

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

DIPLOMARBEIT
im Studiengang Physik

vorgelegt von
Sebastian Stolz
geb. in Heidelberg

2012

Photoelektronenspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen

Die Diplomarbeit wurde von Sebastian Stolz
ausgeführt an der

Technischen Universität Darmstadt
Fachgebiet Oberflächenforschung
unter der Betreuung von
Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

sowie von

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci
Kirchhoff-Institut für Physik

Photoelektronenspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen: In dieser Arbeit wurden dünne Schichten des organischen Charge-Transfer-(CT-) Komplexes Dibenzotetrathiafulvalen-Tetracyanoquinodimethan (DBTTF-TCNQ) sowie zwei seiner Derivate mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Hierzu wurden zunächst die Einzelmaterialien DBTTF und TCNQ spektroskopiert und mit DFT-Gasphasenrechnungen verglichen. Für DBTTF zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung, im Fall von TCNQ traten einige Abweichungen auf. Zur Präparation von DBTTF-TCNQ wurden drei Verfahren genutzt: (1) Verdampfung des flüssig präparierten CT-Komplexes, (2) Flüssigpräparation direkt auf dem Substrat unter einer Argon-Atmosphäre und (3) Koverdampfung der beiden Einzelmaterialien mit variierendem Donator- / Akzeptor-Verhältnis. Anhand der XP- und UP-Spektren konnte für alle drei Methoden die Bildung des CT-Komplexes nachgewiesen werden. Im Fall der Proben mit stöchiometrischem Verhältnis ungleich 1:1 zeigten die Spektren eine Mischung des CT-Komplexes und des im Überschuss vorhandenen Einzelmaterials. Zusätzlich wurde eine Grenzfläche TCNQ / DBTTF präpariert und es konnte die Bildung des CT-Komplexes im Kontaktbereich beider Materialien nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde mit Hilfe der Interkalation von Natrium TCNQ^- spektroskopiert. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um den Ladungstransfer z von DBTTF-TCNQ, Tetrathiafulvalen-TCNQ (TTF-TCNQ) und DBTTF-Tetrafluorotetracyanoquinodimethan (DBTTF- F_4TCNQ) experimentell zu bestimmen. Es wurde dabei eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten beobachtet. Weiterhin zeigten die Spektren, dass die transferierten Ladungsträger auf der Zeitskala der XPS-Messung auf einzelnen Molekülen lokalisiert sind.

Photoelectron spectroscopy on organic charge-transfer-complexes: In this thesis, the organic charge-transfer-(CT-)complex Dibenzotetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (DBTTF-TCNQ) as well as two of its derivatives were examined by photoelectron spectroscopy. First, the spectra of the source materials DBTTF and TCNQ were analyzed and compared to DFT calculations. In case of DBTTF, good agreement could be observed, whereas there were some deviations for TCNQ. Thin film layers of DBTTF-TCNQ were prepared by three methods: (1) evaporation of solution grown crystals, (2) drop casting under inert argon atmosphere and (3) co-evaporation of source materials with varying donor / acceptor ratios. The measured spectra confirmed the formation of the CT-complex for all samples. In case of stoichiometric ratios unequal to 1:1, the spectra showed a mixture of the CT-complex and neutral excess molecules. Additionally, an interface of TCNQ / DBTTF was examined and the formation of the CT-complex in the intermixing layers could be confirmed. In the further course of the thesis, TCNQ^- was analyzed by intercalating sodium into a TCNQ layer. The findings of these measurements were then used to determine the transferred charge of DBTTF-TCNQ, Tetrathiafulvalene-TCNQ (TTF-TCNQ) and DBTTF-Tetrafluorotetracyanoquinodimethane (DBTTF- F_4TCNQ). The results are in good agreement to literature values. Notably, the transferred charge is localized on single molecules on the timescale of the XPS measurement.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Eigenschaften organischer Halbleiter	4
2.2. Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe)	10
3. Experimentelle Grundlagen	14
3.1. Photoelektronenspektroskopie	14
3.2. Experimenteller Aufbau	28
4. Aufgabenstellung dieser Arbeit	33
5. Verwendete Materialien	34
5.1. Donatormaterialien	34
5.2. Akzeptormaterialien	35
5.3. Charge-Transfer-Komplexe	36
5.4. Herstellung der Proben	38
6. Wissenschaftliche Ausgangslage	43
7. Charakterisierung der Einzelmaterialien	46
7.1. DBTTF	46
7.2. TCNQ	51
8. DBTTF-TCNQ	57
8.1. Charakterisierung des Komplexes	57
8.2. Untersuchung verschiedener Komposite	63
8.3. Grenzfläche TCNQ / DBTTF	67
8.4. Diskussion des Ladungstransfers	74
9. TCNQ: Interkalation von Natrium	79
9.1. Messergebnisse	79
9.2. Diskussion des Ladungstransfers	83
10. Bestimmung des Ladungstransfers	87
10.1. DBTTF-TCNQ	87
10.2. TTF-TCNQ und DBTTF-F ₄ TCNQ	89
10.3. Diskussion	95
11. Zusammenfassung und Ausblick	100

Literaturverzeichnis	103
A. Anhang	109
A.1. Spektren	109
A.2. Verdampfungsparameter	110
Danksagung	113

1. Einleitung

Organische Halbleiter gewinnen als Funktionsmaterialien in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung. Die Gründe für diese Entwicklung sind vielfältig. Zum einen sind elektronische Bauelemente aus organischen Materialien potentiell günstig in der Herstellung. Für anorganische Halbleiter wie Silizium und die verschiedenen Verbindungshalbleiter ist die intensive Aufreinigung und anschließende Kristallzucht sehr energieaufwendig und damit teuer. Demgegenüber können organische Materialien im Rahmen der vielfältigen etablierten Verfahren der organischen Chemie hergestellt werden. Weiterhin lassen sich viele organische Materialien mit Hilfe gängiger Lösungsmittel flüssig prozessieren. Dies eröffnet die prinzipielle Möglichkeit, elektronische Bauelemente in Zukunft zu drucken und somit die Herstellungskosten weiter zu senken.

Zum anderen erschließen sich durch die Verwendung organischer Halbleiter Anwendungen, die im Rahmen der konventionellen Halbleitertechnologie gar nicht bzw. nur sehr eingeschränkt vorstellbar sind. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Realisierung flexibler Bauelemente, wie z.B. zusammenrollbarer Displays, oder auch die Verwirklichung transparenter Elektronik, wie z.B. durchsichtiger Solarzellen, die auf Glasfassaden aufgebracht werden könnten.

Ein weiterer Vorteil organischer halbleitender Materialien liegt schließlich in der Tatsache, dass deren elektronische aber auch chemische Eigenschaften sehr sensibel auf kleine Änderungen in der molekularen Struktur reagieren. Deren gezielte Variation eröffnet die Aussicht, organische Halbleiter mit speziellen Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck maßzuschneidern.

Trotz all dieser positiver Eigenschaften waren organische halbleitende Materialien lange Zeit nur von wissenschaftlichem Interesse. Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden erste Experimente mit Anthracenkristallen gemacht und deren elektrische Eigenschaften untersucht [1,2]. Die Entdeckung von Elektrolumineszenz in organischen Kristallen in den 1960er Jahren führte zwar schon 1970 zur Entwicklung der ersten funktionsfähigen organischen Leuchtdiode (OLED, *engl. für Organic Light Emitting Diode*) [3,4]. Allerdings hatte diese gegenüber heutigen OLEDs den entscheidenden Nachteil, dass aufgrund der relativ großen Dicke der molekularen Kristalle eine sehr große Betriebsspannung nötig war [5]. In den 1970er Jahren gelang Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa die Dotierung von Polymeren, wofür diese im Jahr 2000 den Nobelpreis für Chemie erhielten [6].

Erst in den 1980er Jahren nahm schließlich das Interesse an elektronischen Bauteilen aus organischen Halbleitern zu. Grund hierfür waren unter anderem die Entwicklung der ersten effizienten Solarzelle aus Polymeren und die Realisierung moderner OLEDs sowohl aus halbleitenden Polymeren als auch aus organischen Molekülen [7–10]. Weiterhin fällt in diese Zeit auch die Entwicklung des ersten organischen Feldeffekttransistors (OFET, *engl. für Organic Field Effect Transistor*) [11].

Heute werden elektronische Bauelemente aus organischen Halbleitern bereits in ersten kommerziellen Produkten verwendet. So werden auf der OLED-Technologie basierende Displays seit einigen Jahren in Smartphones sowie Digitalkameras erfolgreich eingesetzt. Im Jahr 2007 stellte Sony den ersten kommerziell erhältlichen OLED-Fernseher vor, welcher eine Bilddiagonale von 11" besaß. In den nächsten Monaten wollen LG und Samsung OLED-Fernseher mit jeweils einer Bilddiagonale von 55" auf den Markt bringen.

Demgegenüber gestaltete sich die Markteinführung organischer Solarzellen zwar schwieriger. Trotzdem werden Solarmodule aus Polymeren seit einigen Jahren von der Firma Konarka vertrieben und noch in diesem Jahr plant die Firma Heliatek den Markteintritt mit Solarzellen aus Oligomeren.

Auch wenn die Entwicklung in der organischen Elektronik in den letzten Jahren rasant verlief, besitzen organische Bauelemente nach wie vor etliche Nachteile gegenüber anorganischen Bauteilen. Neben Problemen mit der Lebensdauer sind hier z.B. die Effizienzen organischer Solarzellen und Leuchtdioden zu nennen, die teilweise recht deutlich unter denjenigen ihrer anorganischen Pendanten liegen. Verantwortlich ist hierfür unter anderem die vergleichsweise schlechte elektrische Leitfähigkeit organischer Halbleiter. Diese resultiert aus der in der Regel amorphen Struktur der Materialien und der damit verknüpften geringen Beweglichkeit der Ladungsträger. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit können entweder bekannte Materialien dotiert werden oder es müssen neue Materialien gefunden werden, die z.B. aufgrund einer speziellen Morphologie bessere elektrische Eigenschaften aufweisen.

Eine weitere Ursache für geringe Effizienzen organischer Bauteile liegt häufig in einer schlechten Bandanpassung und daraus resultierend der Ausbildung energetischer Barrieren zwischen den verschiedenen funktionellen Schichten. Ähnlich wie im Fall der elektrischen Leitfähigkeit ist auch zur Verbesserung der Bandanpassung die Entwicklung neuer Materialien mit geeigneten elektronischen Eigenschaften notwendig.

In dieser Arbeit werden organische Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe) untersucht. Hierbei handelt es sich um kristalline Materialien, die durch die Mischung von Donator- und Akzeptormolekülen entstehen. Bei der Bildung des CT-Komplexes kommt es zu einem Ladungsübertrag z von den Donatoren auf die Akzeptoren, dessen Größe die elektrischen Eigenschaften des Komplexes maßgeblich beeinflusst.

Ein Reiz dieser Materialien liegt in ihren vielfältigen Eigenschaften, die sehr stark von den bei der Herstellung verwendeten Donator- und Akzeptormaterialien abhängen. Somit sind CT-Komplexe eine Materialklasse, deren physikalische Eigenschaften sich, analog zu den anorganischen Verbindungshalbleitern, durch Kombination verschiedener Donator- und Akzeptormoleküle variieren lassen. Unter diesem Gesichtspunkt ist ein grundlegendes Verständnis organischer CT-Komplexe sehr wichtig, um deren Eigenschaften in Zukunft durch geeignete Wahl der Ausgangsmaterialien eventuell gezielt einstellen zu können.

Weiterhin sind CT-Komplexe gerade wegen ihres Aufbaus aus Donator- und Akzeptormolekülen von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse. So können anhand ihrer elektronischen Eigenschaften die physikalischen Vorgänge bei der Dotierung organischer Halbleiter untersucht werden. Außerdem können CT-Komplexe als Modellsysteme organischer Solarzellen verstanden werden und können somit auch in diesem Forschungsfeld einen hilfreichen Beitrag leisten.

In dieser Arbeit werden drei verschiedene CT-Komplexe charakterisiert: Dibenzotetrathiafulvalen-Tetracyanoquinodimethan (DBTTF-TCNQ), Tetrathiafulvalen-TCNQ (TTF-

TCNQ) und DBTTF-Tetrafluorotetracyanoquinodimethan (DBTTF-F₄TCNQ). Obwohl diese eng miteinander verwandt sind, unterscheidet sich der jeweils beobachtete Ladungsübertrag deutlich. Außerdem besitzen die drei CT-Komplexe unterschiedliche Kristallstrukturen und daraus resultierend verschiedene elektrische Eigenschaften.

Die betreffenden Materialien wurden bereits im Rahmen zweier Diplomarbeiten an der Universität Heidelberg mit Hilfe verschiedener Analysemethoden, darunter insbesondere Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, untersucht [12, 13]. Die Photoelektronenspektroskopiemessungen dieser Arbeit sollen dazu komplementär sowohl bisherige Ergebnisse bestätigen als auch neue Einblicke liefern.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen behandelt. Im ersten Teil werden die Eigenschaften organischer Halbleiter vorgestellt und die Unterschiede gegenüber anorganischen Halbleitern erläutert. Im zweiten Teil werden schließlich Charge-Transfer-Komplexe eingeführt und ihre für diese Arbeit relevanten Eigenschaften aufgezeigt.

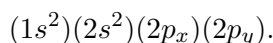
2.1. Eigenschaften organischer Halbleiter

Organische Halbleiter können in zwei Materialklassen eingeteilt werden: *kleine Moleküle* und *Polymere*. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit kleinen Molekülen beschäftigt, beschränkt sich dieser Abschnitt darauf, die wichtigsten Grundlagen dieser einzuführen¹. Die hierbei vorgestellten Konzepte können jedoch ohne allzu großen Aufwand auf Polymere übertragen werden.

2.1.1. Hybridorbitale in organischen Materialien

Anorganische Materialien liegen in der Regel in kristalliner Form vor. Aufgrund dessen bewegen sich die Elektronen anorganischer Halbleiter in einem periodischen Potential der Atomkerne. Dies führt zur Ausbildung der Bandstruktur dieser Materialien. Die Elektronen sind dabei delokalisiert. Das energetisch höchste voll besetzte Band heißt Valenzband, das darüber liegende unbesetzte Band Leitungsband.

Um die halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien zu verstehen, muss die elektronische Struktur des Kohlenstoffatoms, des Grundbausteins organischer Halbleiter, betrachtet werden. Im Grundzustand ist die Elektronenkonfiguration des C-Atoms



Geht ein Kohlenstoffatom jedoch eine atomare Bindung mit anderen Atomen ein, so ist es energetisch günstiger, wenn eines der beiden $2s$ -Elektronen in das noch freie $2p_z$ -Orbital angehoben wird und sich aus den vier besetzten Atomorbitalen Hybridorbitale bilden. Bei diesen Hybridorbitalen handelt es sich um Linearkombinationen der ursprünglichen Atomorbitale, die einen sehr großen Überlapp mit den Elektronen der an das C-Atom bindenden Nachbaratome besitzen. Hierdurch wird die Bindungsenergie vergrößert.

Es gibt drei mögliche Hybridisierungen im Falle des Kohlenstoffatoms, die alle in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Für die elektronischen Eigenschaften von Polymeren und organischen

¹Die verschiedenen Quellen befinden sich dabei in [14–16].

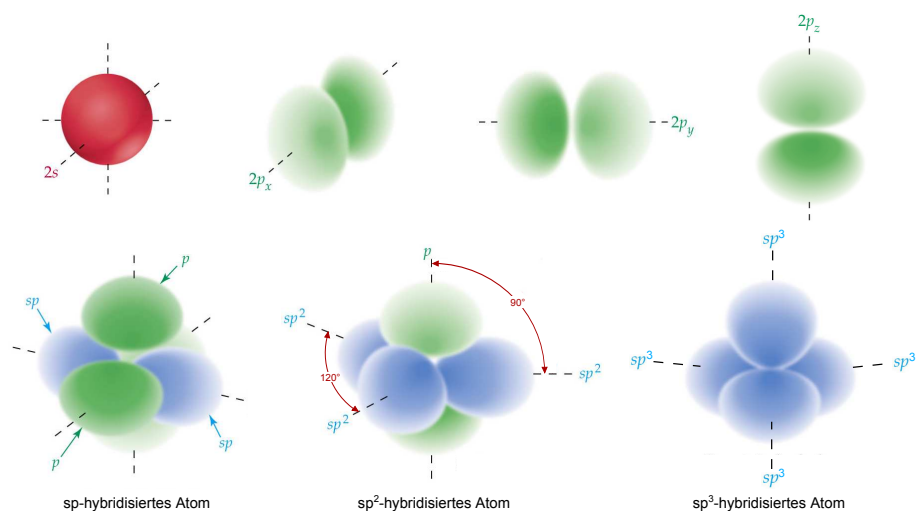


Abbildung 2.1.: Verschiedene Hybridisierungen des Kohlenstoff-Atoms: Grundlage vieler elektronischer Eigenschaften organischer Halbleiter ist die sp^2 -Hybridisierung. Hierbei mischen $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Elektronen und es entstehen drei sp^2 -Hybridorbitale, die zueinander einen Winkel von 120° aufweisen. Ein unhybridisiertes p_z -Orbital verbleibt hierbei und trägt zu den konjugierten Doppelbindungen bei. Abbildung entnommen aus [17] und überarbeitet.

Molekülen ist die sogenannte sp^2 -Hybridisierung am wichtigsten, weshalb diese nun genauer betrachtet wird.

Bei dieser Hybridisierung mischen die beiden $2p_x$ - und $2p_y$ -Elektronen und das verbliebene $2s$ -Elektron und es entstehen drei Hybridorbitale, die alle in der xy -Ebene liegen und zueinander einen Winkel von 120° einnehmen (Abbildung 2.1). Jedes dieser Orbitale ist mit einem Elektron besetzt. Das verbliebene Elektron befindet sich in dem noch unveränderten $2p_z$ -Orbital.

2.1.2. HOMO und LUMO

Grundlage der elektronischen Eigenschaften von Polymeren und organischen Molekülen sind sogenannte π -Elektronensysteme. Sie entstehen, wenn mehrere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome eine Bindung eingehen. In diesem Fall bilden die zwischen je zwei Atomen überlappenden sp^2 -Orbitale sogenannte σ -Bindungen. Diese sind sehr stark zwischen den Atomen lokalisiert und liefern den größten energetischen Beitrag zur Bindung. Zusätzlich mischen die nach oben und unten herausragenden $2p_z$ -Orbitale und bilden π -Orbitale, deren Elektronen nur schwach zur molekularen Bindung beitragen und über alle an der Bindung teilnehmenden Atome delokalisiert sind. In Abbildung 2.2 ist dies für Benzol gezeigt.

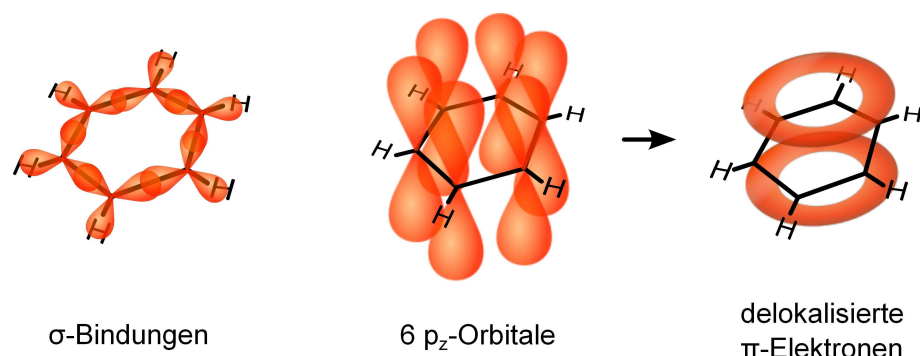


Abbildung 2.2.: Elektronische Konfiguration von Benzol: Den größten energetischen Beitrag zur Bindung leisten die sehr stark zwischen den jeweiligen Atomen lokalisierten σ -Elektronen. Zusätzlich gibt es ober- und unterhalb des Sechsrings ein delocalisiertes System von π -Elektronen. Abbildung entnommen aus [18] und überarbeitet.

Aufgrund des schwachen energetischen Beitrages der π -Elektronen zur Bindung erfolgt die kleinste mögliche elektronische Anregung organischer Halbleiter vom höchsten bindenden π -Orbital in das niedrigste antibindende π^* -Orbital (siehe Abbildung 2.3). Diese beiden Orbitale werden HOMO (engl. für *Highest Occupied Molecular Orbital*) und LUMO (engl. für *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) genannt. Im weitesten Sinne entsprechen sie dem Valenz- und Leitungsband in anorganischen Halbleitern.

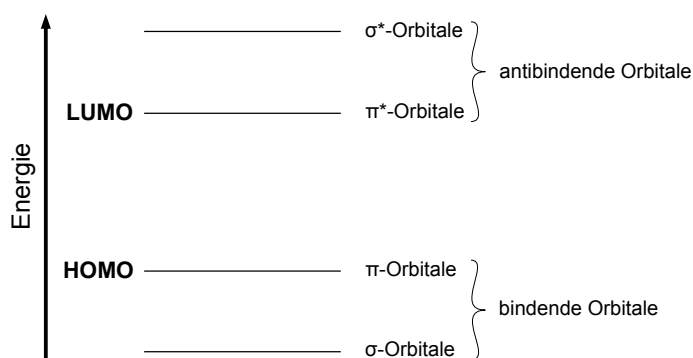


Abbildung 2.3.: Energetische Lage der Energieniveaus eines typischen organischen Halbleiters: Die kleinste mögliche elektronische Anregung findet vom HOMO in das LUMO statt.

Organische Halbleiter können sowohl in kristalliner Form vorliegen, dann in der Regel durch Van-der-Waals Kräfte gebunden, als auch als amorphe Schichten. Im Fall amorpher Schichten muss berücksichtigt werden, dass sich die chemische Umgebung der einzelnen Moleküle statistisch unterscheidet. Daher unterscheiden sich auch die intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Abschirmeffekte aufgrund der Polarisierung der Umgebung. Die statistische räumliche Unordnung führt somit zu einer statistischen energetischen Unordnung, weshalb im Gegensatz zu einkristallinen Materialien in amorphen Schichten eine gaußförmige Verteilung der HOMO- und LUMO-Zustände vorliegt (Abbildung 2.4). Der typische energetische Abstand von HOMO und LUMO organischer Materialien liegt im Bereich zwischen 1,5 und 3,5 eV.

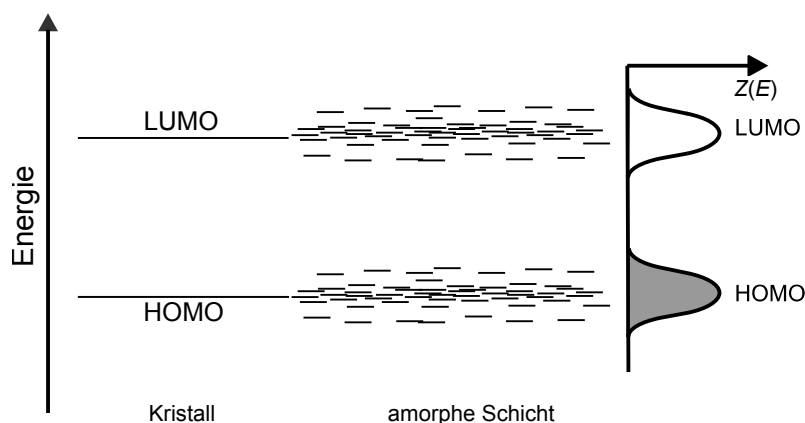


Abbildung 2.4.: HOMO und LUMO Position von organischen Molekülen in der Gasphase verglichen mit Molekulkristallen und amorphen Schichten. Die Breite der gaußförmigen Verteilung der HOMO und LUMO Zustände einer amorphen Schicht liegt typischerweise bei $\sigma = 80 - 120$ meV, die Breite der Bänder in Molekulkristallen ist aufgrund der schwachen Van-der-Waals Bindung in der Regel weniger als 100 meV. Abbildung entnommen aus [19] und überarbeitet.

2.1.3. Dotierung organischer Halbleiter

Makroskopisch gilt für die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers

$$\sigma = en\mu, \quad (2.1)$$

wobei n die Ladungsträgerdichte und μ deren Beweglichkeit bezeichnet. Mikroskopisch muss für organische amorphe Schichten zwischen intramolekularer und intermolekularer Leitfähigkeit unterschieden werden. Innerhalb eines Moleküls liegen in der Regel konjugierte π -Elektronensysteme vor, so dass die Elektronen und Löcher über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Der elektronische Überlapp zwischen den verschiedenen Molekülen ist jedoch klein, weshalb es nicht zur Ausprägung einer ausgedehnten Bandstruktur wie im Falle anorganischer Halbleiter kommt. Stattdessen liegt *hopping transport* vor, der dadurch charakterisiert ist, dass die Ladungsträger von einem Molekül zum nächsten „hüpfen“. Hierdurch wird die Mobilität μ organischer Halbleiter begrenzt und liegt in der Regel nur zwischen 10^{-5} und 10^{-1} cm^2/Vs [14].

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit organischer Materialien liegt nach Gleichung 2.1 darin, die Ladungsträgerdichte n zu erhöhen. Dies ist durch Dotierung der organischen Materialien möglich, wie man es auch von anorganischen Halbleitern kennt. Zur n-Dotierung wird dabei ein Reduktionsmittel, also Atome oder Moleküle mit einer kleinen Ionisationsenergie, in die organische Schicht eingebracht. Aus deren HOMO wird dann ein Elektron in das LUMO der zu dotierenden Moleküle übertragen und es entstehen freie Elektronen. Analog dazu wird zur p-Dotierung ein Oxidationsmittel, also ein Material mit großer Elektronenaffinität, in das organische Material eingebracht (Abbildung 2.5, links).

Wenngleich die derartige Dotierung organischer Halbleiter prinzipiell funktioniert, so ist die Dotiereffizienz deutlich geringer als bei der Dotierung anorganischer Halbleiter [20,21]. Sind z.B. bei der Dotierung von Silizium Dotierkonzentrationen von einigen ppm (*engl.*

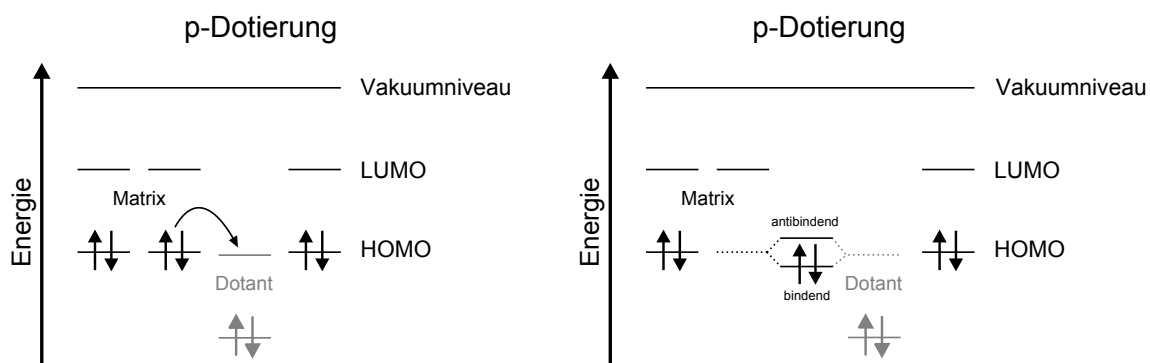


Abbildung 2.5.: **Links:** einfaches Modell der p-Dotierung eines organischen Halbleiters. Aufgrund der großen Elektronenaffinität des Dotanten nimmt dieser ein Elektron aus dem HOMO eines benachbarten Matrixmoleküls auf und es entsteht ein freies Loch. **Rechts:** Alternativer Dotiermechanismus: Das LUMO des Dotanten und das HOMO eines Matrixmoleküls bilden ein bindendes und ein antibindendes Hybridorbital. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist bei Raumtemperatur das bindende Orbital mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit zweifach besetzt. Somit liegt kein freies Loch im HOMO der Matrixmoleküle vor und es erklärt sich die geringe Dotiereffizienz [22].

für *parts per million*) üblich, so werden im Falle organischer Materialien in der Regel Dotierkonzentrationen von einigen Prozent verwendet.

Die Gründe hierfür sind noch nicht endgültig geklärt, jedoch haben kürzlich SALZMANN et al. zur Erklärung einen alternativen Dotiermechanismus vorgeschlagen [22]. Dieser ist im rechten Teil von Abbildung 2.5 ebenfalls am Beispiel der p-Dotierung eines organischen Halbleiters gezeigt.

Anstelle des Transfers eines Elektrons vom HOMO eines Matrixmoleküls ins LUMO des Dotanten gibt es in UPS-Messungen Hinweise dafür, dass sich molekulare Hybridorbitale zwischen HOMO und LUMO bilden. Im Grundzustand wäre dann das bindende energetisch tiefer liegende Hybridorbital zweifach besetzt, das höher liegende antibindende Orbital unbesetzt. Zur Erzeugung eines freien Ladungsträgers müsste dementsprechend ein Elektron erst thermisch in das unbesetzte antibindende Hybridorbital angeregt werden und dies würde die geringe Dotiereffizienz plausibel machen.

Es muss betont werden, dass es sich hierbei zwar um eine mögliche Erklärung der geringen Dotiereffizienz organischer Halbleiter handelt, es jedoch noch etliche weitere Erklärungsversuche gibt und weiterhin intensiv auf diesem Gebiet geforscht wird [23–25].

2.1.4. Organische Solarzellen

In organischen Materialien können durch die Absorption von Photonen analog zu anorganischen Halbleitern Elektron-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen, angeregt werden. Die Absorptionskoeffizienten hierfür sind mit typischerweise 10^5 cm^{-1} sogar noch einmal größer als für viele direkte anorganische Halbleiter [26]. Daher ist es möglich, Dünnschichtsolarzellen aus organischen Materialien herzustellen. Aufgrund der geringen Härte vieler organischer Stoffe sind im Unterschied zu anorganischen Materialien sogar flexible Solarzellen produzierbar.

Die Bindungsenergie eines Exzitons kann mit Hilfe des Wasserstoffmodells zu

$$E_{bin} = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^2} \approx -\frac{13,6}{\epsilon_r^2} \text{ eV} \quad (2.2)$$

abgeschätzt werden. Hierbei ist ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl des entsprechenden Materials. Für Silizium hat diese einen Wert von $\epsilon_r = 12$. Typische Bindungsenergien von Exzitonen in Silizium liegen daher im Bereich der thermischen Energie. In anorganischen Solarzellen angeregte Elektron-Loch-Paare liegen somit in der Regel als voneinander getrennte Ladungsträger vor.

Typische relative Dielektrizitätszahlen organischer Materialien dagegen liegen bei 3 bis 4. Dies führt zu Bindungsenergien von Exzitonen in organischen Halbleitern von fast 1 eV. Zur effizienten Trennung der gebundenen Elektron-Loch-Paare müssen daher alternative physikalische Konzepte genutzt werden.

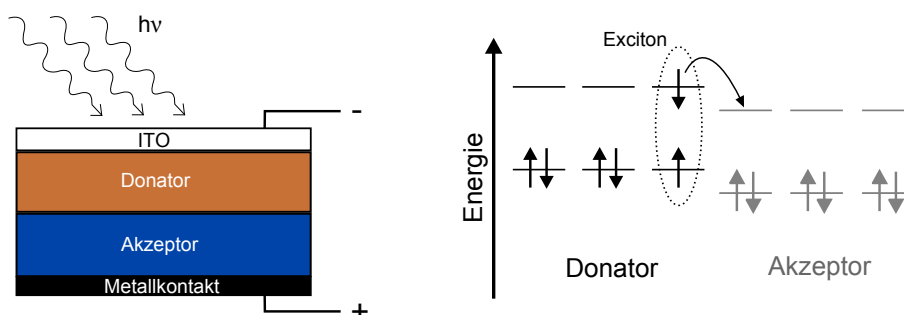


Abbildung 2.6.: Aufbau und Funktionsweise einer „Bilayer-Heterojunction-Solarzelle“: Die in den beiden organischen Materialien angeregten Exzitonen diffundieren zur Grenzfläche, wo dann aufgrund der unterschiedlichen Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten von Donator und Akzeptor die Ladungstrennung stattfindet.

In Abbildung 2.6 ist links der Aufbau einer organischen „Bilayer-Heterojunction-Solarzelle“ bestehend aus einem Donator- und einem Akzeptormaterial gezeigt. Treffen Photonen auf diese Solarzelle, so werden in beiden organischen Halbleitern Exzitonen angeregt. Diese können dann zur Grenzfläche zwischen beiden Materialien diffundieren. Dort findet aufgrund der unterschiedlichen Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten beider Phasen die Ladungstrennung statt (Abbildung 2.6, rechts).

Die Effizienz einer solchen organischen Solarzelle ist jedoch deutlich geringer als die üblicher anorganischer Zellen. Grund hierfür ist unter anderem, dass die angeregten Exzitonen nur an der Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor getrennt werden können. Somit müssen diese sehr weit durch die organischen Schichten diffundieren und der Großteil rekombiniert vor Erreichen der Grenzschicht. Zudem ist, wie oben beschrieben, die elektrische Leitfähigkeit in organischen Halbleitern deutlich geringer als in anorganischen kristallinen Materialien wie z.B. Silizium, was den anschließenden Transport zu den Kontakten erschwert.

2.2. Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe)

Organische Charge-Transfer-Komplexe erregten bereits Anfang der 1970er Jahren große Aufmerksamkeit durch die Entdeckung einer metallähnlichen elektrischen Leitfähigkeit in TTF-TCNQ. Diese hat bei 66 K einen maximalen Wert von $1,5 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{cm}$ und beträgt bei Raumtemperatur noch $5 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Damit liegt sie nur ca. 3 Größenordnungen unter der Leitfähigkeit von Kupfer [15, 27]. In der Folgezeit wurde eine Vielzahl neuer CT-Komplexe hergestellt und charakterisiert und 1980 schließlich mit $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ der erste organische Supraleiter entdeckt [28, 29].

Charge-Transfer-Komplexe sind kristalline Materialien, deren Elementarzelle aus zwei verschiedenen Molekül- bzw. Atomsorten in einem festen stöchiometrischen Verhältnis, häufig 1:1 oder 2:1, besteht. Bei einem der beiden Konstituenten handelt es sich dabei um ein Donator- beim anderen um ein Akzeptormaterial. Bei der Bildung des CT-Komplexes wird Ladung von den Donatoren auf die Akzeptoren übertragen, es entstehen also Molekülionen, wobei es sich nicht zwangsläufig um eine volle Elementarladung pro Molekül bzw. Atom handeln muss.

Voraussetzung für einen solchen Ladungstransfer z ist, dass dabei Energie frei wird, also

$$\Delta E = IE_{\text{Donator}} - EA_{\text{Akzeptor}} - E_{\text{M}} < 0 \quad (2.3)$$

gilt. Hier bezeichnet IE_{Donator} die Ionisationsenergie des Donators, EA_{Akzeptor} die Elektronenaffinität des Akzeptors und E_{M} die Madelungenergie, die aufgrund der Coulombanziehung zwischen den Ionen bei der Bildung des Komplexes frei wird.

Da die in dieser Arbeit untersuchten organischen CT-Komplexe allesamt ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 aufweisen, wird im Folgenden nur auf solche Materialien eingegangen. Charakteristisch für die Kristallstruktur dieser CT-Komplexe ist die Anordnung der Donator- und Akzeptormoleküle in Stapeln. Es können dabei entweder getrennte oder gemischte Stapel der beiden Molekülsorten vorliegen (Abbildung 2.7).

2.2.1. Bedeutung für die organische Elektronik

Die Untersuchung von Charge-Transfer-Komplexen ist sowohl von grundlegendem wissenschaftlichen Interesse als auch aus technischer Sicht relevant. In wissenschaftlicher Hinsicht können anhand von CT-Komplexen die fundamentalen physikalischen und chemischen Vorgänge zwischen Donator- und Akzeptormolekülen untersucht werden. Wie weiter oben beschrieben sind diese unter anderem wichtig für die Dotierung organischer Halbleiter oder auch für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Donator- und Akzeptormaterial in organischen Solarzellen.

Im Bereich der organischen Photovoltaik liegt auch eine vorstellbare Anwendung von Charge-Transfer-Komplexen. Im Fall von CT-Komplexen mit getrennten Stapeln liegen auf mikroskopischer Skala regelmäßig angeordnete Donator- / Akzeptorgrenzschichten vor, so dass optisch angeregte Exzitonen sehr schnell getrennt werden sollten. Zusätzlich besitzen solche CT-Komplexe häufig eine gute Leitfähigkeit entlang der Stapelachse. Daher können die freien Ladungsträger nach der Trennung sehr schnell zu den Elektroden der Solarzelle transportiert werden.

In organischen Feldeffekttransistoren wurden CT-Komplexe bereits erfolgreich sowohl als aktives Material als auch als Elektrodenmaterial eingesetzt [30–32]. In OFETs, in denen sowohl für die Elektroden als auch das aktive Material CT-Komplexe genutzt wurden, wurde dabei eine sehr gute Bandanpassung beobachtet [33]. Zusätzlich sind CT-Komplexe sehr stabil an Luft, was ein Vorteil gegenüber vielen anderen organischen Materialien ist.

2.2.2. Elektrische Eigenschaften

Für die elektrischen Eigenschaften von CT-Komplexen ist entscheidend, ob im Kristall gemischte oder getrennte Stapel der beiden Konstituenten vorliegen (Abbildung 2.7). Ist ein CT-Komplex aus gemischten Stapeln aufgebaut, so handelt es sich um einen Halbleiter bzw. Isolator. Liegen im CT-Komplex dagegen getrennte Stapel der Donator- und Akzeptormoleküle vor, so kann dieser entweder halbleitende oder metallische Eigenschaften aufweisen. Liegt metallische Leitfähigkeit vor, so ist diese stark anisotrop. In Richtung der Stapelachse ist sie in der Regel um einige Größenordnungen höher als senkrecht dazu.

Empirisch beobachtet man, dass die Morphologie von CT-Komplexen sehr stark mit der Größe des Ladungsübertrages z korreliert. CT-Komplexe mit einem kleinen Ladungstransfer bilden in der Regel gemischte Stapel, solche mit einem großen Ladungstransfer getrennte Stapel aus. Im Folgenden werden CT-Komplexe mit getrennten Stapeln genauer betrachtet.

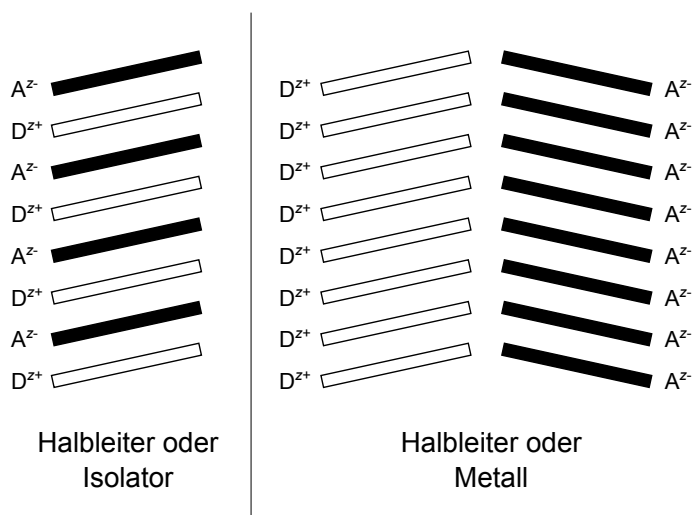


Abbildung 2.7.: Es gibt sowohl CT-Komplexe, in denen gemischte Stapel der beiden Konstituenten vorliegen als auch solche, in denen die beiden Partner in getrennten Stapeln angeordnet sind. Hiervon abhängig sind die elektrischen Eigenschaften des CT-Komplexes. Abbildung entnommen aus [15] und überarbeitet.

Aufgrund des ionischen Charakters der Bindung ist in CT-Komplexen der molekulare Ebenabstand kleiner als in organischen Kristallen, in denen nur Van-der-Waals Bindungen vorliegen. Entlang der planaren Stapel überlappen sich daher die π -Elektronen benachbarter Moleküle sehr stark, was die Ausbildung eindimensionaler Leitungsbänder mit einer typischen Breite von 200 - 500 meV entlang der Stapelachse zur Folge hat [15, 34, 35]. Die daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften hängen von der Struktur der Stapel ab und können in der Näherung freier Elektronen hergeleitet werden.

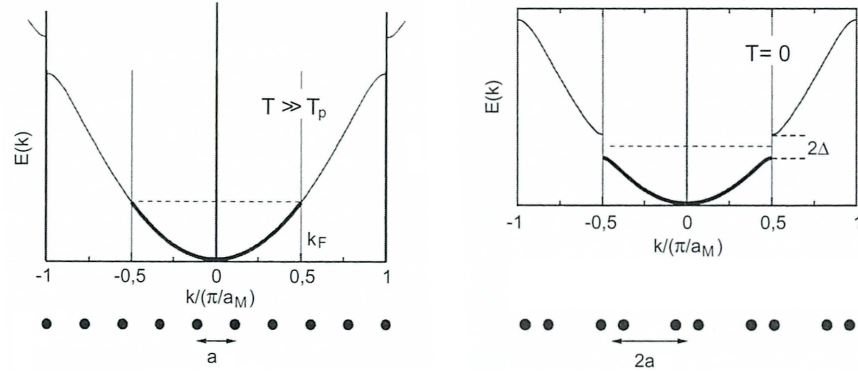


Abbildung 2.8.: Peierls-Übergang in einem CT-Komplex mit getrennten Stapeln und einem Ladungstransfer von $z = 1$. **Links:** Oberhalb des Phasenübergangs sind die Moleküle in den Stapeln äquidistant angeordnet, das Leitungsband ist halb gefüllt und der CT-Komplex besitzt metallischen Charakter. **Rechts:** Unterhalb der Phasenübergangstemperatur T_P dimerisieren die Moleküle. Hierdurch ändert sich die Ausdehnung der 1. BZ und das Leitungsband ist voll besetzt. Der CT-Komplex ist also ein Halbleiter. Entnommen aus [15] und überarbeitet.

Die Energie freier Elektronen ist gegeben durch

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.4)$$

wobei k der Wellenvektor und m die Elektronenmasse ist. Bei periodischen Randbedingungen liegen die möglichen Zustände im k -Raum äquidistant und für die Zustandsdichte gilt

$$D(k) = 2 \cdot \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{\pi}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist L die Länge des Kristalls. Der Faktor 2 resultiert daraus, dass nach dem Pauli-Prinzip jeder Zustand mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann. Bei $T = 0$ besetzen N Elektronen die Zustände bis zum Fermi-Wellenvektor k_F , es gilt also

$$N = \int_{-k_F}^{k_F} D(k) dk = \int_{-k_F}^{k_F} \frac{L}{\pi} dk. \quad (2.6)$$

Hieraus ergibt sich für den Fermi-Wellenvektor

$$k_F = \frac{\pi}{2} n, \quad (2.7)$$

wobei $n = N/L$ die Elektronendichte entlang der Stapelachse bezeichnet. Sind die Moleküle innerhalb der Stapel des CT-Komplexes äquidistant mit Abstand a angeordnet, dann reicht die 1. Brillouinzone (1. BZ) von $k = -\pi/a$ bis π/a . Gilt weiterhin für den Ladungstransfer bei der Bildung des Komplexes $z < 2$, so folgt für die Elektronendichte $n < 2/a$. Setzt man dies in Gleichung 2.7 ein, so ergibt sich

$$k_F < \frac{\pi}{a}. \quad (2.8)$$

Somit ist das Leitungsband partiell gefüllt (Abbildung 2.8, links) und der CT-Komplex besitzt metallischen Charakter.

In vielen CT-Komplexen mit getrennten Stapeln beobachtet man bei einer gewissen Temperatur T_P einen *Peierls-Phasenübergang*. Unterhalb dieser Temperatur liegt eine periodische Gitterverzerrung der Stapel vor, hervorgerufen von den Phononen im Kristall mit Wellenvektor $q = 2k_F$. Als Folge dessen besitzen diese CT-Komplexe auch im Fall eines Ladungstransfer $z < 2$ keine metallische Leitfähigkeit sondern halbleitende Eigenschaften. Dies wird im Folgenden für einen Ladungstransfer von $z = 1$ genauer betrachtet.

Im Fall eines Ladungstransfers von $z = 1$ gilt für die Elektronendichte $n = 1/a$ und für den Fermi-Wellenvektor nach Gleichung 2.7

$$k_F = \pi/2a. \quad (2.9)$$

Somit besitzt die von den Phononen hervorgerufene Gitterverzerrung einen Wellenvektor $q = \pi/a$. Da jedoch andererseits $q = 2\pi/\lambda$ gilt, beträgt die Periode dieser Gitterverzerrung $2a$. Folglich findet eine Dimerisierung der Moleküle innerhalb der Stapel statt.

Dadurch ändert sich die Ausdehnung der 1. BZ, diese reicht nur noch von $k = -\pi/2a$ bis $\pi/2a$. Dies heißt jedoch, dass das Leitungsband voll besetzt ist und der CT-Komplex daher halbleitenden Charakter besitzt. (Abbildung 2.8, rechts).

Aufgrund des eindimensionalen Charakters der elektrischen Leitfähigkeit von CT-Komplexen werden diese häufig als Modellsysteme zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften in niedrigdimensionalen Systemen genutzt [34–36].

3. Experimentelle Grundlagen

Nach den theoretischen Grundlagen im letzten Kapitel werden in diesem Kapitel die für diese Arbeit nötigen experimentellen Grundlagen erläutert. Der erste Abschnitt führt dabei in die verwendete Messmethode Photoelektronenspektroskopie ein¹. Im zweiten Abschnitt werden die genutzten experimentellen Aufbauten im Detail vorgestellt.

3.1. Photoelektronenspektroskopie

3.1.1. Prinzipielle Funktionsweise

Photoelektronenspektroskopie, auch Photoemissionsspektroskopie genannt, basiert auf dem externen photoelektrischen Effekt, wonach Atome, die mit Photonen genügend großer Energie bestrahlt werden, Elektronen emittieren. Durch Messung der kinetischen Energie dieser Photoelektronen und Vergleich mit der Anregungsenergie des Lichtes kann die Bindungsenergie der Elektronen im Atom bestimmt werden. Dieses Messprinzip ist in Abbildung 3.1 anhand eines anorganischen Halbleiters veranschaulicht.

Ein einfallendes Photon befreit in dem hier dargestellten Fall ein Rumpfelektron aus dem Halbleiter. Aufgrund der Energieerhaltung gilt

$$h\nu = E_{\text{bin}} + \phi_{\text{Probe}} + E_{\text{kin}}, \quad (3.1)$$

wobei E_{bin} die Bindungsenergie des Elektrons relativ zur Fermienergie E_{F} und ϕ_{Probe} die Austrittsarbeit der Probe ist. Da jedoch das Spektrometer leitend mit der analysierten Probe verbunden ist, besitzen Probe und Spektrometer eine horizontal verlaufende Fermienergie. Daraus folgt für die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer

$$E_{\text{kin,Spekt.}} = E_{\text{kin}} + (\phi_{\text{Probe}} - \phi_{\text{Spektrometer}}). \quad (3.2)$$

Setzt man Gleichung 3.2 in 3.1 ein, so ergibt sich nach einigen Umformungen für die Bindungsenergie des Elektrons

$$E_{\text{bin}} = h\nu - \phi_{\text{Spektrometer}} - E_{\text{kin,Spektrometer}}. \quad (3.3)$$

Für Elektronen aus dem Valenzband funktioniert das Messprinzip selbstverständlich analog.

