und ANDREAS ELSCHNER: *Highly Conductive Polymer Anodes as Replacement for Inorganic Materials in High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes*. Advanced Materials, 19:441–444, 2007.
- [24] LE, QUOC TOAN, LI YAN, YONGLI GAO, M. G. MASON, D. J. GIESEN und C. W. TANG: *Photoemission study of*

- aluminum/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and aluminum/LiF/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces.* Journal of Applied Physics, 27(1), 2000.
- [25] LAI, S. L., M. Y. CHAN, C. S. LEE und S. T. LEE: *Investigation of calcium as high performance cathode in small-molecule based organic light-emitting devices.* Journal of Applied Physics, 94(11), 2003.
- [26] YERSIN, HARTMUT: *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties.* In: *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Band 241 der Reihe *Topics in Current Chemistry*, Seiten 1–26. Springer, 2004.
- [27] SHINAR, JOSEPH und VADIM SAVVATEEV: *Introduction to Organic Light-Emitting Devices.* In: SHINAR, JOSEPH (Herausgeber): *Organic Light-Emitting Devices.* Springer, 2004.
- [28] FLIESSBACH, TORSTEN: *Quantenmechanik.* Spektrum Akademischer Verlag, 3. Auflage, 2000.
- [29] BALDO, MARC: *The electronical and optical properties of amorphous organic semiconductors.* Doktorarbeit, Princeton University, 2001.
- [30] YERSIN, HARTMUT und WALTER J. FINKENZELLER: *Triplet emitters for Organic Light-emitting Diodes: Basic Properties.* In: YERSIN, HARTMUT (Herausgeber): *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials.* Wiley-VCH, 2008.
- [31] FORREST, STEPHEN R.: *The road to high efficiency organic light emitting devices.* Organic Electronics, 4:45–48, 2003.
- [32] AZIZ, HANY und ZORAN D. POPOVIC: *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices.* Chemistry of Materials, 16:4522–4532, 2004.
- [33] KE, LIN, SOO-JIN CHUA, KERAN ZHANG und NIKOLAI YAKOVLEV: *Degradation and failure of organic light-emitting devices.* Applied Physics Letters, 80(12):2195–2197, 2002.
- [34] AZIZ, HANY, ZORAN POPOVIC, SHUANG XIE, AH-MEE HOR, NAN-XING HU, CARL TRIPP und GU XU: *Humidity-induced crystallization of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices.* Applied Physics Letters, 72(7):756–758, 1998.

- [35] AZIZ, HANY, ZORAN POPOVIC, CARL P. TRIPP, NAN-XING HU und AH-MEE HOR: *Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes*. Applied Physics Letters, 72(21):2642–2644, 1998.
- [36] AZIZ, HANY, ZORAN D. POPOVIC, NAN-XING HU, AH-MEE HOR und GU XU: *Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-emitting Devices*. Science, 283:1900–1902, 1999.
- [37] KONDAKOV, D.Y., W.C. LENHART und W.F. NICHOLS: *Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products*. Journal of Applied Physics, 101:024512, 2007.
- [38] SCHOLZ, SEBASTIAN, CATHRIN CORTEN, KARSTEN WALZER, DIRK KUCKLING und KARL LEO: *Photochemical reactions in organic semiconductor thin films*. Organic Electronics, 8:709–717, 2007.
- [39] BLIZNYUK, V.N., S.A. CARTER, J.C. SCOTT, G. KLÄRNER, R.D. MILLER und D.C. MILLER: *Electrical and photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices*. Macromolecules, 32:361–369, 1999.
- [40] OURA, K., V.G. LIFSHITS, A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science – An Introduction*. Springer, 2003.
- [41] FORREST, STEPHEN R.: *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chem. Rev., 97:1793–1896, 1997.
- [42] SCHREIBER, F.: *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*. Phys. Stat. Sol. A, 2001(6):1037–1054, 2004.
- [43] GÜNZLER, HELMUT und HANS-ULRICH GREMLICH: *IR Spectroscopy – An Introduction*. WILEY-VCH, 2002.
- [44] GREENLER, ROBERT G.: *Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal surfaces by Reflection Techniques*. The Journal of Chemical Physics, 44(1):310–315, 1966.
- [45] GREENLER, ROBERT G.: *Design of a reflection-absorption experiment for studying the ir spectrum of molecules adsorbed on a metal surface*. J. Vac. Sci. Technol., 12(6):1410–1417, 1975.

