

Fakultät für Physik und Astronomie

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Masterarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Johannes Zimmermann
aus Bad-Mergentheim

2014

**Eine infrarotspektroskopische Studie an
organischen Materialien bezüglich molekularer
Orientierung und dem Nachweis chemischer
Reaktionen**

Die Masterarbeit wurde von Johannes Zimmermann ausgeführt am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci

Eine infrarotspektroskopische Studie an organischen Materialien bezüglich molekularer Orientierung und dem Nachweis chemischer Reaktionen – Das Donor/Akzeptor-System $F_4ZnPc:C_{60}$ für organische Solarzellen wird mit Infrarotspektroskopie bezüglich der Orientierung der F_4ZnPc -Moleküle untersucht. Dabei werden verschiedene Parameter wie die Substrattemperatur während des Aufdampfens, die Schichtdicke und das Substratmaterial variiert. Es wird ein Konzept hergeleitet, welches es ermöglicht unter vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand strukturelle Eigenschaften über die F_4ZnPc -Moleküle aus den Infrarotspektren zu gewinnen. Dabei wird gezeigt, dass sowohl reine F_4ZnPc -Filme als auch Schichtsysteme aus F_4ZnPc und C_{60} bei Veränderung der genannten Parameter eine andere molekulare Orientierung annehmen. Dies äußert sich sowohl in einer Variation der durchschnittlichen Orientierungswinkel der Moleküle relativ zum Substrat, als auch in dem Anteil an orientierten Molekülen in der Schicht. Effekte durch Änderung der Substrattemperatur sind nur anhand bestimmter Absorptionsbanden beobachtbar, was eine anisotrope Wechselwirkung zwischen den Molekülen vermuten lässt. Zusammenhänge zwischen der Effizienz von Solarzellen und der Orientierung in den entsprechenden Schichten können teilweise hergestellt werden. Des Weiteren wird mittels Infrarotspektroskopie die lichtinduzierte Quervernetzung von organischen Polymeren zur Löslichkeitsverringerng untersucht. Es werden zwei verschiedene Polymere analysiert, wobei in beiden Fällen Erkenntnisse über die optimale Belichtungs-dosis diskutiert werden. Es wird gezeigt, dass der Prozess der Quervernetzung durch einen beigemischten Triplettquencher effizienter stattfindet.

An infrared spectroscopic study on organic materials regarding molecular orientation and the analysis of chemical reactions – The Donor/Acceptor-system $F_4ZnPc:C_{60}$ is studied using infrared spectroscopy focussing on the orientation of F_4ZnPc -molecules. Several parameters are varied, as for example the substrate temperature during evaporation, the film thickness and the material of the substrate. A concept is derived which allows the extraction of structural information about the F_4ZnPc -molecules with comparably low experimental effort. It is shown that in pure F_4ZnPc -films as well as in $F_4ZnPc:C_{60}$ -layer systems the molecular orientation varies by changing the parameters mentioned above. This results in variation of the average orientation angles of the molecules relative to the substrate and also in the amount of oriented molecules within a layer. The effect of the temperature only affects certain absorption bands, which is possibly due to an anisotropic interaction between the molecules. In some cases the solar cell performance is associated with the orientation in the corresponding layer. Furthermore, the light induced crosslinking of organic polymers in order to decrease the solubility was mapped by infrared spectroscopy. Two different polymers are analyzed. For each of them informations about the optimal illumination dosage were obtained. It was shown that the crosslinking becomes more efficient by adding a triplet quencher.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Organische Halbleiter	3
2.1.1. Hybridisierte Orbitale	3
2.1.2. Anwendung organischer Halbleiter	8
2.2. Optische Eigenschaften von Festkörpern	13
2.2.1. Dielektrische Funktion	13
2.2.2. Das Oszillatormodell	15
2.3. Schwingungsspektroskopie	21
2.3.1. Spektroskopie an dünnen Schichten	21
2.3.2. Bestimmung des Orientierungswinkels mittels IR-Spektroskopie	22
3. Experimentelle Grundlagen	29
3.1. Experimenteller Aufbau	29
3.1.1. Das Clustertool	29
3.1.2. IR-Aufbau	31
3.2. Materialien	36
3.2.1. Materialien für organische Donor/Akzeptor- Solarzellen	36
3.2.2. Materialien für organische Leuchtdioden	39
3.3. Methoden	42
3.3.1. Simulation von Transmissionsspektren	42
3.3.2. Quantenmechanische Rechnungen	43
3.3.3. Probenpräparation und Messung	44
4. Ergebnisse und Diskussion	51
4.1. Untersuchungen an F_4ZnPc	51
4.1.1. Das Spektrum von unorientierten Molekülen	51
4.1.2. Quantenmechanische Rechnungen	51
4.1.3. F_4ZnPc auf Silizium	53
4.1.4. F_4ZnPc auf Gold	65
4.1.5. F_4ZnPc auf MoO_3	67
4.2. Untersuchungen an C_{60}	70
4.2.1. Quantenmechanische Rechnungen und das Infrarotspektrum von C_{60}	70
4.2.2. Rasterkraftmikroskopie an C_{60}	70
4.3. Untersuchungen des $F_4ZnPc:C_{60}$ -Systems	72
4.3.1. Bulk-Hetero-Junction	72