Man kann somit mittels Photoelektronenspektroskopie die Bindungsenergie der verschiedenen Elektronen der Probe relativ zur Fermienergie bestimmen ohne die Austrittsarbeit

¹Die hierfür genutzte Quelle befindet sich in [37]

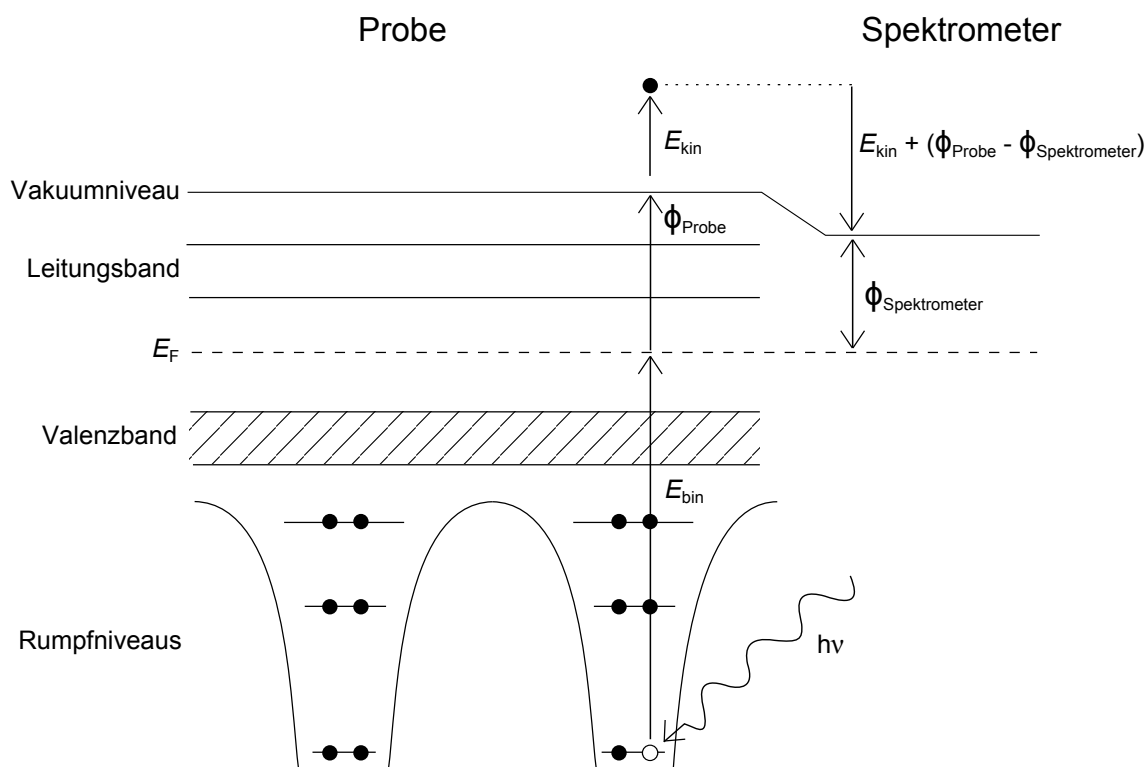


Abbildung 3.1.: Grundprinzip der Photoelektronenspektroskopie: Ein einfallendes Photon ionisiert die Probe aufgrund des externen photoelektrischen Effektes. Durch Messung der kinetischen Energie des resultierenden Elektrons im Spektrometer kann auf die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper zurückgeschlossen werden.

ϕ_{Probe} der Probe zu kennen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass Probe und Spektrometer elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Daher muss bei der Probenpräparation ein elektrisch leitendes Material als Substrat verwendet werden. Auch die untersuchten Materialien selbst müssen in ausreichendem Maße elektrisch leitfähig sein. Dies ist jedoch bei dünnen organischen Schichten in der Regel der Fall.

Zusätzlich muss die Austrittsarbeit $\phi_{Spektrometer}$ des Spektrometers bekannt sein. Diese wird mit Hilfe einer metallischen Probe (in der Regel Silber) durch Messung der Fermikante bestimmt.

3.1.2. Aufbau eines Photoelektronenspektrometers

Der Aufbau eines typischen Photoelektronenspektrometers ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Als Photonenquelle kann häufig sowohl eine Röntgenröhre als auch eine Heliumgasentladungslampe genutzt werden. Kommt eine Röntgenröhre zum Einsatz, spricht man von XPS (*engl. für X-ray Photoelectron Spectroscopy*), im Falle einer Heliumgasentladungslampe von UPS (*engl. für Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Zusätzlich werden auch an Synchrotrons Photoelektronenspektrometer betrieben, was dann als SXPS (*engl. für Synchrotron X-ray Photoelectron Spectroscopy*) bezeichnet wird. Großer Vorteil hierbei ist, dass am Synchrotron die Lichtenergie gezielt variiert werden kann. Außerdem ist der Photonenfluss deutlich höher als bei Verwendung einer einfachen Röntgenröhre.

Zur energieaufgelösten Messung der Photoelektronen verwenden Anlagen einen sphärischen Halbkugelanalysator, an den sich ein Elektronendetektor anschließt.



Abbildung 3.2.: Aufbau eines typischen Photoelektronenspektrometers: Als Photonenquelle kann sowohl eine Röntgenröhre als auch eine Heliumgasentladungslampe genutzt werden. Die Photoelektronen werden mit Hilfe eines Halbkugelanalysators energieaufgelöst detektiert. Abbildung entnommen aus [37] und überarbeitet.

Röntgenröhre

Die für XPS verwendeten Röntgenröhren nutzen in der Regel entweder Magnesium oder Aluminium als Anode und produzieren dementsprechend Photonen mit einer Energie von 1253,6 bzw. 1486,6 eV. Kommt kein Monochromator zum Einsatz betragen die Linienbreiten 0,7 bzw. 0,85 eV. In den verschiedenen für diese Arbeit verwendeten Anlagen kommt eine monochromatisierte Aluminium-Anode zum Einsatz. Hierdurch verringert sich die Linienbreite auf 0,3 – 0,4 eV.

He-Gasentladungslampe

Zur Messung von Valenzzuständen kommt in vielen Photoemissionsspektrometern eine differenziell gepumpte Gasentladungslampe zum Einsatz, die im Normalfall mit Helium betrieben wird. Grund hierfür ist, dass der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Valenzelektronen bei kleinen Lichtenergien deutlich größer ist als im Fall von Röntgenstrahlung. In der Gasentladung kommt es zu mehreren Emissionen mit charakteristischer Energie, deren relative Intensitäten zueinander sich durch den Helium Druck beeinflussen lassen. Normalerweise dominiert die HeI-Emission mit einer Energie von 21,2 eV, durch Verringerung des Druckes in der Lampe kann jedoch auch die HeII-Emission mit einer Energie von 40,6 eV genutzt werden.

Synchrotron-Strahlung

Im Falle von Synchrotron-Strahlung kann die Lichtenergie in einem großen Bereich eingestellt werden. Hierdurch lassen sich zum einen die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation

bestimmter elektronischer Zustände gezielt beeinflussen. Zum anderen lässt sich dadurch die Informationstiefe der Messung variieren.

Halbkugelanalysator

Die kinetische Energie der Photoelektronen wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators bestimmt, dessen Funktionsprinzip in Abbildung 3.3 skizziert ist. Die von der Probe kommenden Photoelektronen treten durch einen Eintrittsspalt zwischen zwei metallische Halbkugeln ein, zwischen denen ein homogenes elektrisches Feld E herrscht. Elektronen, für die Zentripetalkraft F_Z gleich elektrischer Kraft F_{el} gilt,

$$F_Z = \frac{mv^2}{R} = e \cdot E = F_{\text{el}}, \quad (3.4)$$

durchqueren den Analysator mittig (grüne Flugbahn in Abbildung 3.3). Hier beschreibt R den mittleren Radius der beiden Hemisphären. Die kinetische Energie dieser Elektronen

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot R \cdot e \cdot E \equiv E_0 \quad (3.5)$$

entspricht der sogenannten Passenergie E_0 . Elektronen mit geringfügig höherer oder niedrigerer kinetischer Energie als E_0 können den Analysator ebenfalls durchqueren (blaue und rote Flugbahn in Abbildung 3.3), befinden sich jedoch am Ausgang des Analysators nicht mehr in der Mitte, sondern jeweils näher an einer der beiden Kugelschalen. Elektronen, deren kinetische Energie zu stark von E_0 abweicht, gelangen nicht an den Ausgang des Analysators und werden von den Hemisphären absorbiert.

Für Elektronen, die den Analysator gerade noch erfolgreich durchqueren, liegt die kinetische Energie bei ca. $E_0 \pm 5\%$ [37]. Die spektrale Auflösung des Spektrometers kann daher mittels Passenergie E_0 eingestellt werden, indem das zwischen den beiden Halbkugelschalen anliegende elektrische Feld variiert wird. Aus einer kleineren Passenergie E_0 resultiert dabei eine höhere spektrale Auflösung, allerdings verringert sich gleichzeitig die gemessene Intensität und somit das Signal- / Rauschverhältnis. Um während der Aufnahme eines Spektrums eine konstante spektrale Auflösung zu gewährleisten, variiert man nicht E_0 , sondern legt eine Retardierspannung U_{ret} vor dem Analysator an, die die zu messenden Elektronen auf die Passenergie E_0 abbremst bzw. beschleunigt.

Die aus dem Halbkugelanalysator austretenden Elektronen werden schließlich je nach Anlage entweder mit mehreren Channeltrons oder einer Channelplate detektiert. Hierbei handelt es sich um Elektronenvervielfacher, in denen durch Sekundärelektronenemission im Vakuum eine Elektronenlawine entsteht, die dann als elektrischer Strom nachgewiesen wird.

3.1.3. Informationstiefe

Wie in Gleichung 3.3 gezeigt, kann mittels Photoemissionsspektroskopie die Bindungsenergie von Elektronen in Atomen durch Messung der kinetischen Energie der entsprechenden

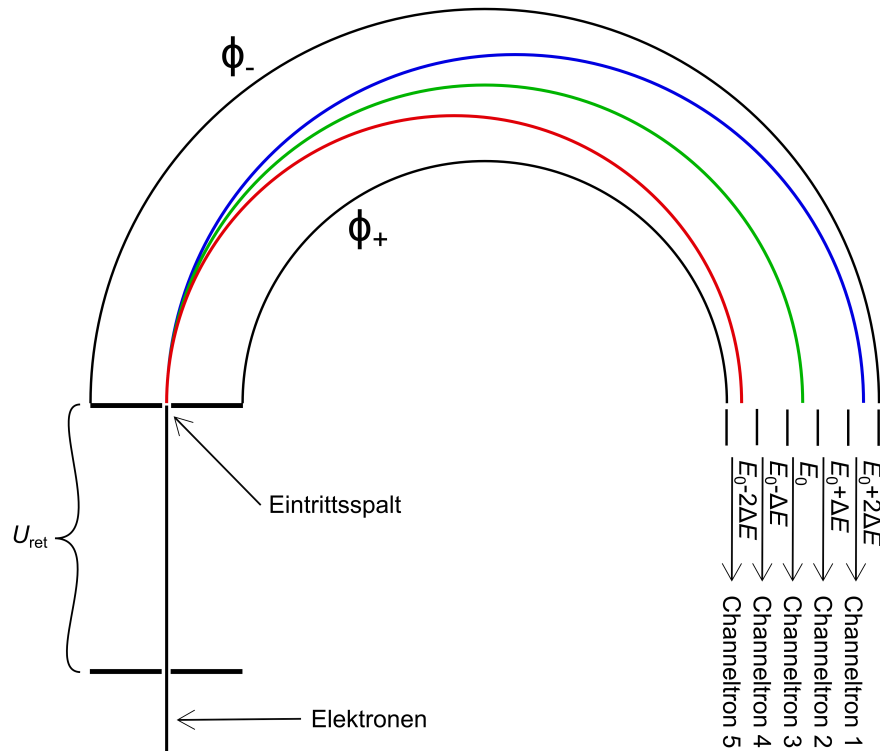


Abbildung 3.3: Halbkugelanalysator wie er in Photoelektronenspektrometern zur energieaufgelösten Messung von Elektronen verwendet wird: Die Photoelektronen treten durch einen Eintrittsspalt in zwei Halbkugeln ein, zwischen denen ein homogenes elektrisches Feld herrscht. Durch das Kräftegleichgewicht von Zentripetalkraft und elektrischer Kraft können nur Elektronen, deren kinetische Energie in einem engen Bereich liegt, den Analysator erfolgreich durchqueren.

Photoelektronen bestimmt werden. Bedingung hierfür ist jedoch, dass die Photoelektronen nicht inelastisch gestreut werden, bevor sie das Spektrometer erreichen. Durch einen inelastischen Streuprozess verlieren sie Energie, weshalb nicht mehr auf ihre ursprüngliche kinetische Energie und damit auch auf die Bindungsenergie im Atom zurückgeschlossen werden kann. Inelastisch gestreute Elektronen tragen daher nur zum Untergrund und zu Satellitenlinien bei.

In Abbildung 3.4 ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen in verschiedenen Materialien in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie aufgetragen. Diese startet für kleine kinetische Energien bei ca. 25 \AA , durchläuft bei einer kinetischen Energie von 50 eV ein Minimum bei ca. 5 \AA und steigt danach wurzelförmig in Abhängigkeit der Energie an. Die Informationstiefe von Photoelektronenspektroskopiemessungen liegt bei ca. 3-5 mal der mittleren freien Weglänge. Elektronen aus tieferen Bereichen der Probe werden praktisch mit 100%iger Wahrscheinlichkeit inelastisch gestreut. Folglich ist Photoelektronenspektroskopie eine sehr oberflächensensitive Messmethode.

Es gibt zwei Möglichkeiten, um die Oberflächensensitivität einer Messung zu beeinflussen. Zum einen kann bei Messung mit Synchrotronlicht die Anregungsenergie variiert werden, wodurch sich bei fester Bindungsenergie eines Elektrons nach Gleichung 3.3 die kinetische Energie des resultierenden Photoelektrons beeinflussen lässt. Für höchste Oberflächensen-

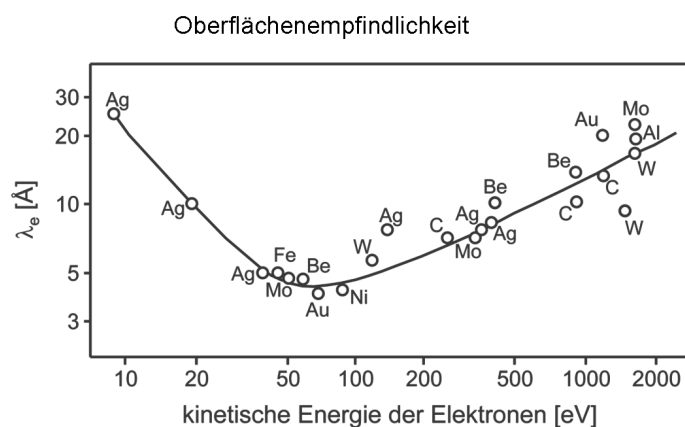


Abbildung 3.4.: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie: Photoelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächensensitive Analysemethode, da die mittlere freie Weglänge im Festkörper sehr gering ist.

sitivität sollte $h\nu$ so gewählt werden, dass $E_{\text{kin}} = 50 \text{ eV}$ gilt. Zum anderen lässt sich die Probe gegenüber dem Analysator verkippen. Durch Messung bei verschiedenen Austrittswinkeln lässt sich hierdurch die von den Elektronen in der Probe zurückgelegte Strecke verändern, so dass die Informationstiefe variiert wird.

3.1.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Bei XPS wird Röntgenstrahlung zur Anregung der Probe genutzt. Bei den in dieser Arbeit genutzten Anlagen kommt dabei eine monochromatisierte Aluminium-Anode zum Einsatz. Die dadurch entstehende Al-K_α Strahlung hat eine Energie von $1486,6 \text{ eV}$ und eine Linienbreite von weniger als 300 meV . In Abbildung 3.5 ist ein XP-Übersichtsspektrum einer zuvor mit Ar^+ -Ionen geätzten Indiumzinnoxidprobe gezeigt. Alle relevanten Emissionslinien sind hierbei indiziert worden und es ist angegeben, von welchem Element die entsprechenden Elektronen stammen, und ob es sich um Rumpfniveaulinien oder um Augerlinien handelt.

Rumpfniveaulinien: Die Bindungsenergie eines Rumpfniveauelektrons ist charakteristisch für das Atomorbital, aus dem das Elektron stammt. Die Bindungsenergien von Atomorbitalen können durch Lösen der Schrödingergleichung bestimmt werden. Durch Vergleich der gemessenen Bindungsenergie mit berechneten Werten kann so sowohl das Element als auch das genaue Orbital ermittelt werden, aus dem ein bestimmtes Elektron stammt.

Augerlinien: Zusätzlich zu Rumpfniveaulinien finden sich in XP-Übersichtsspektren immer auch Augerlinien. Beim Auger-Prozess, der in Abbildung 3.6 veranschaulicht ist, wird zu Beginn ein Rumpfelektron ionisiert. Anschließend relaxiert ein zweites Rumpfelektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital in das frei gewordene energetisch tiefer liegende Orbital. Die dabei frei werdende Energie wird von einem dritten Elektron (das sogenannte Augerelektron) aufgenommen, welches dadurch das Atom verlassen kann. Augerlinien werden mit drei Buchstaben bezeichnet. Der erste Buchstabe gibt die Schale des Elektrons an, das zu Beginn das Atom verlassen hat, der zweite Buchstabe benennt die ursprüngliche Schale des relaxierenden Elektrons und der dritte Buchstabe bezeichnet schließlich die Ursprungsschale des Augerelektrons.

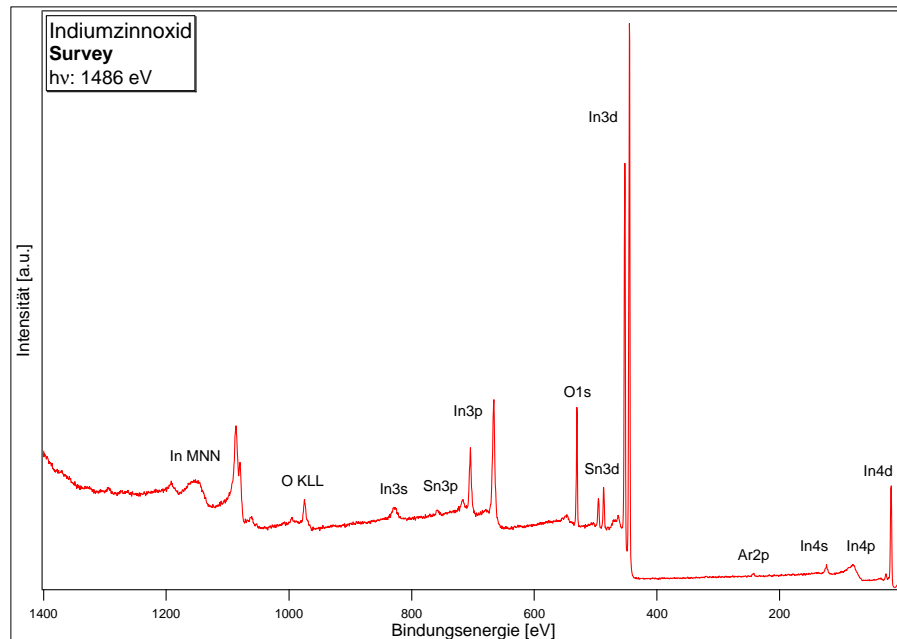


Abbildung 3.5.: XP-Übersichtsspektrum von Indiumzinnoxid: Von allen drei in der Probe enthaltenen Elementen sind Rumpfniveaulinien zu sehen. Desweiteren treten Auger-Emissionen von Indium und Sauerstoff auf. Die Probe wurde zuvor durch Ar^+ -Ionen gereinigt. Daraus resultiert die $\text{Ar}2p$ -Emission.

Die kinetische Energie eines Augerelektrons ist eindeutig durch die drei am Prozess beteiligten Elektronen bzw. Schalen bestimmt und damit unabhängig von der Energie der Anregungsstrahlung. Andererseits ist die kinetische Energie von Rumpfelektronen nach Gleichung 3.3 abhängig von der Photonenenergie. Deshalb lassen sich Auger- und Rumpfniveaulinien voneinander unterscheiden, indem eine Probe mit unterschiedlichen Lichtenergien vermessen wird, wie es z.B. mit Synchrotronlicht bzw. mit mehreren Anoden möglich ist.

Chemische Zusammensetzung

Die Intensität einer Rumpfniveaulinie in einer XPS-Messung wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst:

- dem Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des betreffenden Atomorbitals,
- der mittleren freien Weglänge eines Elektrons mit der entsprechenden kinetischen Energie,
- der Nachweiseffizienz des Analysators für ein Elektron mit der entsprechenden kinetischen Energie,
- der Konzentration des betreffenden Elementes in der Probe.

Die ersten drei Faktoren sind für die verschiedenen XPS-Anlagen, in Abhängigkeit der genutzten Anregungsenergie, in sogenannten **A**tomic **S**ensitivity **F**actors (ASFs) zusammengefasst. Unter Berücksichtigung dieser kann aus dem Intensitätsverhältnis der verschie-

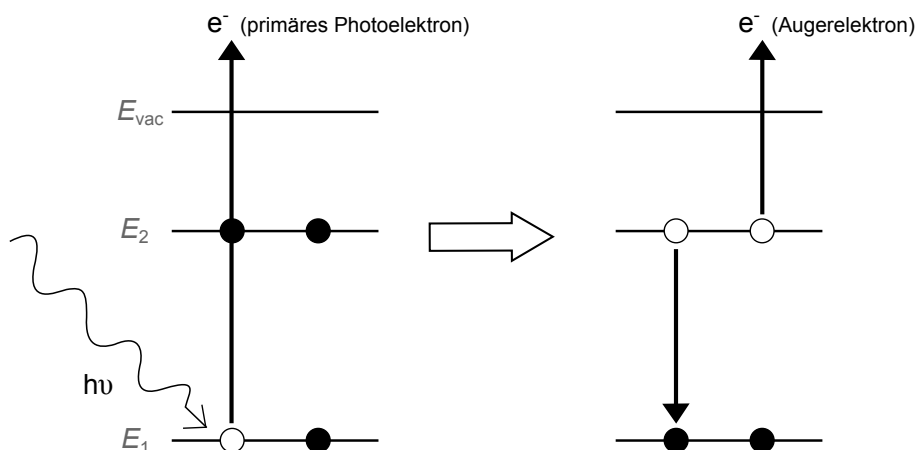


Abbildung 3.6.: Auger-Prozess: Im ersten Schritt wird ein Rumpfniveauelektron emittiert. Im zweiten Schritt geht ein zweites Elektron von einem energetisch höher liegenden Zustand in den nun freien niedrigeren Zustand über. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein drittes Elektron, das Augerelektron übertragen, das daraufhin ebenfalls das Atom verlässt.

denen Rumpfelektronenlinien die relative chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe bestimmt werden. Diese Anwendungsmöglichkeit von XPS wird auch ESCA (*engl. für Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) genannt.

Spin-Bahn-Kopplung

Die Form von XP-Rumpfniveauspektren ist abhängig vom Bahndrehimpuls des entsprechenden Atomorbitals. Ist dieses ein s -Orbital (Bahndrehimpuls $l = 0$), so findet man im XP-Spektrum eine Singulett-Linie. Handelt es sich jedoch um ein Orbital mit Bahndrehimpuls $l \neq 0$, so treten Dublett-Linien auf. Dieser Effekt wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Er lässt sich durch Betrachtung des Gesamtspins des ionisierten Atoms nach der Photoionisation verstehen.

Vor der Photoionisation eines Rumpfelektrons liegt eine voll besetzte Atomshale vor, deren Gesamtdrehimpuls $j = 0$ ist. Der Photoionisationsprozess führt zu *einem* Loch in dieser Schale. Daher entspricht der Gesamtdrehimpuls dieser Atomshale nach der Photoionisation dem Gesamtdrehimpuls des Loches. Im Falle eines s -Orbitals gibt es nur einen möglichen Endzustand des Gesamtdrehimpulses, nämlich $s = j = 1/2$. Kam das Photoelektron jedoch aus einem Atomorbital mit $l \neq 0$, so koppeln Spin s und Bahndrehimpuls l des Loches zum Gesamtdrehimpuls j und es gibt jeweils zwei mögliche Endzustände:

1. $j = l + s$
2. $j = l - s$.

Da diese beiden Endzustände eine unterschiedliche Energie besitzen, sind im Spektrum zwei Komponenten sichtbar, deren Intensitätsverhältnis durch die Entartung der Zustände bestimmt ist. Die Entartung eines Zustandes mit festem Drehimpuls j ist durch die Anzahl möglicher Werte der Quantenzahl m_j bestimmt und beträgt $2j + 1$.

Aufgrund dieser Überlegungen werden im Falle eines p -Orbitals die Endzustände $j = 3/2$ und $j = 1/2$ erwartet, wobei ersterer vierfach und letzterer zweifach entartet ist und sich somit ein Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten von 2:1 ergibt. Im Falle eines d -Orbitals gibt es die Endzustände $j = 5/2$ und $j = 3/2$ mit einem Intensitätsverhältnis von 3:2 usw..

Wichtig hierbei ist, dass es sich bei der Spin-Bahn-Kopplung nicht um zwei verschiedene Zustände des Atoms handelt, die bereits *vor* der Photoionisation vorliegen, sondern dass es sich um zwei unterschiedliche Zustände des ionisierten Atoms handelt. Daher bezeichnet man diesen Effekt als Endzustandseffekt (*engl. final-state-effect*).

Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie eines Rumpfelektrons ist abhängig von der Valenzelektronendichte des jeweiligen Atoms im Festkörper. Dieser Effekt wird chemische Verschiebung genannt. Er kann genutzt werden, um die Oxidationsstufe der verschiedenen Elemente einer Probe zu bestimmen.

Verstehen lässt sich die chemische Verschiebung sehr gut anhand eines einfachen Modells, in welchem die Valenzelektronen als delokalisierte um das Atom auf einer Kugelschale angeordnete Ladungen betrachtet werden. Erhält ein Atom ein zusätzliches Valenzelektron, so erhöht sich in diesem Modell die Ladung auf der Kugelschale um die Rumpfelektronen. Dies führt zu einem zusätzlichen konstanten elektrischen Potential

$$\Delta\phi_{\text{el}} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.6)$$

im Innern der Kugelschale, also am Ort aller Rumpfelektronen. Hierbei wurde angenommen, dass R der Radius der Kugelschale ist. Dieser kann näherungsweise mit dem mittleren Abstand der Valenzelektronen vom Atomkern gleichgesetzt werden. Dieses konstante elektrische Potential hat eine Verringerung der Bindungsenergien aller Rumpfelektronen um

$$\Delta E = -e \cdot \Delta\phi_{\text{el}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.7)$$

zur Folge (Anmerkung: Bindungsenergien sind negativ, weshalb hier eine Energieänderung $\Delta E > 0$ zu einer geringeren Bindungsenergie führt).

Es muss betont werden, dass es sich hierbei um eine sehr einfache Abschätzung handelt. In der Realität unterscheidet sich die Größe der chemischen Verschiebung für die verschiedenen Orbitale der Rumpfelektronen eines Atoms. Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass entgegen obiger Annahme die Ladungsdichte der Valenzelektronen nur näherungsweise einer geladenen Kugelschale entspricht. Aufgründessen ist das von den Valenzelektronen verursachte elektrische Potential räumlich nicht konstant. Dementsprechend ist die chemische Verschiebung eines Rumpfelektrons abhängig von der speziellen Geometrie seines Orbitals.

Weiterhin unterscheidet sich die Größe der chemischen Verschiebung für verschiedene Elemente. Der Grund hierfür sind unterschiedliche Abschirmeffekte in den verschiedenen Elementen, die in obiger Abschätzung nicht berücksichtigt wurden.

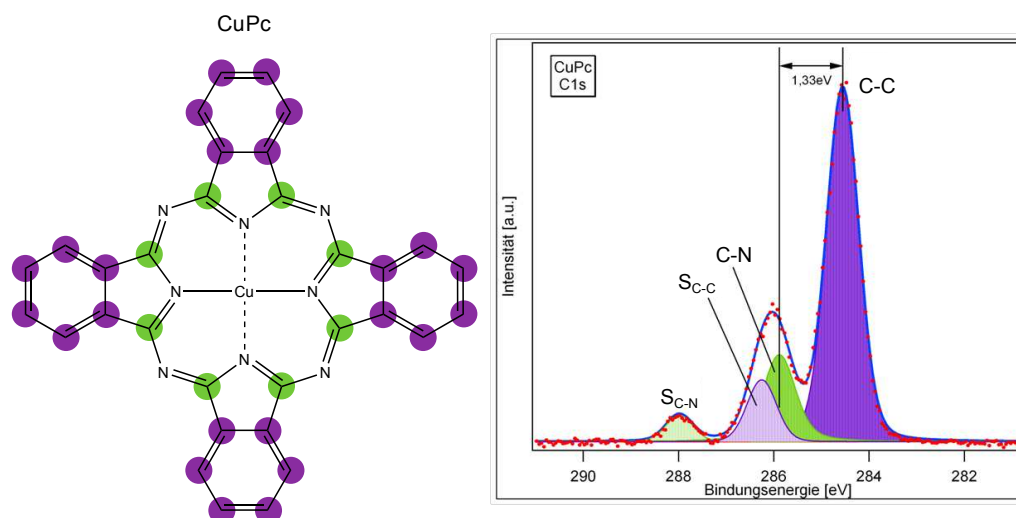


Abbildung 3.7.: Chemische Verschiebung am Beispiel des C1s-Detailspektrums von CuPc. In CuPc gibt es zwei Arten von Kohlenstoffatomen, die im C1s Spektrum unterschieden werden können. Zusätzlich treten zwei Satelliten auf [38].

Als Beispiel ist in Abbildung 3.7 das C1s-Detailspektrum von CuPc (Kupfer-Phthalocyanin) gezeigt. In CuPc gibt es zwei unterschiedliche Arten von Kohlenstoffatomen: Einerseits diejenigen in den Benzolringen, die ausschließlich mit anderen Kohlenstoffatomen gebunden sind (violett markiert in Abb. 3.7) und andererseits diejenigen, die auch mit Stickstoffatomen gebunden sind (grün markiert in Abb. 3.7). Das C1s Spektrum von CuPc besteht daher aus zwei Hauptkomponenten. Eine Hauptkomponente liegt bei einer Bindungsenergie von knapp 285 eV und entspricht der C-C-Bindung. Eine zweite Hauptkomponente liegt bei einer Bindungsenergie von etwas weniger als 286 eV, wobei es sich um die C-N-Bindung handelt. Grund für die etwas größere Bindungsenergie dieser Elektronen ist die größere Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Kohlenstoff. Dies führt dazu, dass der Ladungsschwerpunkt der kovalenten C-N-Bindung näher beim Stickstoff als beim Kohlenstoff liegt und daher Ladung aus dem Valenzbereich der Kohlenstoffatome abgezogen wird, was gemäß Gleichung 3.7 eine höhere Bindungsenergie zur Folge hat. Zusätzlich zu diesen beiden Hauptkomponenten treten noch zwei Satelliten im C1s-Spektrum von CuPc auf, die aus inelastischen Streuprozessen von aus Hauptkomponenten stammenden Elektronen herrühren.

Satellitenlinien

Als Satellitenlinien bezeichnet man Linien in Spektren, die mit gewissem energetischen Abstand anderen Komponenten folgen. Hierfür gibt es verschiedene physikalische Ursachen, wobei Shake-up Satelliten und Plasmon Satelliten am bekanntesten sind.

Shake-up Satelliten: Regt ein Photoelektron auf seinem Weg aus der Probe ein anderes Elektron vom Valenzband ins Leitungsband bzw. vom HOMO ins LUMO an, so verringert sich seine kinetische Energie um den Wert der optischen Bandlücke. Solche Elektronen

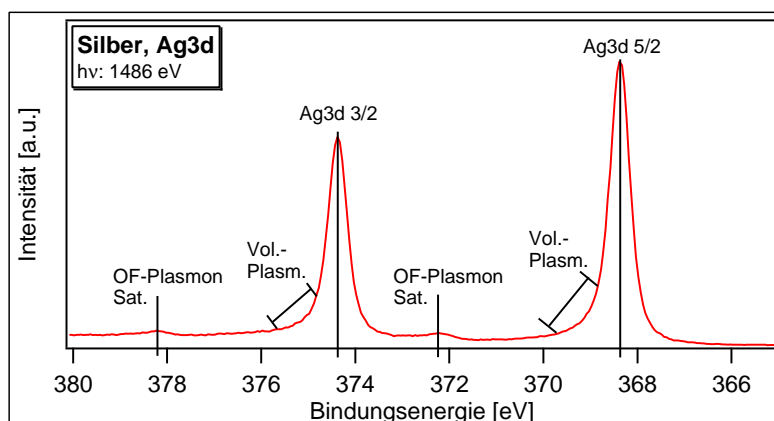


Abbildung 3.8.: Ag3d-Spektrum einer reinen Silberprobe: Mit einem Abstand von jeweils 4 eV von den Hauptkomponenten sind zwei Plasmon-Satelliten gut sichtbar.

erscheinen dann im Spektrum bei einer um eben den Wert der Lücke höheren Bindungsenergie. Dies ist der Grund für die beiden Satellitenlinien im C1s Spektrum von CuPc (hellviolett und hellgrün markiert in Abbildung 3.7). Die optische Bandlücke von CuPc beträgt 1,8 eV. In genau diesem Abstand zur zugehörigen Hauptkomponente treten die Satellitenlinien auf.

Plasmon Satelliten: In XP-Spektren von leitenden Proben findet man häufig sogenannte Plasmon Satelliten. Diese entstehen, da ein Teil der Photoelektronen beim Verlassen der Probe Plasmon-Schwingungen der Leitungselektronen der Probe anregt. Hierdurch verlieren diese Photoelektronen kinetische Energie entsprechend der Anregungsenergie der Plasmon-Schwingung. Als Beispiel ist in Abbildung 3.8 das 3d-Spektrum einer Silberprobe gezeigt. In diesem Spektrum sind zwei verschiedene Arten von Plasmonanregungen zu sehen: Die leicht asymmetrische Linienform der beiden Hauptkomponenten wird durch die Anregung von Volumenplasmonen verursacht, deren Anregungsenergie bei einigen Zehntel eV (IR) liegt. Desweiteren sind zwei Plasmon Satelliten sichtbar, die durch die Anregung von Oberflächenplasmonen entstehen. Die Anregungsenergie solcher Plasmonen beträgt typischerweise einige eV.

Elektronische Analyse

Mit Photoelektronenspektroskopie werden Bindungsenergien immer relativ zur Fermienergie der Probe gemessen. Daher können mit XPS-Messungen auch Änderungen der elektronischen Struktur beobachtet werden, wie sie z.B. bei der Dotierung einer Probe auftreten. Die Dotierung einer Probe führt zu freien Ladungsträgern in der Probe, was eine Verschiebung der Fermienergie nach sich zieht. Dies hat in den XP-Spektren eine gleichmäßige Verschiebung aller Rumpfniveaulinien zur Folge. Steigt die Fermienergie (n-Dotierung), verschieben sich die Rumpfniveaulinien zu höheren Bindungsenergien (Abbildung 3.9), fällt die Fermienergie (p-Dotierung), so verschieben sich die Rumpfniveaulinien zu kleineren Bindungsenergien.

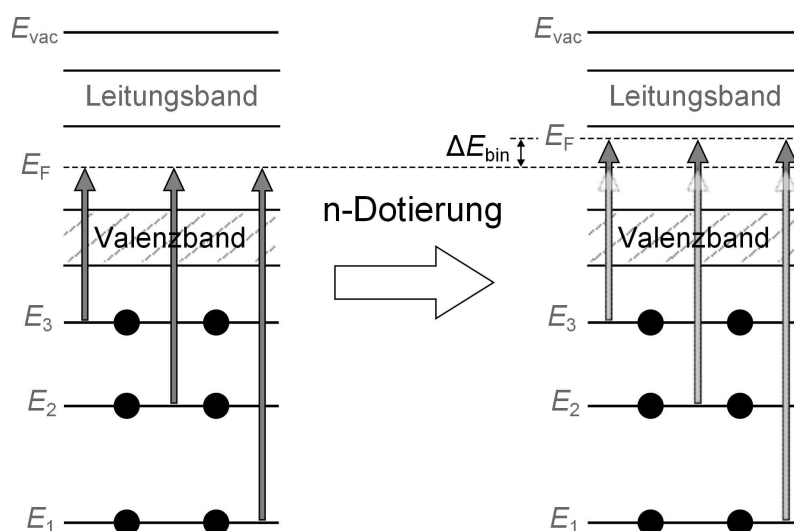


Abbildung 3.9.: Eine Verschiebung der Fermienergie einer Probe, wie sie z.B. bei Dotierung auftritt, führt zu einer gleichmäßigen Verschiebung aller Rumpfniveaueaks und kann somit mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden.

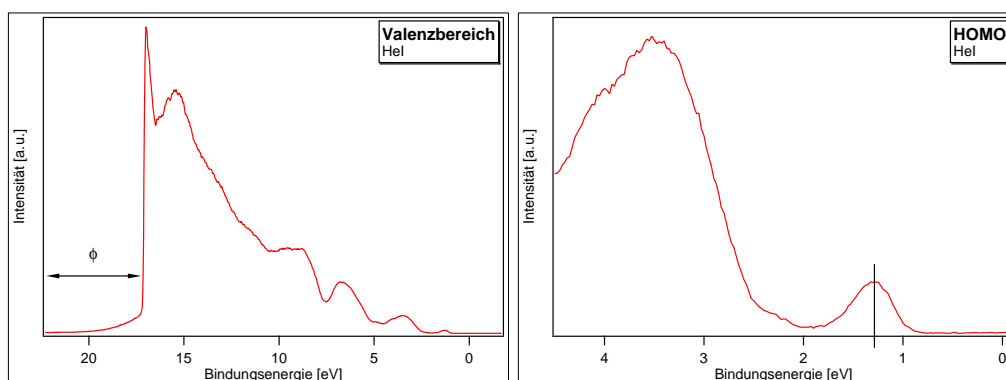


Abbildung 3.10.: Hel-Spektrum von CuPc: Aus Gründen der Deutlichkeit ist der Bereich kleiner Bindungsenergien noch einmal vergrößert dargestellt.

3.1.5. Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Bei UPS wird nicht Röntgenstrahlung, sondern UV-Strahlung zur Anregung der Probe genutzt. Als Lichtquelle dient in der Regel eine Helium-Gasentladungslampe, die Licht mit einer Energie von 21,2 eV (HeI) als auch 40,6 eV (HeII) bereitstellt. Die Linienbreite beträgt in beiden Fällen ca. 2 meV.

In Abbildung 3.10 ist das HeI-Spektrum von CuPc gezeigt. Bei einer Bindungsenergie von 0 eV liegt die Fermienergie und bei ca. 1,3 eV befindet sich das HOMO von CuPc. Am entgegengesetzten Ende des Spektrums, bei kleinen kinetischen Energien, steigt die Intensität sehr stark an, da dort sehr viele Sekundärelektronen, also inelastisch gestreute Elektronen, gemessen werden. Bei 17,2 eV geht die Intensität zurück auf null. Dies ist die sogenannte Sekundärelektronenkannte (SEK), mit deren Hilfe die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden kann. Dies ist in Abbildung 3.11 erläutert.

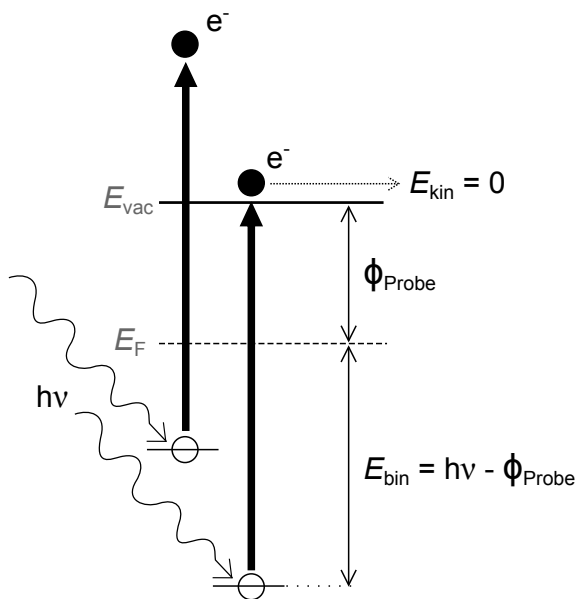


Abbildung 3.11.: Prinzip der Bestimmung der Austrittsarbeit einer Probe mit Hilfe von UPS: Die Differenz der Lichtenergie und der Bindungsenergie der energetisch am tiefsten liegenden Elektronen, die die Probe gerade noch verlassen können, entspricht der Austrittsarbeit der Probe.

Die Bindungsenergie der am stärksten gebundenen Elektronen der Probe, die durch Absorption eines Photons die Probe gerade noch verlassen können, beträgt

$$E_{\text{bin,max}} \equiv E_{\text{SEK}} = h\nu - \phi_{\text{Probe}}. \quad (3.8)$$

Somit folgt für die Austrittsarbeit der Probe

$$\phi_{\text{Probe}} = h\nu - E_{\text{SEK}}. \quad (3.9)$$

Die kinetische Energie dieser Elektronen ist an der Oberfläche der Probe null. Damit sie dennoch zum Analysator gelangen und detektiert werden können, muss eine Bias-Spannung U_{bias} zwischen Probe und Analysator angelegt werden. Dadurch werden die Photoelektronen in Richtung Analysator beschleunigt. Der damit verbundene Zugewinn an kinetischer Energie $\Delta E = -e \cdot U_{\text{bias}}$ wird später wieder aus dem erhaltenen Spektrum herausgerechnet, indem die Bindungsenergien um den Betrag von ΔE erhöht werden.

3.1.6. Grenzflächenexperimente

Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen halbleitenden Materialien sind sowohl aus technischer wie auch aus wissenschaftlicher Sicht von großem Interesse. Einerseits resultiert gerade aus der elektronischen und morphologischen Struktur dieser Grenzflächen die Funktionsweise praktisch sämtlicher elektronischer und optoelektronischer Bauteile, angefangen vom Transistor über die Solarzelle bis hin zur Leuchtdiode. Andererseits lässt sich in diesen Grenzschichten sehr gut die Interaktion zwischen beiden Halbleitern beobachten. Daher tragen diese Experimente sehr stark zum fundamentalen physikalischen und auch chemischen Verständnis bei.

Werden zwei Halbleiter aufeinander aufgebracht, so beschränkt sich der Bereich, in dem der Ladungsaustausch zwischen beiden Materialien stattfindet, nicht auf eine Atomlage

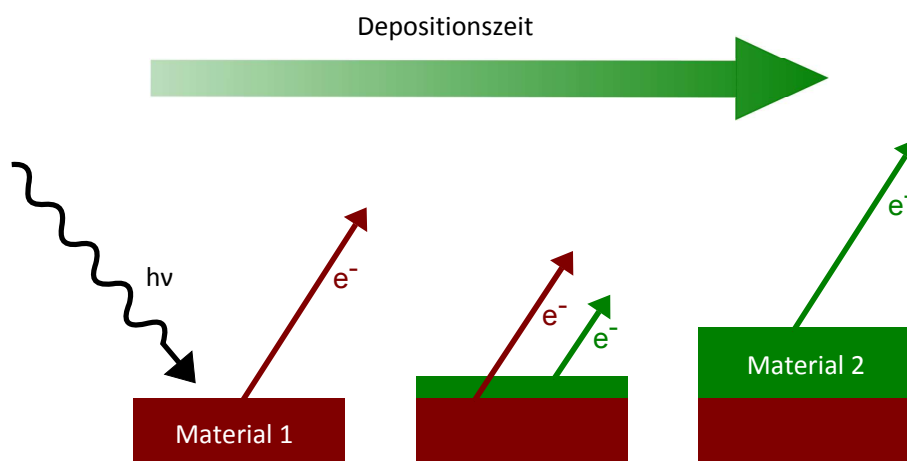


Abbildung 3.12.: Ablauf eines Grenzflächenexperiment: Man startet mit einer reinen Schicht des ersten Materials und bringt anschließend schrittweise das zweite Material auf. Nach jedem Bedampfungsschritt wird die Probe mittels Photoemissionsspektroskopie untersucht.

(Dipol), sondern erstreckt sich häufig etliche Nanometer weit in beide Richtungen (Raumladungszone). Die hohe Oberflächensensitivität von XPS erlaubt die Untersuchung dieser Strukturen durch den modellhaften und schrittweisen Nachbau der jeweiligen Grenzflächen. Hierbei startet man mit einer reinen Schicht des einen Materials, dem Substrat, und deponiert dann nach und nach das andere Material, das Adsorbat, auf, wobei nach jedem Bedampfungsschritt die Probe vollständig mittels Photoemissionsspektroskopie untersucht wird (Abbildung 3.12). Das Experiment ist beendet, wenn in den Spektren eine reine Schicht des Adsorbats sichtbar ist und jede weitere Bedampfung keine Änderung in der Intensität oder energetischen Lage mehr hervorruft. Hierdurch ist es möglich, den gesamten Grenzbereich zwischen zwei verschiedenen Materialien mit Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron aus dem Substrat in einer infinitesimal dicken Adsorbatschicht absorbiert wird, ist $1/\lambda_{\text{Adsorbat}}$, wobei $\lambda_{\text{Adsorbat}}$ die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Adsorbat ist. Für den Fall, dass die beiden Materialien schichtartig aufeinander aufwachsen, wird die Intensität I der Substratschicht mit steigender Bedeckung exponentiell gedämpft

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Adsorbat}}}\right). \quad (3.10)$$

Hierbei beschreibt I_0 die Intensität der reinen Substratschicht und d die Dicke der Adsorbatschicht.

Die Herleitung der Entwicklung der Intensität der Adsorbatschicht wird nun detaillierter betrachtet. Die von einer infinitesimal dicken Adsorbatschicht ausgehende Intensität sei I'_0 . Durch Dämpfung in den darüber liegenden Adsorbatschichten der Dicke d' (Gleichung 3.10) verringert sich diese zu

$$I' = I'_0 \cdot \exp\left(-\frac{d'}{\lambda_{\text{Adsorbat}}}\right). \quad (3.11)$$

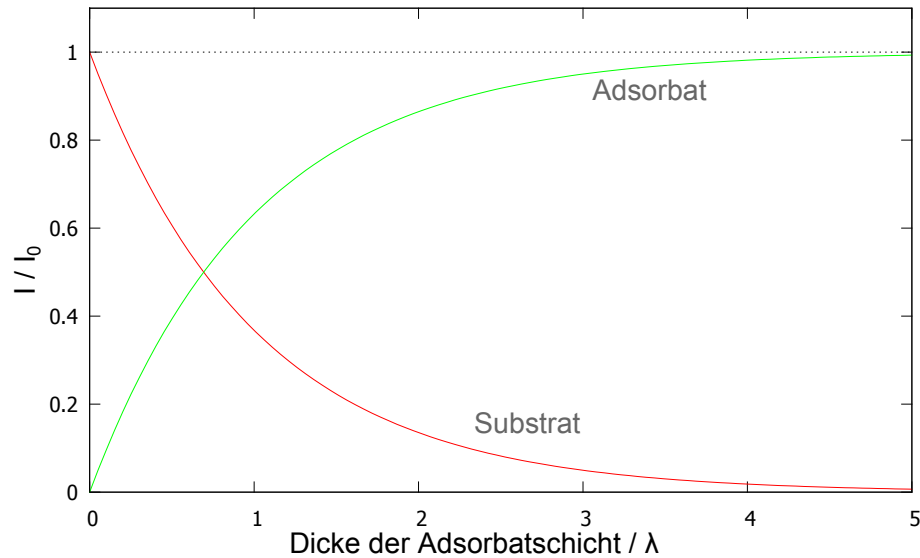


Abbildung 3.13.: Intensitätsentwicklung der Substrat und Adsorbatlinien in einem Grenzflächenexperiment für den Fall, dass beide Materialien schichtartig aufeinander aufwachsen.