- [46] HOFFMANN, FRIEDRICH M.: *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy of adsorbed molecules*. Surface Science Reports, 3:107–192, 1983.
- [47] CHABAL, Y.J.: *Surface Infrared Spectroscopy*. Surface Science Reports, 8:211–357, 1988.
- [48] IBACH, H.: *Comparison of cross sections in high resolution electron energy loss spectroscopy and infrared reflection spectroscopy*. Surface Science, 66, 1977.
- [49] SASAKI, TAKESHI, IN TAE BAE, DANIEL A. SCHERSON, BEATRIZ G. BRAVO und MANUEL P. SORIAGA: *Oxidation-State Changes of Molecules Irreversibly Adsorbed on Electrode Surfaces As Monitored by in Situ Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*. Langmuir, 6:1234–1237, 1990.
- [50] FAN, JINGFU und MICHAEL TRENARY: *Symmetry and the Surface Infrared Selection Rule for the Determination of the Structure of Molecules on Metal Surfaces*. Langmuir, 10:3649–3657, 1994.
- [51] PEARCE, H.A. und N. SHEPPARD: *Possible importance of a metal-surface selection rule in the interpretation of the infrared spectra of molecules adsorbed on particulate metals; infrared spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal catalysts*. Surface Science, 59:205–217, 1976.
- [52] IKAME, T., K. KANAI, Y. OUCHI, E. ITO, A. FUJIMORI und K. SEKI: *Molecular orientation of F16ZnPc deposited on Au and Mg substrates studied by NEXAFS and IRRAS*. Chemical Physics Letters, 413:373–378, 2005.
- [53] HALLS, MATHEW D., CARL P. TRIPP und H. BERNHARD SCHLEGEL: *Structure and infrared (IR) assignments for the OLED material: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine (NPB)*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3:2131–2136, 2001.
- [54] SCHOLZ, REINHARD, MARION FRIEDRICH, GEORGETA SALVAN, THORSTEN U. KAMPEN, DIETRICH R.T. ZAHN und THOMAS FRAUENHEIM: *Infrared spectroscopic study of the morphology of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride films grown on H-passivated Si(111)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15:S2647–S2663, 2003.

## Literaturverzeichnis

- [55] FRANCIS, S.A. und A.H. ALLISON: *Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors*. Journal of the Optical Society of America, 49:131–137, 1959.
- [56] MCINTYRE, J.D.E. und D.E. ASPNES: *Differential Reflection Spectroscopy of very thin Surface Films*. Surface Science, 24:417–434, 1971.
- [57] HIRSCHMUGL, CAROL J.: *Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces*. Surface Science, 500:577–604, 2002.
- [58] DRUDE, PAUL: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306:566, 1900.
- [59] DRUDE, PAUL: *Zur Elektronentheorie der Metalle 2*. Annalen der Physik, 308:369, 1900.
- [60] ASHCROFT, NEIL W. und DAVID N. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 3. Auflage, 2007.
- [61] FAHSOLD, GERHARD und ANNEMARIE PUCCI: *Non-Contact Measurement of Thin-Film Conductivity by ir Spectroscopy*. In: *Advances in Solid State Physics*, Band 43. Springer, 2003.
- [62] KRAUTH, OLIVER: *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 1999.
- [63] PRIEBE, ANDREAS: *Oberflächenverstärkte Infrarotabsorption von CO auf ultradünnen Metallfilmen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.
- [64] SAUERBREY, GÜNTER: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 155:206–222, 1959.
- [65] SCHILDKNECHT, C.: *private Kommunikation*. BASF SE, Ludwigshafen.
- [66] FORREST, STEPHEN R.: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 428:911–918, 2004.
- [67] ORDAL, M.A., ROBERT J. BELL, JR R.W. ALEXANDER, L.L. LONG und M.R. QUERRY: *Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*. Applied Optics, 24(24):4493–4499, 1985.