Inhaltsverzeichnis

4.3.2. Bi-Layer	77
4.4. Quervernetzte Polymere	85
4.4.1. PF1	85
4.4.2. PF2	90
5. Zusammenfassung	97
Literaturverzeichnis	100
A. Orientierungswinkel unter der Berücksichtigung unorientierter Molekülanteile	109
A.1. Senkrechte Transmission	109
A.2. Reflexion auf Metallen	110

1. Einleitung

Seit Mitte der 1980er Jahre stellt die organische Halbleitertechnologie einen stetig wachsenden Forschungsweig dar. Die bis heute andauernden Intensivierungen zum Erlangen immer tiefer gehender Erkenntnisse über die naturwissenschaftlichen Grundlagen organischer Elektronik begründen sich in der Tatsache, dass dieser Technologie ein großes Potential zugeschrieben wird, zukünftige Herausforderungen der Menschheit bezüglich eines effizienten und nachhaltigen Energiehaushaltes bewältigen zu können. Gleichzeitig eröffnen innovative Konzepte neue Anwendungsmöglichkeiten, welche mit anderen Technologien nicht realisiert werden können. Dabei sind vor allem das geringe Gewicht, die Flexibilität, Semitransparenz und enorm kleine Schichtdicken Eigenschaften von organischen Bauteilen, welche als Richtungsweiser für zukünftige technologische Errungenschaften dienen können.

Die organische Photovoltaik ist ein weitreichendes Teilgebiet der organischen Elektronik. Obwohl der photoelektrochemische Effekt bereits im Jahre 1839 von Edmond Becquerel entdeckt wurde [1], gilt heute die Arbeit von Ching W. Tang aus dem Jahre 1986 als Startpunkt der organischen Solarzellentechnologie [2]. Dieser stellte ein Konzept einer Solarzelle vor, welche aus einem Zweischichtsystem aus Donor- und Akzeptormaterial besteht. Durch die Absorption von Licht entstehen an der Grenzfläche der beiden Materialien freie Ladungsträger, wodurch ein elektrischer Strom erzeugt wird. Das Prinzip einer Donor/Akzeptor-Solarzelle wurde später weiterentwickelt zum Konzept einer "Bulk-Hetero-Junction"-Solarzelle, welche durch eine Vermischung von Donor- und Akzeptormaterial deutlich höhere Effizienzen erzielt [3]. Die organische Photovoltaik ist allerdings aufgrund geringer Effizienzen verglichen mit anorganischen Solarzellen derzeit noch zu keinem breiten kommerziellen Durchbruch gelangt. Die Suche nach einer Verbesserung der Energiebilanz von organischen Solarzellen hat zu weiteren Konzepten geführt, wie zum Beispiel zu Tandem-Solarzellen, Perowskit-Solarzellen, Hybrid-Solarzellen und vielen mehr [4-6]. Aber auch die Optimierung bereits bestehender Konzepte durch die Entwicklung verbesserter Materialien, sowie die Findung der optimalen Parameter bei der Herstellung, sind Gebiete auf denen die Forschung noch lange nicht abgeschlossen ist.

Verglichen mit der organischen Photovoltaik ist die Entwicklung organischer Leuchtdioden schon einen Schritt weiter. Die Ursprünge dieser Technologie gehen ebenfalls auf Ching W. Tang und dessen Kollegen Steven van Slyke zurück, welche 1987 die erste organische Leuchtdiode entwickelten [7]. In Form von Displays für Mobiltelefone und ähnlichen Produkten hat bereits heute die organische Leuchtdiode die anorganische in gewissen Bereichen abgelöst und durch eine effizientere Technologie ersetzt. Zukünftige Herausforderungen bei der Forschung an organischen Leuchtdioden bestehen vor allem darin, die Herstellungsverfahren hin zu einer schnelleren und kostengünstigeren Produkti-