Die Gesamtintensität I einer endlich dicken Adsorbatschicht erhält man durch Integration von I' über die Dicke d'

$$I = \int_0^d I'(d') dd' = \left[-\lambda_{\text{Adsorbat}} \cdot I'_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Adsorbat}}}\right) \right]_0^d \quad (3.12)$$

$$= I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Adsorbat}}}\right)\right). \quad (3.13)$$

Im letzten Ausdruck wurde $I_0 \equiv \lambda_{\text{Adsorbat}} \cdot I'_0$ gesetzt. Die Intensitätsentwicklung von Rumpfelektronen sowohl der Substrat- als auch Adsorbatschicht ist in Abbildung 3.13 grafisch dargestellt. In beiden hier betrachteten Fällen wird der Frank-van-der-Merwe-Wachstumsmodus vorausgesetzt.

3.2. Experimenteller Aufbau

Photoelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächensensitive Messmethode. Daher ist es sehr wichtig, dass die Oberflächen der zu untersuchenden Proben möglichst sauber sind. Aus diesem Grund wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Proben an integrierten UHV-Systemen hergestellt und analysiert. Der Basisdruck betrug im Präparationsteil aller Systeme 10^{-8} - 10^{-9} mbar, im Elektronenspektrometer $\leq 10^{-9}$ mbar. Insgesamt kamen drei verschiedene integrierte Systeme zum Einsatz, weshalb hier nicht auf alle Einzelheiten jedes Systems eingegangen wird, sondern stattdessen in Abbildung 3.14 der prinzipielle Aufbau dieser drei Anlagen veranschaulicht ist.

Das Substrat, auf dem die dünnen organischen Schichten aufgebracht werden, wird durch die Schleuse von außen in den Präparationsteil der Anlage eingebracht. Dieser Präparationsteil ist über einen durchgängigen UHV-Weg mit dem Spektrometer verbunden, so dass

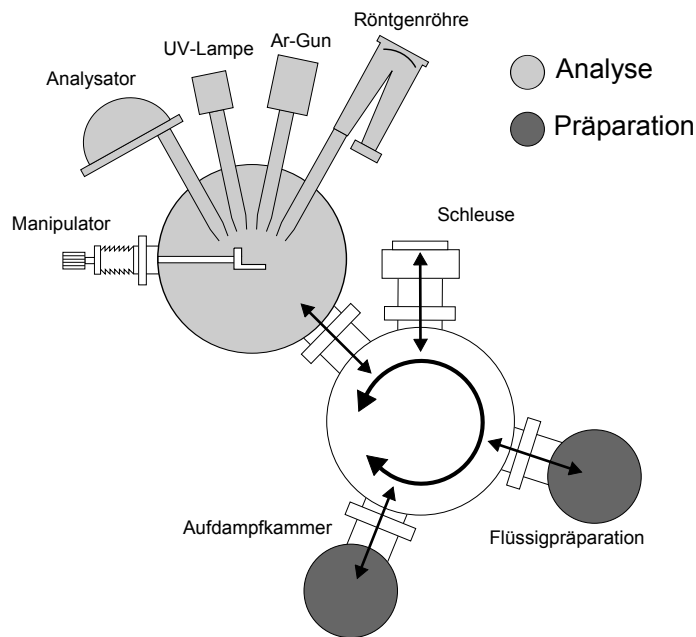


Abbildung 3.14.: Typischer Aufbau eines integrierten Systems zur Präparation und in-situ Messung von organischen Proben.

die Proben nach der Präparation nicht mehr in Kontakt mit Umgebungsluft kommen. Zur Präparation wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Arten von Kammern genutzt, zum einen Aufdampfkammern und zum anderen eine Kammer zur Flüssigpräparation unter einer Ar-Schutzgasatmosphäre. Im Fall der Flüssigpräparation wird, nachdem die Probe hergestellt ist, das Schutzgas abgepumpt und die Probe ins UHV eingebracht, so dass eine Oberflächenkontamination durch die Umgebung ausgeschlossen werden kann.

Desweiteren stand jeweils eine Argon-Sputterkanone zur Verfügung, um die Oberfläche von Proben, die von außen in das Spektrometer eingebracht werden, sauber zu sputtern. Durch den Beschuss mit Ar^+ -Ionen wird jedoch häufig die Morphologie der Probenoberfläche verändert.

3.2.1. Das System DAISY-SOL

In Darmstadt wurde das System DAISY-SOL² zur Herstellung und Charakterisierung der Proben genutzt (Abbildung 3.15). Zur Präparation steht dort eine Aufdampfkammer zur Verfügung, die aus zwei Doppelkreuzen aufgebaut ist (Abbildung 3.16). Am rechten Doppelkreuz sind Druckmessröhre, Turbopumpe und Probenaufnahme befestigt. In das linke Doppelkreuz können von unten zwei Quellen eingebaut werden. Dort findet die eigentliche Präparation der Proben statt. Um die Depositionszeit zu kontrollieren wird dabei die zu bedampfende Fläche des Substrats am Anfang nach oben gerichtet und mit Beginn der Bedampfung um 180 Grad gedreht.

²Darmstädter Integriertes System für Solarzellen

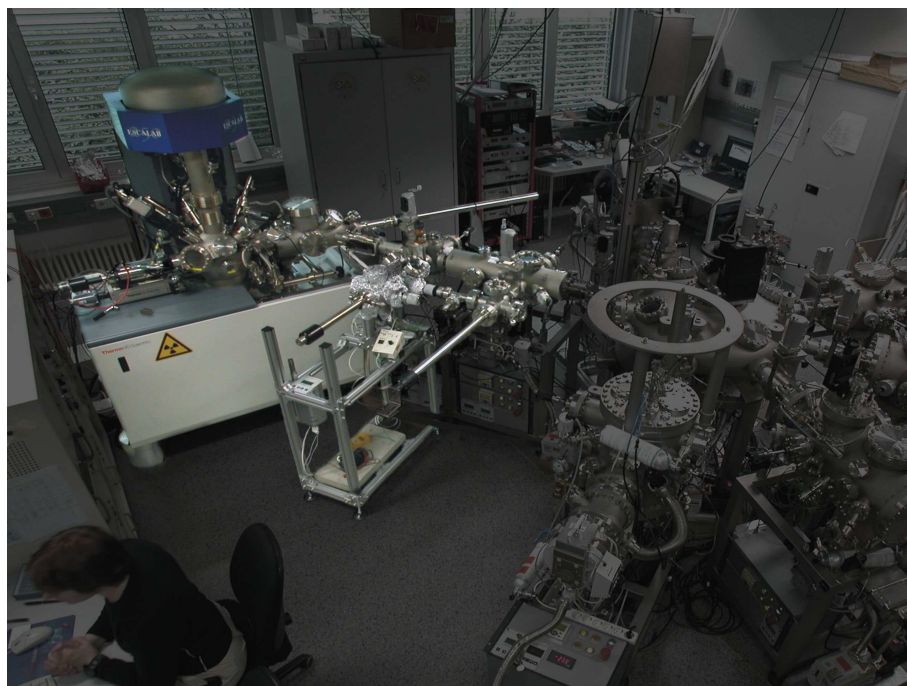


Abbildung 3.15.: Das integrierte System DAISY-SOL in Darmstadt: Links oben ist das Photoelektronenspektrometer Escalab 250 zu sehen. Über einen durchgängigen UHV-Weg ist das Spektrometer mit dem Präparationsteil verbunden, der sich rechts anschließt. Zur Präparation der Proben wurde in dieser Arbeit die Aufdampfkammer, die unmittelbar unterhalb des Spektrometers zu sehen ist, verwendet.

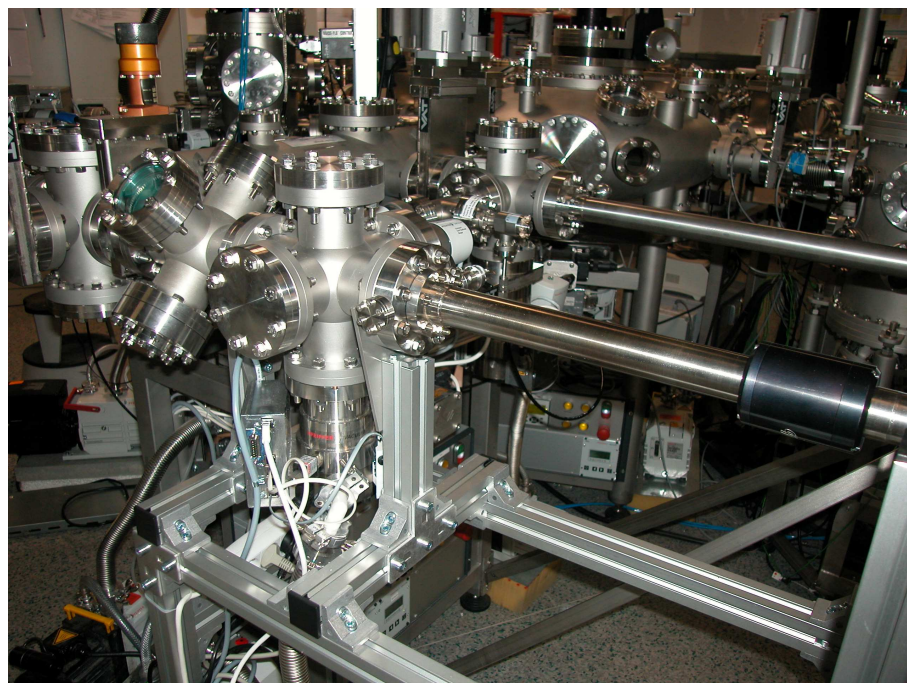


Abbildung 3.16.: Organik-Aufdampfkammer am System DAISY-SOL: Am rechten Doppelkreuz sind Druckmessröhre, Turbopumpe und Probenaufnahme angebracht. In das linke Doppelkreuz können von unten zwei Verdampfungsquellen eingebaut werden.

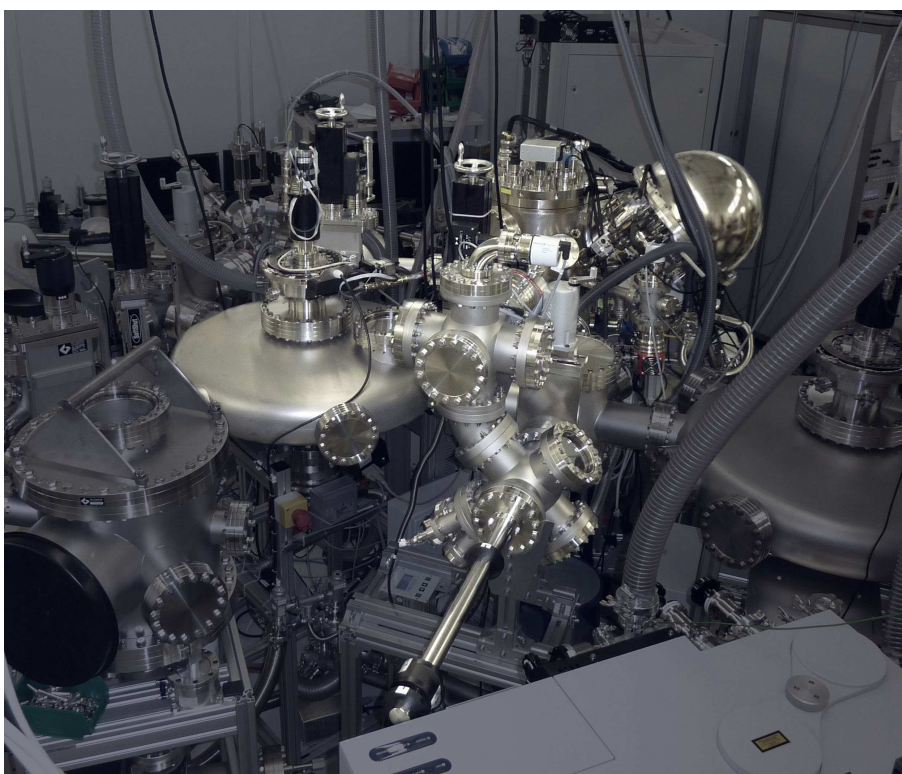


Abbildung 3.17.: Das integrierte System HEISY-ORG ist Teil des Cluster-Tools am InnovationLab in Heidelberg: Im Vordergrund ist die Aufdampfkammer zu sehen, die wie am DAISY-SOL aus zwei Doppelkreuzen aufgebaut ist, und in die bis zu acht Quellen eingebaut werden können. Über einen Verteiler (links) werden die Proben dann im UHV in das Photoelektronenspektrometer transferiert, das im Hintergrund zu sehen ist.

3.2.2. Das System HEISY-ORG

Das System HEISY-ORG³ ist Teil des Cluster-Tools in Heidelberg am InnovationLab. Auch hier steht zur Probenpräparation eine Aufdampfkammer zur Verfügung, die wie am DAISY-SOL aus zwei Doppelkreuzen aufgebaut ist (Abbildung 3.17, vorne). Allerdings ist in diesem Fall das Doppelkreuz, an dem Turbopumpe und Druckmessröhre angebracht sind, aus Platzgründen oberhalb des Präparations-Doppelkreuzes angebracht. Zudem wurden hier größere Doppelkreuze verwendet, so dass in diese Kammer bis zu acht Quellen gleichzeitig eingebaut werden können.

Die Probe wird wie am DAISY-SOL mit nach oben gerichteter zu bedampfender Fläche transferiert und zur Bedampfung gedreht.

3.2.3. Das System SoLiAS

In Berlin fanden die Experimente am Elektronenspeicherring BESSY⁴ II statt, der zum Helmholtz-Zentrum Berlin gehört. Hier stand das Strahlrohr U49/2-PGM2 zur Verfügung,

³Heidelberger Integriertes System für Organik

⁴Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung



Abbildung 3.18.: Integriertes System SoLiAS bei BESSY: Im vorderen Bereich des Bildes befindet sich die Aufdampfkammer. Nach der Präparation werden die Proben zur Messung in den hinteren Bereich der Anlage transferiert. Zusätzlich kann im oberen Teil des Systems ein Glasdoppelkreuz installiert werden, in dem Proben unter einer Ar-Schutzgasatmosphäre flüssig präpariert werden.

was Photonen mit einer durchstimmbaren Energie zwischen 90 eV und 1400 eV liefert. Die Linienbreite dieser Strahlung liegt bei einigen meV.

Zur Probenpräparation und Analyse wurde das System SoLiAS⁵ genutzt, das in Abbildung 3.18 gezeigt ist. Zur Herstellung der Proben kann wiederum eine Aufdampfkammer genutzt werden, bestehend aus einem Doppelkreuz, in das zwei Quellen eingebaut werden können (vorne in Abbildung 3.18). Zur Messung werden die Proben in den hinteren Teil der Anlage transferiert, wo sich das Spektrometer befindet. Zusätzlich kann im oberen Teil des Systems ein Glasdoppelkreuz angebracht werden, in dem Proben unter einer Ar-Schutzgasatmosphäre flüssig präpariert werden können. Diese werden nach der Präparation direkt ins UHV eingeschleust, ohne in Kontakt mit Umgebungsluft zu kommen.

⁵Solid Liquid Analysis System

4. Aufgabenstellung dieser Arbeit

Dieser Arbeit liegen zwei prinzipielle Aufgabenstellungen zugrunde. Im ersten Teil der Arbeit soll die Präparation organischer Charge-Transfer-Komplexe untersucht werden. CT-Komplexe wurden bereits erfolgreich als aktives Material und als Elektrodenmaterial in organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt [30, 32, 39, 40]. Desweiteren sind organische Solarzellen aus CT-Komplexen denkbar (Abschnitt 2.2). Zur Beurteilung der Verdruckbarkeit solcher Bauteile ist die Frage interessant, ob sich CT-Komplexe aus der flüssigen Phase heraus präparieren lassen. Daher werden in dieser Arbeit dünne Schichten des CT-Komplexes DBTTF-TCNQ sowohl konventionell auf das Substrat aufgedampft als auch durch Auftropfen der gelösten Einzelmaterialien direkt auf dem Substrat hergestellt. Durch Vergleich der resultierenden Spektren soll anschließend die erfolgreiche Bildung des CT-Komplexes überprüft werden.

Desweiteren werden die beiden Einzelmaterialien DBTTF und TCNQ im Ultrahochvakuum koverdampft. Diese Präparationsmethode hat weniger einen technischen Hintergrund als vielmehr einen analytischen. Durch die Präparation von sowohl nicht stöchiometrischen Kompositen als auch Grenzschichten dieser beider Materialien soll die Komplexbildung grundlegend untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird vor allem die Frage nach der elektronischen Struktur von Charge-Transfer-Komplexen im Mittelpunkt stehen. Hierzu werden neben DBTTF-TCNQ noch zwei weitere CT-Komplexe präpariert. Als zentraler Punkt soll hierbei überprüft werden, inwieweit sich der bei der Bildung der CT-Komplexe auftretende Ladungstransfer mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmen lässt.

Zusätzlich soll aus der Kombination der XPS-Ergebnisse und der FTIR-Messungen, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, ein konsistentes Modell der Ladungsverteilung in einem CT-Komplex abgeleitet werden. Weiterhin sollen aus den XP-Spektren Erkenntnisse über das Energiediagramm eines CT-Komplexes gewonnen werden. Hier soll die Frage beantwortet werden, ob sich die experimentellen Ergebnisse eher im reinen Anderson-Modell oder durch die Bildung von molekularen Hybridorbitalen zwischen Donator- und Akzeptormolekülen erklären lassen.

5. Verwendete Materialien

Seit Anfang der 1970er Jahre wurde eine Vielzahl organischer Charge-Transfer-Komplexe bestehend aus verschiedenen Donator- und Akzeptormolekülen untersucht. Sowohl der beobachtete Ladungsübertrag zwischen Donator- und Akzeptormaterialien und damit die elektronische Struktur als auch die morphologischen Eigenschaften der verschiedenen CT-Komplexe unterscheiden sich dabei stark voneinander. Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden drei verschiedene organische Charge-Transfer-Komplexe untersucht, deren Eigenschaften einen relativ großen Bereich des Spektrums abdecken. So unterscheidet sich einerseits die Größe des beobachteten Ladungsübertrages zwischen den drei Materialsystemen, andererseits haben die drei CT-Komplexe unterschiedliche Kristallstrukturen und daraus resultierend verschiedene elektronische Eigenschaften.

In diesem Kapitel werden zuerst die in dieser Diplomarbeit untersuchten Einzelmaterialien vorgestellt und danach die daraus gebildeten CT-Komplexe beschrieben. Anschließend wird auf die Präparation der Proben eingegangen.

5.1. Donatormaterialien

Im Folgenden werden die verwendeten Donatormaterialien eingeführt. Diese Klasse von Molekülen zeichnet ein relativ kleines Ionisationspotential aus, so dass es für solche Moleküle häufig energetisch günstig ist, Elektronen an andere Moleküle abzugeben. Bei den in dieser Diplomarbeit verwendeten Donatormolekülen handelt es sich um Fulvalenderivate, deren elektronische Eigenschaften sich durch die Variation der funktionellen Seitengruppen beeinflussen lassen.

5.1.1. Tetrathiafulvalene (TTF)

Die Molekülstruktur von TTF ist in Abbildung 5.1 dargestellt. TTF ist ein planares Molekül, bestehend aus zwei aromatischen Fünfringen, die über eine Doppelbindung verknüpft sind. Die Fünfringe bestehen jeweils aus zwei Schwefel- und drei Kohlenstoffatomen. Die Ionisationsenergie von TTF beträgt 4,82 eV [32].

5.1.2. Dibenzotetrathiafulvalen (DBTTF)

DBTTF besitzt in großen Teilen die gleiche Molekülstruktur wie TTF, jedoch schließt sich zusätzlich zu beiden Seiten des Moleküls je ein Benzolring an (Abbildung 5.1) [41, 42]. Aufgrund der Planarität des Moleküls, bedingt durch die sp^2 -hybridisierten Schwefel- und Kohlenstoffatome, weist DBTTF gute Stapel Eigenschaften auf. Die Ionisationsenergie von

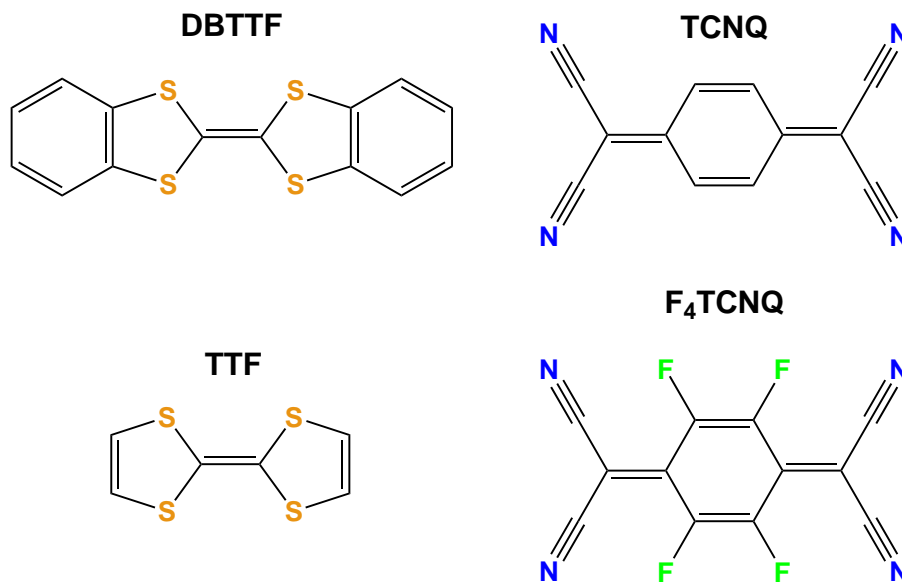


Abbildung 5.1.: Molekülstrukturen der verwendeten Einzelmaterialien. **Links:** Donatormoleküle DBTTF und TTF. **Rechts:** Akzeptormoleküle TCNQ und F₄TCNQ

DBTTF ist mit 5,16 eV etwas größer als das von TTF [32]. Daher wird es an Luft weniger schnell oxidiert und eignet sich besser für technische Anwendungen [43, 44]. Sowohl als Einkristall als auch als amorphe Schicht findet DBTTF Anwendung als aktives Material in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) [30, 32, 44, 45].

5.1.3. Natrium (Na)

Um Charge-Transfer-Komplexe mit einem starken Donator herstellen zu können, wurde zusätzlich zu den beiden organischen Donatormolekülen Natrium als Donatormaterial verwendet. Natrium ist ein Alkalimetall aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems und besitzt somit ein schwach gebundenes s-Elektron. Dieses Elektron wird bei Kontakt mit anderen Materialien sehr leicht abgegeben, weshalb im Charge-Transfer-Komplex in der Regel ein vollständiger Ladungstransfer beobachtet wird [46].

5.2. Akzeptormaterialien

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Akzeptormaterialien vorgestellt. Charakteristisch für diese Moleküle ist eine große Elektronenaffinität, so dass diese leicht Elektronen von anderen Molekülen aufnehmen können. Daher wurden die Akzeptormaterialien, die im folgenden beschrieben werden, bereits erfolgreich zur p-Dotierung organischer Halbleiter verwendet [20, 30, 47, 48].

5.2.1. 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ)

TCNQ ist ein planares Molekül bestehend aus einem zentralen Sechsring, an den sich an zwei gegenüberliegenden Seiten je ein Kohlenstoffatom anschließt. Mit jedem dieser beiden Kohlenstoffatome sind weiterhin zwei Cyano-Gruppen verbunden (Abbildung 5.1). Die Elektronenaffinität von TCNQ wurde von KANAI et al. mittels inverser Photoelektronenspektroskopie gemessen und beträgt 4,23 eV [49]. Damit ist diese nur geringfügig kleiner als die Ionisationsenergien der beiden oben vorgestellten Donatormaterialien (siehe Abschnitt 5.1).

5.2.2. 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (F₄TCNQ)

Bei F₄TCNQ handelt es sich um ein TCNQ Derivat, bei dem die vier mit dem zentralen Kohlenstoffring verbundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind (Abbildung 5.1). Hierdurch ist die Elektronenaffinität von F₄TCNQ noch einmal größer als diejenige von TCNQ und beträgt 5,08 eV [49]. Somit ist die Elektronenaffinität von F₄TCNQ annähernd so groß wie die Ionisationsenergie von DBTTF (5,16 eV).

5.3. Charge-Transfer-Komplexe

Alle in dieser Arbeit untersuchten CT-Komplexe besitzen ein Donator / Akzeptorverhältnis von 1:1. Im Folgenden werden die Kristallstruktur und die daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften der untersuchten CT-Komplexe beschrieben.

5.3.1. DBTTF-TCNQ

DBTTF-TCNQ ist ein kristallines, rötlich braunes Material, dessen Struktur in Abbildung 5.2 skizziert ist¹. Charakteristisch für diesen CT-Komplex sind die gemischten Stapel von DBTTF- und TCNQ-Molekülen, wobei sich beide Moleküle abwechseln. Je zwei Cyano-Gruppen eines TCNQ-Moleküls liegen dabei über der zentralen C-C-Doppelbindung des DBTTF-Moleküls und der Abstand zwischen beiden Molekülen beträgt 3,4 Å [50]. Die Größe des Ladungsübertrages z von DBTTF auf TCNQ wurde sowohl über Röntgenbeugung an Einkristallen als auch über Infrarotspektroskopiemessungen bestimmt. XRD-Messungen lieferten dabei einen Wert von $z_{\text{XRD}} = 0,32 e^-$ [50], IR-Messungen bestimmten einen Ladungsübertrag von $z_{\text{IR}} = 0,46 e^-$ [51]. DBTTF-TCNQ besitzt halbleitenden Charakter und kann in einkristalliner Form als aktives Material für OFETs verwendet werden [30, 32, 33, 40].

¹Sämtliche Strukturbilder der CT-Komplexe wurden aus Röntgenstrukturdaten mit der freien Software MERCURY erzeugt. Quelle: *The Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)*.

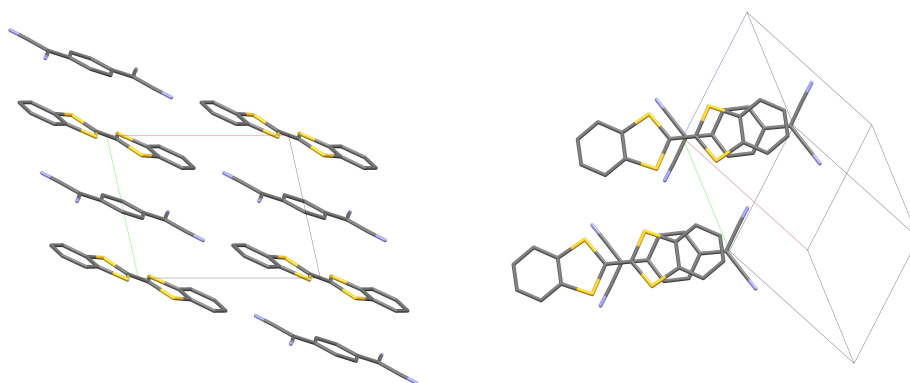


Abbildung 5.2.: Kristallstruktur von DBTTF-TCNQ: Gut erkennbar sind die planaren gemischten Stapel der beiden Molekülsorten [50, 52].

5.3.2. TTF-TCNQ

Wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, liegen im Fall von TTF-TCNQ getrennte Stapel von TTF- und TCNQ-Molekülen vor. Benachbarte Stapel sind dabei in einem Winkel von annähernd 90° zueinander verkippt, weshalb sich das in [53] beschriebene Fischgrätenmuster ergibt.

Mittels Raman-Spektroskopie wurde für TTF-TCNQ ein Ladungsübertrag von $z_{\text{Ra}} = 0,59 e^-$ bestimmt [54]. Innerhalb der getrennten Stapel liegt aufgrund der Planarität der Moleküle ein sehr guter Überlapp der π -Elektronen benachbarter Moleküle vor. Daher existieren eindimensionale Bänder entlang der Stapelachse [35, 36, 55]. Diese Bänder sind durch den Ladungsübertrag von TTF auf TCNQ teilweise mit Ladungsträgern gefüllt, woraus sich die sehr große elektrische Leitfähigkeit von TTF-TCNQ entlang der Stapelachse erklärt. Da TTF-TCNQ außerdem auch eine sehr große Stabilität an Luft aufweist, eignet es sich sehr gut als Elektrodenmaterial von OFETs [30–33, 40].

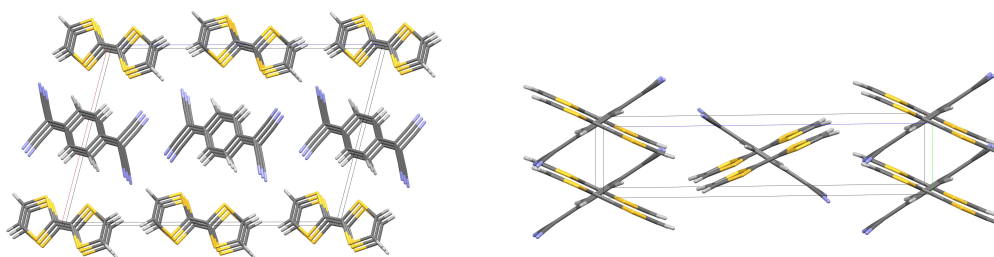


Abbildung 5.3.: Kristallstruktur von TTF-TCNQ. **Links:** Blick entlang der Stapelachse, so dass gut die getrennten TTF- und TCNQ-Stapel gut sichtbar sind. **Rechts:** Seitenansicht der Stapel, hier wird die in [53] beschriebene Fischgräten-Struktur deutlich

XRD-Messungen weisen in TTF-TCNQ auf einen Peierls-Phasenübergang bei 54 K hin [15, 56]. Unterhalb dieser Temperatur liegt eine Dimerisierung sowohl der Donator- als auch Akzeptormoleküle innerhalb der Stapel vor, so dass in diesem Temperaturbereich die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ sehr stark sinkt [27, 57].

5.3.3. DBTTF-F₄TCNQ

Wie TTF-TCNQ weist auch DBTTF-F₄TCNQ getrennte Stapel von Donator- und Akzeptormolekülen auf, allerdings bilden bei Raumtemperatur sowohl Donatoren als auch Akzeptoren Dimere (Abbildung 5.4). Hervorgerufen wird diese Dimerisierung vermutlich durch eine Peierlsinstabilität, denn es gibt Hinweise auf einen Peierlsübergang bei 390 K [58]. Der Ladungsübertrag wurde mit Hilfe von XRD-Messungen bestimmt und beträgt ein volles Elektron [58]. In Verbindung mit der Dimerisierung der Stapel führt dies bei DBTTF-F₄TCNQ zu einer deutlich geringeren elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu TTF-TCNQ. Trotzdem kann DBTTF-F₄TCNQ als Elektrodenmaterial in OFETs eingesetzt werden [30, 32, 33].

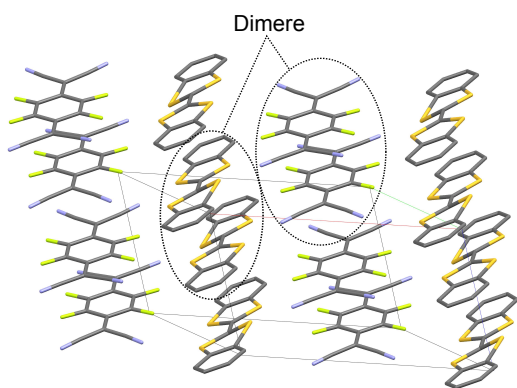


Abbildung 5.4.: Kristallstruktur von DBTTF-F₄TCNQ: Getrennte Stapel von Donator- und Akzeptormolekülen, wobei sich jeweils Dimere bilden. [58]

5.4. Herstellung der Proben

Im folgenden Abschnitt wird die Dünnschichtpräparation der verschiedenen Materialien und Charge-Transfer-Komplexe vorgestellt. Alle Materialien wurden, wenn nicht anders angegeben, bei SIGMA ALDRICH erworben und ohne weitere Aufbereitung direkt verwendet. Als Substrat wurden, wenn nicht anders angegeben, kommerziell erhältliche mit Indiumzinnoxid (ITO, *engl. für Indium Tin Oxide*) beschichtete Glassubstrate verwendet.

5.4.1. Einzelmaterialien

Die Präparation sämtlicher dünner Schichten der Einzelmaterialien erfolgte durch thermische Verdampfung im Ultrahochvakuum. Die dabei verwendeten Quellen bestehen aus einem Keramiktiegel, der mit einem Tantaldraht umwickelt ist, durch welchen er thermisch geheizt wird (Abbildung 5.5). Um eine gute Wärmeverteilung zu gewährleisten,

ist der Heizdraht von einem Kupferblech umgeben. Die Quelltemperatur wird durch den Quellenstrom gesteuert und mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Die für die verschiedenen Materialien verwendeten Verdampfungsparameter sind im Anhang in Abschnitt A.2 zusammengefasst.

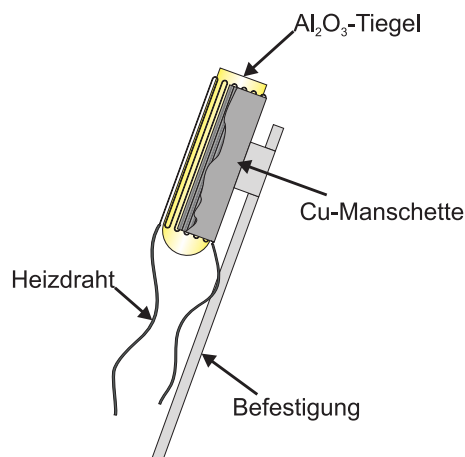


Abbildung 5.5.: Quelle zum Verdampfen der verschiedenen Proben: Das entsprechende Material befindet sich in einem Keramiktiegel, welcher thermisch geheizt wird.

5.4.2. CT-Komplexe

DBTTF-TCNQ

DBTTF-TCNQ wurde auf drei verschiedene Arten präpariert:

1. Flüssigpräparation des CT-Komplexes und anschließende Verdampfung im UHV:

Bei dieser Methode handelt es sich um das Standardverfahren zur Herstellung dünner Schichten von CT-Komplexen, wobei die Probenpräparation in zwei Schritten erfolgt. Im ersten Schritt wird aus den beiden Einzelmaterialien der CT-Complex hergestellt. Im zweiten Schritt wird dieser dann im Ultrahochvakuum in einer wie in Abbildung 5.5 skizzierten Quelle verdampft.

Die Flüssigpräparation des CT-Komplexes erfolgt dabei nach den in Abbildung 5.7 gezeigten Schritten:

1. Abwiegen beider Einzelmaterialien, um unter Berücksichtigung des Molgewichts ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 zu gewährleisten.
2. Lösen beider Materialien in Tetrahydrofuran (THF). Die Strukturformel von THF ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Es werden dabei 50 – 100 mg jedes Einzelmaterials in 25 ml THF gegeben und bei 60 °C einige Minuten mit einem Magnetrührer vermischt, bis sich das Material vollständig gelöst hat.
3. Beide Lösungen werden zusammen gegeben und ca. zwei Tage im Abzug gelagert. Im resultierenden Gemisch reagieren die beiden Materialien miteinander und es fallen Kristallite des CT-Komplexes aus.

- Die entstandenen Kristallite werden schließlich filtriert und noch einmal zwei Tage im Abzug gelagert, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist.

2. Flüssigpräparation des CT-Komplexes direkt auf dem Substrat:

Bei dieser Präparationsmethode reagieren die Einzelmaterialien direkt auf dem Substrat miteinander und bilden den CT-Komplex. Hierzu wurden wiederum beide Einzelmaterialien in THF gelöst (Abbildung 5.7) und anschließend unter einer Argon-Atmosphäre zeitgleich auf das Substrat aufgetropft (Abbildung 5.8, links). Danach wurde die Probe ohne weiteren Kontakt mit Luft in eine UHV-Schleuse eingebracht, so dass das Lösungsmittel abdampfen konnte.

3. Präparation des CT-Komplexes durch Coverdampfung der Einzelmaterialien:

Als drittes Verfahren zur Präparation von DBTTF-TCNQ wurden beide Ausgangsmaterialien in einer UHV-Kammer koverdampft (Abbildung 5.8, rechts). Vorteil dieser Methode ist, dass die Herstellung des CT-Komplexes ohne Verwendung eines Lösungsmittels geschieht. Hierdurch können mögliche Einflüsse von THF auf die dünnen CT-Komplex-Schichten ausgeschlossen werden.

TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ

Diese beiden CT-Komplexe wurden ausschließlich nach Verfahren Nr. 1 flüssig präpariert und anschließend im Ultrahochvakuum verdampft.

Na-TCNQ

Um die Interaktion von Na mit TCNQ untersuchen zu können, wurde eine alternative Präparationsmethode gewählt. Es wurde zuerst eine reine TCNQ-Schicht auf ein ITO-Substrat aufgedampft. Anschließend wurde hierauf schrittweise Natrium abgeschieden.

Hierzu wurden Natrium-Dispenser der Firma SAES GETTERS verwendet (Abbildung 5.9). Diese bestehen aus einem trapezförmigen Metallcontainer, in dem sich eine Mischung aus Natriumchromat (Na_2CrO_4) und einem Reduktionsmittel (Zr 84% - Al 16%) befindet. An der Oberseite des Metallcontainers befindet sich ein kleiner Spalt, der nahezu vollständig von einem unterhalb platzierten Metalldraht verdeckt wird. Wird dieser Draht über die

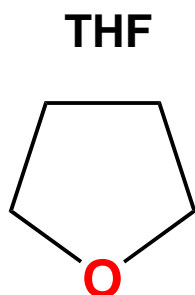


Abbildung 5.6.: Strukturformel von Tetrahydrofuran: THF wurde genutzt, um die Einzelmaterialien zur Herstellung des CT-Komplexes zu lösen.

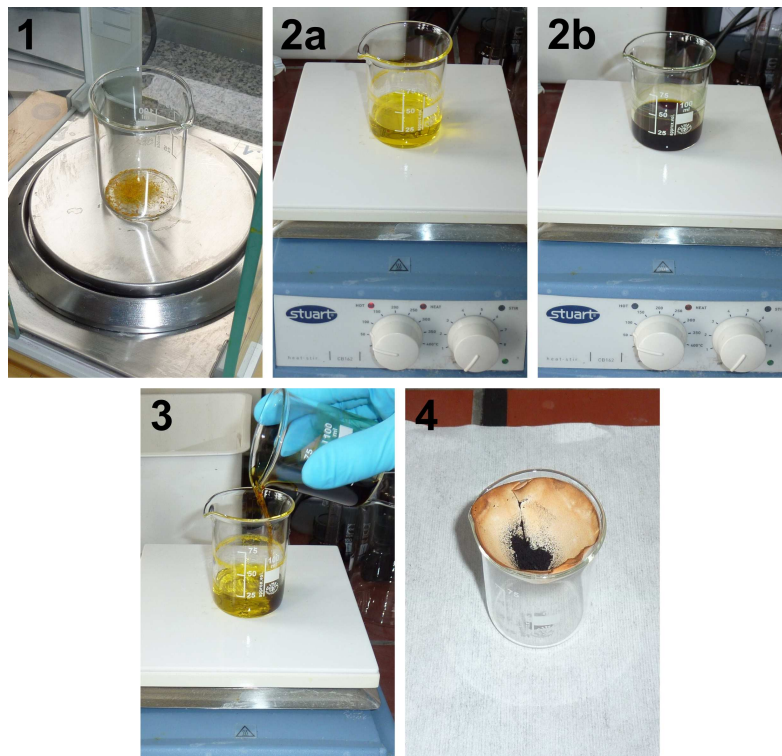


Abbildung 5.7.: Flüssigpräparation der CT-Komplexe. 1: Abwiegen der Einzelmaterialien. 2: Lösen beider Materialien in THF. 3: Beide Lösungen werden gemischt und im Abzug gelagert, bis die CT-Komplexe ausfallen. 4: Filtrierung der CT-Komplexe.

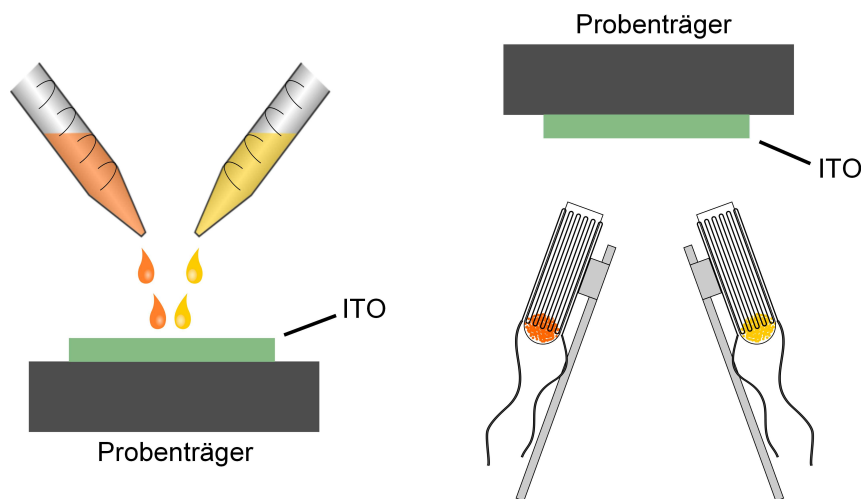


Abbildung 5.8.: Links: Flüssigpräparation dünner Schichten des CT-Komplexes direkt auf dem Substrat. Beide Ausgangsmaterialien werden in THF gelöst und unter einer Argon-Atmosphäre auf das Substrat aufgetropft. Rechts: Präparation des CT-Komplexes durch Koverdampfung der beiden Einzelmaterialien in einer UHV-Kammer.

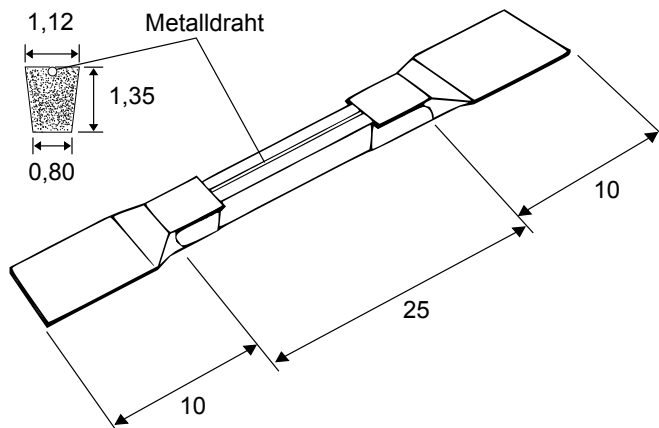


Abbildung 5.9.: Natrium-Dispenser der Firma SAES GETTERS (alle Angaben in mm). Entommen aus [59] und überarbeitet.

beiden elektrischen Kontakte geheizt, so setzt die Reduktion von Natrium ein. Dieses wird anschließend verdampft und kann den Dispenser durch den Spalt verlassen.

Vor der ersten Benutzung des Dispensers muss dieser ca. eine halbe Stunde mit einem Strom von 1 – 2 A ausgegast werden, um Verunreinigungen von der Oberfläche des Dispensers zu lösen. Anschließend wird der Strom in Schritten von 1 A erhöht, bis bei einem Strom von ca. 5 – 6 A die Emission von Natrium beginnt.

Um sicherzustellen, dass das so verdampfte Natrium nicht direkt von Restgasmolekülen in der Verdampfungskammer oxidiert wird, wurde diese nach jedem Tausch des Dispensers über das Wochenende ausgeheizt. Hierdurch wurde ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht, der ausreichend für die erfolgreiche Deposition von metallischem Natrium ist.

6. Wissenschaftliche Ausgangslage

Bereits Anfang der 1980er Jahre untersuchten CHAPPELL et al. systematisch Charge-Transfer-Komplexe des Akzeptors TCNQ mittels Infrarotspektroskopie [51]. Sie entdeckten dabei eine lineare Beziehung zwischen der Anregungsenergie der in Abbildung 6.2 links skizzierten CN-Streckschwingung des TCNQ-Moleküls und des im CT-Komplex auftretenden Ladungsübertrages z (Abbildung 6.1).

Erklären lässt sich die Änderung der Anregungsenergie dieser Streckschwingung folgen-

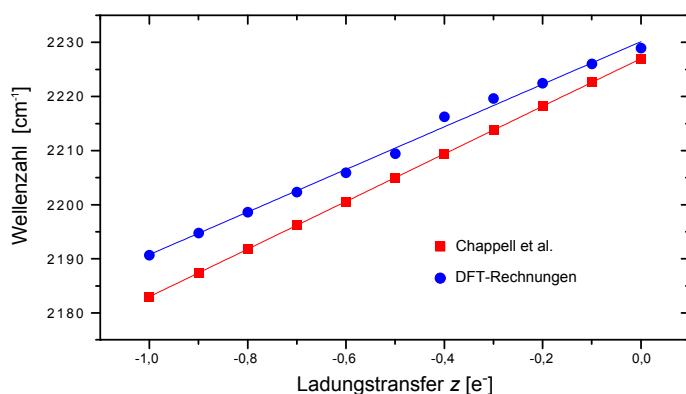


Abbildung 6.1.: Anregungsenergie der in Abbildung 6.2 skizzierten CN-Streckschwingung von TCNQ in Abhängigkeit des Ladungstrfers des CT-Komplexes. Entnommen aus [13] und überarbeitet.

dermaßen: In Abhängigkeit der Größe des Ladungstrfers von den Donator- auf die TCNQ-Moleküle wird deren LUMO verschieden stark partiell gefüllt. Da das LUMO einen antibindenden Charakter besitzt und zu einem Großteil auf den CN-Gruppen des TCNQ-Moleküls lokalisiert ist, verringert sich die Bindungsstärke in diesen Gruppen. Somit vergrößert sich mit steigender Besetzung des LUMOs die Bindungslänge der Cyano-Gruppen, was eine Verkleinerung der Anregungsenergie der Streckschwingung zur Folge hat.

Im Zuge ihrer Diplomarbeiten an der Universität Heidelberg untersuchten Sebastian Beck und Diana Nanova organische CT-Komplexe mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) [12,13]. Rechts in Abbildung 6.2 sind die hierbei aufgenommenen Spektren der infrarotaktiven CN-Streckschwingung von reinem TCNQ, DBTTF-TCNQ und TTF-TCNQ gezeigt. Wie in Abschnitt 5.3 erläutert wurde, liegt sowohl in DBTTF-TCNQ als auch in TTF-TCNQ ein partieller Ladungsübertrag vor. Für DBTTF-TCNQ wurde dieser mit Hilfe von Röntgenbeugung zu $z_{\text{XRD}} = 0,32 e^-$ [50], für TTF-TCNQ mittels Raman-Spektroskopie zu $z_{\text{Ra}} = 0,59 e^-$ bestimmt [54]. Abbildung 6.2 bestätigt, dass die Anregungsenergie dieser Schwingung mit steigendem Ladungstransfer geringer wird. Insbesondere existiert in beiden CT-Komplexen genau eine Absorptionsbande. Dies weist darauf hin, dass in den beiden CT-Komplexen jeweils alle TCNQ-Moleküle die gleiche Ladung tragen. Dies entspricht der in Abbildung 2.7 dargestellten Situation mit $z < 1 e^-$.

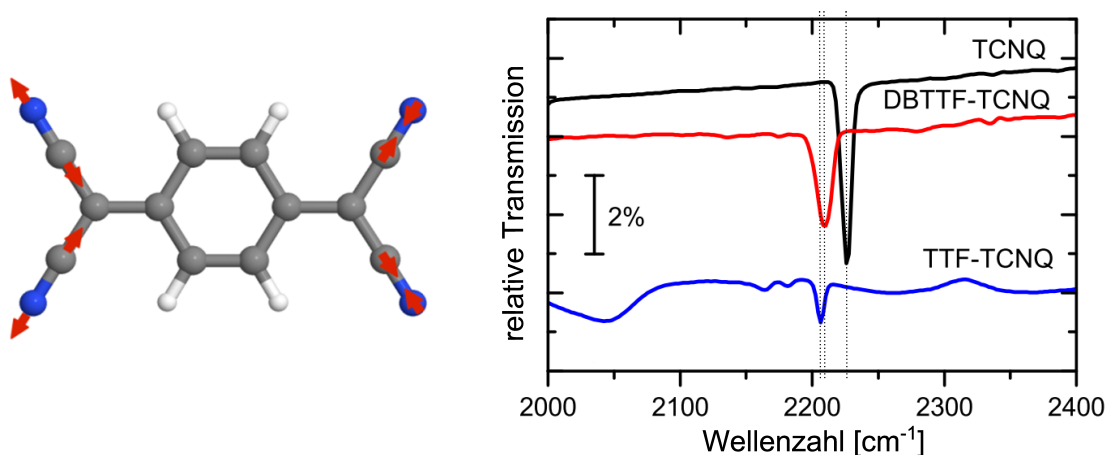


Abbildung 6.2.: Links: Infrarotaktive CN-Streckschwingung des TCNQ-Moleküls. Wird das LUMO mit Ladung gefüllt, ändert sich die Bindungslänge der Cyano-Gruppen. Dies hat eine Änderung der Anregungsenergie der Streckschwingung zur Folge. Rechts: IR-Absorptionsbande der CN-Streckschwingung von reinem TCNQ verglichen mit DBTTF-TCNQ und TTF-TCNQ. Entnommen aus [12] und überarbeitet.