- [68] LENNARTZ, C.: *private Kommunikation*. BASF SE, Ludwigshafen.
- [69] GAVRILKO, T., R. FEDOROVICH, G. DOVBEHKO, A. MARCHENKO, A. NAUMOVETS, V. NECHYTAYLO, G. PUCHKOVSKA, L. VIDUTA, J. BARAN und H. RATAJCZAK: *FTIR spectroscopic and STM studies of vacuum deposited aluminium (III) 8-hydroxyquinoline thin films*. Journal of Molecular Structure, Seiten 163–168, 2004.
- [70] DING, X.M., L.M. HUNG, C.S. LEE und S.T. LEE: *Vibrational structure of ultrathin 8-hydroxyquinoline aluminum films studied by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*. Physical Review B, 60(19):13291–13293, 1999.
- [71] CURRY, R.J., W.P. GILLIN, J. CLARKSON und D.N. BATCHELDER: *Morphological study of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) thin films using infrared and Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 92(4):1902–1905, 2002.
- [72] SZYBOWICZ, M., T. RUNKA, M. DROZDOWSKI, W. BALA, A. GRODZICKI, P. PISZCEK und A. BRATKOWSKI: *High temperature study of FT-IR and Raman scattering spectra of vacuum deposited CuPc thin films*. Journal of Molecular Structure, 704:107–113, 2004.
- [73] HOSOI, YOSHINOBU, KOSHI OKAMURA, YASUO KIMURA, HISAO ISHII und MICHIO NIWANO: *Infrared spectroscopy of pentacene thin film on SiO<sub>2</sub> surface*. Applied Surface Science, 244:607–610, 2005.
- [74] KAM, ALICIA, RICARDO AROCA, JAMES DUFF und CARL P. TRIPP: *Evolution of the Molecular Organization in Bis(n-propylimido)perylene Films under Thermal Annealing*. Chem. Mater., 10:172–176, 1998.
- [75] ALRICHS, R., M. BAR, M. HÄSER, H. HORN und C. CÖLMEL: *Electronic structure calculations on workstation computers: the program system TURBOMOLE*. Chem. Phys. Lett., 162:165, 1989.
- [76] SEIDEL, C., J. POPPENSIEKER und H. FUCHS: *Real-time monitoring of phase transitions of vacuum deposited organic films by molecular beam deposition LEED*. Surface Science, 408, 1998.
- [77] UMBACH, E., K. GLÖCKLER und M. SOKOLOWSKI: *Surface architecture with large organic molecules: interface order and epitaxy*. Surface Science, 402–404(20–31), 1998.

- [78] SÖHNCHEN, S., S. LUKAS und G. WITTE: *Epitaxial growth of pentacene films on Cu(110)*. Journal of Chemical Physics, 121(1):525–534, 2004.
- [79] KÄFER, DANIEL und GREGOR WITTE: *Evolution of pentacene films on Ag(111): Growth beyond the first monolayer*. Chemical Physics Letters, 442:376–383, 2007.
- [80] HAASE, JOCHEN: *SEXAFS und NEXAFS – Röntgen-Absorptionsspektroskopie an Adsorbat-bedeckten Oberflächen*. Chemie in unserer Zeit, 26(5):219, 1992.
- [81] TOBIN, R.G.: *Asymmetric lines and background shifts in reflection-absorption infrared spectroscopy*. Physical Review B, 45(20):12110–12113, 1992.
- [82] DEBE, MARK K.: *The interface orientation of perylene red and phthalocyanine molecules vapor deposited on aluminum*. J. Vac. Sci. Technol., 21(1):74–79, 1982.
- [83] DEBE, M.K., K.K. KAM, J.C. LIU und R.J. POIRIER: *Vacuum vapor deposited thin films of a perylene dicarboximide derivative: Microstructure versus deposition parameters*. J. Vac. Sci. Technol. A, 6(3):1907–1911, 1988.
- [84] STIETZ, F., G. MEISTER, A. GOLDMANN und J.A. SCHAEFER: *Surface anharmonicity: temperature dependence of dipole active vibrations on Ag(110) and Ag(110)(2x1)O*. Surface Science, 339:1–7, 1995.
- [85] GÄRDITZ, C., A. WINNACKER, F. SCHINDLER und R. PAETZOLD: *Impact of Joule heating on the brightness homogeneity of organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, 90:103506, 2007.
- [86] BROWN, T.M., R.H. FRIEND, I.S. MILLARD, D.J LACEY, J.H. BURROUGHS und F. CACIALLI: *Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes*. Appl. Phys. Lett., 79:174, 2001.
- [87] JABBOUR, G.E., B. PPELEN, N.R. ARMSTRONG und N. PEYGHAMBARIAN: *Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices*. Appl. Phys. Lett., 73:1185, 1998.
- [88] KIDO, J. und T. MATSUMOTO: *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer*. Appl. Phys. Lett., 73:2866, 1998.