1. Einleitung

on zu optimieren. Als vielversprechend gilt die Möglichkeit, organische Bauteile in einem Druckverfahren herzustellen, wodurch die Bauteile in großer Stückzahl kostengünstig und schnell fabriziert werden können [8]. Hiermit verbunden sind jedoch diverse Probleme, unter anderem bezüglich der Produktion von mehreren aufeinander liegenden Schichten.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis über die Wechselwirkung von Donor- und Akzeptormaterialien unter dem Einfluss verschiedener äußerer Parameter zu erlangen. Hier liegt das Augenmerk teilweise auf der Analyse von Donor und Akzeptor im Einzelnen, als auch deren Zusammenspiel innerhalb eines Schichtsystems, wie es in organischen Solarzellen zum Einsatz kommt. Als äußere Parameter werden verschiedene Substrate, Schichtdicken und Temperatureffekte untersucht. Als Analysemethode wird die Infrarotspektroskopie angewandt, mit der sich die Morphologie von organischen Schichten in einer besonderen Art und Weise untersuchen lässt.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wird die Methode der Quervernetzung von organischen Materialien zur Herstellung von organischen Leuchtdioden untersucht, welche es ermöglicht Materialschichten schnell übereinander aufzutragen. Durch Infrarotspektroskopie wird die Effizienz des Prozesses an Polymeren analysiert und erste Anregungen zur Optimierung der Belichtungsdosis gegeben. Dabei ist vor allem die Möglichkeit, durch die Spektroskopie im infraroten Spektralbereich chemische Reaktionen nachweisen zu können, von großem Vorteil.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Hintergründe dieser Arbeit erläutert. Es wird in erster Linie die Funktionsweise der elektronischen Bauteile erklärt, für die die untersuchten Materialien als Basis dienen. Des Weiteren wird das Prinzip der Infrarotspektroskopie beschrieben. Dabei wird vor allem die Wechselwirkung von Licht mit Materie im entsprechenden Spektralbereich diskutiert. Außerdem wird erklärt wie strukturelle Eigenschaften des Materials aus den Infrarotdaten gewonnen werden können.

Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Aspekten dieser Arbeit. Der Aufbau der Messapparaturen wird ausführlich beschrieben, sowie der Messvorgang und die Herstellung der untersuchten Proben. Die analysierten Materialien werden vorgestellt und in einen Kontext mit der aktuellen Forschung gesetzt. Darüber hinaus werden angewandte Methoden zur Datengewinnung und die verwendete Software beschrieben.

In Kapitel 4 werden alle gewonnenen Ergebnisse ausführlich beschrieben und diskutiert. Zunächst werden die Materialien für organische Donor/Akzeptor-Solarzellen analysiert. Der letzte Abschnitt beschreibt die Erkenntnisse bezüglich der Quervernetzung von Polymeren zur Verringerung deren Löslichkeit.

In Kapitel 5 findet sich eine kompakte Zusammenfassung der kompletten Arbeit.

2. Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung neuer Materialien zur Herstellung organischer Solarzellen und organischer Leuchtdioden. Um die Funktion organischer Elektronik zu verstehen, wird in diesem Kapitel zunächst die Ursache halbleitender Eigenschaften organischer Stoffe diskutiert. Anschließend gilt das Augenmerk den bereits erwähnten elektronischen Bauelementen: organischen Leuchtdioden und Solarzellen. Der zweite Teil dieses Kapitels befasst sich mit der Infrarotspektroskopie, welcher als Messmethode in dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zukommt. Es werden die optischen Eigenschaften von Materialien diskutiert und Methoden der Auswertung erläutert. Unter anderem wird der Orientierungswinkel als Ordnungsparameter eingeführt, welcher für die spätere Auswertung von Bedeutung ist.

2.1. Organische Halbleiter

2.1.1. Hybridisierte Orbitale

Als organische Materialien werden im Allgemeinen Stoffe auf Kohlenstoffbasis bezeichnet. Es gibt verschiedene organische Substanzen, bei denen sich Halbleitereigenschaften feststellen lassen. Die Ursache hierfür liegt aber, im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern, weniger in der Aufweitung der einzelnen Atomorbitale durch Überlapp im periodischen Kristallgitter in Leitungs- und Valenzband [9]. Vielmehr ist der Grund in der elektronischen Struktur von Kohlenstoff zu suchen, beziehungsweise in dessen Möglichkeiten Bindungen mit anderen Atomen einzugehen.

Kohlenstoff besitzt die Ordnungszahl sechs. Nach dem Aufbauprinzip [10] und den Hund'schen Regeln [11] lässt sich somit für Kohlenstoff im Grundzustand eine Elektronenstruktur von jeweils zwei Elektronen in den 1s- und 2s-Orbitalen und zwei jeweils einfach besetzte 2p-Orbitale erwarten. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Atomorbitale skizziert. Die s-Orbitale sind kugelsymmetrisch um den Atomkern verteilt. Die drei p-Orbitale sind hantelförmig und stehen jeweils orthogonal aufeinander [12].