Die Verschiebung der Anregungsenergie der CN-Streckschwingung in Abhängigkeit des Ladungstransfers lässt sich mit Hilfe von DFT-Rechnungen¹ berechnen. Dabei wird das LUMO von TCNQ schrittweise mit Ladung gefüllt und die jeweils energetisch günstigste Molekülstruktur berechnet. Zu beachten ist, dass TCNQ hierbei als isoliertes Gasphasenmolekül betrachtet wird. Aus der Molekülstruktur lässt sich dann die Anregungsenergie der CN-Bande in Abhängigkeit der in das LUMO transferierten Ladungsmenge bestimmen. So kann die experimentell beobachtete lineare Beziehung zwischen Anregungsenergie der Streckschwingung und Ladung im TCNQ-LUMO bestätigt werden (Abbildung 6.1).

Es stellt sich nun die Frage, wie sich ein partiell gefülltes LUMO aller TCNQ-Moleküle aus physikalischer Sicht verstehen lässt. In Abbildung 6.3 sind links die Energieniveaus eines Donator-Akzeptor-Paares im Anderson-Modell dargestellt. Ein Ladungsübertrag im CT-Komplex besteht im Transfer eines Elektrons vom HOMO des Donators in das LUMO des Akzeptors. Wenngleich sich hiermit ein Ladungstransfer von $z = 1 e^-$ sehr gut nachvollziehen lässt, ist die Erklärung eines partiellen Ladungstransfers problematisch.

Dieses einfache Ladungstransfermodell kann erweitert werden, indem analog zum Dotiermechanismus in Abbildung 2.5 rechts Hybridorbitale zwischen dem HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors eingeführt werden. Diese Situation ist rechts in Abbildung 6.3 dargestellt. Im Grundzustand ist dann das bindende Hybridorbital zweifach besetzt. Somit verringert sich die Ladungsträgerkonzentration im Valenzbereich der Donatormoleküle, diejenige der Akzeptormoleküle erhöht sich. Da sich Hybridorbitale aus Linearkombinationen der beteiligten Molekülorbitale zusammensetzen, ergibt sich ein partieller Ladungstransfer auf das LUMO des Akzeptors je nach Anteil des LUMOs im Hybridorbital.

¹Angefertigt wurden die Rechnungen von Andreas Fuchs, BASF SE.

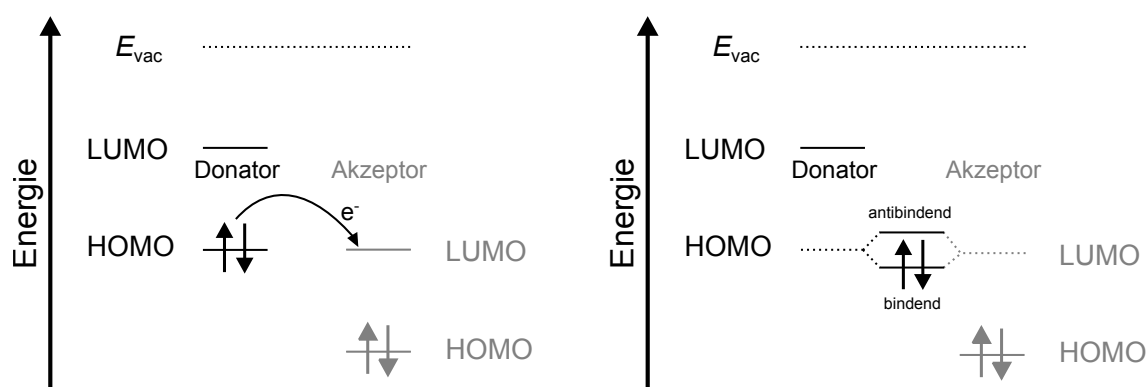


Abbildung 6.3.: **Links:** Energieniveaus eines Donator-Akzeptor-Paares im reinen Anderson-Modell. Ein Ladungstransfer von $z = 1 e^-$ lässt sich leicht verstehen, die Erklärung eines partiellen Ladungstransfers ist jedoch problematisch. **Rechts:** Bildung von molekularen Hybridorbitalen als Folge einer Interaktion zwischen HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors. Im Grundzustand ist das bindende Orbital zweifach besetzt. Dies entspricht in erster Näherung partiell besetzten Molekülorbitalen.

7. Charakterisierung der Einzelmaterialien

In diesem Kapitel werden die beiden Einzelmaterialien DBTTF und TCNQ charakterisiert. Hierzu wurden am DAISY-SOL reine Schichten beider Materialien auf ITO aufgedampft, wobei die Bedampfungszeit so gewählt wurde, dass die Substratmissionen nicht mehr sichtbar waren. Dies entspricht einer nominellen Schichtdicke von mehr als 15 nm. Im Fall von TCNQ ist es dabei entscheidend, ein nicht mit Ar^+ -Ionen geätztes Substrat zu verwenden, da die Haftung der Moleküle ansonsten sehr schlecht ist. Die zur Herstellung der Schichten verwendeten Verdampfungsparameter befinden sich im Anhang in Abschnitt A.2.

7.1. DBTTF

In Abbildung 7.1 ist das Übersichtsspektrum einer reinen DBTTF-Schicht zu sehen. Deutlich zu erkennen sind sowohl Schwefel- als auch Kohlenstoffemissionen. Weitere Elemente, insbesondere Sauerstoff, sind nicht sichtbar, die Probe besitzt folglich eine saubere Oberfläche. Die S2p- und C1s-Rumpfniveauspektren sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die vier

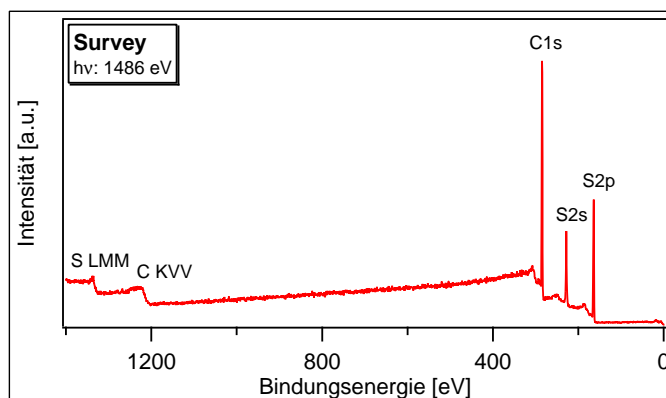


Abbildung 7.1.: Eine reine Schicht DBTTF wurde am DAISY-SOL präpariert und spektroskopiert. Außer den Kohlenstoff- und Schwefelemissionen sind im Übersichtsspektrum keine weiteren Linien zu erkennen, die Probe besitzt eine saubere Oberfläche.

Schwefelatome in DBTTF besitzen eine äquivalente chemische Umgebung, daher tritt im S2p-Spektrum nur eine Komponente auf, die die typische Dublett-Struktur eines p-Orbitals aufweist.

Im Fall des Kohlenstoffes ist die Situation komplizierter. Es gibt drei Spezies von C-Atomen in DBTTF (Abbildung 7.2 rechts). Die insgesamt acht Kohlenstoffatome in den äußeren Benzolringen besitzen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome als Bindungspartner. Weiter in Richtung Mitte des Moleküls schließen sich insgesamt vier C-Atome an, die an je ein Schwefelatom und zwei Kohlenstoffatome gebunden sind. Die beiden C-Atome in der Mitte schließlich haben zwei Schwefelatome und nur ein Kohlenstoffatom als Bindungspartner.

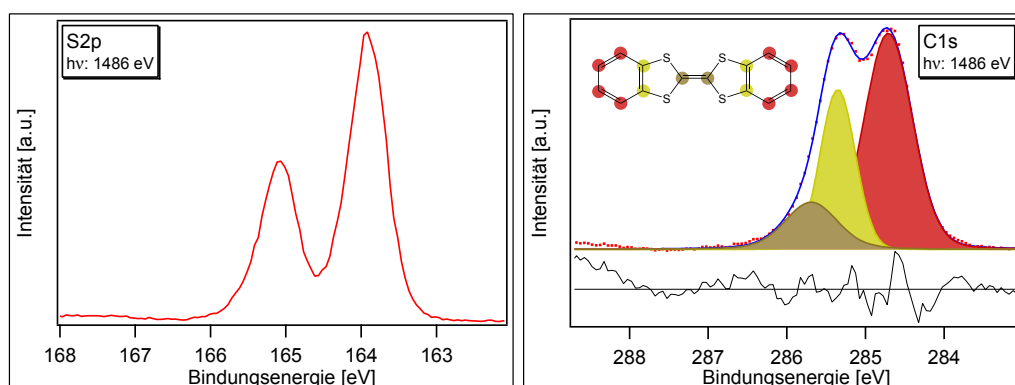


Abbildung 7.2.: Rumpfniveauspektren von DBTTF: Die Schwefelatome des Moleküls besitzen eine äquivalente chemische Umgebung, daher tritt im S2p-Spektrum nur eine Dublett-Emission auf. Das C1s-Spektrum dagegen besteht aus drei chemisch verschobenen Komponenten, die auf die verschiedenen Kohlenstoffpositionen im Molekül zurückgeführt werden können.

Farbe	Bindungsenergie [eV]	Intensität	stöchiometr. Anteil	erwartet
braun	285,71	1911	1	1
gelb	285,35	3997	2,09	2
rot	284,69	7723	4,04	4

Tabelle 7.1.: Bindungsenergien und Intensitäten der drei angepassten Komponenten des C1s-Spektrums von DBTTF.

Die Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel sind sehr ähnlich. Nach der Pauling-Skala besitzt Kohlenstoff einen Wert von 2,55; Schwefel einen Wert von 2,58. Daher ist eine Vorhersage der Lage des Ladungsschwerpunktes einer kovalenten C-S-Bindung schwierig. Schwefel besitzt jedoch außer den zwei an der σ -Bindung teilnehmenden Elektronen noch vier weitere Valenzelektronen in zwei freien Elektronenpaaren, Kohlenstoff hingegen nur ein weiteres π -Elektron. Da Schwefel mehr π -Elektronen für das mesomere System bereitstellen kann als Kohlenstoff, könnte erwartet werden, dass die mit Schwefelatomen bindenden Kohlenstoffatome eine negative Partialladung gegenüber den Kohlenstoffatomen in den äußeren Benzolringen besitzen und dementsprechend im C1s-Spektrum bei einer kleineren Bindungsenergie liegen. Dieser Vorgang wird auch „positiver Mesomerer Effekt“ (+M-Effekt) genannt.

In Abbildung 7.2 ist rechts die Anpassung des C1s-Spektrums von DBTTF zu sehen, wobei die Fehlerkurve fünffach überhöht gezeichnet wurde. Es sind drei Komponenten zu erkennen, deren Bindungsenergien und integrierte Intensitäten in Tabelle 7.1 angegeben sind. Die braunfarbene Komponente besitzt einen Anteil von 14% an der Gesamtintensität des C1s-Spektrums und kann daher den beiden zentralen Kohlenstoffatomen in DBTTF zugeordnet werden ($2/14 \approx 0,14$). Die Intensität der gelb dargestellten Komponente ist doppelt so hoch. Hieraus lässt sich schließen, dass diese Emission auf die vier Kohlenstoffatome zurückgeht, die mit jeweils einem Schwefelatom und zwei weiteren Kohlenstoffatomen gebunden sind. Die rot eingefärbte Komponente in Abbildung 7.2 kann den insgesamt acht Atomen in den äußeren Benzolringen zurückgeordnet werden.

Entgegen dem Modell des +M-Effekts liegen die mit Schwefel bindenden Kohlenstoffatome

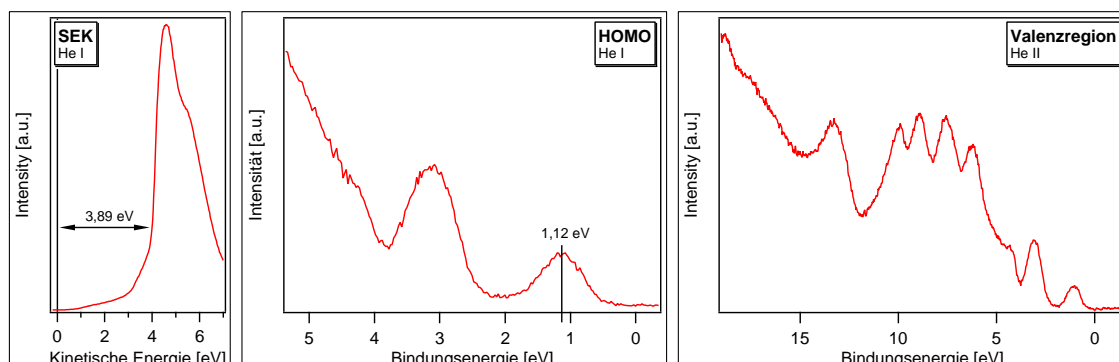


Abbildung 7.3.: Sekundärelektronenkante und Valenzregion von DBTTF: Für die HOMO-Position wird das Maximum der Komponente im UP-Spektrum verwendet, da wie DFT-Rechnungen zeigen diese aus nur einem Energieeigenwert besteht. Zusammen mit der Lage der Sekundärelektronenkante lässt sich damit die Ionisationsenergie von DBTTF bestimmen (Tabelle 7.2).

HOMO _{Max} [eV]	Austrittsarbeit ϕ [eV]	Ionisationspotential _{Max} [eV]
1,12	3,89	5,01

Tabelle 7.2.: HOMO-Position, Austrittsarbeit und Ionisationsenergie von DBTTF.

bei einer höheren Bindungsenergie und tragen folglich eine positive Partialladung gegenüber den Kohlenstoffatomen in den Benzolringen. Somit ist die chemische Verschiebung aufgrund der geringen Differenzen der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel viel größer als erwartet. Verantwortlich hierfür könnte eine Wechselwirkung der vier nicht an der σ -Bindung teilnehmenden Valenzelektronen des Schwefels mit dem π -Elektronensystem sein.

Die Spektren der Valenzregion und Sekundärelektronenkante von DBTTF sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Die Austrittsarbeit ϕ der Probe kann nach Gleichung 3.9 direkt aus der Lage der Sekundärelektronenkante abgelesen werden. Für die HOMO-Position von DBTTF können zwei Werte bestimmt werden, einerseits die Einsatzkante und andererseits das Maximum der HOMO-Emission in Abbildung 7.3. Aus DFT-Rechnungen (siehe Abschnitt 7.1.1) ist bekannt, dass die HOMO-Emission zwischen 0,8 und 1,8 eV nur aus einem einzigen Molekülorbital besteht. Daher ist im Fall von DBTTF die Bindungsenergie des Maximums charakteristisch für das HOMO und wird verwendet.

Die Austrittsarbeit, die HOMO-Position und daraus resultierend die Ionisationsenergie von DBTTF sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Vergleicht man die so bestimmte Ionisationsenergie von 5,01 eV mit dem von T. MORI angegebenen Wert von 5,16 eV [32], der ebenfalls mit UPS bestimmt wurde, so findet man eine relativ gute Übereinstimmung.

7.1.1. Vergleich mit DFT-Rechnungen

In diesem Abschnitt werden die experimentell bestimmten Spektren von DBTTF mit Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen verglichen. Alle in dieser Arbeit gezeigten DFT-Rechnungen wurden von Andreas Fuchs und Lars Lauke, BASF SE, durchgeführt. Es handelt

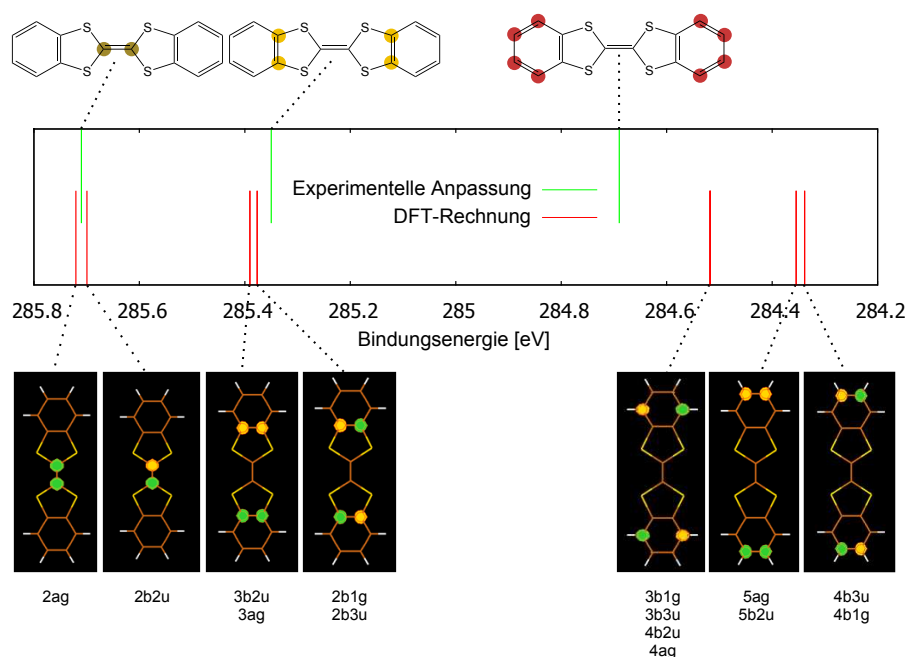


Abbildung 7.4.: DFT-Rechnungen der Energieeigenwerte des C1s-Rumpfniveaus von DBTTF: Die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Komponenten ist zufriedenstellend.

sich dabei um Gasphasenrechnungen. Verwendet wurde das Funktional *b3-lyp* mit Basissatz *def2-TVZP*.

In Abbildung 7.4 sind in rot die berechneten Energieeigenwerte des C1s-Rumpfniveaus zu sehen, wobei unterhalb die zugehörigen Molekülorbitale angegeben sind. Die Phase der an diesen Molekülorbitalen beteiligten Atomorbitale ist in grün bzw. gelb dargestellt. Es fällt auf, dass in den Rechnungen C-Atome an äquivalenten chemischen Positionen teilweise nicht entartet sind und zu zwei leicht verschiedenen Energieeigenwerten führen (z.B. die beiden zentralen C-Atome ganz links in Abbildung 7.4). Der Grund hierfür ist, dass die verschiedenen Kohlenstoffatome nicht isoliert betrachtet werden können, sondern aus Symmetriegründen Molekülorbitale mehrerer 1s-Elektronen berücksichtigt werden müssen. Da es sich um Rumpfelektronen handelt, geht mit diesen Molekülorbitalen zwar keine Delokalisierung der Elektronen einher. Es kommt jedoch aufgrund einer Wechselwirkung dieser Molekülorbitale mit Valenz-Molekülorbitalen gleicher Symmetrie zu einer leichten Aufspaltung der Energieeigenwerte.

Zum Vergleich sind in Abbildung 7.4 ebenfalls die Bindungsenergien der drei experimentell angepassten Komponenten gezeigt. Über DFT-Rechnungen lassen sich keine absoluten Bindungsenergien bestimmen. Man erhält nur die relative energetische Lage der verschiedenen Energieeigenwerte. Daher wurde die absolute Position der berechneten Energieeigenwerte so gewählt, dass die beiden Energieeigenwerte bei ca. 285,7 eV mit der entsprechenden experimentell bestimmten Komponente übereinstimmen. Insgesamt ist die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Bindungsenergien für die verschiedenen Kohlenstoffatome zufriedenstellend. Es wird durch DFT-Rechnungen bestätigt, dass die beiden zentralen Kohlenstoffatome des Moleküls bei der höchsten und die sich in den Benzolringen befindenden C-Atome bei der geringsten Bindungsenergie im C1s-Spektrum liegen. Der

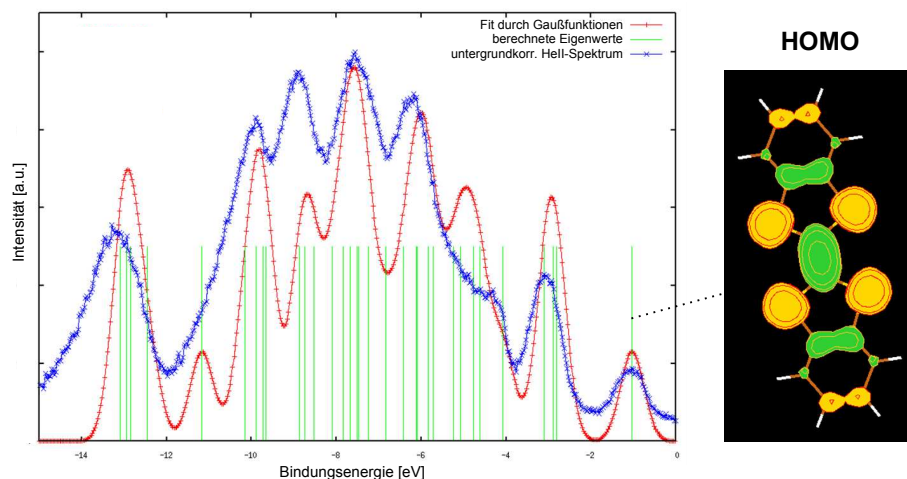


Abbildung 7.5.: **Links:** DFT-Rechnung des Valenzbereichs von DBTTF. Mit Hilfe von Gaußfunktionen, die die Energieeigenwerte verbreitern, lässt sich das Hell-Spektrum sehr gut anpassen. **Rechts:** Räumliche Ausdehnung des HOMO von DBTTF.

angepasste energetische Abstand der beiden linken Komponenten im Spektrum und die berechneten Werte stimmen nahezu vollständig überein. Demgegenüber liefern die DFT-Rechnungen für die Bindungsenergien der insgesamt acht nicht mit Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome eine ca. 200 - 350 meV zu geringe Bindungsenergie. Ein Grund für diese Abweichung könnten Polarisations- bzw. Abschirmeffekte im Festkörper sein. Bei den DFT-Daten handelt es sich um Gasphasenrechnungen (isolierte Moleküle), die solche Effekte nicht berücksichtigen.

DFT-Rechnungen wurden auch für die Valenzelektronen von DBTTF durchgeführt. Die berechneten Energieeigenwerte sind links in Abbildung 7.5 dargestellt. Das untergrundkorrigierte experimentell ermittelte Spektrum lässt sich sehr gut mit Hilfe der DFT-Daten anpassen. Hierzu wurden die berechneten Energieeigenwerte mit Hilfe von Gaußfunktionen verbreitert.

In Abbildung 7.5 ist rechts die räumliche Ausdehnung des HOMOs von DBTTF dargestellt, wie sie aus den DFT-Daten hervorgeht. Es ist zu erkennen, dass die Ladungsdichte im zentralen Bereich des Moleküls deutlich höher ist als in den äußeren Benzolringen. Dies entspricht dem bereits erwähnten +M-Effekt aufgrund der zwei freien Elektronenpaare der Schwefelatome.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich mit Hilfe von DFT-Gasphasenrechnungen die experimentell ermittelten Spektren sehr gut verstehen lassen. Im C1s-Rumpfniveauspektrum gibt es zwar leichte quantitative Abweichungen, jedoch stimmt die relative Lage der berechneten Energieeigenwerte qualitativ gut mit den experimentellen Daten überein. Somit scheinen intermolekulare Effekte für die Form der XP-Spektren von DBTTF eine untergeordnete Rolle zu spielen. Es dominieren die intramolekularen Wechselwirkungen.

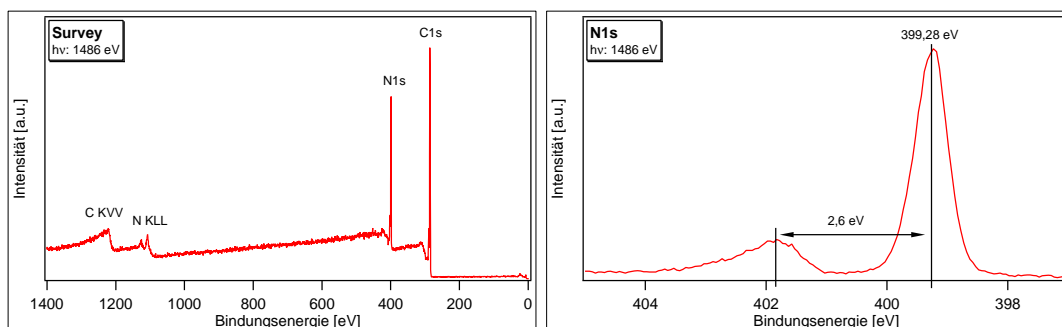


Abbildung 7.6.: Links: Übersichtsspektrum von TCNQ. Außer den Emissionen von Kohlenstoff und Stickstoff sind keine weiteren Linien zu sehen. Die aufgedampfte Schicht ist dicht und es sind keine Adsorbate an der Probenoberfläche vorhanden. Rechts: Im N1s-Spektrum wird eine Hauptkomponente und ein Shake-up Satellit beobachtet.

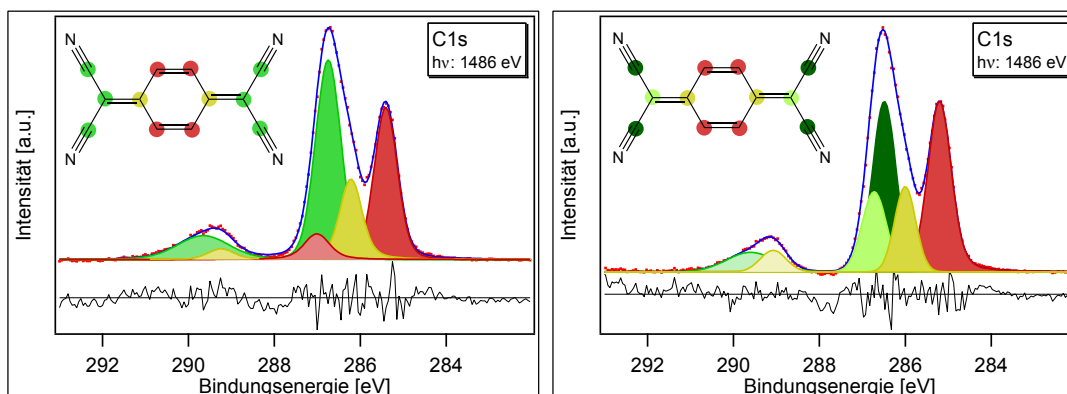


Abbildung 7.7.: Links: Anpassung der Komponenten des C1s-Spektrums wie sie von Corinna Hein durchgeführt wurde [19]. Bei der Zuordnung der einzelnen Komponenten wurden quantenmechanisch berechnete Ladungsdichten an den Kohlenstoffatomen berücksichtigt [60]. Rechts: Erweiterung der Anpassung durch getrennte Betrachtung der hell- und dunkelgrün markierten Kohlenstoffatome. Die CN-Gruppen werden auch als „Pseudohalogenide“ mit einem großen negativen induktiven Effekt bezeichnet, weshalb die damit verbundenen C-Atome (hellgrün) bei der größten Bindungsenergie liegen.

7.2. TCNQ

In Abbildung 7.6 ist das Übersichtsspektrum einer reinen Schicht TCNQ gezeigt. Es sind sowohl Rumpfniveau- als auch Augeremissionen von Kohlenstoff und Stickstoff zu sehen. Daneben sind keine weiteren Linien, insbesondere auch kein Sauerstoff, sichtbar, d.h. die aufgedampfte Schicht ist dicht und es liegen keine Adsorbate auf der Oberfläche vor.

Alle Stickstoffatome in TCNQ besitzen eine äquivalente chemische Umgebung. Daher wird im N1s-Detaillspektrum (Abbildung 7.7, rechts) nur eine Hauptkomponente erwartet. Zusätzlich dazu liegt bei einer 2,6 eV höheren Bindungsenergie eine zweite kleinere Emission. Hierbei handelt es sich um einen Shake-up Satelliten. Die optische Bandlücke von TCNQ beträgt somit 2,6 eV.

Im Fall des Kohlenstoffs ist die Situation komplizierter, denn es existieren vier unter-

schiedliche Kohlenstoffpositionen in TCNQ [60]. In Abbildung 7.7 ist die Anpassung der verschiedenen Komponenten des C1s-Rumpfniveaus zu sehen, wie sie von Corinna Hein in ihrer Diplomarbeit durchgeführt wurde [19]. Die zentralen vier Kohlenstoffatome (rot markiert), die jeweils mit einem Wasserstoff- und zwei weiteren Kohlenstoffatomen gebunden sind, erwartet man bei der geringsten Bindungsenergie. Grund hierfür ist die geringe Elektronegativität von Wasserstoff, weshalb diese C-Atome eine negative Partialladung tragen sollten. Dieser Effekt setzt sich induktiv zu den beiden weiteren Kohlenstoffatomen des zentralen Sechsrings fort (gelb markiert), so dass auch für diese noch eine leicht negative Partialladung vermutet werden kann. Daher liegt die entsprechende Komponente im C1s-Spektrum bei einer nur geringfügig höheren Bindungsenergie als die rot markierten C-Atome. Stickstoff besitzt eine hohe Elektronegativität. Sowohl die vier C-Atome der Cyano-Gruppen, als auch aufgrund des induktiven Effektes die sich daran anschließenden Kohlenstoffatome (grün markiert) werden daher bei einer großen Bindungsenergie erwartet. Allerdings konnten diese beiden Komponenten bei der Anpassung von Corinna Hein nicht voneinander getrennt werden. Es wurde daher nur eine Komponente angepasst. Zusätzlich zu diesen drei Hauptkomponenten wurden drei Shake-up Satelliten angepasst. Die linken beiden Satellitenlinien besitzen dabei wiederum einen Abstand von 2,6 eV von ihren zugehörigen Hauptlinien. Der zu den zentralen C-Atomen des Sechsrings gehörige Shake-up Satellit liegt demgegenüber nur ca. 1,9 eV von der Hauptkomponente entfernt. Da sowohl aufgrund der Satellitenstruktur des einkomponentigen N1s-Spektrums als auch wegen der beiden linken Satellitenlinien im C1s-Spektrum ein energetischer Abstand von 2,6 eV erwartet wird, ist der deutlich geringere Abstand dieser Satellitenlinie überraschend.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden die Komponenten des C1s-Spektrums angepasst. Das Ergebnis ist im rechten Teil von Abbildung 7.7 zu sehen und unterscheidet sich in zwei Punkten von der eben vorgestellten Anpassung. Zum einen wurde auf den Shake-up Satelliten bei einer Bindungsenergie von ca. 287 eV verzichtet. Der Grund hierfür ist, dass sich dieser wegen des geringen Abstandes von 1,9 eV von der zugehörigen Hauptkomponente aus physikalischer Sicht nicht motivieren lässt.

Zum anderen wurden die vier C-Atome der Cyano-Gruppen und die beiden sich daran anschließenden C-Atome getrennt angepasst. Aufgrund der großen Elektronegativität von Stickstoff würden die Emissionen der Kohlenstoffatome der CN-Gruppen eigentlich bei der größten Bindungsenergie erwartet. Allerdings können die CN-Gruppen aus chemischer Sicht als Einheit betrachtet werden und werden auch als „Pseudohalogenide“ bezeichnet. Ihre chemischen Eigenschaften ähneln denen der Elemente aus der 7. Hauptgruppe des Periodensystems. Daher liegen die mit den CN-Gruppen bindenden Kohlenstoffatome bei der größten und die vier direkt mit Stickstoff bindenden C-Atome bei einer etwas kleineren Bindungsenergie. Da diese beiden Komponenten so nahe beisammen liegen und Shake-up Satelliten in der Regel sehr viel breiter als Hauptlinien sind, wurde für beide Komponenten ein gemeinsamer Shake-up Satellit angepasst.

Überprüft werden kann diese Anpassung anhand der integrierten Intensitäten der verschiedenen Komponenten (Tabelle 7.3). Die Intensität der hellgrün markierten Komponente ist ungefähr halb so groß wie die der dunkelgrün markierten Komponente. Dies entspricht der Erwartung aufgrund des Atomverhältnisses. Die gemeinsame Intensität dieser zwei Komponenten einschließlich des Shake-up Satelliten liegt bei 51%. Aufgrund des Atomverhältnisses werden 50% erwartet. Die andere Hälfte der Gesamtintensität teilt sich in die

Farbe	Bindungsenergie [eV]	Intensität ohne Sat.	Intensität mit Sat.	stöchiometr. Anteil	erwartet
hellgrün	286,72	2567	9052	3	3
dunkelgrün	286,48	5240			
gelb	286,00	2355	3087	1	1
rot	285,20	5773	5773	1,87	2

Tabelle 7.3.: Bindungsenergien und Intensitäten der Komponenten des C1s-Rumpfniveaus von TCNQ: Die Anpassung der Komponenten wird durch die beobachteten Intensitäten bestätigt.

gelb und rot markierten Komponenten auf. Die rot markierte Komponente geht dabei auf vier, die gelb markierten Komponenten nur auf zwei C-Atome zurück. Das Intensitätsverhältnis von diesen beiden Komponenten liegt erwartungsgemäß auch ca. bei 2:1. Insgesamt wird die Anpassung und Zuordnung der Komponenten sehr gut bestätigt.

In Abbildung 7.8 sind die Valenzspektren und die Sekundärelektronenkante von TCNQ gezeigt. Die aus den Spektren bestimmten Werte für die Austrittsarbeit ϕ , die Position des HOMO und hieraus folgend die Ionisationsenergie sind in Tabelle 7.4 angegeben. Für die HOMO-Position wurde dabei das Maximum der in den UP-Spektren sichtbaren Komponente verwendet. Auch hier lässt sich diese Komponente nur auf einen einzigen Energieeigenwert zurückführen, der somit charakteristisch für das HOMO ist.

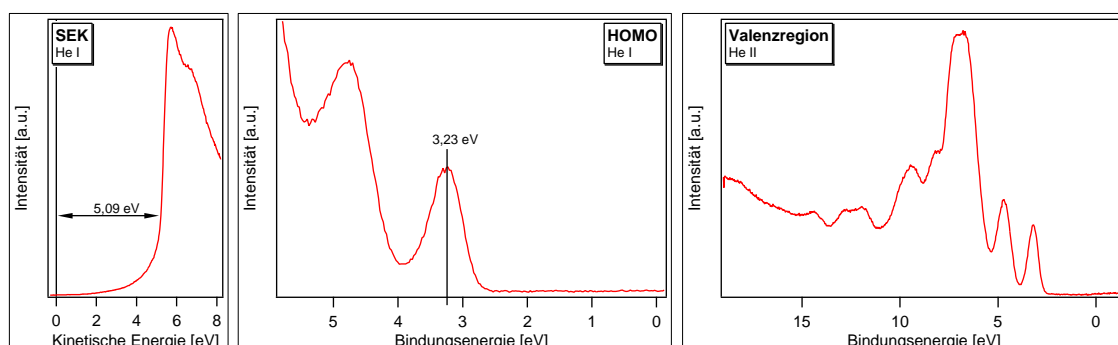


Abbildung 7.8.: Valenzbereich und Sekundärelektronenkante von TCNQ. Die daraus abgelesenen Werte für die Austrittsarbeit ϕ , HOMO-Position und Ionisationsenergie sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

HOMO _{Max} [eV]	Austrittsarbeit ϕ [eV]	Ionisationsenergie _{Max} [eV]
3,23	5,09	8,32

Tabelle 7.4.: Austrittsarbeit ϕ , Position des HOMO und Ionisationsenergie von TCNQ, wie sie aus den UPS-Daten bestimmt wurden.

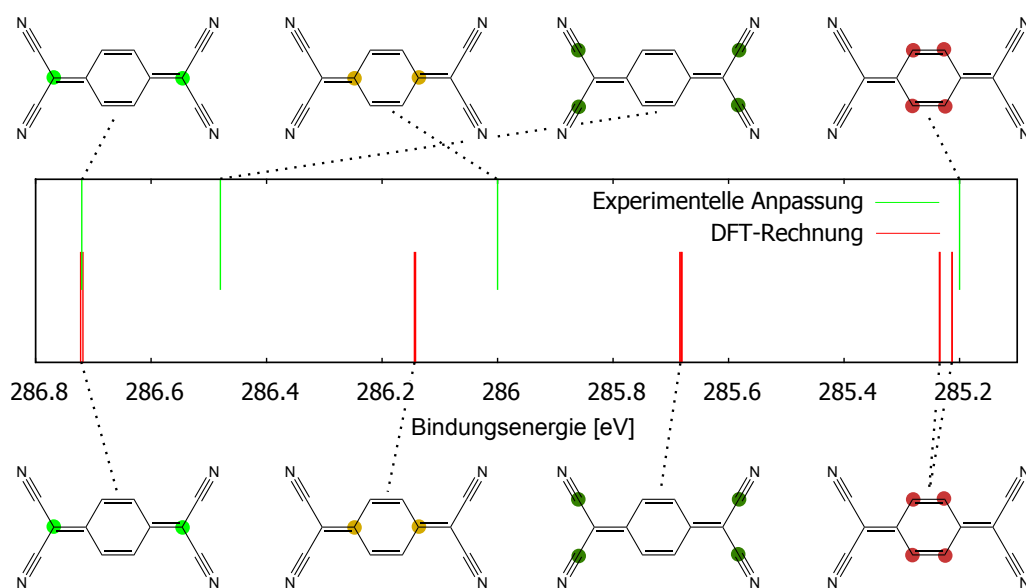


Abbildung 7.9.: DFT-Rechnung der Energieeigenwerte der C1s-Rumpfniveaus von TCNQ: Für drei der vier experimentell bestimmten Komponenten wird die Bindungsenergie sehr gut vorausgesagt. Die Bindungsenergie der auf die Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppen zurückgehenden Emission wird allerdings von der Rechnung um ca. 800 meV unterschätzt. Im Fall von TCNQ scheint also der Einfluss der Festkörperumgebung auf die Spektren deutlich größer zu sein als für DBTTF.

7.2.1. Vergleich mit DFT-Rechnungen

Auch für TCNQ wurden DFT-Gasphasenrechnungen durchgeführt¹, wobei ebenfalls das Funktional *b3-lyp* mit Basissatz *def2-TVZP* verwendet wurde. Die berechneten Energieeigenwerte des C1s-Rumpfniveaus sind in Abbildung 7.9 zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesem Fall nicht die korrespondierenden Molekülorbitale angegeben, sondern es ist stattdessen grafisch veranschaulicht, auf welche Kohlenstoffatome die verschiedenen Eigenwerte zurückgehen.

Die experimentell bestimmten Komponenten sind ebenfalls in Abbildung 7.9 gezeigt. Die absolute Position der berechneten Energieeigenwerte wurde wiederum so gewählt, dass die Komponenten mit der höchsten Bindungsenergie übereinstimmen. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen, so findet sich nur bei einigen Komponenten eine Übereinstimmung.

Einerseits bestätigt die DFT-Rechnung, dass die sich an die Cyano-Gruppen anschließenden Kohlenstoffatome bei der kleinsten, die vier zentralen C-Atome des Sechsrings bei der größten Bindungsenergie liegen. Der berechnete energetische Abstand dieser zwei Komponenten stimmt mit dem Experiment nahezu vollständig überein. Auch die Bindungsenergie der beiden anderen C-Atome des Sechsrings (gelb markiert) wird durch die Berechnung hinreichend gut vorhergesagt. Die Abweichung beträgt nur etwas mehr als 100 meV.

Andererseits tritt jedoch eine sehr große Abweichung bei der Bindungsenergie der Kohlenstoffatome in den Cyano-Gruppen auf. Die Rechnung sagt für diese Komponente eine um ca. 800 meV kleinere Bindungsenergie voraus, als die XP-Messung ergibt.

¹Durchgeführt wurden die Rechnungen von Andreas Fuchs und Lars Lauke, BASF SE.

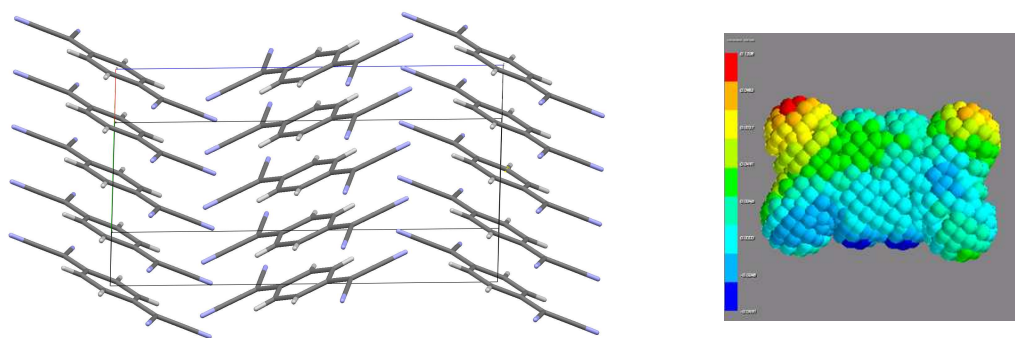


Abbildung 7.10.: *Links:* Kristallstruktur von TCNQ, wie sie Röntgenstrukturdaten des CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTER (CCDC) entnommen wurde. *Rechts:* Aus der Kristallstruktur resultierendes elektrostatisches Potential an der Oberfläche eines TCNQ-Moleküls. In rot sind die Orte negativen, in blau die Orte positiven Potentials markiert.

Die Gründe für diese relativ große Abweichung sind in der Vernachlässigung der Umgebung der TCNQ-Moleküle bei der DFT-Rechnung zu suchen. Zum einen bleiben in Gasphasenrechnungen Polarisierungseffekte des Festkörpers vollständig unberücksichtigt. Gerade bei einem Molekül wie TCNQ, das aufgrund der Cyano-Gruppen sehr polar ist, sind relativ große Beiträge zur Bindungsenergie einzelner Elektronen durch die Polarisierung des umgebenden Materials vorstellbar. Zum anderen sind die aufgedampften TCNQ-Schichten vermutlich polykristallin². Daher müssten für eine genaue Berechnung der Bindungsenergien auch Einflüsse des Kristallpotentials berücksichtigt werden.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die Energieeigenwerte der Valenzregion von TCNQ sowohl in der Gasphase als auch unter Berücksichtigung des Kristallpotentials von TCNQ berechnet. Polarisierungseffekte wurden allerdings auch hier nicht berücksichtigt. Die Kristallstruktur von TCNQ wurde Röntgenstrukturdaten des CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTER (CCDC) entnommen und ist in Abbildung 7.10 links veranschaulicht. Hieraus wurde das an jedem Ort des TCNQ-Moleküls wirkende elektrostatische Potential, das durch die umgebenden Moleküle hervorgerufen wird, berechnet und als elektrostatischer Hintergrund in der DFT-Rechnung berücksichtigt. In Abbildung 7.10 rechts sind die Orte negativen Potentials an der Oberfläche eines TCNQ-Moleküls blau und die Orte positiven Potentials rot markiert. Das resultierende Kristallpotential ist sehr inhomogen und daher kann erwartet werden, dass je nach Position eines Atoms im Kristallpotential die Bindungsenergien seiner Orbitale variieren.

In Abbildung 7.11 wird das untergrundkorrigierte Spektrum des Valenzbereichs mit den beiden DFT-Rechnungen verglichen. Links ist die Rechnung in der Gasphase, rechts die Rechnung mit Kristallpotential gezeigt. Für die Anpassung wurden in beiden Fällen die berechneten Energieeigenwerte mit Gaußfunktionen verbreitert.

Die in der Messung beobachteten spektralen Merkmale finden sich größtenteils in der Gasphasenrechnung wieder. Allerdings treten besonders im Bereich der mittleren, starken Emission energetische Abweichungen zwischen Rechnung und Messung auf. In der Rechnung ist die Intensität bei einer Bindungsenergie zwischen 5 und 6 eV zu hoch und

²Aus einer privaten Kommunikation mit Diana Nanova, UNIVERSITÄT HEIDELBERG, ist bekannt, dass aufgedampfte Schichten von F₄TCNQ polykristallin sind. Festgestellt wurde dies anhand von AFM-Messungen.

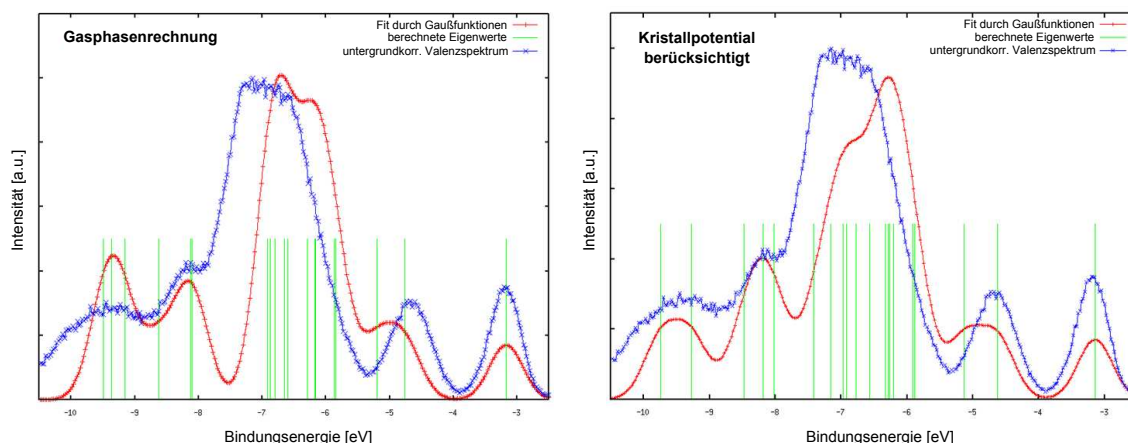


Abbildung 7.11.: **Links:** DFT-Gasphasenrechnung des Valenzbereichs von TCNQ. Die in der Messung beobachteten spektralen Merkmale finden sich größtenteils in der Rechnung wieder, allerdings treten im Bereich der mittleren starken Emission energetische Abweichungen auf. **Rechts:** DFT-Rechnung mit Berücksichtigung des Kristallpotentials. Die Abweichungen zwischen 5 und 6 eV und zwischen 7 und 8 eV fallen deutlich geringer aus. Weiterhin stimmen die berechnete und gemessene Intensität der Komponente bei ca. 9,5 eV nahezu vollständig überein. Andererseits treten jedoch gegenüber der Messung Abweichungen in der Form der maximalen Emission auf. Trotzdem scheinen intermolekulare Wechselwirkungen des Festkörpers für TCNQ nicht vernachlässigbar zu sein.

fällt dann zwischen 7 und 8 eV fast auf null, wohingegen die gemessene Intensität bei dieser Bindungsenergie maximal ist.

Wird demgegenüber die DFT-Rechnung mit Berücksichtigung des Kristallpotentials betrachtet, so treten zwar in diesen Energiebereichen ebenfalls energetische Abweichungen auf, jedoch fallen diese geringer aus. Desweiteren stimmen die berechnete und gemessene Intensität der Komponente bei ca. 9,5 eV nahezu vollständig überein. Im Fall der Gasphasenrechnung gibt es hier einen deutlichen Unterschied.

Allerdings weicht die Form der maximalen Emission bei Berücksichtigung des Kristallpotentials stärker von der Messung ab als bei der Gasphasenrechnung.

Trotzdem bestätigen diese Beobachtungen, dass im Fall von TCNQ die intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper bei der Beschreibung der Spektren eine entscheidende Rolle spielen. Um die Genauigkeit von DFT-Rechnungen weiter zu verbessern, müsste als nächster Schritt neben dem Kristallpotential auch die Polarisation der Umgebung berücksichtigt werden, insbesondere auch die durch den Photoionisationsprozess verursachten Endzustandseffekte.