- [89] HARD, W. THEISS und SOFTWARE: *SCOUT*.
- [90] PUCCI, ANNEMARIE: *IR spectroscopy of adsorbates on ultrathin metal films*. Phys. stat. sol. (b), 242(13):2704–2713, 2005.
- [91] YAGIL, Y. und G. DEUTSCHER: *Transmittance of thin metal films near the percolation threshold*. Thin Solid Films, 152:465–471, 1987.
- [92] SHEK, C.H., G.M. LIN, J.K.L. LAI und J.L. LI: *Fractal structure and optical properties of semicontinuous silver films*. Thin Solid Films, 300:1–5, 1997.
- [93] POWELL, C.J.: *The origin of the characteristic electron energy losses in ten elements*. Proc. Phys. Soc., 76(5):593–610, 1960.
- [94] KUNZ, CHRISTOF: *Messung charakteristischer Energieverluste von Elektronen an leichtoxydierbaren Metallen im Ultrahochvakuum*. Zeitschrift für Physik, 196:311–331, 1966.
- [95] NILSSON, P.O. und G. FORSESL: *Optical properties of calcium*. Physical Review B, 16(8):3351–3358, 1977.
- [96] RENUCCI, P., L. GAUDART, J.P. PETRAKIAN und D. ROUX: *Grain-boundary effect in calcium thin films*. Physical Review B, 26(10), 1982.
- [97] NEUGEBAUER, C.A. und M.B. WEBB: *Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films*. Journal of Applied Physics, 33(1), 1962.
- [98] CHOONG, V.-E., M. G. MASON, C. W. TANG und YONGLI GAO: *Investigation of the interface formation between calcium and tris-(8hydroxy quinoline) aluminum*. Applied Physics Letters, 72(21), 1998.
- [99] PFEIFFER, M., T. FRITZ, J. BLOCHWITZ, A. NOLLAU, B. PLÖNNIGS, A. BEYER und K. LEO: *Controlled Doping of Molecular Organic Layers: Physics and Device Prospects*. In: SPRINGER (Herausgeber): *Advances in Solid State Physics*, Band 39. 1999.
- [100] YAN, LI, M.G. MASON, C.W. TANG und YONGLI GAO: *Photoemission study of energy alignment at metal/Alq<sub>3</sub> interface*. Applied Surface Science, 175–176:412–418, 2001.