In dieser Elektronenkonfiguration wären die s-Orbitale vollbesetzt und es stünden nur die zwei einfach besetzten 2p-Orbitale für Bindungen zu Verfügung. Es lässt sich aber beobachten, dass Kohlenstoff in der Regel Molekülbindungen eingeht, bei denen nicht zwei sondern vier Orbitale beteiligt sind. Als einfachstes Beispiel hierfür gilt Methan¹. Der Grund für diese Tatsache liegt in der Fähigkeit von Kohlenstoff, hybridisierte Atomorbitale auszubilden. Hierbei geht ein Elektron aus dem doppelt besetzten 2s-Orbital in das unbesetzte und energetisch höher liegende 2p-Orbital über. Durch Linearkombinationen

¹CH₄

2. Theoretische Grundlagen

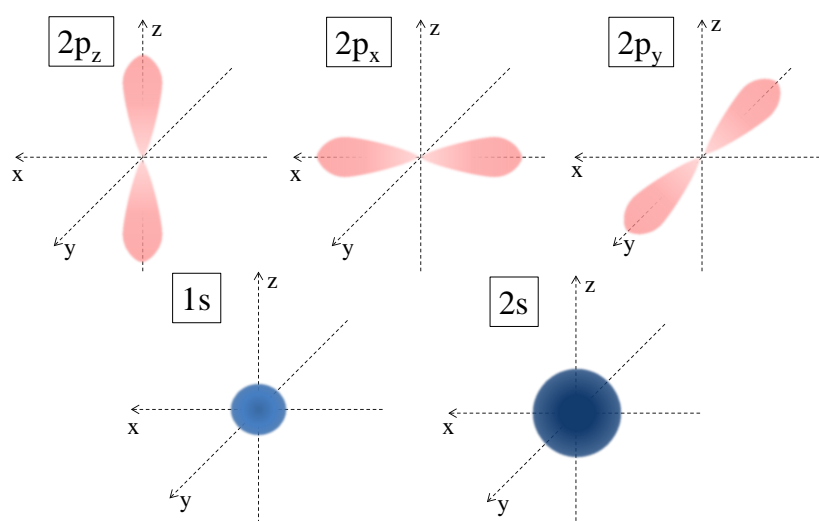


Abbildung 2.1: Darstellung der 1s, 2s sowie 2p Atomorbitale.

der drei 2p-Orbitale und des 2s-Orbitals können sich neue einfach besetzte Hybridorbitale bilden, welche für das System einen energetisch günstigeren Zustand darstellen.

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten für die Hybridisierung der Molekülorbitale. Im Falle der sp^3 -Hybridisierung, welche zum Beispiel in Methan und Diamant vorkommt, bilden sich vier einfach besetzte energetisch gleichwertige Orbitale aus. Die einzelnen Orbitale ordnen sich aufgrund der Coulombkraft so an, dass sie möglichst weit entfernt voneinander sind, wodurch die Elektronenkonfiguration eine tetraedrische Struktur annimmt. Des Weiteren sind noch die sp^2 - und die sp^1 -Hybridisierung möglich [13]. Alle drei Hybridisierungen des Kohlenstoffatoms sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Für die leitenden Eigenschaften einiger organischer Stoffe wie zum Beispiel Graphen, welches aus Kohlenstoffatomen in einem hexagonalen zweidimensionalen Kristallgitter besteht, ist die sp^2 -Hybridisierung der Atomorbitale verantwortlich. Hierbei geht das System in einen energetisch niedrigeren Zustand über indem, sich drei neue sp^2 -Orbitale bilden, welche in einer Ebene im Winkel von 120° zueinander stehen, siehe Abbildung 2.2. Zudem bleibt ein 2p-Orbital übrig, welches keine Hybridisierung eingeht und senkrecht auf der Ebene der drei sp^2 -Orbitale steht.

Wenn zwei Kohlenstoffatome eine Molekülbindung eingehen, bilden sich durch den Überlapp der jeweiligen Orbitale neue Bindungsorbitale aus. Im Falle der Bindung zwischen zwei sp^2 -Orbitalen spricht man von einer σ -Bindung, wobei im Folgenden mit σ der bindende und mit σ^* der antibindende Zustand bezeichnet werden soll. In Abbildung 2.3 ist die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der sp^2 -Hybridisierung dargestellt. Bei einer σ -Bindung entsteht ein großer Überlapp, weshalb diese Bindung relativ stark ist und zu einer hohen Lokalisierung der beteiligten Elektronen zwischen den beiden Atomkernen führt.

Im Energiediagramm aus Abbildung 2.4 sind die Energieniveaus der Elektronen in den