Ein möglicher Grund für dieses unterschiedliche Verhalten von TCNQ gegenüber DBTTF liegt in der großen Polarität des Moleküls, hervorgerufen durch die äußeren Cyano-Gruppen.

8. DBTTF-TCNQ

In diesem Kapitel wird der Charge-Transfer-Komplex DBTTF-TCNQ untersucht. Dieser CT-Komplex bietet sich für eine umfassende Analyse an, da auch von den Einzelmaterialien Schichten im UHV abgeschieden und zum Vergleich herangezogen werden können. Die Unterschiede geben Hinweise auf die elektronischen Eigenschaften von DBTTF-TCNQ wie z.B. die Größe des Ladungstransfers.

8.1. Charakterisierung des Komplexes

Dünne Schichten von DBTTF-TCNQ wurden wie in Abschnitt 5.4 beschrieben hergestellt. Dazu wurde in einem ersten Schritt der CT-Komplex aus den Einzelmaterialien flüssig präpariert und anschließend im UHV verdampft. Die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren wurden bei BESSY am Strahlrohr U49/2-PGM2 im Low-Alpha-Modus aufgenommen. Übersichts- und Rumpfniveauspektren wurden jeweils mit einer Lichtenergie von 600 eV gemessen, Valenzbereich und Sekundärelektronenkante mit 90 eV Anregungsenergie. Zusätzlich wurden die C1s-, N1s- und S2p-Spektren ein zweites Mal oberflächensensitiv mit Anregungsenergien von 360 eV, 450 eV und 210 eV gemessen.

Im Low-Alpha-Modus werden zwei Mal täglich Elektronen in den Speicherring injiziert, so dass der Strom im Elektronenspeicherring tagsüber ca. 45 mA und nachts ca. 15 mA beträgt. Verglichen mit dem gewöhnlichen Multi-Bunch-Modus, in dem der Ringstrom zwischen 200 und 300 mA beträgt, ist die Intensität der ausgekoppelten Röntgenstrahlung im Low-Alpha-Modus sehr gering, was zu einem relativ schlechten Signal- / Rausch-Verhältnis führt.

Alle im Folgenden gezeigten SXPS-Spektren sind auf den Ringstrom normiert. Dies ist zum einen aufgrund des unterschiedlichen Elektronenstroms tagsüber und nachts nötig. Zum anderen nimmt der Ringstrom und damit auch die Intensität der ausgekoppelten

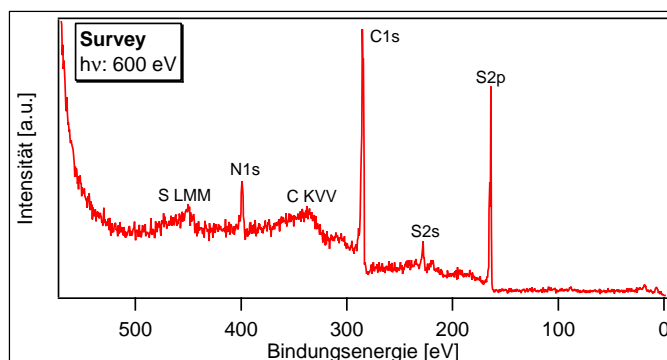


Abbildung 8.1.: Übersichtsspektrum von DBTTF-TCNQ: Es sind deutlich die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelemissionen zu erkennen. Ansonsten sind keine weiteren Elemente sichtbar, die Probe besitzt eine saubere Oberfläche.

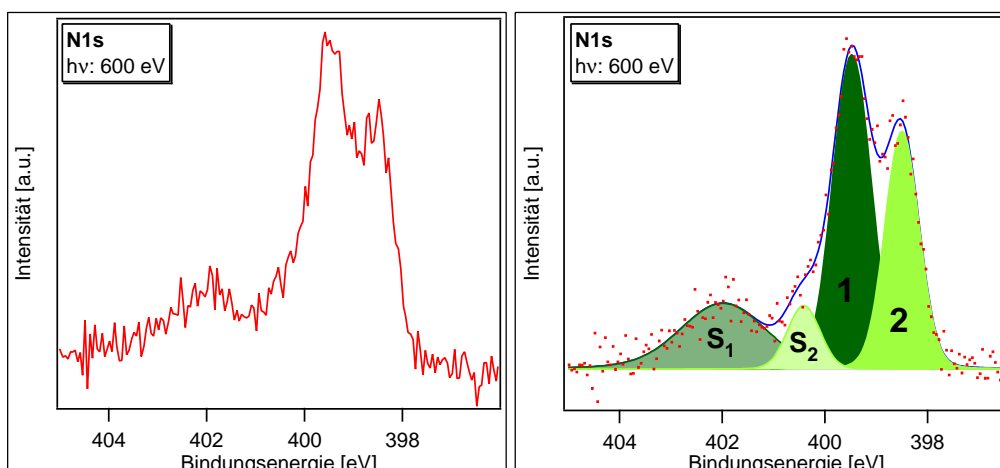


Abbildung 8.2.: Im $N1s$ -Detailspektrum von DBTTF-TCNQ sind zwei Hauptkomponenten und zwei Shake-up Satelliten sichtbar. Dies weist auf eine elektronische Interaktion beider Ausgangsmaterialien bei der Bildung des CT-Komplexes hin.

	1	2	ΔS_1	ΔS_2
E_{bin} [eV]	399,48	398,50	2,51	1,91

Tabelle 8.1.: Energetische Positionen der im $N1s$ -Spektrum sichtbaren beiden Hauptkomponenten und der dazugehörigen Shake-up Satelliten.

Röntgenstrahlung zwischen den beiden Injektionen exponentiell ab, da Elektronen an Restgasmolekülen im Speicherring gestreut werden.

In Abbildung 8.1 ist ein Übersichtsspektrum von DBTTF-TCNQ gezeigt. Deutlich zu erkennen sind sowohl Rumpfniveau- als auch Augerlinien der drei im CT-Komplex enthaltenen Elemente. Darüber hinaus sind keine weiteren Emissionen sichtbar, die Probe besitzt eine saubere Oberfläche. Insbesondere ist auch keine Sauerstoffemission sichtbar, was darauf hindeutet, dass keine Verunreinigungen durch das bei der Herstellung des CT-Komplexes verwendete Lösungsmittel THF vorliegen.

In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind Detailspektren der drei relevanten Rumpfniveaulinien gezeigt. Im $N1s$ -Spektrum, das von den TCNQ-Molekülen im CT-Komplex stammt, sind zwei Hauptkomponenten und zwei dazugehörige Shake-up-Satelliten sichtbar. Die energetischen Positionen dieser vier Emissionen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Das Auftreten einer weiteren, im $N1s$ -Spektrum des reinen TCNQ nicht vorhandenen Hauptkomponente (Abbildung 7.6), muss als direkte Folge einer elektronischen Interaktion der beiden Ausgangsmoleküle bei der Bildung des CT-Komplexes interpretiert werden. Im Unterschied dazu ist im Falle des $S2p$ -Rumpfniveaus nur eine Hauptkomponente sichtbar, die die für ein p -Orbital typische Dublettstruktur aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufweist. Zusätzlich ist am linken Ende des Spektrums eine leicht ausgeprägte Schulter sowie ein kleiner Shake-up-Satellit vorhanden.

Im $C1s$ -Detailspektrum sind mindestens vier chemisch verschobene Hauptkomponenten unterscheidbar. Eine Zuordnung dieser zu den verschiedenen Kohlenstoffpositionen in den

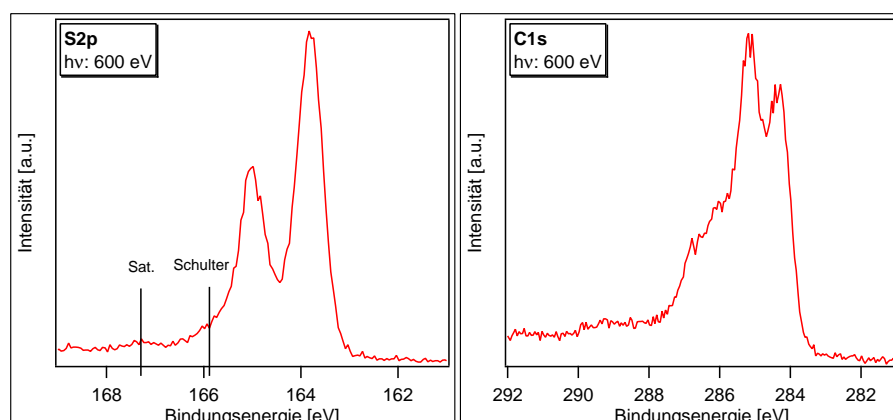


Abbildung 8.3.: Links: Das S2p-Detaillspektrum zeigt die für ein p-Orbital typische Dublettstruktur. Bei einer Bindungsenergie von 167,3 eV befindet sich ein Satellit im Spektrum und bei 165,9 eV eine leichte Schulter. Rechts: Im C1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ sind mindestens vier chemisch verschobene Komponenten unterscheidbar. Kohlenstoff ist in beiden Ausgangsmolekülen vorhanden, weswegen eine Zuordnung nicht eindeutig möglich ist.

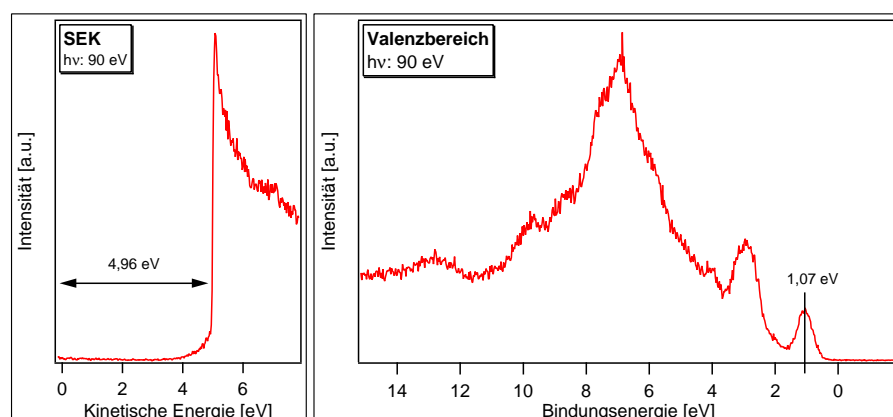


Abbildung 8.4.: Sekundärelektronenkante und Valenzregion von DBTTF-TCNQ.

beiden Ausgangsmolekülen ist jedoch nicht eindeutig möglich.

In Abbildung 8.4 sind die Sekundärelektronenkante und der Valenzbereich von DBTTF-TCNQ dargestellt. Da im CT-Komplex die HOMO-Emission von den DBTTF-Molekülen stammt, wird auch hier als charakteristische Position des HOMOs das Maximum verwendet. Die aus Abbildung 8.4 bestimmten Werte der HOMO-Position und der Austrittsarbeit und die daraus berechnete Ionisationsenergie von DBTTF-TCNQ sind in Tabelle 8.2 zusammengfasst.

Die drei Rumpfniveauspektren wurden zusätzlich ein zweites Mal mit maximaler Oberflächensensitivität gemessen. Hierzu wurden die Anregungsenergien so gewählt, dass die kinetische Energie der Photoelektronen ca. 50 eV beträgt. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, liegt die mittlere freie Weglänge solcher Elektronen bei nur etwas mehr als 3 Å und die Informationstiefe dieser Messungen beträgt damit nur 1 - 2 nm.

Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 8.5 gezeigt. Weder die Form noch die Po-

HOMO _{Max} [eV]	Austrittsarbeit Φ [eV]	Ionisationsenergie _{Max} [eV]
1,07	4,96	6,03

Tabelle 8.2.: HOMO-Position, Austrittsarbeit und daraus resultierend Ionisationsenergie von DBTTF-TCNQ.

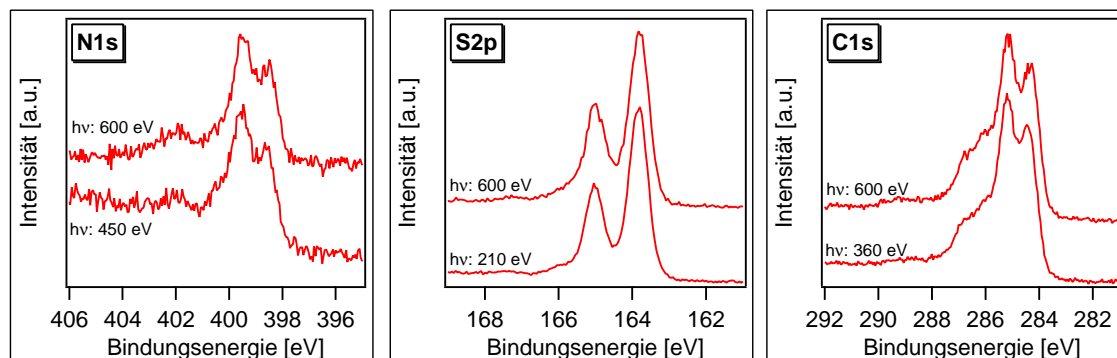


Abbildung 8.5.: Detailspektren von DBTTF-TCNQ gemessen mit maximaler Oberflächensensitivität. In Form und Position sind keine Unterschiede zu den mit 600 eV gemessenen Spektren feststellbar. Dies weist darauf hin, dass Morphologie und Chemie der Oberfläche und tieferer Bereiche der Probe sehr ähnlich sind.

sition dieser Detailspektren unterscheiden sich von denen, die mit einer Anregungsenergie von 600 eV gemessen wurden (Abbildungen 8.2 und 8.3). Im N1s-Spektrum ist ein deutlicher Anstieg des Untergrundes zu hohen Bindungsenergien zu beobachten. Dies liegt am hohen Anteil an Sekundärelektronen bei geringen kinetischen Energien.

Diese Tatsache weist darauf hin, dass sich Oberfläche und tiefere Bereiche der Probe in ihrer Morphologie und Chemie nicht bzw. nur unwesentlich unterscheiden.

8.1.1. Vergleich verschiedener Präparationsmethoden

Ein großer Vorteil organischer gegenüber anorganischer Halbleiter liegt in der prinzipiellen Möglichkeit diese flüssig zu prozessieren bzw. im Idealfall sogar zu drucken. Im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen von Charge-Transfer-Komplexen ist daher die Frage interessant, ob sich CT-Komplexe direkt auf dem Substrat flüssig präparieren lassen.

Wie in Abschnitt 5.4 erläutert, wurden dazu sowohl DBTTF als auch TCNQ in THF gelöst und unter einer Argon-Atmosphäre auf das Substrat aufgetropft. Die Proben wurden anschließend direkt ins UHV eingeschleust und mittels SXPS untersucht.

Um eine Kontamination des CT-Komplexes durch das Lösungsmittel ausschließen zu können, wurde als weiteres Präparationsverfahren DBTTF-TCNQ durch Koverdampfung der beiden unbehandelten Einzelmaterialien hergestellt. Hierzu wurde versucht, die Leistung der beiden Quellen so einzustellen, dass ein stöchiometrisches Verhältnis beider Materialien von 1:1 vorliegt.

In den Abbildungen 8.6 und 8.7 sind die Spektren der drei verschiedenen Präparationsmethoden einander gegenübergestellt. Da der verdampfte CT-Komplex und die flüssigpräpa-

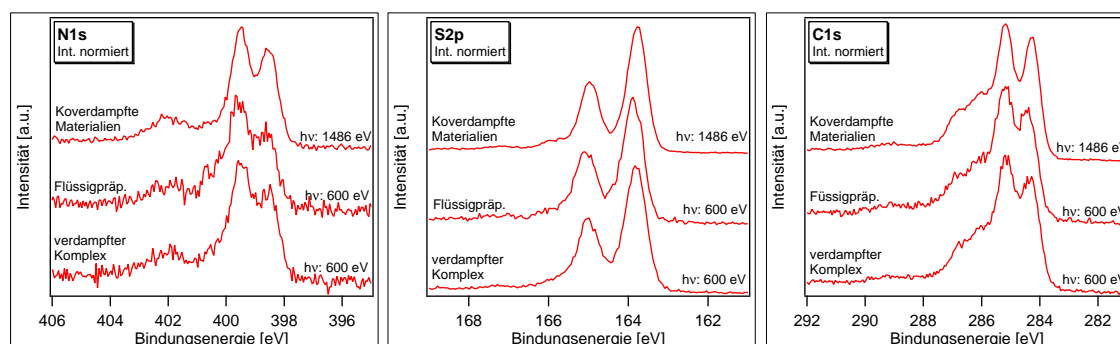


Abbildung 8.6.: Vergleich der drei genutzten Präparationsmethoden: Die relevanten Rumpfniveauspektren unterscheiden sich in Form und Position nur geringfügig, was darauf hindeutet, dass sich in allen drei Fällen der CT-Komplex bildet.

	Intensität [cps · eV]	ASF	stöchiometrischer Anteil
S2p	4843	0,54	47 %
N1s	4328	0,42	53 %

Tabelle 8.3.: Integrierte Intensitäten der S2p- und N1s-Rumpfniveaulinien der koverdampften Probe: Mit Hilfe der ASFs lässt sich hieraus der stöchiometrische Anteil von Schwefel und Stickstoff in der Probe bestimmen. Dieser entspricht gleichzeitig dem stöchiometrischen Anteil von DBTTF und TCNQ.

rierte Probe bei BESSY, die koverdampfte Probe jedoch am DAISY-SOL gemessen wurde, wurden die Maxima aller Spektren auf 1 normiert.

Das im Fall der koverdampften Probe erreichte stöchiometrische Verhältnis von DBTTF und TCNQ kann anhand der integrierten Intensitäten der N1s- und S2p-Rumpfniveaulinien bestimmt werden. Zur Berechnung des stöchiometrischen Verhältnisses von Schwefel und Stickstoff in der Probe müssen die ASFs der genutzten Anlage berücksichtigt werden. Für das DAISY-SOL stehen sowohl die ASFs von Wagner als auch diejenigen von Scofield zur Verfügung, wobei sich diese vor allem in der Berechnung des Wirkungsquerschnittes für die Photoionisation unterscheiden. Da die Werte von Scofield zwischen S2p_{3/2}- und S2p_{1/2}-Emission unterscheiden, wurden die ASFs von Wagner verwendet. Da DBTTF vier Schwefelatome und TCNQ vier Stickstoffatome besitzt, ist das stöchiometrische Verhältnis von Schwefel und Stickstoff gleich demjenigen von DBTTF und TCNQ.

Sowohl die integrierten Intensitäten der N1s- und S2p-Spektren als auch das daraus berechnete stöchiometrische Verhältnis von DBTTF und TCNQ sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Die Abweichung vom erwünschten stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 ist gering.

Die Rumpfniveauspektren unterscheiden sich in ihrer Position und Form nur geringfügig. Dies deutet darauf hin, dass sich bei allen drei Herstellungsverfahren der CT-Komplex gebildet hat. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die verschiedenen sichtbaren Komponenten im Fall der koverdampften Probe etwas schärfer ausgeprägt sind als bei den

anderen beiden Proben. Grund hierfür ist vermutlich eine größere molekulare Ordnung in dieser Probe, da die Temperatur der Einzelmaterialien bei der Bildung des Komplexes deutlich über Raumtemperatur liegt. Aufgrund dessen sowie aufgrund der Kondensationsenergie ist beim Abscheiden die Beweglichkeit der Moleküle höher ist als bei den flüssig präparierten Proben

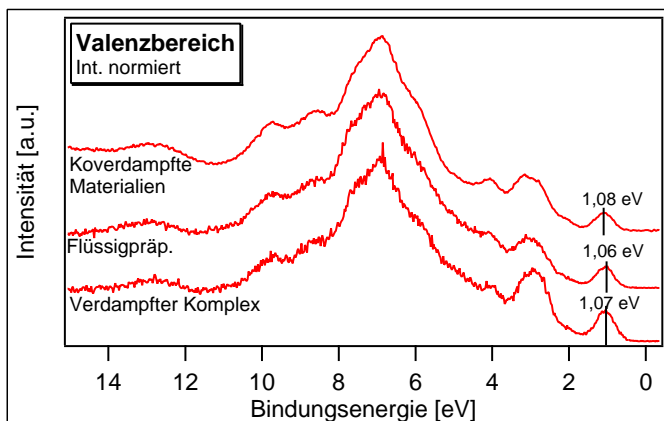


Abbildung 8.7.: Valenzspektren der verschiedenen Präparationsmethoden: Der verdampfte CT-Komplex und die flüssigpräparierte Probe wurden bei BESSY mit einer Anregungsenergie von 90 eV gemessen, die koverdampften Einzelmaterialien wurden am DAISY-SOL mit einer Photonenenergie von 41,8 eV untersucht (Hell-Emission).

Im Falle aller drei Präparationsmethoden wird die Bildung des CT-Komplexes ebenfalls durch die Valenzspektren bestätigt. In allen drei Spektren stimmen Anzahl und Lage der verschiedenen spektralen Merkmale überein. Auch die Position des HOMO-Maximums ist im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Präparation von DBTTF-TCNQ durch Koverdampfung der beiden Einzelmoleküle für die Analytik des Materialsystems eindeutige Vorteile bietet. Einerseits muss wie bereits oben beschrieben kein Lösungsmittel verwendet werden, so dass etwaige Verunreinigungen hierdurch vollständig ausgeschlossen werden können. Andererseits sind wie eben gesehen die verschiedenen spektralen Merkmale schärfer ausgeprägt als im Falle der beiden anderen Präparationsarten. Größter Vorteil ist jedoch, dass durch thermische Verdampfung sehr definiert sowohl Schichten der Einzelmaterialien als auch des Komplexes und sogar Mischungen beliebiger Konzentration der beiden Einzelmoleküle hergestellt werden können.

8.1.2. Vergleich mit reinen Materialien

In Abbildung 8.8 werden die Rumpfniveauspektren von DBTTF-TCNQ mit denen der Einzelmaterialien verglichen. Es wurden dabei in allen Spektren die Intensitäten der Maxima auf 1 normiert. Im N1s-Detailpektrum des CT-Komplexes sind gegenüber reinem TCNQ zwei Hauptkomponenten mit einem energetischen Abstand von ca. 1 eV zu erkennen. Die höherenergetische Emission liegt dabei bei einer ca. 200 meV höheren Bindungsenergie als die Hauptemission von reinem TCNQ.

Eine leichte energetische Verschiebung des Spektrums zu einer niedrigeren Bindungsenergie ist in der S2p-Emission zu beobachten. Außerdem ist im S2p-Spektrum des Komplexes eine leichte Schulter zu höheren Bindungsenergien hin sichtbar (markiert in Abbildung 8.8), die in reinem DBTTF nicht vorhanden ist. Insgesamt sind die Unterschiede der beiden Spektren jedoch relativ gering.

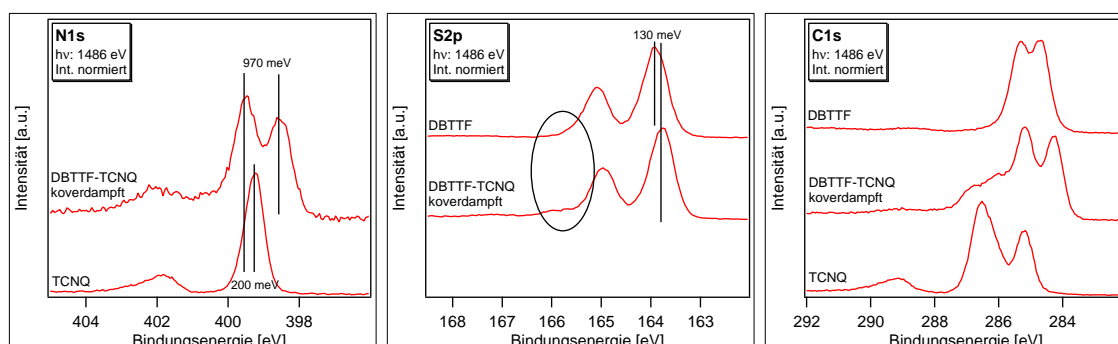


Abbildung 8.8.: Gegenüberstellung der Rumpfniveauspektren von DBTTF-TCNQ und der Einzelmaterialien. Die meisten Erkenntnisse liefert das N1s-Detaillspektrum. Hier ist durch den Ladungstransfer im CT-Komplex sowohl eine leichte Verschiebung des Fermilevels als auch die Ausbildung einer neuen Komponente zu beobachten.

Wie bereits oben erwähnt ist die Zuordnung der verschiedenen sichtbaren chemisch verschobenen Komponenten im C1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ sehr schwierig. Wird dieses Spektrum mit den entsprechenden Spektren der reinen Materialien verglichen, so wird deutlich, dass es sich beim Komplex um keine lineare Superposition der Einzelmaterialien handelt. Das ist bereits ein Hinweis darauf, dass es bei der Bildung des CT-Komplexes zu einer elektronischen Interaktion beider Materialien kommt und ein Ladungstransfer stattfindet, der zur Ausbildung von chemisch verschobenen Komponenten führt.

8.2. Untersuchung verschiedener Komposite

Bevor die N1s- und S2p-Spektren von DBTTF-TCNQ interpretiert werden können und eine Abschätzung des Ladungsübertrages möglich ist, muss geklärt werden, welchen Ursprung die höherenergetische Hauptkomponente im N1s-Detaillspektrum von DBTTF-TCNQ hat. Es gibt hierfür zwei Möglichkeiten. Einerseits wäre es denkbar, dass diese Bestandteil des CT-Komplexes ist. Eine andere Möglichkeit wäre eine unvollständige Reaktion von TCNQ und DBTTF zum Charge-Transfer-Komplex und somit das Vorhandensein unreaktierter TCNQ-Moleküle in den spektroskopierten Proben.

Um beide Fälle vergleichend diskutieren zu können, werden in diesem Abschnitt DBTTF-TCNQ-Komposite mit einem stöchiometrischen Verhältnis ungleich 1 : 1 untersucht. Alle Proben wurden durch Koverdampfung der Einzelkomponenten hergestellt, wobei jeweils die Leistung der beiden Quellen variiert wurde. Spektroskopiert wurden die Proben am DAISY-SOL. Das vorliegende stöchiometrische Verhältnis der beiden Molekülarten wurde mit den ASFs von Wagner anhand der Intensitäten der N1s- und S2p-Spektren bestimmt.

In Abbildung 8.9 ist noch einmal das angepasste N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ gezeigt. Angenommen es liegen unreaktierte TCNQ-Moleküle im CT-Komplex vor, so sollte sich deren Anzahl verringern, wenn die DBTTF-Konzentration in den Kompositen erhöht wird. Dementsprechend wird erwartet, dass die Intensität der höherenergetischen Komponente in Abbildung 8.9 mit steigendem DBTTF-Gehalt abnimmt.

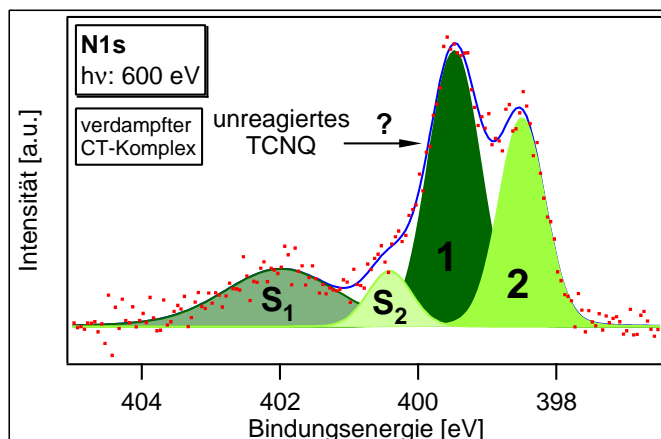


Abbildung 8.9.: *N1s*-Spektrum von DBTTF-TCNQ: Falls die höherenergetische Hauptkomponente auf unreaktierte TCNQ-Moleküle im CT-Komplex zurückgeht, sollte sich deren Intensität mit steigendem DBTTF-Gehalt in den Kompositen verringern.

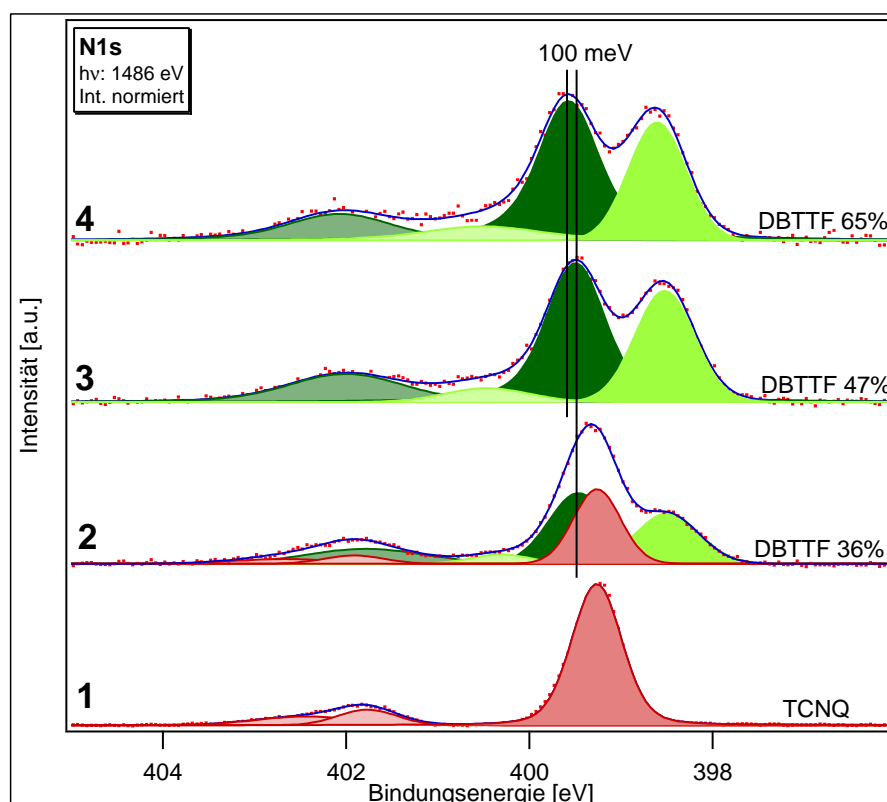


Abbildung 8.10.: *N1s*-Detailspektren verschiedener Komposite: Vom untersten Spektrum ausgehend wurde die DBTTF-Konzentration in den Proben stetig erhöht. Durch die Anpassung wird deutlich, dass mit steigendem DBTTF-Gehalt die spektralen Merkmale von reinem TCNQ gedämpft werden und die bereits in Abschnitt 8.1 beobachtete Komplex-Struktur heranwächst. Die Form der oberen beiden *N1s*-Spektren unterscheidet sich praktisch nicht mehr. Es tritt jedoch eine energetische Verschiebung des gesamten Spektrums um ca. 100 meV auf.

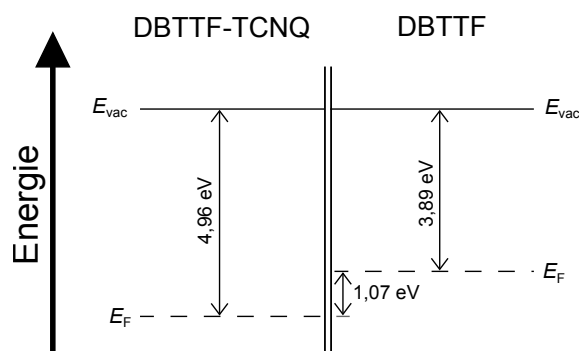


Abbildung 8.11.: Lage der Fermienergie in Bezug auf das Vakuumniveau in DBTTF-TCNQ und reinem DBTTF. Die entsprechenden Werte der Austrittsarbeit wurden in den Abschnitten 7.1 und 8.1 ermittelt.

In Abbildung 8.10 sind N1s-Detaillspektren von vier Proben mit unterschiedlichem DBTTF-TCNQ-Verhältnis angepasst¹, wobei der DBTTF-Anteil in den Proben von unten nach oben erhöht wurde.

Durch die Anpassung wird deutlich, dass die spektralen Merkmale neutraler TCNQ-Moleküle mit steigender DBTTF-Konzentration gedämpft werden und die bereits in den Proben des reinen CT-Komplexes beobachtete N1s-Struktur heranwächst. Die Form der N1s-Spektren der oberen beiden Komposite in Abbildung 8.10 unterscheidet sich praktisch nicht mehr. In beiden Fällen entspricht sie derjenigen des verdampften CT-Komplexes in Abbildung 8.9. Allerdings ist das oberste Spektrum zu einer ca. 100 meV höheren Bindungsenergie verschoben.

Die in den Spektren beobachteten Änderungen der Form lassen sich folgendermaßen erklären: Bereits im Fall des Komposits mit einem DBTTF-Gehalt von 36% kommt es zur Bildung des CT-Komplexes. Aufgrund des Überschusses an TCNQ-Molekülen liegt in der Probe sowohl DBTTF-TCNQ (grün markierte Komponenten in Abbildung 8.10) als auch unreaktiertes TCNQ (rot markierte Komponenten) vor. Wird die DBTTF-Konzentration in den Proben weiter erhöht, so reagieren mehr und mehr TCNQ-Moleküle zum CT-Komplex. Im Fall der dritten Probe liegt das stöchiometrische Verhältnis bei annähernd 1:1. Somit reagieren beide Ausgangsmaterialien praktisch vollständig zum CT-Komplex. Das entsprechende N1s-Spektrum weist die charakteristischen Emissionen des CT-Komplexes auf. Im letzten Komposit schließlich liegt DBTTF im Überschuss vor. Daher sind auch in dieser Probe keine unreaktierten TCNQ-Moleküle vorhanden. Infolgedessen ändert sich die Form des N1s-Spektrums beim Übergang von der dritten zur vierten Probe kaum noch.

Auch die energetische Verschiebung des N1s-Spektrums des letzten Komposits lässt sich in diesem Zusammenhang verstehen. Aufgrund des Überschusses an DBTTF liegt die Vermutung nahe, dass sich getrennte Phasen von DBTTF und DBTTF-TCNQ in dieser Probe ausbilden. In Abbildung 8.11 sind die Austrittsarbeiten von DBTTF und DBTTF-TCNQ veranschaulicht. Wie zu erkennen ist, beträgt die Differenz der Fermienergien beider Materialien ca. 1 eV. Im Zuge des Kontaktes beider Materialien müssen sich die Fermienergien angleichen.

Hierfür gibt es zwei mögliche Mechanismen: Einerseits bilden sich an den Phasengrenzen, durch einen auf diese Schichten begrenzten Ladungstransfer, elektrische Dipole aus. Andererseits kommt es zu einem weiträumigen Ladungstransfer zwischen beiden Phasen, womit jeweils eine Verschiebung der Fermienergie einhergeht. In DBTTF verschiebt sich

¹Die S2p- und UP-Spektren der Komposite werden im Anhang in Abschnitt A.1 gezeigt.

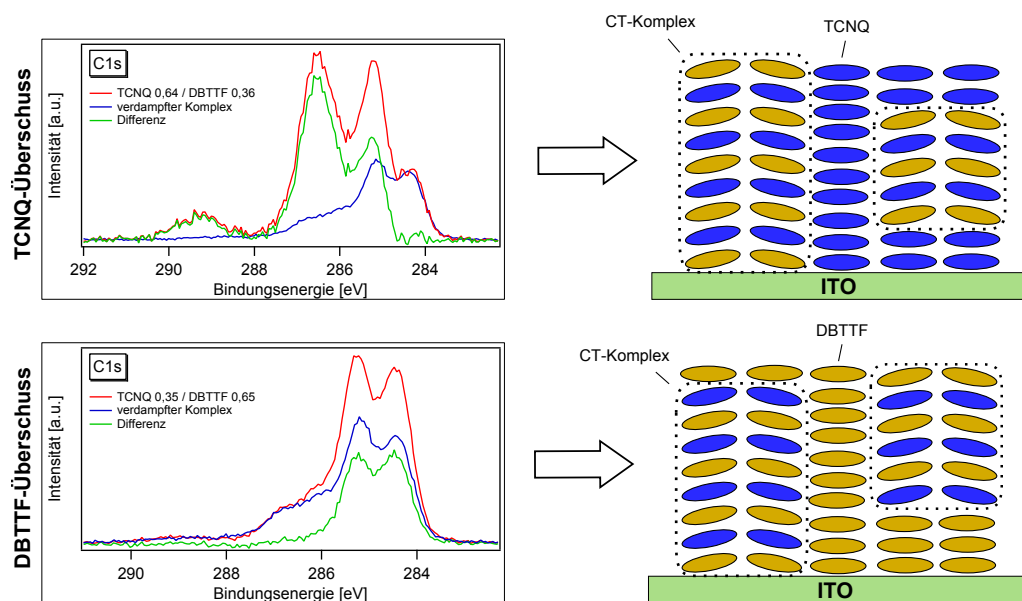


Abbildung 8.12.: *C1s*-Differenzspektren der beiden nicht stöchiometrischen Komposite und des verdampften Komplexes. Wie durch Vergleich der Differenzspektren mit den Spektren der reinen Materialien in Kapitel 7 zu erkennen ist, liegen in den beiden nicht stöchiometrischen Proben sowohl der CT-Komplex als auch jeweils überschüssige unreaktierte Ausgangsmoleküle vor.

die Fermienergie zu geringeren Energien, wohingegen sie sich in DBTTF-TCNQ zu höheren Energien verschiebt. In XPS werden Bindungsenergien immer relativ zur Fermienergie gemessen (Abbildung 3.1). Daher hat eine Erhöhung der Fermienergie in DBTTF-TCNQ eine Vergrößerung der Bindungsenergie des gesamten N1s-Spektrums zur Folge.

Betont werden muss die Tatsache, dass die Intensitätsverhältnisse der auf den CT-Komplex zurückgehenden Komponenten (grün markiert in Abbildung 8.10) in allen N1s-Spektren gleich sind. Hieraus lässt sich schließen, dass die höherenergetische Hauptkomponente eine intrinsische Eigenschaft des CT-Komplexes darstellt.

Bildung des CT-Komplexes in nicht stöchiometrischen Proben

Abbildung 8.10 zeigt bereits, dass es selbst im Falle nicht stöchiometrisch koverdampfter Proben zur Bildung des CT-Komplexes kommt. Eindeutig bestätigen lässt sich dies durch eine Analyse der C1s-Detailspektren der entsprechenden Proben. Großer Vorteil des C1s-Spektrums ist, dass Kohlenstoff in beiden Ausgangsmolekülen vorliegt, das Spektrum des CT-Komplexes jedoch keine lineare Superposition der Ausgangsspektren darstellt. Zudem unterscheiden sich die Spektren der Ausgangsmaterialien deutlich in ihrer Signatur.

In Abbildung 8.12 ist jeweils das C1s-Detailspektrum des verdampften CT-Komplexes (Abbildung 8.3, rechts) von der C1s-Emission der beiden nicht stöchiometrischen Proben abgezogen worden. Werden die erhaltenen Spektren mit denen der in den Kompositen im Überschuss vorliegenden Materialien verglichen (Kapitel 7), so finden sich nur geringe Abweichungen. Im TCNQ-reichen Komposit gleicht die Differenz dem Spektrum von reinem TCNQ (Abbildung 7.7), im DBTTF-reichen Komposit gleicht die Differenz dem Spektrum von reinem DBTTF (Abbildung 7.2). Hiermit ist nachgewiesen, dass sich ebenfalls in diesen

nicht stöchiometrischen Proben der CT-Komplex gebildet hat und zusätzlich Teile des im Überschuss in der Probe enthaltenen Materials in unreagerter Form vorliegen. Diese Situationen sind rechts in Abbildung 8.12 dargestellt.

8.3. Grenzfläche TCNQ / DBTTF

In Abschnitt 8.2 wurde gezeigt, dass es für die Bildung des CT-Komplexes keinesfalls Voraussetzung ist, dass beide Ausgangsmaterialien im korrekten stöchiometrischen Verhältnis verdampft werden. Daher erscheint es auch möglich, dass es bei der schrittweisen Deposition von DBTTF auf TCNQ zur Bildung des Komplexes an der Grenzfläche kommen könnte. In diesem Fall bestünde die Möglichkeit, die Reaktion der beiden Einzelmaterialien zum CT-Komplex Schritt für Schritt zu verfolgen.

Dafür wurde zuerst eine mindestens 15 nm dicke TCNQ-Schicht auf einem ITO-Substrat aufgedampft. Anschließend wurde hierauf in 11 Schritten (Verdampfungsparameter befinden sich im Anhang in Abschnitt A.2) bei annähernd konstanter Verdampfungsrate DBTTF aufgebracht. Hierbei lag die Bedampfungszeit des ersten Schrittes bei 2 s. Bei jedem weiteren Schritt wurde die Bedampfungszeit jeweils verdoppelt. Nach jedem Präparationsschritt wurde die Probe vollständig mittels XPS und UPS am DAISY-SOL charakterisiert.

In Abbildung 8.13 sind die Übersichtsspektren dieser Messungen zu sehen, wobei jeweils die Gesamtzeit der Bedampfung nach jedem Schritt in den Spektren angegeben ist. Das unterste Spektrum entspricht einer reinen TCNQ-Schicht. Im Laufe der Messungen wird erwartungsgemäß die von TCNQ stammende N1s-Emission gedämpft und es wachsen die

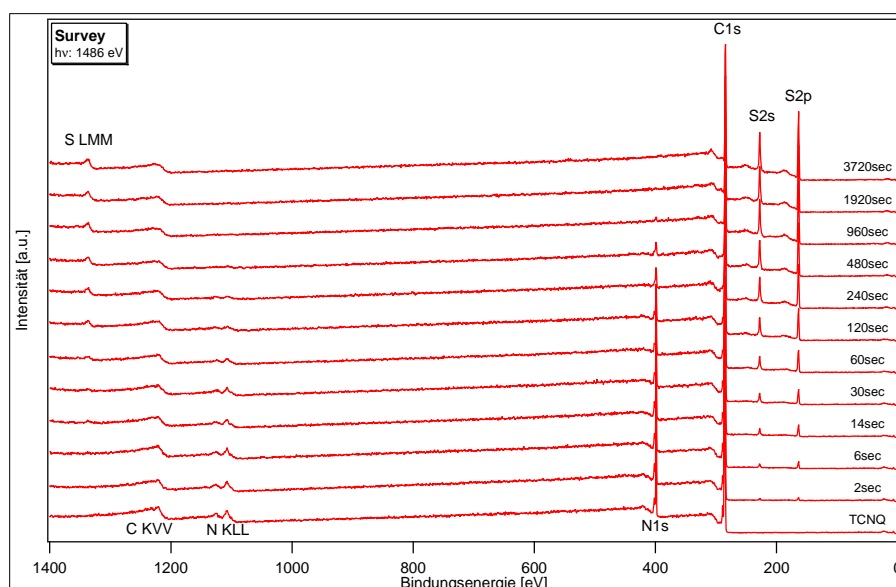


Abbildung 8.13.: Übersichtsspektren beim schrittweisen Aufbringen von DBTTF auf TCNQ: Angegeben sind sowohl Rumpfniveaulinien als auch Augerlinien der drei in den Proben vorliegenden Elemente. Zusätzlich ist die Gesamtzeit der Bedampfung nach jedem Schritt angegeben.

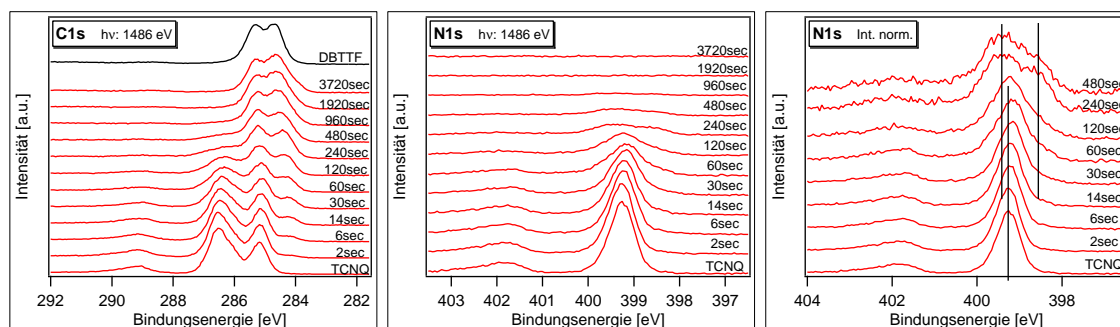


Abbildung 8.14.: *N1s-* und *C1s*-Detailspektren des Grenzflächenexperiments: Besonders die Formänderung der *N1s*-Emission weist auf die Bildung des CT-Komplexes im Grenzbereich beider Materialien hin.

von DBTTF stammenden *S2s*- und *S2p*-Linien heran. Kohlenstoff liegt in beiden Molekülen vor, weshalb die *C1s*-Emission in allen Messungen zu erkennen ist. Außer der Emissionen der drei erwarteten Elemente finden sich keine weiteren Linien in den Übersichtsspektren, es wurden also kontaminationsfreie Schichten der beiden Materialien durch das Verdampfen im UHV hergestellt.

In den *C1s*-Detailspektren in Abbildung 8.14 treten sehr starke Veränderungen in der Form auf. Ein solches Verhalten wird zwar beim Übergang von einer reinen TCNQ- zu einer DBTTF-Schicht erwartet. Jedoch entsprechen, wie weiter unten gezeigt wird, die *C1s*-Spektren bei Depositionszeiten von ca. 120s nicht einer linearen Superposition der Spektren beider Ausgangsmaterialien. Dies ist ein Hinweis darauf, dass beide Materialien zum CT-Komplex reagieren.

Weiterhin fällt beim Vergleich des bei einer Depositionszeit von 3720s aufgenommenen *C1s*-Spektrums mit dem Spektrum von reinem DBTTF (ebenfalls angegeben in Abbildung 8.14) auf, dass diese nicht ganz übereinstimmen. Es hat also den Anschein, als ob die CT-Komplexbildung mit dem letzten Depositionsschritt noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Andererseits treten jedoch zwischen den letzten beiden Bedampfungsschritten in sämtlichen Spektren keine Veränderungen mehr auf, was doch darauf hindeuten könnte, am Ende des Experiments intrinsisches DBTTF an der Oberfläche vorliegen zu haben.

In den *N1s*-Detailspektren treten neben der erwarteten Dämpfung ebenfalls Veränderungen in der spektralen Signatur im Verlauf des Experiments auf. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 8.14 die gemessenen Spektren bis zu einer Depositionszeit von 480s zusätzlich mit normierten Intensitäten aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich während der Abscheidung von DBTTF nach und nach die für den Komplex übliche niederenergetische Komponente bei ca. 398,5 eV ausbildet. Weiterhin wird die ursprüngliche Hauptkomponente mit fortschreitender Depositionszeit breiter und schiebt zu einer etwas größeren Bindungsenergie.