- [101] TANAKA, S., E. KAWABE, K. KANAI, T. IWAHASHI, T. NISHI, Y. OUCHI und K. SEKI: *n-Type doping effect on the electronic structure of organic semiconductor: doping of tetrathianaphthacene (TTN) into hexadecafluorophthalocyaninatozinc ( $F_{16}ZnPc$ ) by co-evaporation*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 144–147:533–536, 2005.
- [102] MURR, J. und CH. ZIEGLER: *Interaction of Na with sexithiophene thin films*. Physical Review B, 57(12), 1998.
- [103] HIROSE, Y., A. KAHN, V. ARISTOV und P. SOUKIASSIAN: *Chemistry, diffusion, and electronic properties of a metal/organic semiconductor contact: In/perylene-tetracarboxylic dianhydride*. Appl. Phys. Lett., 68(2):217–219, 1996.
- [104] PROBST, M. und R. HAIGHT: *Diffusion of metals into organic films*. Applied Physics Letters, 70(11), 1997.
- [105] SHKLOVER, V., S. SCHMITT, E. UMBACH, F. S. TAUTZ, M. EREMTCHENKO, Y. SHOSTAK, J. A. SCHAEFER und M. SOKOLOWSKI: *Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylicdianhydride films on Ag(110) studied by HREELS and LEED*. Surface Science, 482-485:1241–1248, 2001.
- [106] SAKURAI, Y., G. SALVAN, Y. HOSOI, H. ISHII, Y. OUCHI, K. SEKI, T.U. KAMPEN und D.R.T. ZAHN: *Vibration spectroscopic study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) with potassium*. Applied Surface Science, 190:382–385, 2002.
- [107] YOSHIDA, HIROYUKI und NAOKI SATO: *Aluminum diffusion and reaction in thin films of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride: Depth profiles and time-dependent diffusion coefficients*. Applied Physics Letters, 91(141915), 2007.
- [108] ZYUNG, TAEHYOUNG und JANG-JOO KIM: *Photodegradation of poly(p-phenylenevinylene) by laser light at the peak wavelength of electroluminescence*. Appl. Phys. Lett., 67(23):3420–3422, 1995.
- [109] SCOTT, J.C., J.H. KAUFMAN, P.J. BROCK, R. PIETRO, J. SALEM und J.A. GOITIA: *Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes*. J. appl. Phys., 79(5):2745–2751, 1996.

- [110] SCHILDKNECHT, CHRISTIAN: *Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe in tiefblauen organischen Leuchtdioden*. Doktorarbeit, TU Braunschweig, 2006.
- [111] ISHII, MASAHIKO und YASUNORI TAGA: *Influence of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 80(18), 2002.
- [112] PARKER, I.D., Y. CAO und C.Y YANG: *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 85(4):2441–2447, 1999.
- [113] NIU, YU-HUA, HONG MA, QINGMIN XU und ALEX K.-Y. JEN: *High-efficiency light-emitting diodes using neutral surfactants and aluminum cathode*. Applied Physics Letters, 86:083504, 2005.



## A Liste der gezeigten Experimente

A Liste der gezeigten Experimente

Messung	Winkel	<i>mer-Ir(cn-pmbic)<sub>3</sub></i>			Calcium			
		Rate [nm/s]	Dicke [nm]	Substrat	Temp.	Druck [mbar]	Rate [nm/s]	Dicke [nm]
Abb. 4.1	90°	0,025	90	Si	RT			
Abb.4.2	85°	0,01	42	Au/Si	RT	1,5·10 <sup>-9</sup>		
Abb. 4.6	80°	0,021	25	Au/Si	RT			
Abb. 4.8 oben	80°	0,02	47	Au/Si	124° C			
Abb. 4.8 unten	85°	0,017	105	Au/Si	110K	6·10 <sup>-10</sup>		
Abb. 4.10	80°	0,03	55	Au/Si	120° C			
Abb. 4.11	80°	0,01	1,5	Au/Si	RT			
Abb. 4.13	90°			Si	RT	8,4·10 <sup>-10</sup>	0,002	14
Abb. 4.17	-			Au/Glas	RT	2·10 <sup>-9</sup>	0,005	32
Abb. 4.19	-	0,0135	100	Au/Glas	RT			
Abb. 4.20	84°	0,02	15	Au/Si	RT		0,0027	5
Abb. 4.21 links	84°	0,02	15	Au/Si	RT		0,0027	5
Abb. 4.21 mitte	80°	0,0068	12	Au/Si	RT		0,0015	8
Abb. 4.21 rechts	80°	0,028	44	Au/Si	RT		0,004	20
Abb. 4.24	84°	0,02	25	Au/Si	RT		0,005	10
Abb. 4.25	80°	0,016	15	Au/Si	110K		0,00135	7
Abb. 4.26	80°	0,0108	55	Au/Si	RT		0,0068	35
Abb. 4.32	90°	0,06	150	Si	RT			
Abb. 4.33	80°	0,007	40	Au/Glas	RT			