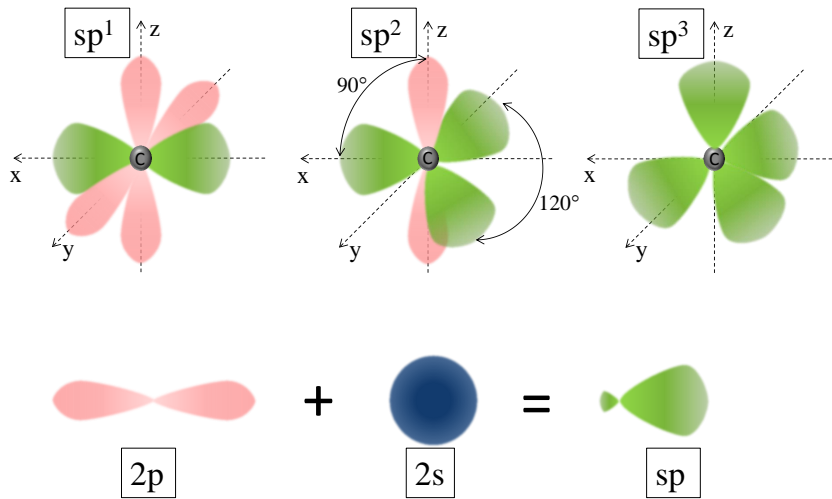


Abbildung 2.2: Oben sind die verschiedenen Hybridisierungen von Kohlenstoff dargestellt: sp^1 , sp^2 und sp^3 . Unten ist die Superposition von $2p$ - und $2s$ -Orbital zu einem sp -Hybridorbital gezeigt.

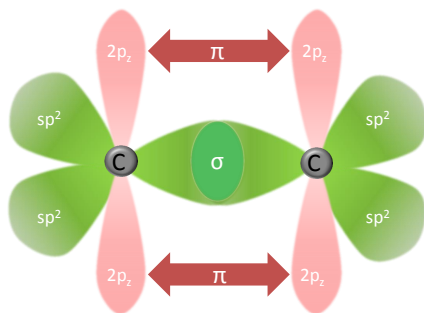


Abbildung 2.3: Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche sich in der sp^2 -Hybridisierung befinden. Durch den Überlapp zweier Hybridorbitale entsteht das σ -Bindungsorbital. Das π -Orbital wird durch den Überlapp der nicht hybridisierten $2p$ -Orbitale gebildet.

2. Theoretische Grundlagen

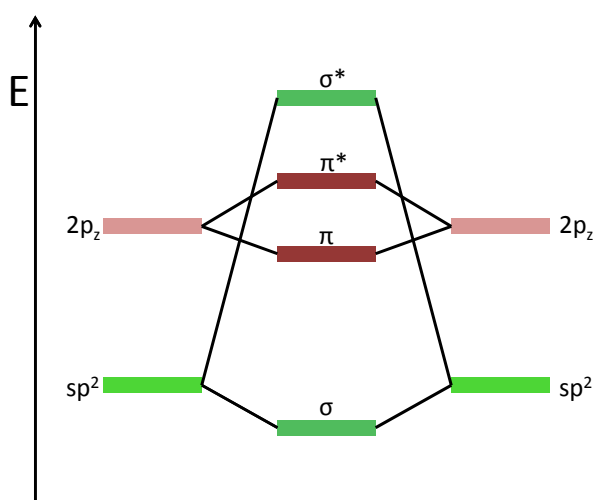


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Energielevel der verschiedenen Orbitale, welche durch die Bindung zweier Kohlenstoffatome in der sp^2 -Hybridisierung entstehen. Durch die neuen bindenden π - und σ -Orbitale kann das System in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen, wohingegen die antibindenden zu höheren Energien verglichen mit den elektronischen Zuständen eines einzelnen Atoms führen.

bindenden und antibindenden Zuständen sowie die Orbitale der sp^2 -Hybridisierung schematisch dargestellt. Gehen zwei nicht hybridisierte $2p$ -Orbitale eine Bindung ein, so wird das entstehende Bindungsorbital als π -Orbital bezeichnet. Ebenfalls wird zwischen dem bindenden π -Zustand und dem antibindenden π^* -Zustand unterschieden. Da der räumliche Überlapp zwischen zwei $2p$ -Orbitalen weniger groß ist als bei zwei sp^2 -Orbitalen, siehe Abbildung 2.3, ist diese Bindung schwächer. Wie man in Abbildung 2.4 sieht, ist die Energiedifferenz zwischen dem bindenden und dem antibindenden σ -Orbital, welche aufgebracht werden muss um die Bindung zu brechen, relativ groß im Vergleich zur Differenz zwischen den π und π^* -Zuständen. Dies zeigt ebenfalls, dass die beiden Kohlenstoffatome hauptsächlich durch die σ -Orbital zusammengehalten werden.

Im Grundzustand stellt das bindende π -Orbital gerade das höchste Molekülorbital dar, welches durch Elektronen besetzt ist. Es wird daher als HOMO (highest occupied molecular orbital) bezeichnet. Das π^* -Orbital ist im Grundzustand nicht besetzt und trägt daher die Bezeichnung LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Die Lage von HOMO und LUMO zueinander, beziehungsweise relativ zwischen unterschiedlichen Molekülen, ist für die Anwendung organischer Halbleiter von entscheidender Bedeutung, was in Abschnitt 2.1.2 diskutiert wird.