Zur genaueren Untersuchung wurden die *N1s*-Detailspektren beginnend mit der reinen TCNQ-Schicht bis zu einer Bedampfungszeit von 480s mit mehreren Komponenten angepasst. Bei höheren Bedeckungen verringert sich die Genauigkeit der Anpassung aufgrund des schlechten Signal- / Rausch-Verhältnisses sehr stark. Wie Abbildung 8.15 entnehmbar ist, wird mit steigender Bedampfungszeit die *N1s*-Emission von neutralem TCNQ nach

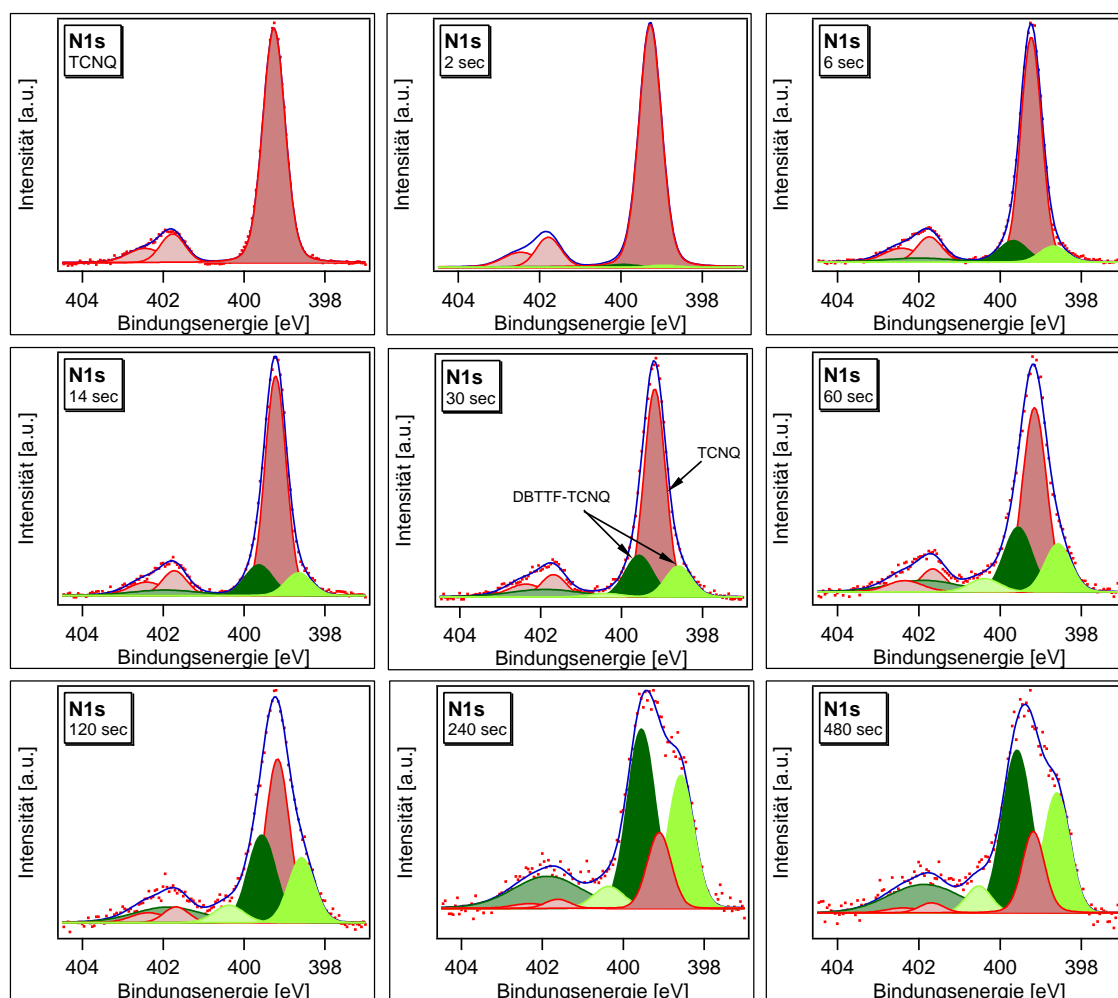


Abbildung 8.15.: Anpassungen der N1s-Detailspektren des Grenzflächenexperiments: Mit steigender Bedampfungszeit wird die TCNQ-Komponente gedämpft und es wächst die schon bekannte N1s-Struktur von DBTTF-TCNQ heran. Dies zeigt, dass es zur Bildung des CT-Komplexes in den Grenzschichten zwischen TCNQ und DBTTF kommt.

und nach gedämpft (rot markiert) und es wächst die schon bekannte N1s-Emission von DBTTF-TCNQ heran (grün markiert).

Die integrierten Intensitäten dieser auf DBTTF-TCNQ zurückgehenden Emissionslinien sind in Tabelle 8.4 angegeben. Zur grafischen Veranschaulichung sind diese Intensitäten in Abbildung 8.16 gegen die jeweiligen Depositionszeiten aufgetragen. Wie zu erkennen ist, erreicht die Intensität nach einer Bedampfungszeit von 60 s ihr Maximum und bleibt in den nächsten beiden Bedampfungsschritten annähernd konstant. Hieraus lässt sich schließen, dass sich ab diesem Zeitpunkt kein weiterer CT-Komplex bildet, sondern stattdessen eine reine DBTTF-Schicht ohne weitere Reaktion an der Probenoberfläche abgeschieden wird. Mit zunehmender Bedampfungszeit wird diese Schicht dicker und N1s-Emission in Abbildung 8.15 ändert sich ab einer Bedampfungszeit von 240 s nicht mehr in ihrer Form, sondern wird nur noch gedämpft.

Insbesondere ist in den Spektren mit einer Depositionszeit von 240 s und 480 s das Intensi-

Bedampfungszeit [s]	0	2	6	14	30	60	120	240	480
Intensität [cps · eV]	0	211	650	1269	1836	2820	2629	2570	1508

Tabelle 8.4.: Integrierte Intensitäten der N1s-Komponenten, die dem CT-Komplex zugeordnet werden können. Das Maximum bei einer Bedampfungszeit von 60 s deutet darauf hin, dass sich danach kein weiterer Komplex mehr bildet, sondern eine reine DBTTF-Schicht auf der Probe abgeschieden wird.

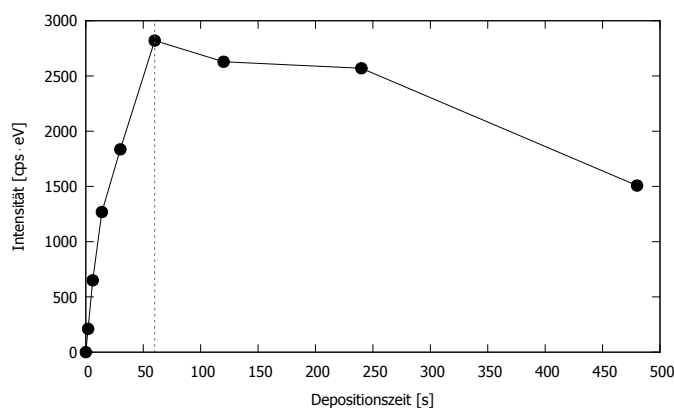


Abbildung 8.16.: Integrierte Intensitäten der auf DBTTF-TCNQ zurückgehenden N1s-Komponenten aufgetragen gegen die jeweiligen Depositionszeiten. Bei einer Depositionszeit von 60s ist die Intensität maximal. Dies deutet darauf hin, dass hier die Komplexbildung stoppt und sich bei weiterer Bedampfung eine reine Schicht DBTTF an der Probenoberfläche bildet.

tätsverhältnis von TCNQ⁰- und Komplex-Emission in etwa gleich. Dies heißt jedoch, dass im letzten Teil des Grenzflächenexperiments sowohl die Komponenten, die unreaktiertem TCNQ, als auch diejenigen, die DBTTF-TCNQ entsprechen, gleichermaßen gedämpft werden. Somit müssen im Grenzbereich zwischen TCNQ und DBTTF neben dem CT-Komplex auch noch unreaktierte TCNQ-Moleküle vorliegen. Mit Hilfe der Intensitäten der angepassten Komponenten findet man ein TCNQ- / DBTTF-TCNQ-Verhältnis von ca. 0,2 in dieser Schicht.

In Abbildung 8.17 sind die S2p-Spektren während der schrittweisen Abscheidung von DBTTF auf TCNQ gezeigt. Nach einer Normierung der Intensitäten ist auch hier die Bildung des CT-Komplexes nachweisbar, wenn auch nicht so deutlich wie bei der N1s-Emission des Substrates. In den S2p-Linien der ersten Bedampfungsschritte ist eine leichte Schulter bei hohen Bindungsenergien sichtbar, die auch schon in Abschnitt 8.1 beobachtet und als typische spektrale Signatur des CT-Komplexes identifiziert wurde. Desweiteren tritt eine energetische Verschiebung der Spektren von 160 meV mit zunehmender Depositionszeit auf. Eine von der Größe sehr ähnliche Verschiebung der S2p-Emission zwischen reinem DBTTF und DBTTF-TCNQ wurde ebenfalls beim Vergleich der Spektren des Komplexes mit den reinen Ausgangsmaterialien in Abschnitt 8.1 beobachtet.

Im Folgenden soll anhand der C1s- und N1s-Detailspektren die Dicke der sich bildenden CT-Komplex-Schicht zwischen reinem TCNQ und DBTTF bestimmt werden. Hierzu wurden Differenzspektren der C1s-Linien des Grenzflächenexperiments und der C1s-Emission der reinen TCNQ-Substratschicht erstellt. Diese sind in Abbildung 8.18 links dargestellt, wobei zusätzlich zur besseren Vergleichbarkeit das C1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ gezeigt ist. Anhand dieser Spektren kann ebenfalls eindeutig die Bildung von DBTTF-TCNQ zu Beginn des Grenzflächenexperiments nachgewiesen werden.

Die Situation wird auch durch die zusätzliche Substraktion der C1s-Linie des CT-Komplexes verdeutlicht (Abbildung 8.18, rechts). Die C1s-Spektren bis zu einer Bedampfungszeit von

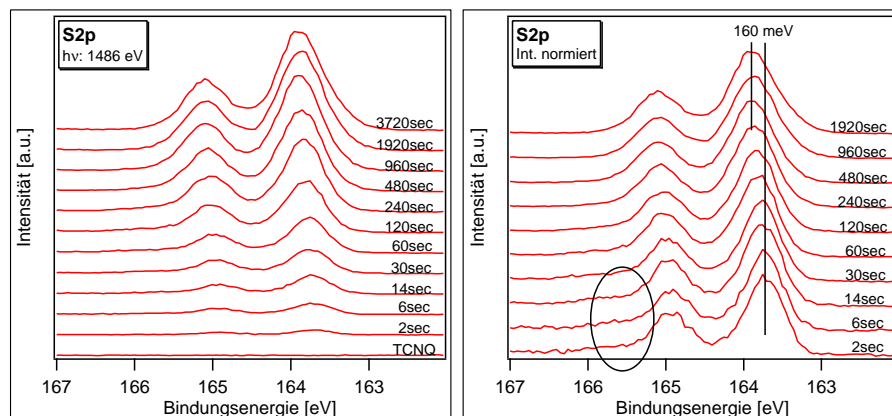


Abbildung 8.17.: S2p-Detailspektren während der schrittweisen Abscheidung von DBTTF auf TCNQ: In den normierten Spektren ist zu Beginn des Experiments bei hohen Bindungsenergien eine leichte Schulter zu erkennen. Diese wurde bereits in Abschnitt 8.1 in den S2p-Spektren von DBTTF-TCNQ beobachtet und weist auf die CT-Komplexbildung hin.

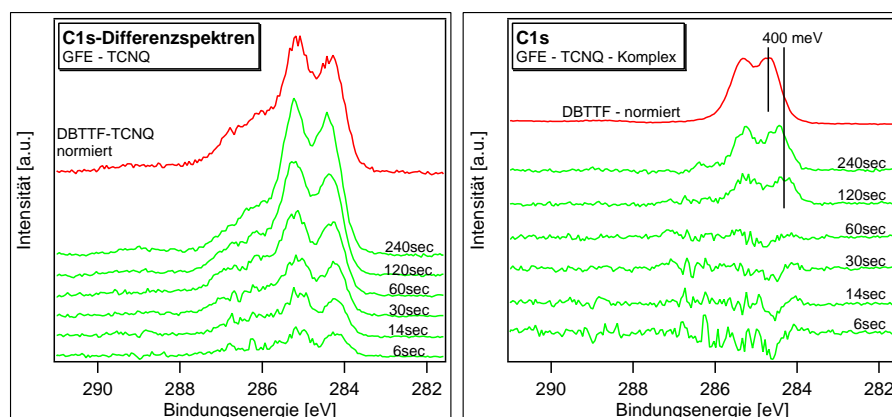


Abbildung 8.18.: Links: C1s-Differenzspektren während der ersten Bedampfungsschritte des Grenzflächenexperiments. Abgezogen wurde jeweils die TCNQ-Substratschicht. Durch Vergleich mit dem C1s-Spektrum des verdampften CT-Komplexes kann eindeutig die Bildung von DBTTF-TCNQ nachgewiesen werden. Rechts: Zusätzliche Substraktion der C1s-Linie des CT-Komplexes. Ab einer Bedampfungszeit von 120s bildet sich eine reine DBTTF-Schicht auf der Probe.

	TCNQ	2s	6s	14s	30s	60s	120s
Intensität [cps · eV]	9395	9172	8137	5754	5322	3286	2036
Schichtdicke [nm]	0	0,08	0,49	1,12	1,93	3,57	5,20

Tabelle 8.5.: Integrierte Intensitäten der in Abbildung 8.15 gezeigten neutralen TCNQ Komponenten. Aus der Dämpfung kann mit Hilfe von Gleichung 8.1 die Dicke der DBTTF-TCNQ Schicht berechnet werden.

60s entsprechen einer linearen Superposition der C1s-Linien von TCNQ und DBTTF-TCNQ. In den Differenzspektren ist deswegen nur Rauschen zu erkennen. Ab dem nächsten Bedampfungsschritt tritt jedoch die typische DBTTF-Emission auf. Somit bildet sich ab einer Bedampfungszeit zwischen 60 und 120 s eine DBTTF-Schicht auf der Probe, die zu Beginn p-dotiert ist, wie aus der energetischen Verschiebung des Differenzspektrums gegenüber dem Spektrum von reinem DBTTF hervorgeht.

Die Dicke der sich bildenden DBTTF-TCNQ Schicht kann durch erneute Betrachtung der N1s-Linien in Abbildung 8.15 bestimmt werden. Unter der Annahme, dass eine Schichtfolge TCNQ → DBTTF-TCNQ → DBTTF mit scharfen Grenzflächen in der Probe vorliegt, werden die neutralen TCNQ-Komponenten in den N1s-Spektren (rot in Abbildung 8.15) bis zu einer Verdampfungszeit zwischen 60 s und 120 s allein durch die entstehende DBTTF-TCNQ-Schicht gedämpft. Für deren Dicke gilt unter der Annahme eines homogenen Frank-van-der-Merwe-Wachstums nach Gleichung 3.10

$$d = \lambda \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (8.1)$$

wobei λ die mittlere freie Weglänge der N1s-Elektronen in DBTTF-TCNQ ist.

Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge können zwei Gleichungen verwendet werden: zum einen die Formel von TANUMA, POWELL und PENN [61] und zum anderen die nach dem Modell von GRIES [62]. Als Parameter gehen in beide Formeln die Stöchiometrie der Probe bzw. Moleküle und die Dichte des Materials ein. Im Fall der Gleichung von TANUMA, POWELL und PENN werden zusätzlich die Anzahl an Valenzelektronen und die optische Energielücke des Materials benötigt. Mit Hilfe dieser Angaben liefert dieses Modell genauere Werte für λ bei kinetischen Elektronenenergien von weniger als 200 eV. Für große kinetische Energien sind die Ergebnisse beider Gleichungen sehr ähnlich. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung das einfachere Modell von GRIES verwendet. Als Dichte wurde dabei $1,3 \text{ g/cm}^3$ angenommen, was ein typischer Wert für organische Halbleiter ist. Hiermit folgt $\lambda = 36,8 \text{ \AA}$.

Die Entwicklung der integrierten Gesamtintensität der auf reines TCNQ zurückgehenden Komponente in Abbildung 8.15 und die daraus berechneten Dicken der DBTTF-TCNQ Schicht sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst. Da, wie oben gezeigt, ab einer Bedampfungszeit zwischen 60 und 120s kein weiterer CT-Komplex mehr entsteht, sondern sich eine DBTTF-Schicht bildet, werden diese beiden Werte zur Abschätzung der Dicke der DBTTF-TCNQ Schicht verwendet. Hieraus folgt

$$d_{\text{DBTTF-TCNQ}} \approx 3,6 - 5,2 \text{ nm}.$$

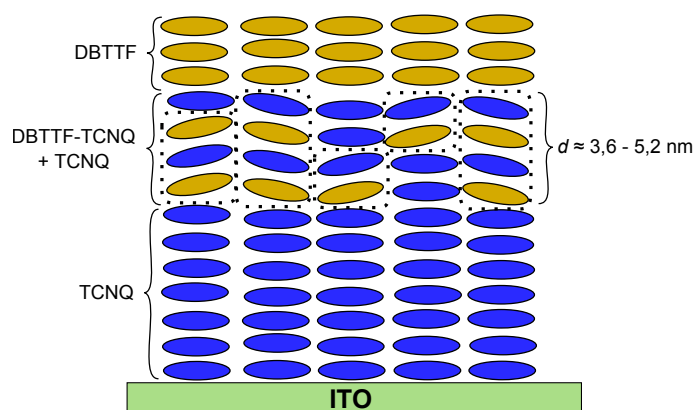


Abbildung 8.19.: Schichtfolge in der Probe am Ende des Grenzflächenexperiments: Im Grenzbereich zwischen TCNQ-Substrat und DBTTF-Adsorbat bildet sich DBTTF-TCNQ, wobei sich zusätzlich einige un-reagierte TCNQ-Moleküle in dieser Schicht befinden.

Wie oben bereits beschrieben, sprechen die angepassten N1s-Detailspektren dafür, dass zwischen TCNQ-Substrat und DBTTF-Adsorbat keine reine DBTTF-TCNQ Schicht vorliegt, sondern sich zusätzlich un-reagierte TCNQ-Moleküle in dieser Grenzschicht befinden. Da diese der Dämpfung der TCNQ-Linie entgegenwirken, sollte die reale Dicke dieser Schicht etwas größer als der oben bestimmte Wert sein.

Die aus den obigen Überlegungen hervorgehende Zusammensetzung der Probe am Ende des Grenzflächenexperiments ist in Abbildung 8.19 veranschaulicht.

In Abbildung 8.20 sind die Valenzspektren und die Sekundärelektronenkanten des Grenzflächenexperiments zu sehen. Für die HeI-Valenzspektren ist zusätzlich das Spektrum von reinem DBTTF angegeben. Ab einer Bedampfungszeit von 240 s wird bei einer Bindungsenergie von ca. 0,6 eV das Heranwachsen einer Komponente beobachtet, die in reinem DBTTF nicht existiert (markiert in Abbildung 8.20). Dies entspricht in etwa dem Zeitpunkt, zu dem die Bildung des CT-Komplexes stoppt und stattdessen DBTTF abgeschieden wird, wie durch Vergleich mit Abbildung 8.18 nachvollzogen werden kann. Ohne Berücksichtigung des Valenzspektrums von reinem DBTTF wäre eine naheliegende Erklärung

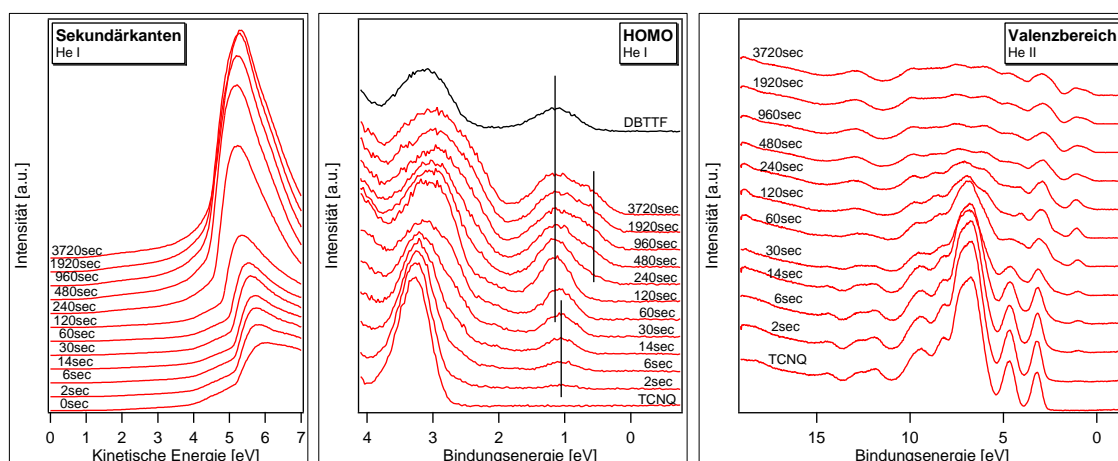


Abbildung 8.20.: Valenzspektren und Sekundärelektronenkanten des Grenzflächenexperiments: Ab einer Bedampfungszeit von 240s ist im HOMO das Heranwachsen einer zusätzlichen Komponente zu sehen, die in reinem DBTTF nicht vorliegt.

	TCNQ	2s	6s	14s	30s	60s
Austrittsarbeit Φ [eV]	5,02	4,94	4,95	4,95	4,91	4,85
	120s	240s	480s	960s	1920s	3720s
Austrittsarbeit Φ [eV]	4,68	4,47	4,32	4,27	4,27	4,27

Tabelle 8.6.: Austrittsarbeiten des Grenzflächenexperiments, wie sie aus den Sekundärelektronenkanten bestimmt wurden.

hierfür ein sich füllender HOMO von DBTTF, der ja im Falle des darunterliegenden CT-Komplexes teilweise entleert sein sollte. Da diese Komponente in DBTTF jedoch nicht auftritt, ist ihr Ursprung zum momentanen Zeitpunkt nicht klar.

Die anhand der Sekundärelektronenkanten ermittelten Austrittsarbeiten während des Grenzflächenexperiments sind in Tabelle 8.6 angegeben.

8.4. Diskussion des Ladungstransfers

In Abbildung 8.21 sind noch einmal die N1s- und S2p-Spektren von DBTTF-TCNQ und den beiden Ausgangsmaterialien gezeigt. Diese sollen in diesem Abschnitt interpretiert werden.

Im N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ treten zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten mit einem energetischen Abstand von ca. 1 eV auf. Durch die Herstellung von Kompositen mit variierender Donator- / Akzeptor-Konzentration konnte gezeigt werden, dass beide Komponenten eine intrinsische Eigenschaft des Komplexes sind.

In der Literatur wurde vorgeschlagen, dass ein räumlich variierendes elektrostatisches Potential für diese Aufspaltung verantwortlich sein könnte (ähnlich wie in Abbildung 7.10) [63]. In der Tat liegen die zwei linken und die zwei rechten Stickstoffatome von TCNQ in DBTTF-TCNQ an kristallografisch nicht äquivalenten Positionen. Dies kann sehr gut bei Betrachtung des rechten Teils von Abbildung 5.2 nachvollzogen werden. Geht man nun von einem Ladungsübertrag von DBTTF auf TCNQ aus, so liegt ein Ionenkristall vor und die Bindungsenergie einzelner N1s-Elektronen kann durchaus von der genauen Position der entsprechenden Atome im Kristall abhängen. Allerdings wurde von GROBMAN et al. gezeigt, dass die erwartete Aufspaltung, selbst bei einem Ladungsübertrag von $z = 1 e^-$, bei nur ca. 500 meV liegen sollte [64]. In DBTTF-TCNQ geht man jedoch von einem deutlich geringeren Ladungsübertrag aus. Daher sollte auch die durch das Kristallpotential hervorgerufene Aufspaltung noch einmal geringer ausfallen und die beobachtete Bindungsenergie-differenz von ca. 1 eV kann hiermit nicht schlüssig erklärt werden.

Die höherenergetische Hauptkomponente im N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ liegt bei einer nur ca. 200 meV höheren Bindungsenergie als die entsprechende Hauptkomponente in reinem TCNQ. Daher ist es naheliegend diese beiden Emissionen miteinander zu identifizieren. Folglich wird im N1s-Spektrum sowohl die Ausbildung einer neuen chemisch verschobenen Hauptkomponente als auch eine energetische Verschiebung des gesamten Spektrums zu einer ca. 200 meV höheren Bindungsenergie beobachtet. Auch im S2p-Spektrum von

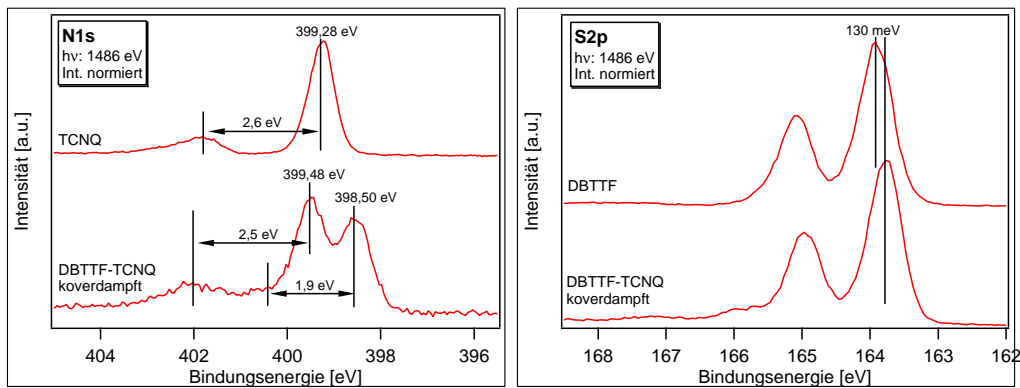


Abbildung 8.21.: N1s- und S2p-Detaillspektren von DBTTF-TCNQ und reinem TCNQ: Im N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ werden zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten beobachtet. Zusätzlich ist das Spektrum zu einer ca. 200 meV größeren Bindungsenergie verschoben. Auch im S2p-Spektrum von DBTTF-TCNQ wird eine energetische Verschiebung beobachtet. Gegenüber reinem DBTTF ist es zu einer ca. 130 meV geringeren Bindungsenergie verschoben.

DBTTF-TCNQ wird eine energetische Verschiebung des Spektrums beobachtet, in diesem Fall allerdings zu einer ca. 130 meV kleineren Bindungsenergie.

Im Folgenden werden zur Erklärung dieser Effekte zwei alternative physikalische Modelle vorgestellt. Diese geben zugleich Hinweise auf den Ladungstransfer in DBTTF-TCNQ.

Das erste Modell basiert auf der Annahme, dass der CT-Komplex aus getrennten Phasen der beiden Ausgangsmoleküle TCNQ und DBTTF aufgebaut ist. Im Fall von CT-Komplexen mit getrennten Stapeln der Donator- und Akzeptormoleküle (TTF-TCNQ, DBTTF-F₄TCNQ) ist diese Annahme naheliegend. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, bilden sich entlang der Stapel eindimensionale dispersive Energiebänder aus. Somit werden sowohl die morphologischen als auch elektronischen Eigenschaften solcher CT-Komplexe durch die getrennten Stapel geprägt.

In DBTTF-TCNQ liegen allerdings gemischte Stapel der beiden Moleküle vor. In diesem Fall impliziert obige Annahme die Existenz getrennter Phasen auf der mesoskopischen Skala, was sicherlich problematisch ist. Trotzdem wird im Folgenden davon ausgegangen, dass sowohl die DBTTF-Donatormoleküle als auch die TCNQ-Akzeptormoleküle als getrennte Phasen interpretiert werden können.

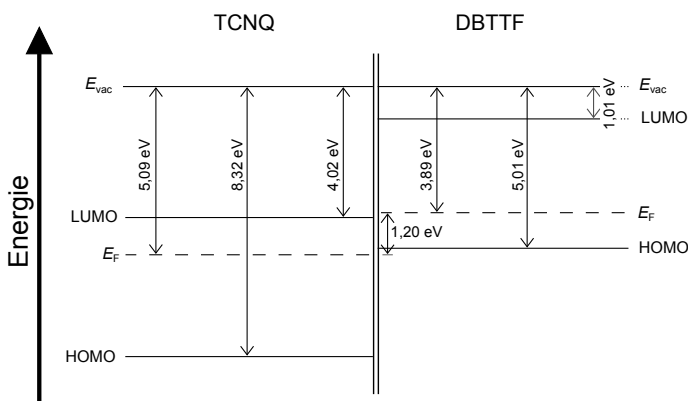


Abbildung 8.22.: Energetische Struktur der beiden Einzelmateriale: Für die Austrittsarbeiten und die HOMO-Positionen wurden die in Kapitel 7 ermittelten Werte verwendet. Die Energielücke von TCNQ beträgt 4,3 eV [38], für die Energielücke von DBTTF wurde als typischer Wert 4 eV angenommen.

In Abbildung 8.22 sind die Energiediagramme der beiden Einzelmaterialien dargestellt. Die Austrittsarbeit beider Materialien unterscheidet sich um ca. 1,2 eV (Kapitel 7). Bilden die zwei Moleküle den CT-Komplex DBTTF-TCNQ, so müssen sich die beiden Fermienergien angleichen. Im Rahmen dessen findet ein weiträumiger Ladungstransfer zwischen den (angenommenen) separierten Phasen statt. Hiermit gehen *delokalisierte Ladungsträger* einher, im Fall von DBTTF Löcher und im Fall von TCNQ Elektronen. Diese führen analog zur Dotierung anorganischer Materialien zu einer relativen Verschiebung der Lage der Fermienergie in beiden Phasen bzw. Materialien. In TCNQ erhöht sich dabei die Fermienergie, was gleichbedeutend damit ist, dass sich die Bindungsenergie der N1s-Emission vergrößert. In DBTTF auf der anderen Seite erniedrigt sich die Fermienergie, was eine Verringerung der Bindungsenergie der S2p-Emission zur Folge hat. Hiermit könnten sich die energetischen Verschiebungen der N1s- und S2p-Spektren des Komplexes erklären lassen.

Da die Summe dieser Verschiebungen jedoch nur etwas weniger als 350 meV beträgt, muss es noch einen weiteren Mechanismus zur Angleichung der Fermienergien beider Materialien geben. Dieser liegt in der Ausbildung von Grenzflächendipolen zwischen den voneinander separierten (molekularen) Phasen, die den effektiven Abstand der Fermienergien verringern. Hiermit geht ein Ladungstransfer von DBTTF auf TCNQ einher, es kommt zur Ausbildung *lokalisierter Ladungsträger* auf einzelnen Molekülen. Das LUMO der TCNQ-Moleküle, auf denen sich diese lokalisierten Ladungsträger befinden, wird hierdurch teilweise gefüllt. Infolgedessen erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration im Valenzbereich der Stickstoffatome dieser Moleküle und deren N1s-Linie liegt bei einer geringeren Bindungsenergie.

Es mag im ersten Moment überraschend sein, dass die Ausbildung elektrischer Grenzflächendipole und der damit einhergehende Ladungstransfer zu einer neuen Komponente im N1s-Spektrum führen kann. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass in dem hier vorgestellten Modell von getrennten Phasen auf der mesoskopischen Skala ausgegangen wird. Somit ist der Anteil der sich an den Phasengrenzen befindenden TCNQ-Moleküle an der Gesamtzahl der TCNQ-Moleküle in der Probe sehr hoch. Daher wird die von diesen Molekülen ausgehende Intensität im N1s-Spektrum beobachtet und es kommt zur Ausbildung einer zweiten zu einer niedrigeren Bindungsenergie verschobenen Hauptkomponente.

Alternativ zu diesem Modell können CT-Komplexe auch als Materialsysteme betrachtet werden, die zwar aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien aufgebaut sind, jedoch einheitliche Eigenschaften besitzen. Dies ist bei einer unendlich guten Durchmischung beider Moleküle der Fall. Es wird in diesem Modell also von einer einzigen Phase im CT-Komplex ausgegangen.

Da sich die elektronischen Eigenschaften des CT-Komplexes und der Ausgangsmaterialien unterscheiden, kann erwartet werden, dass DBTTF-TCNQ eine andere elektrische Polarisierbarkeit besitzt als DBTTF bzw. TCNQ. Hieraus resultieren verschiedene dielektrische Eigenschaften. Die relativen Permittivitäten ϵ_r von DBTTF-TCNQ, DBTTF und TCNQ sollten sich also unterscheiden. Angenommen die relative Permittivität ϵ_r von DBTTF ist kleiner als diejenige von DBTTF-TCNQ, so erklärt sich hieraus die im CT-Komplex beobachtete energetische Verschiebung des S2p-Spektrums zu einer geringeren Bindungsenergie. Umgekehrt lässt sich die Verschiebung des N1s-Spektrums zu einer größeren Bindungsenergie dadurch erklären, dass ϵ_r in TCNQ größer ist als in DBTTF-TCNQ². Die beobachteten energetischen Verschiebungen könnten somit auf Abschirmeffekte zurückgehen.

²Dies kann anhand des Wasserstoffmodells in Gleichung 2.2 nachvollzogen werden.

In diesem Modell wird also nicht davon ausgegangen, dass es aufgrund des Ladungsübertrages von DBTTF auf TCNQ zu delokalisierten Ladungsträgern im CT-Komplex kommt (aufgrund einer Fermiverschiebung in zwei Phasen), sondern der Ladungstransfer führt ausschließlich zu auf einzelnen Molekülen lokalisierten Ladungsträgern. Aufgrunddessen existiert, wie auch im ersten vorgestellten Modell, im N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ eine zweite, chemisch zu einer geringeren Bindungsenergie verschobene Hauptkomponente.

Beide Modelle deuten also darauf hin, dass die TCNQ-Moleküle in DBTTF-TCNQ *auf der Zeitskala der XPS-Messung* verschiedene Ladungszustände besitzen und die beiden im N1s-Spektrum beobachteten Hauptkomponenten hierauf zurückgehen.

Die höherenergetische Hauptkomponente wird dabei durch neutrale TCNQ-Moleküle hervorgerufen. Diese Vermutung wird durch die energetische Lage der Shake-up Satelliten unterstützt. In reinem TCNQ tritt ein solcher Satellit in einem Abstand von 2,6 eV von der Hauptkomponente auf, da dies der optischen Bandlücke von TCNQ entspricht. In DBTTF-TCNQ ist der energetische Abstand mit 2,5 eV annähernd genauso groß. Angenommen dieser Shake-up Satellit entsteht dadurch, dass exakt auf dem Molekül, auf dem die Photoionisation geschieht, auch die Anregung eines weiteren Elektrons vom HOMO in das LUMO stattfindet. Dann spricht die energetische Lage des Satelliten ebenfalls dafür, dass die höherenergetische Hauptkomponente im N1s-Spektrum des CT-Komplexes durch neutral geladene TCNQ-Moleküle hervorgerufen wird.

Die bei einer kleineren Bindungsenergie liegende zweite Hauptkomponente wird durch negativ geladene TCNQ-Moleküle verursacht. Ein Grund für den unterschiedlichen energetischen Abstand des dazugehörigen Shake-up Satelliten könnte in einem abweichenden HOMO- / LUMO-Abstand im Fall von geladenen TCNQ-Molekülen liegen. Auch möglich wäre, dass es sich bei diesem Satelliten nicht um eine HOMO- / LUMO-Anregung sondern um einen Elektronenübergang vom nun teilbesetzten LUMO in das darüberliegende Orbital der negativ geladenen Moleküle handelt.

Zusätzlich zu den lokalisierten Ladungsträgern könnte, wie oben erläutert wurde, aus den Spektren des CT-Komplexes auf die Existenz von delokalisierten Ladungsträgern geschlossen werden. Werden die DBTTF und TCNQ-Moleküle im CT-Komplex als getrennte Phasen betrachtet, so kann aus den N1s- und S2p-Detailspektren auf eine Verschiebung der Fermienergie innerhalb beider Ausgangsphasen geschlossen werden. Hiermit wäre dann ein Ladungstransfer von DBTTF auf TCNQ verknüpft. Im Folgenden soll die Größe dieses möglichen Beitrages zum gesamten Ladungstransfer abgeschätzt werden.

Aus dem N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ kann eine Änderung der Fermienergie um $\Delta E_F = 200 \text{ meV}$ innerhalb der TCNQ-Moleküle abgeleitet werden. Mit Hilfe einer möglichen Zustandsdichte DOS innerhalb der Energielücke lässt sich aus der Verschiebung der Fermienergie die Anzahl zusätzlicher delocalisierter Ladungsträger pro Kubikzentimeter

$$N_{e^-} = DOS \cdot \Delta E_F \quad (8.2)$$

berechnen. Der exakte Wert der Zustandsdichte in der Energielücke ist für TCNQ nicht bekannt, jedoch liegt dieser für organische Halbleiter typischerweise bei $DOS \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ [38]. Um hieraus die Anzahl transferierter Ladungsträger pro Donator-Akzeptor-Paar zu

berechnen, muss die Anzahl an TCNQ-Molekülen pro Kubikzentimeter

$$N_{\text{TCNQ}} = \frac{\rho}{M_{\text{Mol}}} \cdot N_{\text{A}} \quad (8.3)$$

bestimmt werden. Hier beschreibt ρ die Dichte von TCNQ, für welche im Folgenden ein typischer Wert von $1,3 \text{ g/cm}^3$ angenommen wird. Die Molmasse von TCNQ beträgt $M_{\text{Mol}} = 204,2 \text{ g}$. N_{A} schließlich bezeichnet die Avogadrokonstante. Aus den letzten beiden Gleichungen erhält man durch Einsetzen der angegebenen Werte die Anzahl transferierter Ladungsträger pro Donator-Akzeptor-Paar

$$N_{\text{delok.}}^{\text{CT}} = \frac{N_{e^-}}{N_{\text{TCNQ}}} \approx \frac{2 \cdot 10^{17}}{4 \cdot 10^{21}} = 5 \cdot 10^{-5}. \quad (8.4)$$

Diese einfache Abschätzung zeigt, dass der Anteil delokalisierte Ladungsträger am Ladungsübertrag des CT-Komplexes in jedem Fall vernachlässigt werden kann.

Somit sollte sich unabhängig davon, ob es zu delokalisierten Ladungsträgern im CT-Komplex kommt, der Ladungsübertrag allein aus der Anzahl auf TCNQ-Molekülen lokalisierter Ladungsträger ermitteln lassen. Zur Ermittlung dieser Zahl werden zwei Informationen benötigt: Einerseits müssen die integrierten Intensitäten der beiden im N1s-Spektrum beobachteten Hauptkomponenten einschließlich der zugehörigen Satellitenlinien bestimmt werden. Andererseits muss die Frage beantwortet werden, wie groß die negative Ladung der TCNQ-Moleküle ist, die für die rechte Hauptkomponente im Spektrum verantwortlich sind. Denkbar wäre z.B. eine volle Elementarladung, jedoch scheint auch eine partielle Ladung möglich, wie man sie im Falle von Hybridorbitalen zwischen DBTTF-HOMO und TCNQ-LUMO erwarten würde. Um dies zu klären, wird im folgenden Kapitel die Interkalation von Natriumatomen in eine TCNQ-Schicht untersucht.

9. TCNQ: Interkalation von Natrium

Natrium besitzt ein schwach gebundenes 2s-Elektron. Daher kann es sehr leicht oxidiert werden. Bei Kontakt mit einem Elektronenakzeptor wie TCNQ kann erwartet werden, dass dieses Elektron vollständig übertragen wird.

Die Interaktion von Natrium und TCNQ lässt sich sehr gut anhand eines Interkalationsexperimentes untersuchen. Hierzu wird zuerst eine reine TCNQ-Schicht auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgedampft und anschließend Schritt für Schritt Natrium in diese Schicht interkaliert. Dies hat den großen Vorteil gegenüber z.B. Kompositen, dass aus der langsamen aber stetigen Veränderung der Spektren sehr gut auf die physikalischen und chemischen Vorgänge im Mischsystem geschlossen werden kann.

9.1. Messergebnisse

In einem ersten Schritt wurde eine ca. 20 nm dicke TCNQ-Schicht auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgedampft. Anschließend wurde nach und nach Natrium aufgebracht, wobei die Depositionszeit bei 2s beginnend, bei jedem folgenden Schritt verdoppelt wurde. Die jeweiligen Verdampfungsparameter befinden sich im Anhang in Abschnitt A.2. Nach jedem Bedampfungsschritt wurden am DAISY-SOL sowohl XP- als auch UP-Spektren der Probe aufgenommen.

In Abbildung 9.1 sind die Übersichtsspektren dieses Experiments gezeigt. Das Experiment wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt. Dazu wurde am nächsten Tag eine neue Schicht TCNQ gedampft und das Experiment an der entsprechenden Stelle fortgeführt. Dies ist in den Übersichtsspektren mit einer gestrichelten Linie markiert.

Von der reinen TCNQ-Schicht ausgehend nehmen mit steigender Natrium-Bedampfung sowohl die Na1s-Emission als auch eine Natrium-Augeremission in ihren Intensitäten zu. Weiterhin fällt auf, dass die Stickstoff- und Kohlenstoffemissionen im Laufe des Experiments zwar etwas schwächer werden, jedoch auch nach einer Bedampfungszeit von über einer Stunde noch relativ stark sind. Grund hierfür ist, dass sich keine reine Schicht Natrium auf der Probe bildet, sondern die Natrium-Atome in die TCNQ-Schicht interkaliert werden. Die leichte Intensitätsabnahme der verschiedenen TCNQ-Emissionen resultiert dabei aus einer Abnahme der TCNQ-Dichte in der Probe.

Außer Natrium, Stickstoff und Kohlenstoff sind keine weiteren Elemente in der Probe vorhanden. Insbesondere ist keine Sauerstoff-Emission sichtbar, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Natriumatome auf ihrem Weg zur Probe nicht oxidiert werden.

Die drei relevanten Detailspektren sind in Abbildung 9.2 gezeigt. Im N1s-Detailspektrum ist eine starke Änderung der Linienform zu beobachten. Die ursprüngliche Hauptkomponente von neutralem TCNQ bei 399,3 eV wird mit steigender Natrium-Bedampfung gedämpft

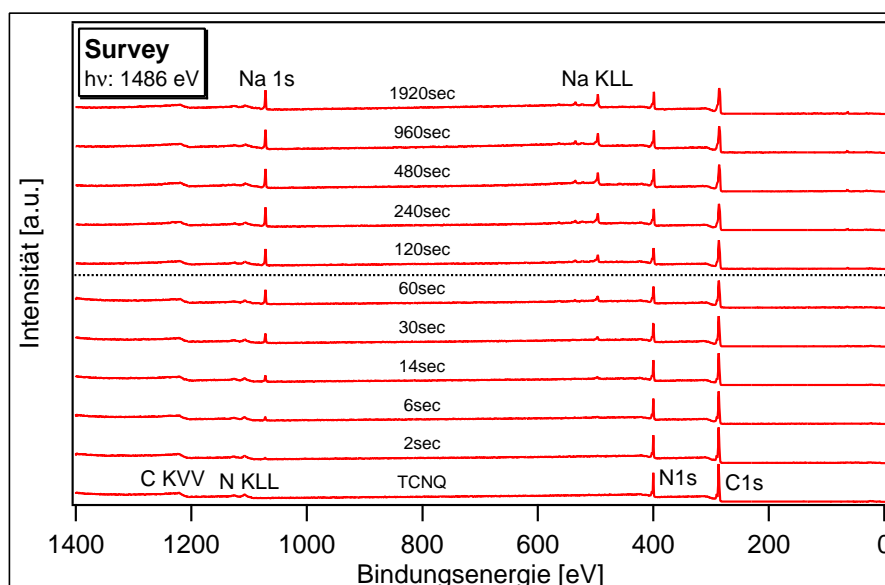


Abbildung 9.1.: Übersichtsspektren des Natrium-Interkalationsexperiments: Das Experiment wurde an zwei Tagen durchgeführt, angedeutet durch die gestrichelte Linie. Es sind keine Elemente außer den erwarteten sichtbar. Insbesondere ist kein Sauerstoff in den Spektren zu erkennen.

und es tritt eine neue Hauptkomponente auf, die in ihrer Intensität zunimmt. Wie im Fall von DBTTF-TCNQ liegt diese bei einer 1 eV kleineren Bindungsenergie. Im Rahmen dessen ändert sich ähnlich wie bei der CT-Komplexbildung auch die Form und energetische Lage der Shake-up Satelliten.

Das Auftreten einer neuen Hauptkomponente bei einer kleineren Bindungsenergie und die gleichzeitige Dämpfung der ursprünglichen Hauptkomponente sprechen dafür, dass im Laufe des Experiments mit zunehmender Interkalation mehr und mehr TCNQ-Moleküle ein Elektron von benachbarten Natriumatomen empfangen und negativ geladen werden.

Auch in den C1s-Spektren tritt eine Änderung der Linienform auf. Qualitativ lässt sich eine Verschiebung der verschiedenen Komponenten zu einer geringeren Bindungsenergie feststellen. Aufgrund der komplexen Feinstruktur des Spektrums ist eine genaue Analyse

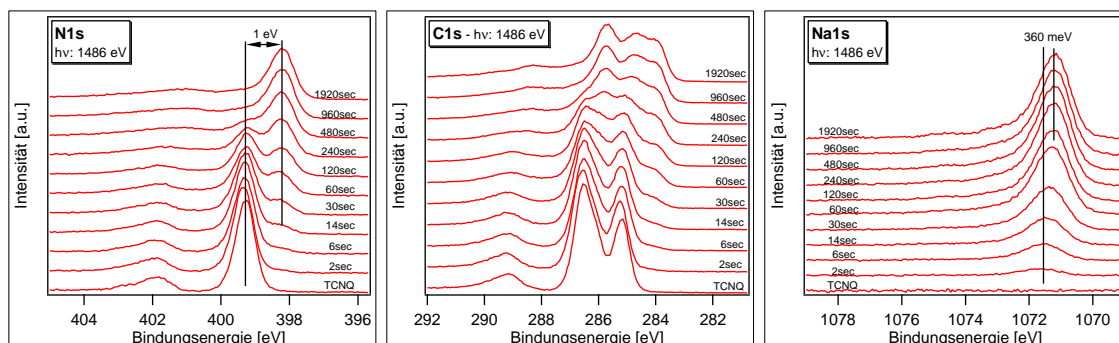


Abbildung 9.2.: Detailspektren des Interkalationsexperiments: Die C1s- und N1s-Spektren weisen auf einen Ladungstransfer von Natrium auf TCNQ hin. Im Na1s-Spektrum sind keine Plasmon Satelliten sichtbar. Dies ist eine Folge der Interkalation der Natriumatome.

schwierig. Die Tatsache, dass sich der Schwerpunkt des Spektrums zu einer kleineren Bindungsenergie verschiebt, weist jedoch ebenfalls auf einen Ladungsübertrag von Natrium auf TCNQ hin, da dieses bei einem solchen Vorgang reduziert würde.

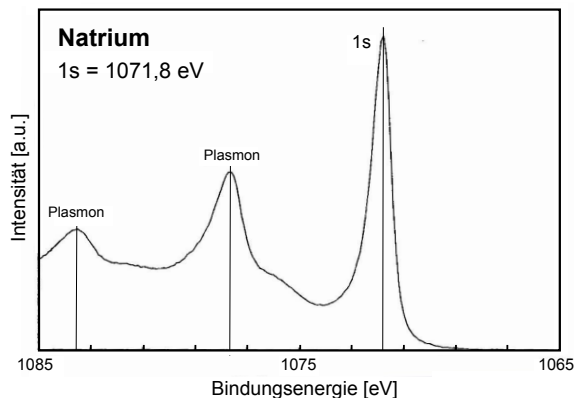


Abbildung 9.3.: *Na1s-Detaillspektrum einer metallischen Natriumschicht: Bei Bindungsenergien von ca. 1077,8 eV und 1083,5 eV sind zwei Plasmon Satelliten sichtbar. Entnommen aus [65] und überarbeitet.*

In Abbildung 9.3 ist das Na1s-Spektrum einer metallischen Natriumschicht gezeigt. Bei Bindungsenergien von ca. 1077,8 eV und 1083,5 eV sind aufgrund des metallischen Charakters der Probe zwei Plasmon Satelliten sichtbar. In den Na1s-Spektren des Interkalationsexperimentes (Abbildung 9.2), treten demgegenüber keine Plasmon Satelliten auf, was darauf hinweist, dass sich keine metallische Natriumschicht ausbildet. Da eine Oxidation der Natriumatome durch Sauerstoff auf dem Weg zur Probe, wie oben erklärt, ausgeschlossen werden kann, ist dies ein Hinweis auf den Interkalationsvorgang und damit die Abgabe eines Elektrons an TCNQ.

Andererseits verschieben sich die Na1s-Linien mit steigender Bedampfungszeit zu einer geringeren Bindungsenergie. Dies ist überraschend, da man durch einen Ladungsübertrag von Natrium auf TCNQ eigentlich das Gegenteil erwarten würde. Die genaue Ursache dieses Verhaltens ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt unklar. Es ist möglich, dass sich die Fermienergie E_F durch die Interkalation im Vergleich zu metallischem Natrium verschiebt. Weiterhin wären auch Abschirmeffekte als Grund für dieses Verhalten vorstellbar. Diese könnten durch eine sich im Vergleich zu metallischem Natrium unterscheidende Polarisierbarkeit der umgebenden TCNQ-Moleküle hervorgerufen werden.