**Tabelle A.1:** Die diskutierten Messungen. Die Angabe des Drucks bezieht sich auf das Aufdampfen. Der Basisdruck lag bei allen Messungen unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar

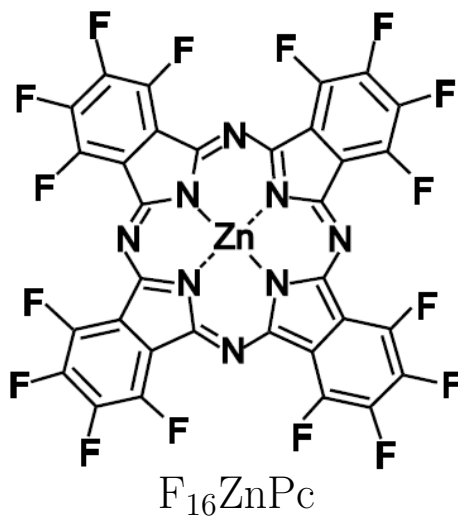
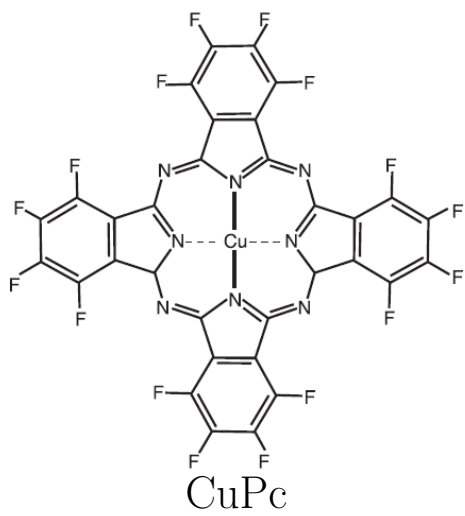
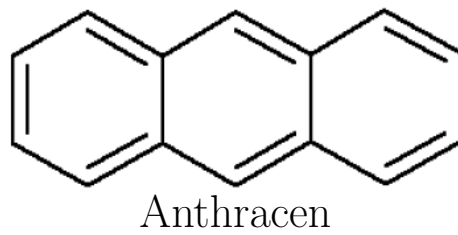
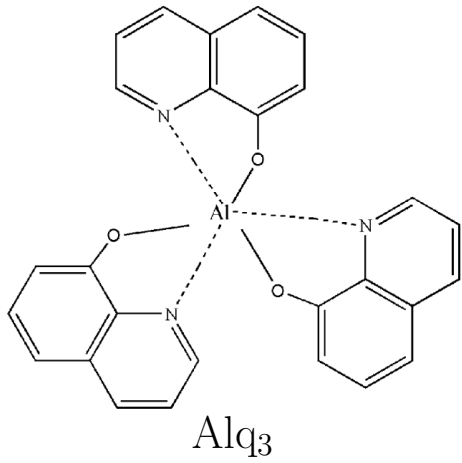
## B Abkürzungsverzeichnis

ARXPS	—	<i>angle resolved x-ray photoemission spectroscopy</i>
DMCT	—	<i>dopant-to-matrix charge transfer</i>
FTIR	—	Fourier-Transformation Infrarot
FWHM	—	<i>full width at half maximum</i>
HOMO	—	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	—	<i>high performance liquid chromatography</i>
HREELS	—	<i>high resolution energy loss spectroscopy</i>
IR	—	Infrarot
IRRAS	—	Infrarot Reflexions Absorptions Spektroskopie
ITO	—	<i>indium tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
LEED	—	<i>low energy electron diffraction</i>
LUMO	—	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI-TOF-MS	—	<i>matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry</i>
MCT	—	<i>Mercury Cadmium Telluride</i>
NEXAFS	—	<i>near edge X-ray absorption fine structure</i>
OLED	—	<i>organic light emitting device</i>
PL	—	Photolumineszenz
RT	—	Raumtemperatur
SERS	—	<i>surface enhanced Raman spectroscopy</i>
UV	—	Ultraviolett
UPS	—	<i>ultraviolet photoemission spectroscopy</i>
XPS	—	<i>X-ray photoemission spectroscopy</i>