Bei einer Verbindung aus mehreren Kohlenstoffatomen kann jeweils eines der drei sp^2 -Orbitale mit dem eines anderen Atoms eine Bindung eingehen, was aufgrund der Tatsache, dass pro Atom drei sp^2 -Orbitale in einer Ebene liegen, zu einer hexagonalen Gitterstruktur führt, wie beispielsweise in Graphen, siehe Abbildung 2.5. Für die π -Bindung ist eine Zuordnung der jeweils miteinander bindenden Orbitale nicht eindeutig. Es stehen für jedes Elektron in einem $2p$ -Orbital drei umliegende Elektronen in $2p$ -Orbitalen zur Verfügung mit denen eine π -Bindung möglich ist. Da sich die verschiedenen Möglichkeiten eine Bindung einzugehen nicht voneinander unterscheiden lassen, muss man davon ausgehen, dass sich das System in einer Superposition aller möglichen Zustände befindet, was zu einer Delokalisation der $2p$ -Elektronen führt, da keinem Elektron eindeutig eine

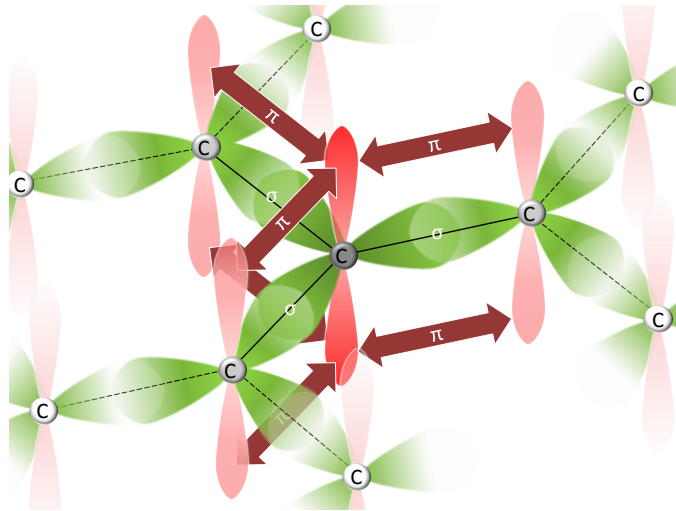


Abbildung 2.5: Struktur eines aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehenden Kristallgitters, wie sie zum Beispiel in Graphen vorliegt. Die hexagonale Struktur wird durch die Bindung der drei Hybridorbitale pro Atom bestimmt. Zu erkennen ist, dass für Elektronen in einem 2p-Orbital (rot) drei Bindungspartner zur Verfügung stehen, aber nur mit einem eine Bindung eingegangen werden kann.

Bindung zugeordnet werden kann. Diese Delokalisation der Elektronen ist verantwortlich für die intramolekulare Leitfähigkeit organischer Stoffe und wird als Mesomerie bezeichnet.

Für die intermolekulare Leitfähigkeit spielt die Delokalisation der π -Elektronen keine Rolle, da der Orbitalüberlapp zwischen den Molekülen nur sehr klein ist und diese nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Der Ladungstransport hängt in diesem Fall von Faktoren wie der Temperatur und strukturellen Parametern der beteiligten Moleküle ab und lässt sich durch einen intermolekularen Hopping-Transportprozess beschreiben. Dieser Prozess kann mit einer Rate beschrieben werden, welche die Häufigkeit pro Zeitintervall angibt, mit der ein Elektron von dem einen auf ein anderes Molekül übergeht. Nach [14] entspricht diese Rate der Formel

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_{\text{B}} T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_{\text{B}} T}\right). \quad (2.1)$$

Dabei ist T die Temperatur, t beschreibt das Transferintegral der beteiligten Molekülorbitale, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum, k_{B} die Boltzmannkonstante und λ bezeichnet die Reorganisationsenergie des Moleküls und beschreibt dessen strukturelle Änderungen, welche entstehen wenn ein Elektron auf ein anderes Molekül übergeht. Hierunter fallen Abstandsänderungen, Verkippungen und Verdrehungen, sowie polarisationsbedingte Änderungen der Umgebung.

2. Theoretische Grundlagen

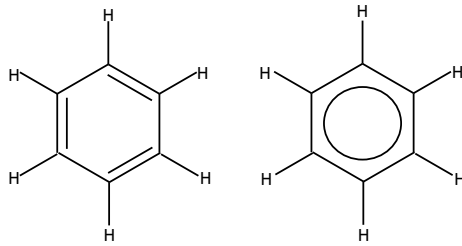


Abbildung 2.6: Unterschiedliche Darstellungsmöglichkeiten für Benzol. Im rechten Bild wird durch den Ring anstelle der Doppelbindungen die Mesomerie der 2p-Elektronen verdeutlicht.

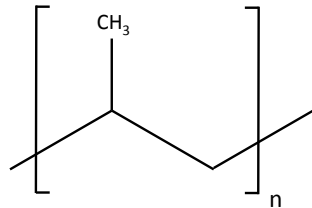


Abbildung 2.7: Darstellung von Polypropylen, welches aus einer beliebigen Anzahl an aneinandergereihten Gliedern besteht, wie sie in der Klammer abgebildet sind. Durch den Index n wird die Länge der Polymerkette angegeben.