In allen Detailspektren treten am Ende des Experiments keine Veränderungen mehr in Form und Position auf. Die Natriumlinie erreicht bereits nach einer Bedampfung von ca. 480s ihre endgültige Intensität und energetische Lage, im Falle der C1s- und N1s-Linien treten jedoch bis zu einer Bedampfungszeit von 960s Änderungen auf. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt in den unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der entsprechenden Photoelektronen und soll im Folgenden anhand der N1s- und Na1s-Detaillspektren genauer diskutiert werden.

Die Bindungsenergie der N1s-Emission liegt bei ca. 400 eV, die der Na1s-Elektronen bei 1072 eV. Deswegen unterscheiden sich die kinetischen Energien der entsprechenden Photoelektronen sehr stark. Dies führt zu sehr unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der entsprechenden Photoelektronen (Abbildung 3.4). Zur einfacheren Berechnung der mittleren freien Weglängen wird im Folgenden angenommen, dass die Elektronen eine reine Schicht TCNQ durchqueren. Dies entspricht zwar nicht ganz der Realität, jedoch ist die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge vom durchquerten Material relativ gering, so dass der Fehler überschaubar ist. Mit Hilfe der Gleichung von GRIES [62], wobei für die

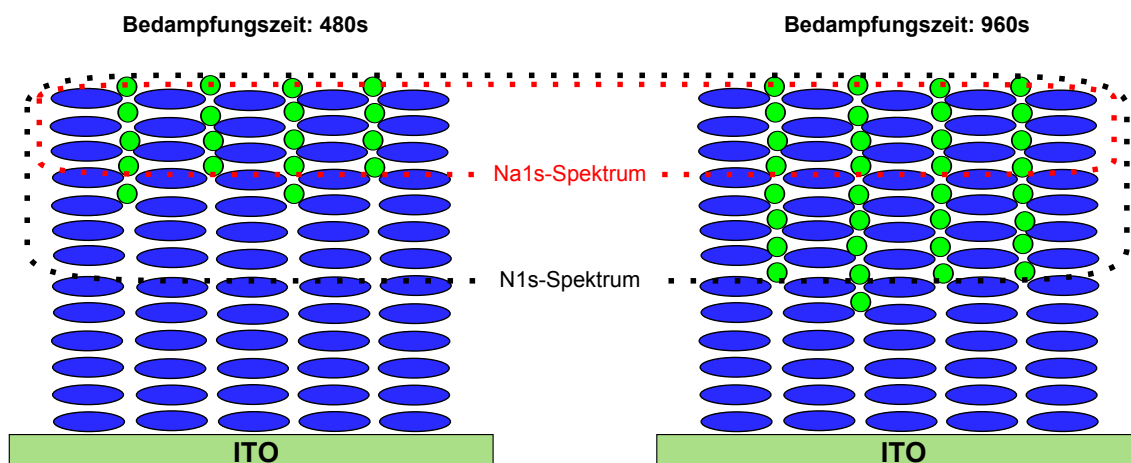


Abbildung 9.4.: Interkalation von Natrium in eine TCNQ-Schicht: Zusammensetzung der Probe nach einer Bedampfungszeit von 480 und 960 s, wobei die TCNQ-Moleküle in blau, die Natrium-Atome in grün dargestellt sind. Aufgrund der abweichenden Informationstiefen der Na1s- und N1s-Messungen (in rot und schwarz markiert) nehmen die entsprechenden Spektren erst nach unterschiedlichen Bedampfungszeiten ihre endgültige Form an.

Dichte von TCNQ wiederum ein typischer Wert von $1,3 \text{ g/cm}^3$ angenommen wurde, findet man

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{Na}1s} &= 16,6 \text{ \AA}, \\ \lambda_{\text{N}1s} &= 34,5 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Nimmt man weiterhin für die Informationstiefe einer XPS-Messung einen Wert von jeweils 3λ an, so beträgt diese für das Natriumspektrum nur knapp 5 nm, für das Stickstoffspektrum jedoch etwas mehr als 10 nm.

In Abbildung 9.4 ist die Zusammensetzung der Probe nach einer Bedampfungszeit von 480 und 960 s dargestellt, wie sie aus der Entwicklung der Na1s- und N1s-Spektren abgeleitet werden kann. Nach einer Natrium-Abscheidungsdauer von 480 s ändert sich die Zusammensetzung der oberen 5 nm nicht mehr, nach 960 s ist die Interkalation in die Bereiche der Probe, die über die N1s- und C1s-Spektren noch zugänglich sind, abgeschlossen. Daher wurde das Interkalationsexperiment nach einer Bedampfung von 1920 s beendet. Eine weitere Veränderung der Spektren ist erst dann zu erwarten, wenn Natriumatome in der ganzen TCNQ-Schicht eingelagert sind. Bei weiterer Abscheidung von Natrium sollte dann eine Übersättigung der Probe auftreten.

In Abbildung 9.5 sind die Valenzspektren und die Sekundärelektronenkanten des Experiments gezeigt. Mit steigender Natriuminterkalation entstehen bei Bindungsenergien von ca. 0,95 eV und 1,80 eV zwei neue Komponenten in den Valenzspektren, wobei das Intensitätsverhältnis in allen Spektren in etwa gleich ist. Dies legt nahe, dass beide Komponenten durch einen auf einzelnen TCNQ-Molekülen lokalisierten Zustand hervorgerufen werden. In der Literatur wurden diese beiden zusätzlichen Emissionen bereits für TCNQ^- beobachtet. Sie wurden auf das einfach besetzte ehemalige LUMO und zweifach besetzte ehemalige HOMO von TCNQ zurückgeführt [66]. Somit unterscheidet sich im TCNQ-Anion

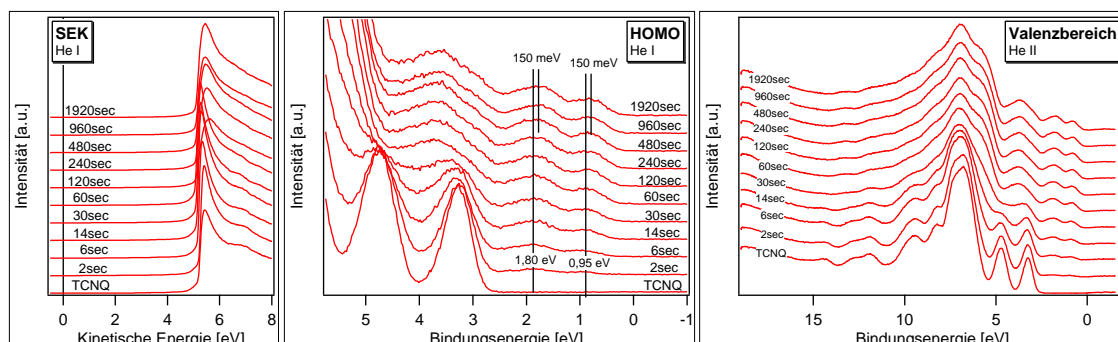


Abbildung 9.5.: Sekundärelektronenkanten und Valenzbereich des Interkalationsexperiments: Im Valenzbereich treten mit steigender Natriumkonzentration zwei neue Komponenten bei Bindungsenergien von ca. 0,95 eV und 1,8 eV auf. Diese sind in der Literatur bekannt und werden auf das einfach besetzte ehemalige LUMO und zweifach besetzte ehemalige HOMO von TCNQ zurückgeführt [66].

	TCNQ	2s	6s	14s	30s	60s
Austrittsarbeit Φ [eV]	5,16	5,19	5,14	5,11	5,09	5,05
	120s	240s	480s	960s	1920s	
Austrittsarbeit Φ [eV]	5,04	5,06	5,05	5,06	5,07	

Tabelle 9.1.: Austrittsarbeiten des Interkalationsexperiments.

der energetische Abstand dieser zwei Zustände im Vergleich zu neutralem TCNQ. Die Bindungsenergie des einfach besetzten ehemaligen LUMOs von TCNQ erhöht sich und gleichzeitig verringert sich die Bindungsenergie des zweifach besetzten ehemaligen HOMOs. Im Verlauf des Experiments verschieben beide Komponenten zu einer ca. 150 meV geringeren Bindungsenergie.

Diese Energieverschiebung liegt in der gleichen Größenordnung wie die Änderung der Austrittsarbeit während der Interkalation. Die entsprechenden Werte wurden aus der Lage der Sekundärelektronenkanten ermittelt und sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Von reinem TCNQ ausgehend wird die Austrittsarbeit mit fortschreitender Natrium-Deposition um ca. 100 meV kleiner.

9.2. Diskussion des Ladungstransfers

Die während des Interkalationsvorgangs im Mittel pro TCNQ-Molekül übertragene Ladung kann aus den gezeigten Spektren auf zwei Arten abgeschätzt werden: Eine Möglichkeit besteht in der Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses von Natrium und TCNQ unter der gleichzeitigen Annahme, dass alle Natriumatome ihr schwach gebundenes 2s-Elektron an TCNQ-Moleküle abgeben. Alternativ dazu kann die transferierte Ladung auch aus den N1s-Detailspektren bestimmt werden. Hierfür muss angenommen werden, dass die neu auftretende Hauptkomponente einfach negativ geladenen TCNQ-Molekülen

	Intensität [cps · eV]	ASF _{Wagner}	Verhältnis _{Wagner}	ASF _{Scofield}	Verhältnis _{Scofield}
N _{1s}	8068	0,42	4,90	1,8	4,24
Na _{1s}	9014	2,3	1	8,52	1

Tabelle 9.2.: Intensitäten, ASFs und daraus resultierend stöchiometrisches Verhältnis von Stickstoff und Natrium. Da nicht bekannt ist, ob die ASFs von Wagner oder Scofield genauer sind, wurde beide verwendet.

zugeschrieben werden kann. Im folgenden Abschnitt werden diese beiden Wege gegangen und am Ende die beiden erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen.

Zur Berechnung des Konzentrationsverhältnisses von Natrium und TCNQ werden die nach dem letzten Bedampfungsschritt aufgenommenen N1s- und Na1s-Spektren herangezogen. Zu diesem Zeitpunkt ist in den oberen Schichten der Probe, die mittels XPS spektroskopiert werden, die Interkalation von Natrium beendet (Abbildung 9.4, rechts) und es kann das stöchiometrische Verhältnis der beteiligten Elemente aus den integrierten Intensitäten der Rumpfniveauspektren bestimmt werden. Berücksichtigt werden müssen hierbei einerseits die ASFs von Natrium und Stickstoff und andererseits die Anzahl an Stickstoffatomen pro TCNQ-Molekül.

Für das Escalab 250 (DAISY-SOL) sind sowohl die ASFs von Scofield als auch die von Wagner bekannt. Diese unterscheiden sich einerseits in der Berechnung des Wirkungsquerschnittes der Photoionisation und andererseits in der Normierung. Die integrierten Intensitäten der N1s- und Na1s-Emissionen, die Werte der ASFs und die daraus berechneten stöchiometrischen Verhältnisse von Stickstoff und Natrium sind in Tabelle 9.2 angegeben.

Da nicht eingeschätzt werden kann, ob die Werte von Scofield oder Wagner genauer sind, ist es sinnvoll, die erhaltenen Ergebnisse zu mitteln. Berücksichtigt man weiterhin, dass TCNQ vier Stickstoffatome besitzt, so folgt für das stöchiometrische Verhältnis

$$\begin{aligned} \text{Na: } & 47\%, \\ \text{TCNQ: } & 53\%. \end{aligned}$$

In der Probe liegt also TCNQ in leichtem Überschuss vor. Aufgrunddessen erwartet man für den mittleren Ladungsübertrag pro TCNQ-Molekül einen Wert kleiner 1, es sollte also ein Teil der TCNQ-Moleküle weiterhin neutral geladen sein. Geht man, wie oben bereits erwähnt, davon aus, dass alle Natriumatome ihr 2s-Elektron an ein benachbartes TCNQ-Molekül abgeben, so sind pro 53 TCNQ-Moleküle 47 negativ geladen und 6 neutral. Hieraus berechnet sich das Verhältnis aus geladenen und neutralen TCNQ-Molekülen in der Probe zu

$$\begin{aligned} \text{TCNQ}^0: & 11\%, \\ \text{TCNQ}^-: & 89\%. \end{aligned}$$

In Abbildung 9.6 sind die angepassten N1s-Detailspektren des Grenzflächenexperiments gezeigt. Wie bereits oben beschrieben wurde, wird mit fortschreitender Natriuminterkalation die Hauptemission neutraler TCNQ-Moleküle gedämpft und es wächst eine zweite

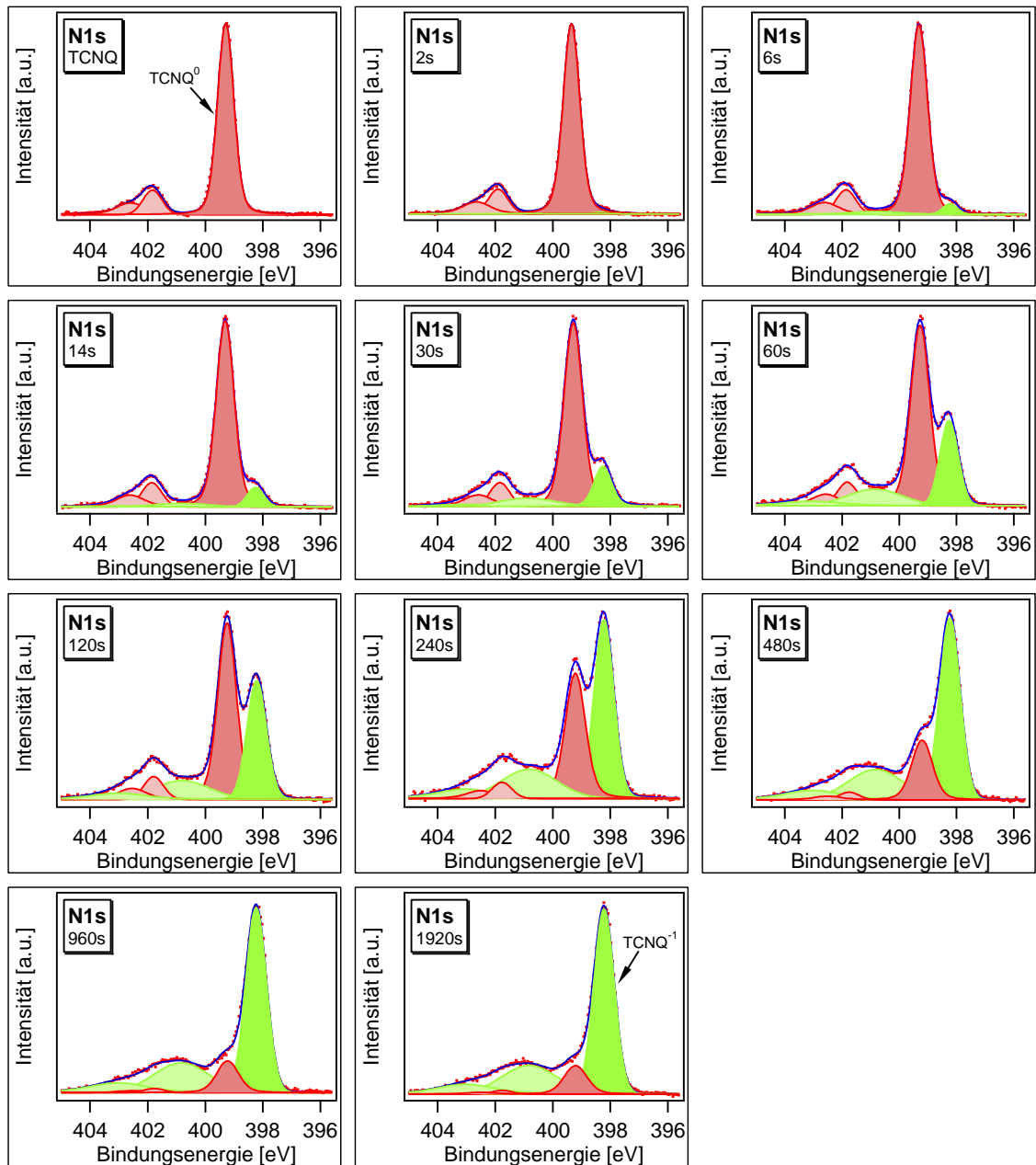


Abbildung 9.6.: Angepasste $N1s$ -Detailspektren des Interkalationsexperiments: Mit fortschreitender Natriuminterkalation wird die Emission neutraler TCNQ-Moleküle gedämpft und es wächst eine zweite Hauptkomponente bei einer niedrigeren Bindungsenergie heran, die negativ geladenen TCNQ-Molekülen zugeordnet werden kann. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Hauptkomponenten einschließlich zugehöriger Shake-up Satelliten kann der Anteil negativ geladener Moleküle bestimmt werden.

Hauptkomponente bei einer 1 eV kleineren Bindungsenergie heran. Die Emission, die auf neutrales TCNQ zurückgeht, ist auch in den letzten beiden Spektren noch vorhanden. Da die neue Hauptkomponente bei einer geringeren Bindungsenergie liegt, ist es naheliegend, diese als Emission von einfach negativ geladenen TCNQ-Molekülen zu interpretieren. Durch Integration der im letzten Spektrum gemessenen Intensitäten unter Berücksichtigung der Shake-up Satelliten lässt sich das Verhältnis aus neutralen und negativ geladenen TCNQ-Molekülen bestimmen. Man findet

$$\begin{aligned} \text{TCNQ}^0 &: 12\%, \\ \text{TCNQ}^- &: 88\%. \end{aligned}$$

Die so ermittelten Werte stimmen mit den aus dem stöchiometrischen Verhältnis von Natrium und TCNQ bestimmten Werten nahezu vollständig überein. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, dass die in den N1s-Spektren neu entstehende Emission in der Tat auf einfach negativ geladene TCNQ-Moleküle zurückgeht.

Betont werden sollte hierbei noch einmal, dass die neue Hauptkomponente wie im Fall von DBTTF-TCNQ bei einer ca. 1 eV niedrigeren Bindungsenergie liegt als die ursprüngliche. Im Gegensatz zu DBTTF-TCNQ ist das Auftreten von *zwei* Hauptkomponenten in den N1s-Spektren des Interkalationsexperimentes jedoch leicht zu verstehen. Es kann allein durch einen leichten Überschuss von TCNQ in der Probe erklärt werden.

10. Bestimmung des Ladungstransfers

Mit Hilfe der Informationen der letzten beiden Kapitel kann nun der bei der Bildung verschiedener CT-Komplexe auftretende Ladungstransfer bestimmt werden. Zuerst wird dies exemplarisch für den bisher betrachteten CT-Komplex DBTTF-TCNQ durchgeführt. Anschließend werden die beiden eng verwandten CT-Komplexe TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ betrachtet. Deren Ladungsübertrag lässt sich auf die gleiche Art berechnen.

10.1. DBTTF-TCNQ

In Abbildung 10.1 ist noch einmal das angepasste N1s-Detailspektrum von DBTTF-TCNQ gezeigt. Wie in Kapitel 8.4 erläutert wurde, sind die beiden Hauptkomponenten auf unterschiedlich geladene TCNQ-Moleküle im CT-Komplex zurückzuführen. Die linke Komponente liegt bei der annähernd gleichen Bindungsenergie wie die N1s-Emission einer reinen TCNQ-Schicht (Kapitel 7.2). Daher liegt die Vermutung nahe, dass diese Emission von ungeladenen TCNQ-Molekülen verursacht wird.

Die rechte Hauptkomponente liegt bei einer ca. 1 eV geringeren Bindungsenergie. Eine neue Komponente mit genau diesem energetischen Abstand wurde im Rahmen der Interkalation von Natriumatomen in eine TCNQ-Schicht beobachtet (Kapitel 9). Diese ging auf einfach negativ geladene TCNQ-Moleküle zurück. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die niederenergetische Komponente im N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ ebenfalls durch einfach negativ geladene TCNQ-Moleküle hervorgerufen wird.

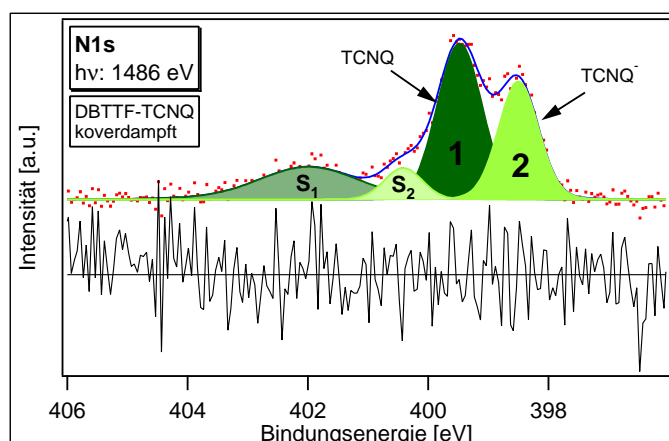


Abbildung 10.1.: Angepasstes N1s-Detailspektrum von DBTTF-TCNQ: Der bei der Bildung des CT-Komplexes auftretende Ladungsübertrag kann aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Hauptkomponenten unter Berücksichtigung der Shake-up Satelliten abgeschätzt werden.

Mit Hilfe der im N1s-Spektrum gemessenen Intensitäten kann somit die im Mittel von DBTTF auf TCNQ übertragene Ladung bestimmt werden. Es müssen dabei auch die Intensitäten der beiden Shake-up Satelliten berücksichtigt werden, wobei es naheliegend ist,

Intensität _{TCNQ⁰} [cps · eV]	Intensität _{TCNQ⁻} [cps · eV]	Ladungsübertrag z
75,70	44,05	0,37 e^-

Tabelle 10.1.: Integrierte Intensitäten der beiden Hauptkomponenten des N1s-Detailspektrums von DBTTF-TCNQ: Der Ladungsübertrag z pro Molekülpaar berechnet sich aus dem Intensitätsverhältnis dieser Komponenten.

den linken Satelliten der linken Hauptkomponente und den rechten Satelliten der rechten Hauptkomponente zuzuordnen (Abschnitt 8.4).

Aus diesen Intensitäten ergibt sich der Ladungstransfer zu

$$z = \frac{I_{\text{TCNQ}^-}}{I_{\text{TCNQ}^-} + I_{\text{TCNQ}^0}}. \quad (10.1)$$

Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation der N1s-Rumpfniveaus von TCNQ⁰ und TCNQ⁻ gleich ist. Der damit verbundene Fehler sollte jedoch sehr klein sein.

Die integrierten Intensitäten der beiden Hauptkomponenten inklusive korrespondierender Shake-up Satelliten und der daraus berechnete Ladungstransfer von DBTTF-TCNQ sind in Tabelle 10.1 angegeben. Der ermittelte Wert von

$$z_{\text{DBTTF-TCNQ}} = 0,37 e^-$$

liegt im physikalisch sinnvollen Bereich. Mittels Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie wurde für DBTTF-TCNQ ein Ladungstransfer von $z_{\text{XRD}} = 0,32 e^-$ bzw. $z_{\text{IR}} = 0,46 e^-$ bestimmt [50, 51].

In der Literatur wird der Ladungsübertrag z in der Regel ohne Fehlerbereich angegeben. Daher wird auch für die in dieser Arbeit ermittelten Werte von z kein Fehler bestimmt. Es muss jedoch betont werden, dass es sich aufgrund der Ungenauigkeiten bei der Anpassung der Komponenten jeweils nur um eine Abschätzung handelt.

Es stellt sich die Frage, weshalb im S2p-Detailspektrum des CT-Komplexes nur geringe Abweichungen gegenüber der S2p-Emission von reinem DBTTF auftreten. Insbesondere ist nur eine Hauptkomponente im Spektrum sichtbar (Abbildung 8.3). Dies spricht dafür, dass sich beim Übergang DBTTF \rightarrow DBTTF⁺ die Ladungsdichte im Valenzbereich der Schwefelatome nicht ändert.

In erster Näherung berechnet sich die Änderung der Ladungsdichte als Differenz der Elektronendichteverteilung des zweifach besetzten HOMOs von DBTTF und des einfach besetzten HOMOs von DBTTF⁺. Für *isolierte Moleküle* ist die räumliche Ausdehnung der HOMOs von DBTTF und DBTTF⁺ annähernd gleich. DFT-Gasphasenrechnungen in Abschnitt 7.1.1 ergaben, dass die Ladungsdichte des HOMOs von DBTTF in der Mitte des Moleküls besonders hoch ist (Abbildung 7.5). Dementsprechend müsste sich beim Transfer eines Elektrons die Ladungsdichte im Valenzbereich der Schwefelatome stark verringern und es würden ebenso wie bei der N1s-Emission von TCNQ zwei Komponenten im S2p-Spektrum erwartet.

Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei der Argumentation von isolierten Mo-

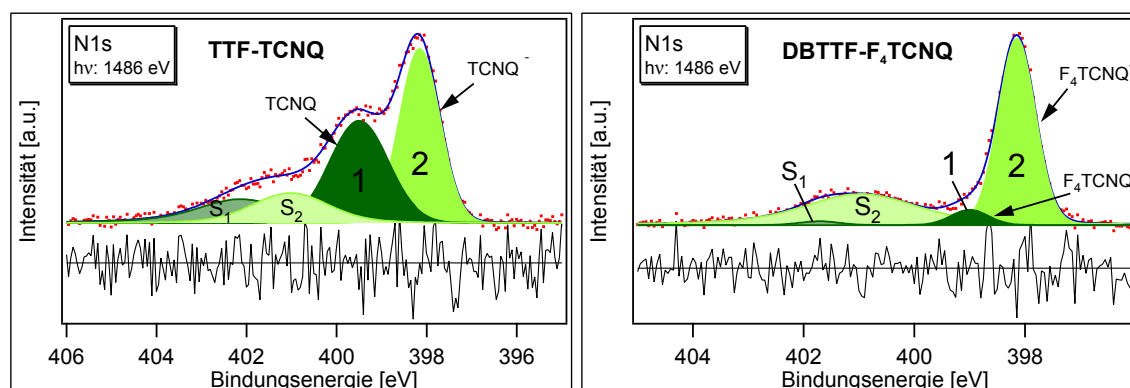


Abbildung 10.2.: Angepasste N1s-Detailspektren von TTF-TCNQ (links) und DBTTF-F₄TCNQ (rechts): Wie im Fall von DBTTF-TCNQ sind zwei Hauptkomponenten und zwei Shake-up Satelliten sichtbar. Eine analoge Interpretation der vier Komponenten ist daher naheliegend.

lekülen ausgegangen wird. In CT-Komplexen liegen jedoch neben den schwachen Van-der-Waals Wechselwirkungen auch starke ionische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen vor. Intermolekulare Einflüsse sollten also noch einmal eine größere Rolle für die Spektrenform spielen, als bereits für reines TCNQ in Abschnitt 7.2.1 diskutiert wurde. Daher ist es durchaus vorstellbar, dass sich die räumliche Ausdehnung des HOMOs von DBTTF⁺ im CT-Komplex sehr stark von der des in Abbildung 7.5 dargestellten HOMOs unterscheidet. Somit ist denkbar, dass der einfach besetzte HOMO von DBTTF⁺ auf den Bereich der Schwefelatome begrenzt ist und somit vor allem die äußeren Benzolringe positiv geladen sind. Dann wären im S2p-Detailspektrum in der Tat nur geringe Änderungen zu erwarten.

10.2. TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ

In diesem Abschnitt werden zwei weitere Charge-Transfer-Komplexe untersucht: TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ. Diese sind eng mit DBTTF-TCNQ verwandt, wobei sich einmal das Donatormolekül und einmal das Akzeptormolekül leicht unterscheidet (Abschnitt 5.3). In beiden Fällen wird ein größerer Ladungsübertrag als in DBTTF-TCNQ erwartet, da TTF ein besserer Donator als DBTTF und F₄TCNQ ein besserer Akzeptor als TCNQ ist (Kapitel 5).

In einem ersten Schritt wurden die CT-Komplexe flüssig präpariert (Abschnitt 5.4). Anschließend wurden am System HEISY-ORG dünne Schichten auf ITO-beschichtete Glassubstrate in-situ aufgedampft und direkt im Anschluss spektroskopiert.

10.2.1. N1s-Detailspektren

In Abbildung 10.2 ist eine Anpassung der N1s-Detailspektren von TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ zu sehen. Die Struktur dieser Spektren erinnert sehr stark an das N1s-Rumpfniveau von DBTTF-TCNQ. Es werden auch hier jeweils zwei Hauptkomponenten und zwei Shake-up Satelliten beobachtet. Allerdings sind alle vier Emissionslinien jeweils etwas breiter als in Abbildung 10.1.

	E_1 [eV]	E_2 [eV]	ΔE_{S_1} [eV]	ΔE_{S_2} [eV]
TTF-TCNQ	399,50	398,16	2,63	2,87
DBTTF-F ₄ TCNQ	399,00	398,15	2,72	2,82

Tabelle 10.2.: Bindungsenergien der vier in den N1s-Spektren von TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ sichtbaren Komponenten.

Die Bindungsenergien dieser vier Komponenten sind für beide CT-Komplexe in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Bei deren Betrachtung fallen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zum N1s-Spektrum von DBTTF-TCNQ auf. Dies soll im Folgenden diskutiert werden.

In dieser Arbeit wurden keine Spektren von reinem F₄TCNQ untersucht¹. Chemisch unterscheiden sich TCNQ und F₄TCNQ allein durch die vier zentralen Fluoratome (Abbildung 5.1). Da diese räumlich sehr stark von den äußeren Cyanogruppen separiert sind, kann davon ausgegangen werden, dass das N1s-Spektrum von F₄TCNQ sehr stark demjenigen von TCNQ ähnelt. Daher wird im Folgenden auch zur Analyse des N1s-Spektrums von DBTTF-F₄TCNQ das N1s-Spektrum von reinem TCNQ herangezogen.

Die mit „1“ markierte höherenergetische Hauptkomponente liegt in TTF-TCNQ bei praktisch der gleichen Bindungsenergie wie die entsprechende Komponente in DBTTF-TCNQ. Damit liegt sie bei einer ähnlichen Bindungsenergie wie die N1s-Emission einer reinen TCNQ-Schicht. Der Abstand des zugehörigen Shake-up Satelliten beträgt ca. 2,6 eV. Dies entspricht genau dem in TCNQ beobachteten Abstand.

In DBTTF-F₄TCNQ liegt die höherenergetische Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von 399 eV. Auch dies ist sehr ähnlich zur Bindungsenergie der N1s-Emission von reinem TCNQ. Weiterhin beträgt der energetische Abstand des entsprechenden Shake-up Satelliten ca. 2,7 eV. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem in TCNQ beobachteten Abstand überein.

Daher kann sowohl in TTF-TCNQ als auch in DBTTF-F₄TCNQ die jeweils höherenergetische Hauptkomponente samt zugehörigem Shake-up Satellit auf neutrale Akzeptormoleküle zurückgeführt werden.

Zusätzlich wird in beiden CT-Komplexen eine zweite Hauptkomponente bei einer etwas geringeren Bindungsenergie beobachtet. Analog zu DBTTF-TCNQ kann davon ausgehen, dass diese von einfach negativ geladenen TCNQ-Molekülen im CT-Komplex verursacht wird.

Allerdings beträgt der energetische Abstand der beiden Hauptkomponenten in TTF-TCNQ 1,35 eV und in DBTTF-F₄TCNQ nur 0,85 eV. Sowohl in DBTTF-TCNQ als auch im Interkalationsexperiment in Kapitel 9 wurde demgegenüber ein Abstand von 1 eV zwischen den beiden jeweiligen Hauptkomponenten beobachtet. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Abweichungen sind leicht variierende Abschirmeffekte in den verschiedenen CT-Komplexen aufgrund einer unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Umgebung.

Um abzuschätzen, wie groß der Einfluss solcher Polarisierungseffekte auf die beobachtete Bindungsenergie der niederenergetischen Hauptkomponente ist, wurde erneut eine DFT-Rechnung von Andreas Fuchs und Lars Lauke, BASF SE, durchgeführt. Es wurde be-

¹F₄TCNQ wurde von Oili Pekkola im Rahmen ihrer Diplomarbeit charakterisiert [67].

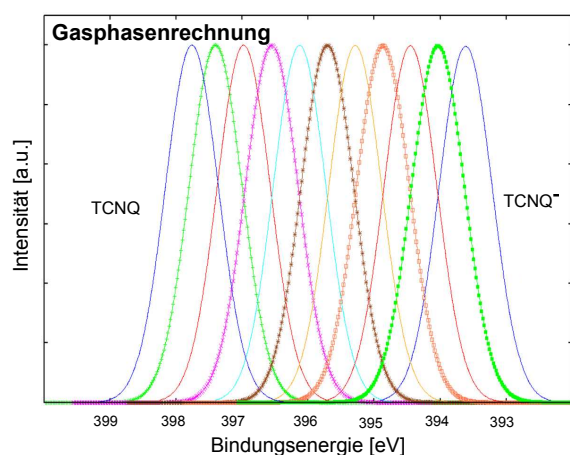


Abbildung 10.3.: DFT-Gasphasenrechnung der Bindungsenergien der N1s-Emission von $TCNQ^{x-}$, wobei $0 < x < 1$ gilt.

stimmt, wie groß die chemische Verschiebung negativ geladener TCNQ-Moleküle in der Gasphase ist (Abbildung 10.3). Wie man sieht, erwartet man für isolierte Moleküle eine Bindungsenergie-Differenz von mehr als 4 eV zwischen $TCNQ^0$ und $TCNQ^-$. Vergleicht man dies mit der experimentell beobachteten chemischen Verschiebung von ca. 1 eV, so bestätigt sich, dass Abschirmeffekte in der Tat die Bindungsenergie der niederenergetischen Hauptkomponente sehr stark beeinflussen. Somit lässt sich eine Abweichung des energetischen Abstandes der beiden Hauptkomponenten um ein paar Hundert meV ohne weiteres durch eine leicht unterschiedliche Polarisierbarkeit der Umgebung erklären.

Ein weiterer Unterschied zwischen den N1s-Spektren von DBTTF-F₄TCNQ und TTF-TCNQ einerseits und DBTTF-TCNQ andererseits liegt im energetischen Abstand des zur 2. Hauptkomponente gehörenden Shake-up Satelliten. Im Fall von DBTTF-TCNQ beträgt dieser 1,9 eV, in den in diesem Abschnitt betrachteten CT-Komplexen dagegen 2,9 bzw. 2,8 eV. Dies ist zwar auf den ersten Blick ein Widerspruch, jedoch muss berücksichtigt werden, dass sich die Kristallstruktur der CT-Komplexe grundlegend voneinander unterscheidet (Abschnitt 5.3). In DBTTF-TCNQ liegen gemischte Stapel beider Moleküle vor, wohingegen TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ aus getrennten Stapeln aufgebaut sind. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, resultiert hieraus eine unterschiedliche elektronische Struktur der CT-Komplexe. Im Fall getrennter Stapel bilden sich jeweils entlang der Stapel eindimensionale dispersive Energiebänder aus, wohingegen die elektronische Struktur von CT-Komplexen mit gemischten Stapeln dreidimensionalen Charakter hat. Daher ist es nicht überraschend, dass elektronische Anregungen von $TCNQ^-$ bzw. F_4TCNQ^- in TTF-TCNQ bzw. DBTTF-F₄TCNQ andere Energien besitzen als in DBTTF-TCNQ. Infolgedessen ist es trotz des unterschiedlichen energetischen Abstandes naheliegend, den 2. Shake-up Satelliten in den N1s-Spektren der beiden CT-Komplexe der 2. Hauptkomponente zuzuordnen.

Intensität _{TCNQ⁰} [cps · eV]	Intensität _{TCNQ⁻} [cps · eV]	Ladungsübertrag z
1609	1806	$0,53 e^-$

Tabelle 10.3.: Integrierte Intensitäten der im N1s-Spektrum von TTF-TCNQ beobachteten Hauptkomponenten einschließlich der zugehörigen Shake-up Satelliten. Gemäß Gleichung 10.1 wurde hieraus der Ladungstransfer z berechnet.

Intensität _{F₄TCNQ⁰} [cps · eV]	Intensität _{F₄TCNQ⁻} [cps · eV]	Ladungsübertrag z
112	1714	$0,94 e^-$

Tabelle 10.4.: Integrierte Intensitäten der im N1s-Spektrum von DBTTF-F₄TCNQ beobachteten Hauptkomponenten einschließlich der zugehörigen Shake-up Satelliten. Gemäß Gleichung 10.1 wurde hieraus der Ladungstransfer z berechnet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich der Ladungsübertrag in TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ analog zu DBTTF-TCNQ bestimmen lässt. In Tabelle 10.3 sind für TTF-TCNQ die integrierten Intensitäten der beiden Hauptkomponenten einschließlich der Shake-up Satelliten angegeben. Gemäß Gleichung 10.1 wurde daraus ein Ladungstransfer von

$$z = 0,53 e^-$$

berechnet. In der Literatur wurde der Ladungstransfer von TTF-TCNQ sowohl durch Röntgenbeugung als auch Raman-Spektroskopie bestimmt [51,53]. Hiermit wurden Werte von $z_{\text{XRD}} = 0,55 e^-$ und $z_{\text{Ra}} = 0,59 e^-$ gefunden. Der in diesem Abschnitt ermittelte Wert des Ladungstransfers stimmt sehr gut damit überein.

Für DBTTF-F₄TCNQ sind die integrierten Intensitäten der beiden Hauptkomponenten inklusive Shake-up Satelliten in Tabelle 10.4 zusammengefasst. Aus diesen ergibt sich ein Ladungstransfer von

$$z = 0,94 e^-.$$

Mittels Röntgenbeugung an Einkristallen von DBTTF-F₄TCNQ wurde demgegenüber ein Ladungsübertrag von $z_{\text{XRD}} = 1 e^-$ bestimmt [58].

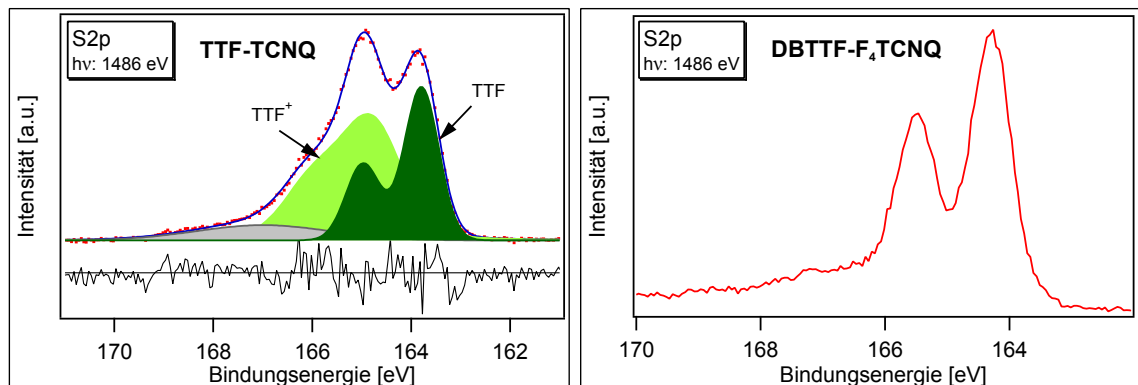


Abbildung 10.4.: S_{2p}-Detailspektren von TTF-TCNQ (links) und DBTTF-F₄TCNQ (rechts). Im S_{2p}-Spektrum von TTF-TCNQ treten zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten auf, die neutralem und einfach positiv geladenem TTF zugeordnet werden können. Demgegenüber ähnelt das S_{2p}-Spektrum von DBTTF-F₄TCNQ eher der typischen Dublettstruktur eines p-Orbitals. Ein Ladungsübertrag wird in diesem Spektrum nicht beobachtet.

Intensität _{TTF⁰} [cps · eV]	Intensität _{TTF⁺} [cps · eV]	Ladungsübertrag z
1768	2454	$0,58 e^-$

Tabelle 10.5.: Aus den integrierten Intensitäten der beiden im S2p-Detailspektrum beobachteten Komponenten lässt sich ebenfalls der Ladungsübertrag in TTF-TCNQ berechnen.

10.2.2. S2p-Detailspektren

Die S2p-Detailspektren von TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ sind in Abbildung 10.4 gezeigt. Im Unterschied zu DBTTF-TCNQ sind im S2p-Spektrum von TTF-TCNQ zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten sichtbar. Beide weisen die typische Dublettstruktur eines p-Orbitals auf, allerdings besitzt die höherenergetische Komponente eine etwas größere Gaußbreite. Es liegt nahe, diese beiden Komponenten als Emissionen verschieden geladener TTF-Moleküle im CT-Komplex zu interpretieren. Die bei einer größeren Bindungsenergie liegende Komponente muss dabei auf TTF⁺, die niederenergetische auf neutrales TTF zurückgehen. Weiterhin tritt ein sehr breiter Shake-up Satellit auf, der keiner der beiden Linien eindeutig zugeordnet werden kann.

In Tabelle 10.5 sind die integrierten Intensitäten beider S2p-Komponenten und der daraus berechnete Ladungsübertrag angegeben. Die Intensität des Shake-up Satelliten wurde nicht berücksichtigt. Im Rahmen der Ungenauigkeiten, die zum einen durch die Anpassung selbst und zum anderen durch die Vernachlässigung des Shake-up Satelliten entstehen, stimmt der hier ermittelte Ladungsübertrag von $z = 0,58 e^-$ sehr gut mit dem aus dem N1s-Spektrum bestimmten Wert von $z = 0,53 e^-$ überein.

Demgegenüber ähnelt das S2p-Spektrum von DBTTF-F₄TCNQ eher der typischen Dublettstruktur eines p-Orbitals. Zusätzlich tritt zwischen 166 und 169 eV eine Shake-Struktur auf. Direkte Hinweise auf einen Ladungsübertrag von DBTTF auf F₄TCNQ finden sich wie bei DBTTF-TCNQ in diesem Spektrum nicht.

Diese Beobachtungen sind im Hinblick auf das S2p-Spektrum von DBTTF-TCNQ interessant (Abbildung 8.3, links). Im S2p-Spektrum von sowohl DBTTF-TCNQ als auch DBTTF-F₄TCNQ gibt es keine Hinweise auf einen Ladungstransfer. Anhand des S2p-Spektrums von TTF-TCNQ lässt sich allerdings der Ladungsübertrag in TTF-TCNQ sehr genau bestimmen. Dies bestätigt die Vermutung, dass im Fall des Donators DBTTF die transferierten Elektronen aus den äußeren Benzolringen stammen und nicht aus der Umgebung der Fulvalenringe.

10.2.3. Valenzspektren

TTF-TCNQ besitzt eine hohe Leitfähigkeit entlang der Stapelachse (Abschnitt 5.3). Daher sollte im Valenzspektrum eine Fermikante sichtbar sein. Wie im oberen Teil von Abbildung 10.5 zu erkennen ist, ist dies jedoch nicht der Fall. Die gemessene Intensität fällt zur Fermienergie hin asymptotisch ab und liegt bei dieser nur knapp über null. Dieses Verhalten ist in der Literatur bekannt und ist eine direkte Folge des eindimensionalen Charakters der elektrischen Leitfähigkeit von TTF-TCNQ [34, 35, 55, 68].

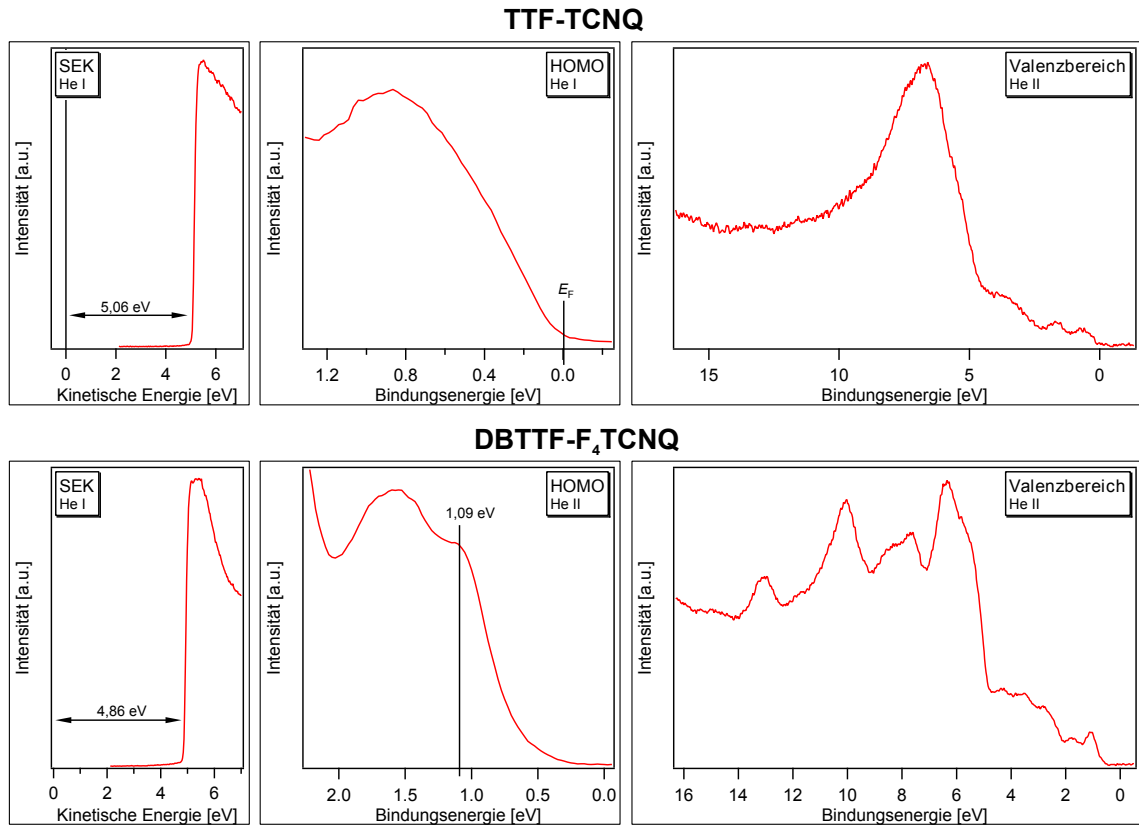


Abbildung 10.5.: Sekundärelektronenkante und Valenzspektren von TTF-TCNQ (oben) und DBTTF-F₄TCNQ (unten). Trotz metallähnlicher Leitfähigkeit entlang der Stapelachse, ist in TTF-TCNQ keine Fermikante sichtbar. Dies ist in der Literatur bekannt und eine direkte Folge des eindimensionalen Charakters der elektrischen Leitfähigkeit. Ähnlich hierzu nimmt auch im Fall von DBTTF-F₄TCNQ die Intensität des HOMOs asymptotisch zur Fermienergie hin ab.

Aus der ebenfalls in Abbildung 10.5 gezeigten Sekundärelektronenkante wurde die Austrittsarbeit von TTF-TCNQ zu $\phi = 5,06$ eV bestimmt.

Die Sekundärelektronenkante und Valenzspektren von DBTTF-F₄TCNQ sind im unteren Teil von Abbildung 10.5 dargestellt. Wie in TTF-TCNQ nimmt die Intensität des HOMOs asymptotisch zur Fermienergie hin ab. In DBTTF-F₄TCNQ liegen ebenfalls getrennte Stapel der beiden Molekülsorten mit einem großen molekularen Überlapp innerhalb der Stapel vor. Daher existieren analog zu TTF-TCNQ in Richtung der Stapel dispersive Bänder, senkrecht dazu jedoch nicht. Aus dieser ähnlichen elektronischen Struktur resultiert vermutlich die zu TTF-TCNQ ähnliche Form des HOMOs.

Als charakteristische Position des HOMOs wurde daher in Abbildung 10.5 die Bindungsenergie des Maximums abgelesen. Dieser Wert, die Austrittsarbeit und die hieraus bestimmte Ionisationsenergie von DBTTF-F₄TCNQ sind in Tabelle 10.6 angegeben.