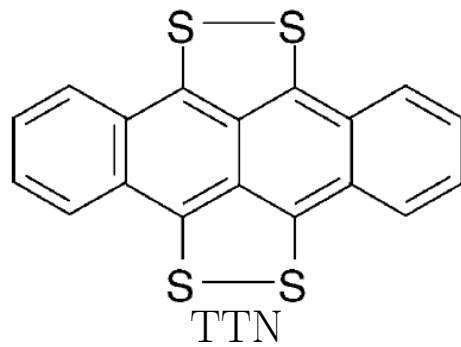
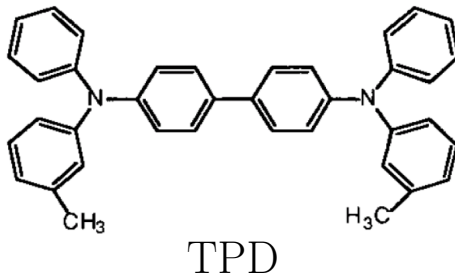
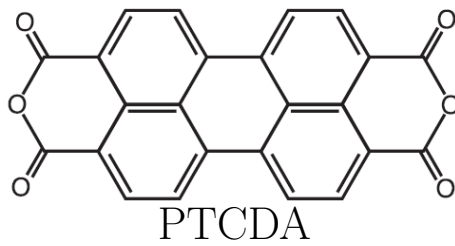
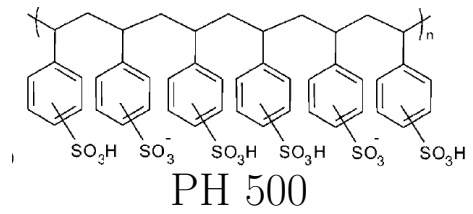
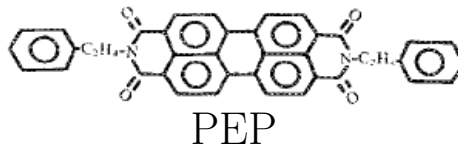
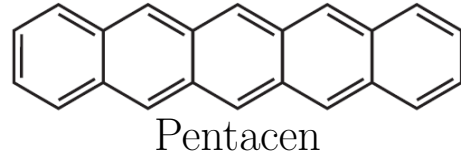
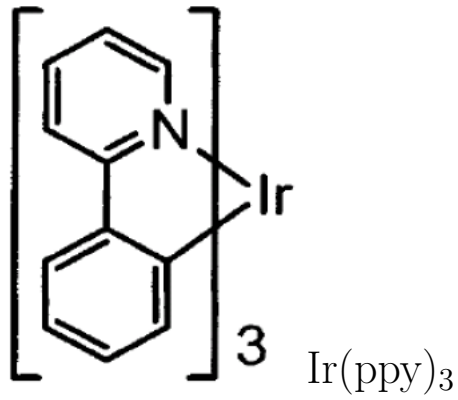




## C Strukturformeln der erwähnten Moleküle

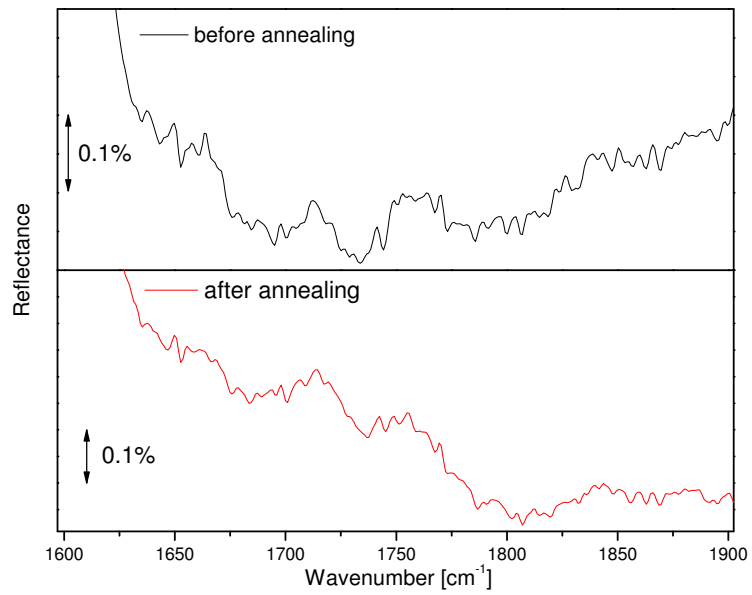


C Strukturformeln der erwähnten Moleküle

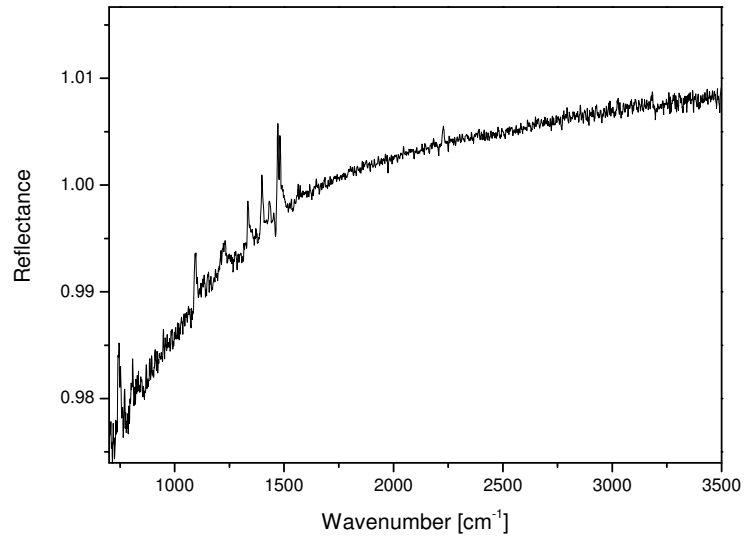


## D Weitere Spektren

## D Weitere Spektren



**Abbildung D.1:** Vergleich des Spektrums einer bei kaltem Substrat aufgedampften Schicht nach Ausheilen



**Abbildung D.2:** Nach Stromfluss.

## E C-Code für die Spektren-Simulation

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

#define BREITE 225.0

main()

{
float x=0;
float datenfeld [250][2];

int i,j=0;
int f,g,h=0;
double ergebnis=0.0;
FILE *datei;
datei=fopen("./DatenfuerSim/complex.txt", "r");
for (i=0; i<250; i++)
    {
        for (j=0;j<2;j++)
            {
                fscanf(datei, "%f", &x);
                datenfeld[i][j]=x;
            }
    }
fclose(datei);

datei=fopen("complexpeaks.dat", "w");
for (f=0;f<3000;f++)
    {
        for(g=0;g<250;g++)
            {
```

*E C-Code für die Spektren-Simulation*

```
        ergebnis=ergebnis+datenfeld[g][1]*exp(-2*(1.0/  
            BREITE)*pow((500.0+f-datenfeld[g][0]),2));  
    }  
    fprintf(datei, "%f\t%f\n", 500.0+f, (1.0-ergebnis)/1.0);  
    ergebnis=0;  
}  
fclose(datei);  
}
```

## Danksagung

Ich möchte mich vor allem bei meiner Frau Tanja bedanken, die mich auch in schwierigen Zeiten immer unterstützt hat. Bei Frau Prof. Dr. Pucci bedanke ich mich für die Betreuung der Arbeit und die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe. Herrn Prof. Dr. Winnacker danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Dr. Lennartz und Herrn Dr. Schildknecht von der BASF SE möchte ich für die tolle Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen danken. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe, insbesondere bei Dr. Olaf Skibbe und Robert Lovrincic für viele ebenso kritische wie hilfreiche Diskussionen.