HOMO _{Max} [eV]	Austrittsarbeit ϕ [eV]	Ionisationsenergie _{Max} [eV]
1,09	4,86	5,95

Tabelle 10.6.: HOMO-Position, Austrittsarbeit und Ionisationsenergie von DBTTF-F₄TCNQ

10.3. Diskussion

Die mittels XPS bestimmten Werte des Ladungstransfers z der drei untersuchten CT-Komplexe sind in Tabelle 10.7 zusammengefasst. Zusätzlich sind auch die aus der Literatur bekannten Werte angegeben.

Trotz kleinerer Abweichungen stimmen die in dieser Arbeit ermittelten Werte sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein.

10.3.1. Vergleich: XPS vs. FTIR

Den in dieser Arbeit ermittelten Werten des Ladungstransfers liegt die Interpretation zu Grunde, dass die in den N1s-Detailspektren beobachteten Komponenten auf neutrale bzw. einfach negativ geladene Akzeptor-Moleküle zurückgehen. Direkte Hinweise auf die Existenz sowohl neutraler als auch einfach positiv geladener Donatormoleküle finden sich im S2p-Detailspektrum von TTF-TCNQ. Hieraus lässt sich schließen, dass in den CT-Komplexen ein Teil der Donator- und Akzeptormoleküle geladen und ein Teil neutral ist (Abbildung 10.6, links).

Es lohnt sich, sich im Vergleich dazu die in Kapitel 6 vorgestellten FTIR-Messungen ins Gedächtnis zu rufen. In Abbildung 10.7 sind noch einmal die Spektren der infrarotaktiven Streckschwingung von TCNQ, DBTTF-TCNQ und TTF-TCNQ gezeigt. Im Falle aller drei Proben ist eine Absorptionsbande der CN-Streckschwingung zu erkennen, deren Anregungsenergie sich in Abhängigkeit des Ladungstransfers ändert. Diese Tatsache impliziert, dass in den drei CT-Komplexen jeweils alle TCNQ-Moleküle die gleiche negative partielle Ladung tragen. Nimmt man weiterhin an, dass die Donatormoleküle eine genauso große entgegengesetzte Ladung besitzen, so ergibt sich die im rechten Teil von 10.6 dargestellte Ladungsverteilung.

Es stellt sich nun die Frage nach den Gründen für diesen scheinbaren Widerspruch. Eine mögliche Erklärung findet sich bei Betrachtung der relevanten Zeitskalen beider Messmethoden. Beim Photoionisationsprozess findet eine *elektronische* Anregung eines Elektrons in das Vakuum statt. Dieser Vorgang läuft sehr schnell ab, die typische Dauer beträgt $t_{\text{XPS}} \approx 10^{-15} \text{ s}$.

In IR-Messungen andererseits werden Moleküle zu Schwingungen angeregt. Die Anregungsenergie solcher Schwingungen reagiert sehr sensibel auf Änderungen der Abstände einzelner Atome des Moleküls. Diese Abstände können sich z.B. als Reaktion auf eine neue elektronische Konfiguration des Moleküls ändern. Genau diese Tatsache wurde zur Bestimmung

	DBTTF-TCNQ	TTF-TCNQ	DBTTF-F ₄ TCNQ
XPS	$z = 0,37 e^-$	$z_{\text{N1s}} = 0,53 e^-$ $z_{\text{S2p}} = 0,58 e^-$	$z = 0,94 e^-$
Literaturwerte	$z_{\text{XRD}} = 0,32 e^-$ $z_{\text{IR}} = 0,46 e^-$	$z_{\text{XRD}} = 0,55 e^-$ $z_{\text{Raman}} = 0,59 e^-$	$z_{\text{XRD}} = 1 e^-$

Tabelle 10.7.: Vergleich der mittels XPS bestimmten Werte des Ladungstransfers der drei CT-Komplexe mit den entsprechenden Literaturwerten. Diese sind entnommen aus [50, 51, 53, 54, 58].

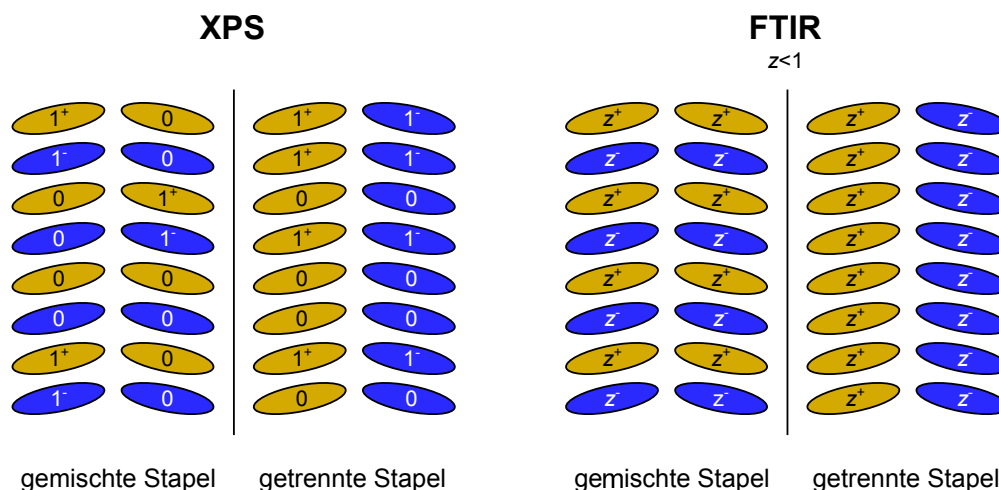


Abbildung 10.6.: Elektrische Ladung der Donator- und Akzeptormoleküle in den CT-Komplexen wie sie sich aus XPS-Messungen (links) und FTIR-Messungen (rechts) ergibt.

des Ladungsübertrages der CT-Komplexe ausgenutzt. Die Geschwindigkeit dieser Methode wird somit durch die Zeit begrenzt, die Atome benötigen, um sich auf eine neue elektronische Konfiguration einzustellen. Dies nennt man *atomare Relaxation* und die entsprechende Zeitkonstante liegt bei $t_{\text{IR}} \approx 10^{-12}$ s.

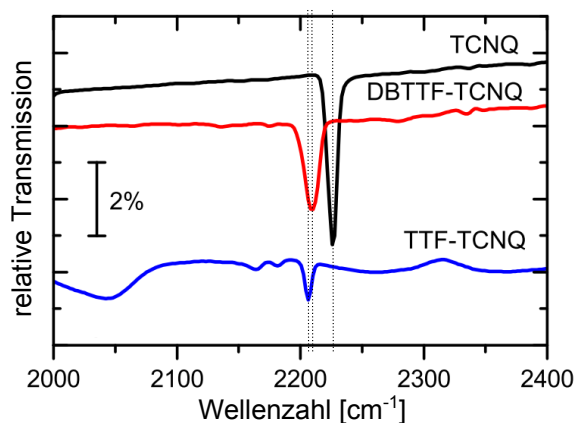


Abbildung 10.7.: IR-Absorptionsbande der CN-Streckschwingung von reinem TCNQ verglichen mit DBTTF-TCNQ und TTF-TCNQ: In allen drei Fällen ist genau eine Absorptionsbande der in Abbildung 6.2 gezeigten CN-Streckschwingung zu erkennen, deren Anregungsenergie abhängig von der Größe des Ladungsübertrages ist. Entnommen aus [12] und überarbeitet.

Die in Abbildung 10.6 links dargestellte Ladungsverteilung ist stark asymmetrisch. Da CT-Komplexe von der Morphologie her symmetrische Systeme sind, gibt es keinen Grund anzunehmen, dass eine solche Ladungsverteilung im CT-Komplex statisch vorliegen kann. Viel wahrscheinlicher ist daher die Vermutung, dass sich mit der Zeit die Ladung der verschiedenen Moleküle ändert. Angenommen die Zeitskala τ , auf der eine solche Ladungsumbesetzung stattfindet, liegt zwischen den relevanten Zeitskalen der beiden Messmethoden,

$$t_{\text{XPS}} < \tau < t_{\text{IR}}, \quad (10.2)$$

so ließen sich sowohl die XPS- als auch FTIR-Ergebnisse erklären. Im Rahmen einer XPS-Messung würde man dann einen „Schnappschuss“ der momentanen Ladungsverteilung im CT-Komplex sehen, wohingegen bei einer FTIR-Messung die mittlere Ladungsverteilung beobachtet würde. In Abbildung 10.8 ist dies für einen mittleren Ladungstransfer von

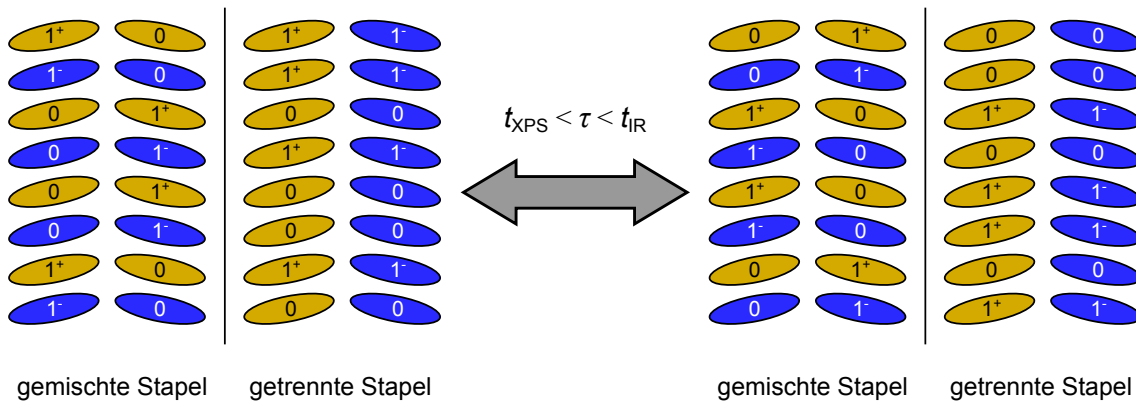


Abbildung 10.8.: Eine Umbesetzung der Ladung der einzelnen Donator- und Akzeptormoleküle auf einer Zeitskala τ , die zwischen den relevanten Zeitskalen der beiden Messmethoden liegt, kann die Ergebnisse sowohl der XPS- als auch FTIR-Messungen erklären.

$z = 0,50 e^-$ gezeigt.

Aber wie lässt sich eine solche Umbesetzung im Energiediagramm eines Charge-Transfer-Komplexes erklären?

Eine Möglichkeit liegt in einer thermischen Umbesetzung der Zustände im Anderson-Modell (Abbildung 10.9). Angenommen im CT-Komplex liegt die Fermienergie bzw. das Ladungsneutralitätsniveau zwischen dem HOMO des Donators und LUMO des Akzeptors. Dann sind im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur sowohl die HOMOs der Donatormoleküle als auch die LUMOs der Akzeptormoleküle teilweise besetzt. Es würde also in der Regel ein partieller Ladungsübertrag vorliegen. Greift man jedoch zu einem festen Zeitpunkt ein bestimmtes Akzeptormolekül heraus, so ist dessen LUMO entweder besetzt (rechte Hauptkomponente im N1s-Spektrum) oder unbesetzt (linke Hauptkomponente im N1s-Spektrum). Betrachtet man dieses Akzeptormolekül über einen längeren Zeitraum, so wird die Besetzung des LUMOs aufgrund von thermischer Anregung zeitlich variieren. Geschieht dies schnell genug, so erwartet man, wie oben erklärt, im FTIR-Spektrum nur eine zur CN-Streckschwingung korrespondierende Absorption, deren Anregungsenergie der mittleren Besetzung des LUMOs entsprechen sollte.

Mit diesem Modell lassen sich sowohl die Ergebnisse der XPS- als auch FTIR-Messungen erklären. Allerdings erwartet man hiernach auch eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür,

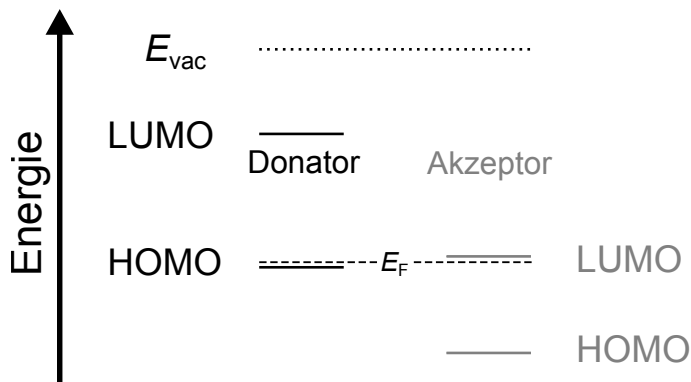


Abbildung 10.9.: Energiediagramm eines Charge-Transfer-Komplexes im Anderson-Modell: Die Ergebnisse der XPS- und FTIR-Messungen lassen sich durch thermische Umbesetzung des HOMOs des Donators und LUMOs des Akzeptors erklären.

dass das LUMO eines Akzeptormoleküls zum Zeitpunkt der XPS-Messung zweifach besetzt ist, d.h. es müsste noch eine dritte Komponente im N1s-Spektrum zu sehen sein. Da diese im Experiment nicht auftritt, handelt es sich hierbei um eine offensichtliche Schwachstelle des Modells. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann als einziger Erklärungsversuch hervorgebracht werden, dass diese Wahrscheinlichkeit sehr klein sein könnte und die Komponente daher experimentell nicht beobachtet wird.

10.3.2. Molekulare Hybridorbitale in Charge-Transfer-Komplexen?

Alternativ lassen sich, wie in Kapitel 6 erläutert wurde, die Infrarotspektren von DBTTF-TCNQ und TTF-TCNQ sehr gut durch die Bildung von Hybridorbitalen zwischen dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors erklären (Abbildung 10.10). Im Grundzustand ist das bindende Hybridorbital zweifach besetzt, wodurch sich die Ladungsträgerkonzentration im Valenzbereich der Donatormoleküle verringert und sich diejenige der Akzeptormoleküle erhöht. Hybridorbitale setzen sich aus Linearkombinationen der beteiligten Molekülorbitale zusammen. Daher ergibt sich ein partieller Ladungstransfer auf das LUMO des Akzeptors je nach Anteil des LUMOs im Hybridorbital.

In diesem Modell liegt der größtmögliche Ladungstransfer bei $z = 1 e^-$. Dies ist genau dann der Fall, wenn das HOMO des Donators und das LUMO des Akzeptors zu gleichen Teilen im Hybridorbital enthalten sind. Somit liefert dieses Modells zugleich eine Erklärung dafür, weshalb keine Charge-Transfer-Komplexe mit einem Ladungsübertrag von $z > 1 e^-$ bekannt sind [15].

Im Folgenden soll daher diskutiert werden, ob sich auch die XP-Spektren anhand der Bildung von Hybridorbitalen verstehen lassen.

Hybridorbitale zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO führen zu delokalisierten Elektronen zwischen beiden Molekülen. Als Konsequenz dieses Modells sollte die Ladungsverteilung im Valenzbereich aller Akzeptormoleküle gleich sein. Daher stellt sich die Frage, wie sich im Rahmen dessen das Auftreten von zwei Hauptkomponenten in den N1s-Spektren erklären lässt.

Möglich wäre, dass die beiden Komponenten nicht wie bisher angenommen auf unterschiedliche Akzeptormoleküle, sondern stattdessen auf verschiedene Stickstoffatome in den Akzeptormolekülen zurückgehen. Wie man Abbildung 5.2 rechts entnehmen kann, überlappen z.B. in DBTTF-TCNQ die Donator- und Akzeptormoleküle nicht symmetrisch. Der minimale Abstand beider Moleküle liegt zwischen zentraler C-C-Doppelbindung von

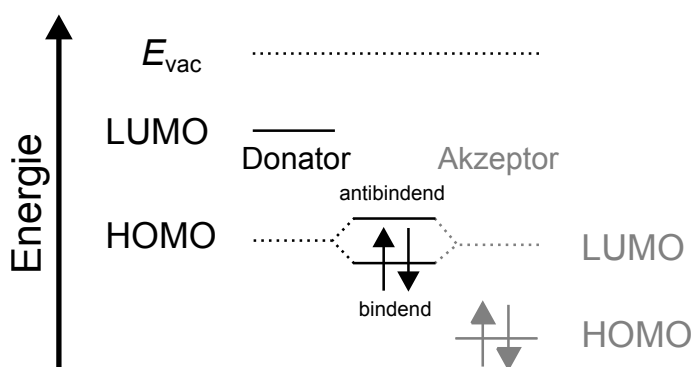


Abbildung 10.10.: Energiediagramm eines Charge-Transfer-Komplexes für den Fall der Bildung von Hybridorbitalen zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO.

DBTTF und zwei der insgesamt vier Cyano-Gruppen von TCNQ vor. Ohne theoretische Berechnungen kann zwar nicht die genaue Ladungsverteilung eines Hybridorbitals zwischen beiden Molekülen vorhergesagt werden, jedoch ist zu erwarten, dass die Ladungsverteilung im Valenzbereich der vier Stickstoffatome unterschiedlich ist. Die könnte also der Grund für die beiden beobachteten Hauptkomponenten sein.

Allerdings erscheint es aufgrund der Anordnung beider Moleküle in DBTTF-TCNQ am naheliegendsten, dass die Ladungsverteilung der linken beiden Stickstoffatome einerseits und die der rechten beiden Stickstoffatome andererseits äquivalent ist. Daher müsste im Experiment ein Intensitätsverhältnis der beiden Hauptkomponenten von 1:1 auftreten, was jedoch nicht der Fall ist.

Allgemein sind mit diesem Modell aufgrund der insgesamt vier Stickstoffatome pro Akzeptormolekül nur Intensitätsverhältnisse von 1:1 bzw 3:1 für die beiden im N1s-Spektrum auftretenden Komponenten zu erklären. Allerdings wurde beides experimentell nicht beobachtet.

11. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden organische Charge-Transfer-Komplexe mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Zu Beginn wurde die Bildung des CT-Komplexes DBTTF-TCNQ im Rahmen verschiedener Präparationsmethoden studiert.

Hierzu wurden zunächst die beiden Ausgangsmaterialien DBTTF und TCNQ spektroskopiert. Die Form der Rumpfniveauspektren kann im Fall beider Materialien sehr gut aus den verschiedenen Atompositionen im Molekül erklärt werden. Weiterhin wurden DFT-Gasphasenrechnungen¹ zur Erklärung der Spektren für beide Moleküle angefertigt. Für DBTTF ergaben sich dabei gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen, d.h. intramolekulare Wechselwirkungen dominieren in diesem Material. Im Fall von TCNQ waren die Ergebnisse der Gasphasenrechnung nur teilweise zufriedenstellend. Es gelang jedoch, die Berechnung des Valenzspektrums zu verbessern, indem das Kristallpotential von TCNQ als elektrostatischer Hintergrund berücksichtigt wurde. Dies weist darauf hin, dass bei der theoretischen Beschreibung von TCNQ intermolekulare Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Anschließend wurden dünne Schichten von DBTTF-TCNQ auf unterschiedliche Arten präpariert. Zum einen wurden kleine Kristallite des CT-Komplexes flüssig präpariert und diese anschließend im Ultrahochvakuum verdampft. Zum anderen wurden dünne Schichten DBTTF-TCNQ direkt auf dem Substrat erfolgreich flüssig präpariert. Zusätzlich wurden dünne Schichten DBTTF-TCNQ durch Koverdampfung der beiden Ausgangsmaterialien im UHV hergestellt.

Weiterhin wurden DBTTF und TCNQ in einem stöchiometrischen Verhältnis ungleich 1 : 1 koverdampft. Die XP-Spektren dieser Komposite entsprachen einer linearen Superposition der jeweiligen Spektren des CT-Komplexes und des im Überschuss in der Probe vorliegenden reinen Materials. Hieraus konnte auf eine erfolgreiche Bildung des CT-Komplexes geschlossen werden.

Schließlich wurde eine TCNQ- / DBTTF-Grenzfläche untersucht. Im Kontaktbereich beider Materialien konnte ebenfalls die Bildung des Charge-Transfer-Komplexes nachgewiesen werden. Die Dicke dieser Komplexschicht konnte anhand der Dämpfung der Substratlinien auf $d \approx 3,6 - 5,2$ nm bestimmt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit stand die Bestimmung des Ladungsübertrages dreier organischer Charge-Transfer-Komplexe im Mittelpunkt. Neben DBTTF-TCNQ wurden zwei eng verwandte CT-Komplexe untersucht: TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ.

Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die N1s-Rumpfniveauspektren gelegt. Im Fall von DBTTF-TCNQ wurden in der N1s-Emission zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass diese Emissionen auf neutrale bzw. einfach negativ geladene TCNQ-Moleküle zurückgehen. Ein mittlerer Ladungsübertrag von

¹Angefertigt wurden die Rechnungen von Andreas Fuchs und Lars Lauke, BASF SE.

$z_{\text{DBTTF-TCNQ}} = 0,37 e^-$ konnte bestimmt werden.

Aus den N1s-Detailspektren von TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ wurden Ladungsüberträge von $z_{\text{TTF-TCNQ}} = 0,53 e^-$ bzw. $z_{\text{DBTTF-F}_4\text{TCNQ}} = 0,94 e^-$ bestimmt. Im S2p-Rumpfniveau von TTF-TCNQ wurden ebenfalls zwei chemisch verschobene Hauptkomponenten beobachtet. Hiermit wurde für TTF-TCNQ ein mittlerer Ladungstransfer von $z_{\text{TTF-TCNQ}}^{\text{S2p}} = 0,58 e^-$ bestimmt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass in den CT-Komplexen auf der Zeitskala der XPS-Messung die transferierten Ladungsträger auf einzelnen Molekülen lokalisiert sind. Interessant erscheint dies im Vergleich zu FTIR-Messungen, die im Rahmen zweier früherer Diplomarbeiten der Universität Heidelberg an den gleichen CT-Komplexen durchgeführt wurden. Aus den Infrarotspektren konnte geschlossen werden, dass alle Akzeptormoleküle die gleiche partielle Ladung tragen.

Ursache für diese unterschiedlichen Resultate sind vermutlich die verschiedenen Zeitskalen, auf denen die den beiden Messmethoden zugrundeliegenden physikalischen Prozesse ablaufen. Eine XPS-Messung ist mit einer typischen Dauer von 10^{-15} s ca. drei Größenordnungen schneller als eine FTIR-Messung. Daher können die experimentell abweichenden Ladungsverteilungen durch eine thermische Umbesetzung der Ladungsträger erklärt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass diese Umbesetzung auf einer Zeitskala abläuft, die schneller ist als die relevante Zeitskala der FTIR-Messung, jedoch langsamer als diejenige der XPS-Messung.

Energetisch lässt sich eine solche thermische Umbesetzung am zufriedenstellendsten anhand des Anderson-Modells erklären.

Andererseits scheint in Charge-Transfer-Komplexen die Bildung von Hybridorbitalen zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO möglich. Hiermit lassen sich zum einen die FTIR-Messungen verstehen, zum anderen wird anhand dieses Modells klar, weshalb keine CT-Komplexe mit einem Ladungstransfer von $z > 1 e^-$ existieren. Die in dieser Arbeit gemessenen Spektren lassen sich allerdings weniger zufriedenstellend anhand dieses Modells erklären.

Zukünftig sind daher sowohl weitere Experimente als auch theoretische Berechnungen nötig, um die energetische Struktur von CT-Komplexen eindeutig zu bestimmen. FTIR-Messungen an gekühlten Proben könnten hilfreich zur Klärung der Frage sein, ob die experimentell bestimmten Ladungsverteilungen tatsächlich auf eine thermische Umbesetzung der Zustände im Anderson-Modell zurückgehen. Angenommen dies ist der Fall, so ist es durch eine Verringerung der Temperatur eventuell möglich, diese Umbesetzung soweit zu verlangsamen, dass auch in den IR-Spektren lokalisierte Ladungsträger beobachtet werden.

Andererseits sind DFT-Rechnungen der elektronischen Struktur von Charge-Transfer-Komplexen notwendig. Aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen in CT-Komplexen müssen hierbei sowohl die Kristallstruktur als auch Polarisierungseffekte der Umgebung berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Kristallstruktur könnte sehr genau der Überlapp zwischen Donator-HOMO und Akzeptor-LUMO bestimmt werden. Anhand dessen ließe sich feststellen, ob es tatsächlich zu einer Bildung von Hybridorbitalen kommt und inwieweit sich dies in den XP- und UP-Spektren widerspiegelt.

Literaturverzeichnis

- [1] J Koenigsberger and K Schilling: *Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln*. Annalen der Physik, 337(6):179–230, 1910.
- [2] M Volmer: *Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung*. Annalen der Physik, 345(4):775–796, 1913.
- [3] W Helfrich and W G Schneider: *Recombination Radiation in Anthracene Crystals*. Phys. Rev. Lett., 14(7):229–231, Februar 1965.
- [4] M Pope, H P Kallmann, and P Magnante: *Electroluminescence in Organic Crystals*. The Journal of Chemical Physics, 38(8):2042–2043, 1963.
- [5] D F Williams and M Schadt: *A simple organic electroluminescent diode*. Proceedings of the IEEE, 58(3):476, 1970.
- [6] C K Chiang, C R Fincher, Y W Park, A J Heeger, H Shirakawa, E J Louis, S C Gau, and Alan G MacDiarmid: *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Phys. Rev. Lett., 39(17):1098–1101, 1977.
- [7] C W Tang: *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 48(2):183–185, 1986.
- [8] J H Burroughes, C A Jones, and R H Friend: *New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors*. Nature, 335(6186):137–141, September 1988.
- [9] C W Tang, S A VanSlyke, and C H Chen: *Electroluminescence of doped organic thin films*. Journal of Applied Physics, 65(9):3610–3616, 1989.
- [10] C W Tang and S A VanSlyke: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51(12):913–915, 1987.
- [11] A Tsumura, H Koezuka, and T Ando: *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*. Applied Physics Letters, 49(18):1210–1212, 1986.
- [12] Sebastian Beck: *Infrarotspektroskopie an organischen Charge-Transfer-Komplexen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [13] Diana Nanova: *Organische Charge-Transfer-Komplexe*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2011.
- [14] Wolfgang Brütting: *Physics of Organic Semiconductors*. WILEY-VCH Verlag, 2005.

- [15] Markus Schworer and Hans Christoph Wolf: *Organische Molekulare Festkörper*. WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [16] Wolfgang Demtröder: *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [17] <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/index.html> (entnommen am 3.6.2012).
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Benzene_Representations.svg (entnommen am 3.6.2012).
- [19] Corinna Hein: *Grenzflächen organischer Halbleiter*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [20] K Yim, G L Whiting, C E Murphy, J J M Halls, J H Burroughes, R H Friend, and J Kim: *Controlling Electrical Properties of Conjugated Polymers via a Solution-Based p-Type Doping*. *Advanced Materials*, 20(17):3319–3324, 2008.
- [21] K Walzer, B Maennig, M Pfeiffer, and K Leo: *Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers*. *Chemical Reviews*, 107(4):1233–1271, 2007.
- [22] I Salzmänn, G Heimel, S Duhm, M Oehzelt, P Pingel, B George, A Schnegg, K Lips, R Blum, A Vollmer, and N Koch: *Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping*. *Physical Review Letters*, 108(3):1–5, Januar 2012.
- [23] T Mayer, C Hein, E Mankel, W Jaegermann, M M Müller, and H Kleebe: *Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model*. *Organic Electronics*, 13(8):1356–1364, April 2012.
- [24] M Kröger, S Hamwi, J Meyer, T Riedl, W Kowalsky, and A Kahn: *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. *Organic Electronics*, 10(5):932–938, August 2009.
- [25] J Lee, H Kim, K Kim, and J Kim: *Origin of charge generation efficiency of metal oxide p-dopants in organic semiconductors*. *Organic Electronics*, 12(6):950–954, Juni 2011.
- [26] H Hoppe and N S Sariciftci: *Organic solar cells: An overview*. *Journal of Materials Research*, 19(07):1924–1945, März 2004.
- [27] J Ferraris, D O Cowan, V Walatka, and J H Perlstein: *Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex*. *Journal of the American Chemical Society*, 95(3):948–949, 1973.
- [28] D Jérôme, A Mazaud, M Ribault, and K Bechgaard: *Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)2PF6*. *Journal de Physique Lett.*, 41(4):95–98, 1980.
- [29] D Jérôme and H J Schulz: *Organic conductors and superconductors*. *Advances in Physics*, 31(4):299–490, 1982.
- [30] T Hasegawa and J Takeya: *Organic field-effect transistors using single crystals*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10(2):024314, 2009.

- [31] K Shibata, H Wada, K Ishikawa, H Takezoe, and T Mori: *(Tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane) as a low-contact-resistance electrode for organic transistors*. Applied Physics Letters, 90(19):193509, 2007.
- [32] T Mori: *Molecular materials for organic field-effect transistors*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(18):184010, 2008.
- [33] Y Takahashi, T Hasegawa, Y Abe, Y Tokura, and G Saito: *Organic metal electrodes for controlled p- and n-type carrier injections in organic field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 88(7):073504, Februar 2006.
- [34] M Sing, U Schwingenschlögl, R Claessen, P Blaha, J M P Carmelo, L M Martelo, P D Sacramento, M Dressel, and C S Jacobsen: *Electronic structure of the quasi-one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ*. Phys. Rev. B, 68(12):125111, September 2003.
- [35] F Zwick, D Jérôme, G Margaritondo, M Onellion, J Voit, and M Grioni: *Band Mapping and Quasiparticle Suppression in the One-Dimensional Organic Conductor TTF-TCNQ*. Phys. Rev. Lett., 81(14):2974–2977, 1998.
- [36] M Sing, U Schwingenschlögl, R Claessen, M Dressel, and C S Jacobsen: *Surface characterization and surface electronic structure of organic quasi-one-dimensional charge transfer salts*. Physical Review B, 67(12):125402, 2003.
- [37] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, and W. Jaegermann: *Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry* .: Bunsen-Magazin, 4:124–139, 2008.
- [38] Eric Mankel: *Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [39] Y Takahashi, T Hasegawa, Y Abe, Y Tokura, K Nishimura, and G Saito: *Tuning of electron injections for n-type organic transistor based on charge-transfer compounds*. Applied Physics Letters, 86(6):63504, 2005.
- [40] K Shibata, K Ishikawa, H Takezoe, H Wada, and T Mori: *Contact resistance of dibenzotetrathiafulvalene-based organic transistors with metal and organic electrodes*. Applied Physics Letters, 92(2):23305, 2008.
- [41] F Wudl, G M Smith, and E J Hufnagel: *Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation*. Chemical Communications, (21):1453–1454, 1970.
- [42] F. Wudl, D. Wobschall, and E. J. Hufnagel: *Electrical Conductivity by the Bis-1,3-dithiole - Bis-1,3-dithiolium System*. Journal of the American Chemical Society, 15(3):670–672, 1972.
- [43] Naraso, J Nishida, S Ando, J Yamaguchi, K Itaka, H Koinuma, H Tada, S Tokito, and Y Yamashita: *High-Performance Organic Field-Effect Transistors Based on π -Extended Tetrathiafulvalene Derivatives*. Journal of the American Chemical Society, 127(29):10142–10143, 2005.
- [44] M Mas-Torrent and C Rovira: *Tetrathiafulvalene derivatives for organic field effect transistors*. Journal of Materials Chemistry, 16(5):433, 2006.

- [45] M Mas-Torrent, P Hadley, S T Bromley, N Crivillers, J Veciana, and C Rovira: *Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene*. Applied Physics Letters, 86(1):12110, 2005.
- [46] Z Li, F Wang, F Ma, M Chen, and X Huang: *The charge transfer anion-radical alkali-metal salts $M+TCNQ^-$ ($M=Li,Na,K$): The structures and static hyperpolarizabilities*. Chemical Physics Letters, 468(4-6):319–324, Januar 2009.
- [47] K Yoshino, J Kyokane, M Ozaki, M S Yun, and Y Inuishi: *Effect of double doping on electrical-conductivity of poly-para-phenylenesulfide*. Japanese Journal of Applied Physics, 22, Part 2(5):L289–L290, 1983.
- [48] B Marciniak and W Waclawek: *The growth by the Bridgman method of anthracene single crystals doped with certain electron acceptors*. Journal of Crystal Growth, 52, Part 2(0):623–629, 1981.
- [49] K Kanai, K Akaike, K Koyasu, K Sakai, T Nishi, Y Kamizuru, Y Ouchi, and K Seki: *Determination of electron affinity of electron accepting molecules*. Applied Physics A, 95(1):309–313, Dezember 2008.
- [50] T J Kistenmacher, T J Emge, F M Wiygul, W A Bryden, J S Chappell, J P Stokes, L-Y. Chiang, D O Cowan, and A N Bloch: *DBTTF-TCNQ: A fractionally-charged organic salt with a mixed-stack crystalline motif*. Solid State Communications, 39(3):415–417, 1981.
- [51] J S Chappell, A N Bloch, W A Bryden, M Maxfield, T O Poehler, and D O Cowan: *Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 103(9):2442–2443, 1981.
- [52] T J Emge, F M Wiygul, J S Chappell, A N Bloch, J P Ferraris, D O Cowan, and T J Kistenmacher: *Crystal Structures for the Electron Donor Dibenzotetrathiafulvalene, DBTTF, and Its Mixed-stack Charge-transfer Salts with the Electron Acceptors 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane, TCNQ, and 2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane, 2,5-TCNQF2*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 87(1-2):137–161, 1982.
- [53] T J Kistenmacher, T E Phillips, and D O Cowan: *The Crystal Structure of the 1:1 Radical Cation-Radical Anion Salt of 2,2'-Bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)**. Acta Crystallographica, 30(3):763, 1973.
- [54] S Matsuzaki, R Kuwata, and K Toyoda: *Raman spectra of conducting TCNQ salts; Estimation of the degree of charge transfer from vibrational frequencies*. Solid State Communications, 33(4):403–405, 1980.
- [55] R Claessen, G.-H. Gweon, F Reinert, J W Allen, W P Ellis, Z X Shen, C G Olson, L F Schneemeyer, and F Ližáevy: *Angle-resolved photoemission of quasi-one-dimensional metals: Evidence for luttinger liquid behavior*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 76(0):121–126, 1995.
- [56] S Kagoshima, T Ishiguro, and H Anzai: *X-Ray Scattering Study of Phonon Anomalies and Superstructures in TTF-TCNQ*. Journal of the Physical Society of Japan, 41(6):2061–2071, 1976.

- [57] A J Berlinsky: *One-dimensional metals and charge density wave effects in these materials*. Reports on Progress in Physics, 42(7):1243, 1979.
- [58] T J Emge, W A Bryden, F M Wiygul, D O Cowan, T J Kistenmacher, and A N Bloch: *Structure of an organic charge transfer salt derived from dibenzotetrathiafulvalene and tetrafluorotetracyanoquinodimethane (DBTTF-F₄TCNQ). Observation of a high temperature phase transition*. Journal of Chemical Physics, 77(6):3188–3197, 1982.
- [59] http://www.saesgetters.com/documents/AMD%20Brochure_1789.pdf (entnommen am 3.6.2012).
- [60] H T Jonkman, G A van der Velde, and W C Nieuwpoort: *Ab initio SCF MO calculation of ionisation energies and charge distributions of TCNQ and its mono- and divalent anions*. Chemical Physics Letters, 25(1):62–65, 1974.
- [61] S Tanuma, C J Powell, and D R Penn: *Electron Inelastic Mean Free Paths*. Surface and Interface Analysis, 21(3):165–176, 1993.
- [62] Werner H Gries: *A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Path-lengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons*. Surface and Interface Analysis, 24(1):38–50, 1996.
- [63] A J Epstein, N O Lipari, P Nielsen, and D J Sandman: *Determination of Charge Transfer in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) from Photoemission Spectroscopy*. Physical Review Letters, 34(14):914–916, April 1975.
- [64] W D Grobman and B D Silverman: *Intramolecular screening of crystal fields and the X-ray-photoemission determination of charge transfer in TTF-TCNQ*. Solid State Communications, 19(4):319–322, 1976.
- [65] J F Moulder, W F Stickle, P E Sobol, and K D Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [66] S F Lin, W E Spicer, and B H Schechtman: *Electron escape depth, surface composition, and charge transfer in tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) and related compounds: Photoemission studies*. Physical Review B, 12(10):4184–4199, November 1975.
- [67] Oili Pekkola: *The influence of molecular doping on organic semiconductor interfaces: a synchrotron induced photoemission study*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [68] B Dardel, D Malterre, M Grioni, P Weibel, Y Baer, and F Lévy: *Unusual photoemission spectral function of quasi-one-dimensional metals*. Physical Review Letters, 67(22):3144–3147, November 1991.

A. Anhang

A.1. Spektren

Im Folgenden sind die S2p- und UP-Spektren der Komposite zu sehen, die in Abschnitt 8.2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt wurden.

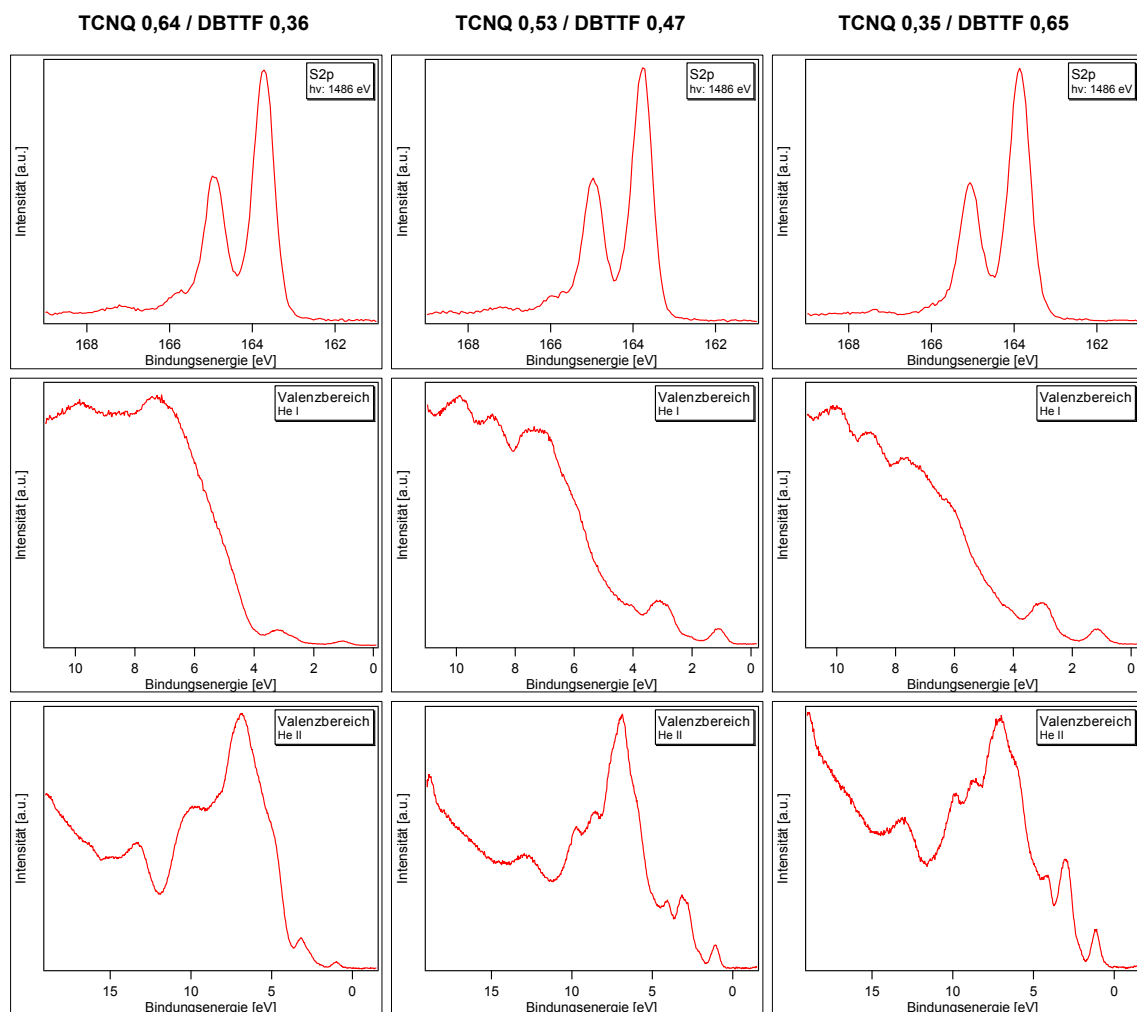


Abbildung A.1.: S2p-Detailspektren und Valenzspektren der Komposite aus Abschnitt 8.2.

A.2. Verdampfungsparameter

In diesem Abschnitt sind die Verdampfungsparameter der verschiedenen Experimente zusammengefasst. Kamen selbst gebaute Quellen zum Einsatz, so ist neben der Verdampfungszeit die Quellenspannung, der Quellenstrom, die Temperatur und der Druck in der Aufdampfkammer angegeben. Im Fall des Natrium-Dispensers konnte die Temperatur während der Verdampfung nicht bestimmt werden, daher fehlt diese Angabe.

A.2.1. Einzelmaterialien

Quelle	Spannung [V]	Strom [A]	Temp. [°C]	Druck [mbar]	Zeit	Anmerk.
DBTTF	2,6	0,41	138	$3 \cdot 10^{-7}$	45 min	
TCNQ	2,6	0,46	163	$7 \cdot 10^{-7}$	60 min	ITO gesput.

Tabelle A.1.: Verdampfungsparameter der Einzelmaterialien DBTTF und TCNQ.

A.2.2. Charge-Transfer-Komplexe

Quelle	Spannung [V]	Strom [A]	Temp. [°C]	Druck [mbar]	Zeit
DBTTF-TCNQ	1,2	0,31	106	$9 \cdot 10^{-8}$	15 min
TTF-TCNQ	2,4	0,39	139	$4 \cdot 10^{-7}$	22 min
DBTTF-F ₄ TCNQ	3,1	0,45	170	$8 \cdot 10^{-8}$	40 min

Tabelle A.2.: Verdampfungsparameter der drei CT-Komplexe: DBTTF-TCNQ, TTF-TCNQ und DBTTF-F₄TCNQ.

A.2.3. Komposite TCNQ / DBTTF

Komposit	Quelle	Spannung [V]	Strom [A]	Temp. [°C]	Druck [mbar]	Zeit
TCNQ 0,64 / DBTTF 0,36	TCNQ	2,6	0,46	163	$1 \cdot 10^{-7}$	45 min
	DBTTF	2,1	0,36	110		
TCNQ 0,53 / DBTTF 0,47	TCNQ	2,6	0,46	163	$3 \cdot 10^{-7}$	30 min
	DBTTF	2,3	0,38	125		
TCNQ 0,35 / DBTTF 0,65	TCNQ	2,6	0,46	163	$8 \cdot 10^{-7}$	30 min
	DBTTF	2,6	0,41	138		

Tabelle A.3.: Verdampfungsparameter der Komposite aus TCNQ und DBTTF.

A.2.4. Grenzfläche TCNQ / DBTTF

Schritt	Quelle	Spannung [V]	Strom [A]	Temp. [°C]	Druck [mbar]	Zeit
0	TCNQ	2,2	0,42	149	$6 \cdot 10^{-7}$	20 min
1	DBTTF	2,6	0,41	140	$4 \cdot 10^{-7}$	2 s
2	DBTTF	2,6	0,41	138	$3 \cdot 10^{-7}$	4 s
3	DBTTF	2,6	0,41	137	$2 \cdot 10^{-7}$	8 s
4	DBTTF	2,4	0,40	136	$2 \cdot 10^{-7}$	16 s
5	DBTTF	2,4	0,40	136	$2 \cdot 10^{-7}$	30 s
6	DBTTF	2,5	0,40	137	$2 \cdot 10^{-7}$	60 s
7	DBTTF	2,5	0,40	137	$2 \cdot 10^{-7}$	120 s
8	DBTTF	2,5	0,40	137	$2 \cdot 10^{-7}$	240 s
9	DBTTF	2,5	0,40	137	$2 \cdot 10^{-7}$	480 s
10	DBTTF	2,5	0,40	137	$2 \cdot 10^{-7}$	960 s
11	DBTTF	2,5	0,40	137	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1800 s

Tabelle A.4.: Verdampfungsparameter des Grenzflächenexperiments TCNQ / DBTTF.**A.2.5. Interkalationsexperiment TCNQ / Na**

Schritt	Quelle	Spannung [V]	Strom [A]	Temp. [°C]	Druck [mbar]	Zeit
0	TCNQ	2,5	0,42	149	$6 \cdot 10^{-7}$	13 min
1	Na	2,3	5,8	-	$5 \cdot 10^{-8}$	2 s
2	Na	2,3	5,8	-	$4 \cdot 10^{-8}$	4 s
3	Na	2,3	5,9	-	$4 \cdot 10^{-8}$	8 s
4	Na	2,2	6,0	-	$4 \cdot 10^{-8}$	16 s
5	Na	2,2	6,0	-	$4 \cdot 10^{-8}$	30 s
0b	TCNQ	2,5	0,42	149	$2 \cdot 10^{-7}$	15 min
5b	Na	2,5	6,2	-	$4 \cdot 10^{-8}$	1 min
6	Na	2,5	6,2	-	$4 \cdot 10^{-8}$	1 min
7	Na	2,5	6,2	-	$5 \cdot 10^{-8}$	2 min
8	Na	2,5	6,1	-	$5 \cdot 10^{-8}$	4 min
9	Na	2,6	6,4	-	$5 \cdot 10^{-8}$	8 min
10	Na	2,5	6,1	-	$5 \cdot 10^{-8}$	16 min

Tabelle A.5.: Verdampfungsparameter der Interkalation von Natrium in eine TCNQ-Schicht. Das Experiment wurde an zwei Tagen durchgeführt. Hieraus erklären sich die Schritte 0b und 5b.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während des letzten Jahres begleitet und unterstützt haben, und so zu einem erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke sehr herzlich Herrn **Prof. Jaegermann** und Herrn **Dr. Thomas Mayer** für die inhaltliche Betreuung. Ich bin sehr dankbar, dass ich die Möglichkeit hatte, diese Diplomarbeit am InnovationLab in Heidelberg durchzuführen.

Sehr herzlich danke ich auch Frau **Prof. Annemarie Pucci** für die freundliche Übernahme des Erstgutachtens.

Mein größter Dank gilt meinem direkten Betreuer **Dr. Eric Mankel** für die umfangreiche Unterstützung. Vielen Dank für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Deine unermüdliche Hilfsbereitschaft während dieses Jahres.

Großer Dank gilt auch **Julia Maibach**. Danke, dass Du mich in die verschiedenen Anlagen eingeführt und mir als Physiker das Arbeiten in einem Chemielabor nähergebracht hast. Vielen Dank auch für Deine Hilfe und Unterstützung während der BESSY-Messwoche.

Weiterhin danke ich **Andreas Fuchs** und **Lars Lauke** für die Durchführungen der DFT-Rechnungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn **Siegfried Spiegel** von der feinmechanischen Werkstatt in Heidelberg für die Hilfe bei der Herstellung der verschiedenen UHV-Bauteile.

Sehr herzlich danke ich **Diana Nanova** für die Einführung in die Herstellung der CT-Komplexe. Danke auch für Deine Tipps beim Zusammenschreiben der Arbeit.

Sebastian Beck und **Tobias Glaser** danke ich für die vielen organisatorischen Hilfestellungen während dieser Arbeit.

Natürlich bedanke ich mich auch bei allen Mitarbeitern des **Kompetenzteams Analytik**. Danke für Eure Hilfsbereitschaft, viele angenehme Stunden und lustige gemeinsame Momente am iL.

Ganz besonders danke ich meiner Freundin **Julia**. Danke für das fleißige Korrekturlesen, die Unterstützung, und dass Du immer für mich da bist.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei **meiner Familie** bedanken. Insbesondere meinen Eltern gilt mein tiefer Dank, da sie mich immer bestmöglich unterstützt und so mein Physikstudium erst ermöglicht haben.

Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 15.06.2012

.....

Sebastian Stolz