Aufgrund der vier einfach besetzten Hybridorbitale von Kohlenstoff ergibt sich für organische Moleküle eine hohe Bandbreite an möglichen Strukturen. Für die Anwendung von organischer Elektronik sind besonders zwei Klassen interessant: Aromaten und Polymere. Als Aromaten bezeichnet man organische Moleküle, welche zyklisch aufgebaut sind, also dass mehrere Kohlenstoffatome einen geschlossenen Ring miteinander bilden. Innerhalb dieses Ringes ist aufgrund von Mesomerie die π -Bindung nicht eindeutig zu zuordnen, was zu einer gewissen intermolekularen Leitfähigkeit führt. Als eines der am einfachsten aufgebauten Aromaten gilt Benzol, siehe Abbildung 2.6, welches aus sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatomen besteht, an die zusätzlich noch jeweils ein Wasserstoffatom gebunden ist. Unter die Stoffklasse der Polymere fallen Moleküle, welche aus einer Aneinanderreihung einzelner funktioneller Gruppen bestehen. Diese Gruppen können periodisch wiederholt werden und zum Beispiel durch das anbinden verschiedener Seitengruppen in ihren Eigenschaften modifiziert werden. Organische Polymere können, ebenfalls aufgrund von delokalisierten π -Bindungen, halbleitende Eigenschaften aufweisen. In Abbildung 2.7 ist eine Darstellung des organischen Polymers Polypropylen gezeigt.

2.1.2. Anwendung organischer Halbleiter

Basierend auf den im vorherigen Abschnitt diskutierten halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien lassen sich verschiedene elektronische Funktionselemente realisieren. Hierzu zählen der organische Feldeffekt Transistor (OFET²) [15], organische Solarzellen (OPV³) [16] und organische Leuchtdioden (OLED⁴) [17]. Verglichen mit anorganischen Bauteilen bestehen bei organischen diverse Nachteile, bezüglich geringerer Effizienzen und höherer Empfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Die Eigenschaften organischer

²engl.: organic field effect transistor

³engl.: organic photovoltaic

⁴engl.: organic light emitting diode

Elektronik eröffnen trotzdem eine Vielzahl an neuen Anwendungsmöglichkeiten, welche mit herkömmlichen Techniken und Materialien nicht realisierbar sind. Die Vorteile organischer Materialien bestehen vor allem darin, dass sie die Herstellung sehr dünner, leichter und flexibler Bauteile ermöglicht. Dies ist für die Produktion von Flachbildschirmen und neuartiger Beleuchtungselemente basierend auf OLEDs eine richtungsweisende Eigenschaft. Auch transparente Solarzellen, welche auf Fensterscheiben aufgebracht nicht nur Strom produzieren sondern auch Gebäude kühlen da sie einen Teil der wärmenden elektromagnetischen Strahlung absorbieren, zählen zu Anwendungsbeispielen von denen man sich erhofft sie in Zukunft realisieren zu können. Generell ist die Tatsache, dass es für organische Bauteile aufgrund ihres geringen Gewichtes und Volumen eine sehr große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten gibt, ein Vorteil der eventuelle Mängel in Effizienz und Lebensdauer ausgleichen kann. Des Weiteren besteht in der Möglichkeit organische Elektronik auf Substrate aufzudrucken Aussicht auf ein ökonomisches Herstellungsverfahren, um Bauelemente in großer Stückzahl günstig zu produzieren.

Im Folgenden werden die Prinzipien der Bauelemente diskutiert, für die die Materialien welche Forschungsgegenstand dieser Arbeit waren, geeignet sind. Hierunter fallen organische Donor/Akzeptor-Solarzellen und organische Leuchtdioden.

Organische Donor/Akzeptor-Solarzellen

In den vergangenen Jahrzehnten wurden verschiedenen Typen von organischen Solarzellen entwickelt und intensiv erforscht. Die in dieser Arbeit behandelten Materialien eignen sich für Donor/Akzeptor-Solarzellen. In Abbildung 2.8 ist das Funktionsprinzip einer solchen Zelle schematisch dargestellt. Wird ein Elektron aus dem HOMO-Level angeregt kann dieses mit dem entstandenen Loch über die Coulombkraft wechselwirken. Es entsteht ein Quasiteilchen, welches aus einem gebundenen Elektron-Loch-Paar besteht und als Exziton bezeichnet wird. Die Energielevel eines Exzitons liegen innerhalb der Bandlücke des Halbleiters und lassen sich durch die Energielevel in einem Wasserstoffatom abschätzen [18]:

$$E_{n,\vec{k}} = E_g - \frac{\mu^* e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2(m_e^* + m_h^*)}. \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet E_g die Bandlücke des Halbleiters beziehungsweise die Differenz zwischen HOMO und LUMO-Level, μ^* die effektive reduzierte Masse des Elektronen-Loch-Systems, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Halbleiters, e die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, \vec{k} den Wellenvektor des Exzitons, n die Quantenzahl und $m_{e,h}^*$ die effektive Masse des Elektrons beziehungsweise Lochs. Ein Exziton kann über eine bestimmte Länge im Donormaterial diffundieren, bevor es rekombiniert. Die Diffusionslänge von Exzitonen in organischen Halbleitern beträgt ungefähr 10 nm [19]. Erreicht das Exziton durch diesen Diffusionsprozess die Grenzfläche zum Akzeptormaterial, so kann Ladungsseparation stattfinden indem das Elektron in das unbesetzte LUMO-Level des Akzeptors übergeht. Von dort wandert das Elektron weiter bis zur Kathode und das Loch im HOMO-Level des Donors gelangt zur Anode. Hierbei ist wichtig, dass die Bänder der Kathoden- und An-

2. Theoretische Grundlagen

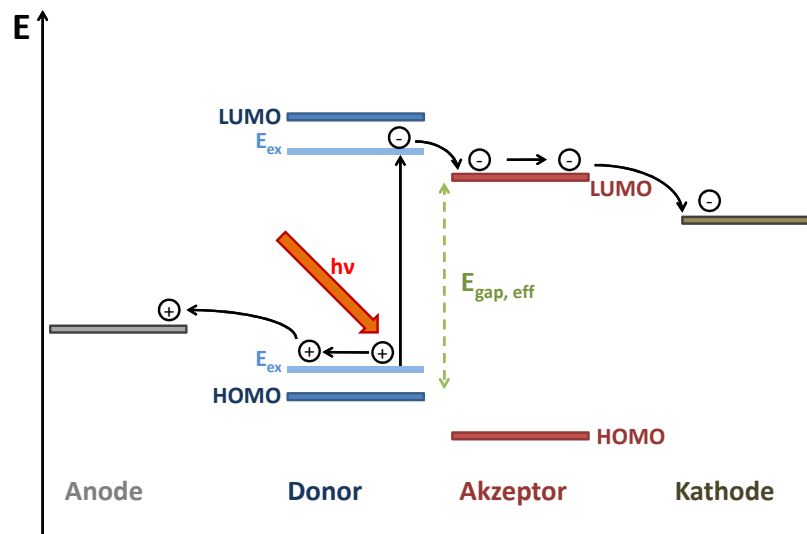


Abbildung 2.8: Grundlegendes Funktionsprinzip einer Donor/Akzeptor Solarzelle. Durch einfallende elektromagnetische Strahlung wird ein Elektron aus dem HOMO des Donormaterials zu einem exzitonen Zustand angeregt. An der Grenzfläche zum Akzeptor kann Ladungstrennung stattfinden, wodurch ein elektrischer Strom in der Zelle entsteht. Mit $E_{\text{gap,eff}}$ wird die effektive Bandlücke gekennzeichnet, welche die generierbare Spannung der Solarzelle bestimmt.

odenmaterialien energetisch passend sind, damit der Ladungstransport ohne zusätzlichen Energieaufwand möglich ist.

Der so erzeugte elektrische Strom hängt von mehreren Parametern ab, welche die Effizienz und Leistung einer Solarzelle bestimmen. Die Spannung, welche an der Solarzelle erzeugt wird, hängt in erster Linie von der effektiven Bandlücke $E_{\text{gap,eff}}$ ab, siehe Abbildung 2.8, also der Energiedifferenz zwischen dem HOMO-Level des Donormaterials und dem LUMO-Level des Akzeptormaterials. Diese Differenz entspricht dem Gewinn an elektrostatischem Potential, welchen das Elektron durch den Prozess bekommt. Die Stromstärke der Solarzelle hängt hauptsächlich von der Anzahl an freien Ladungsträgern ab, welche generiert werden können. Entscheidend sind hier Parameter wie der Lichtabsorptionsquerschnitt der Solarzelle und Leitungseigenschaften der beteiligten Materialien, ebenso das Vorhandensein eventueller Rekombinationspfade, wie zum Beispiel Ladungstransferkomplexe [20]. Ein ganz wesentlicher Faktor, welcher die Stromstärke bestimmt, ist allerdings die Rate mit der Ladungsseparation an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche stattfindet. Diese hängt davon ab, ob ein entstandenes Exziton bis zur Grenzfläche diffundieren kann oder ob es vorher rekombiniert.

Der Versuch den Vorgang der Ladungstrennung zu optimieren führt zur Weiterentwicklung eines Bi-Layer-Schichtsystems⁵ zu einer Bulk-Hetero-Junction⁶ (BHJ), was in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Die einfachste Form eine Donor/Akzeptor-Solarzelle zu

⁵ *bi*: lateinische Vorsilbe mit der Bedeutung "zwei"; *layer*: englisch für "Schicht"

⁶ *bulk*: englischer Begriff für "kondensierte Materie" oder "feste Masse"; *hetero*: griechische Vorsilbe mit

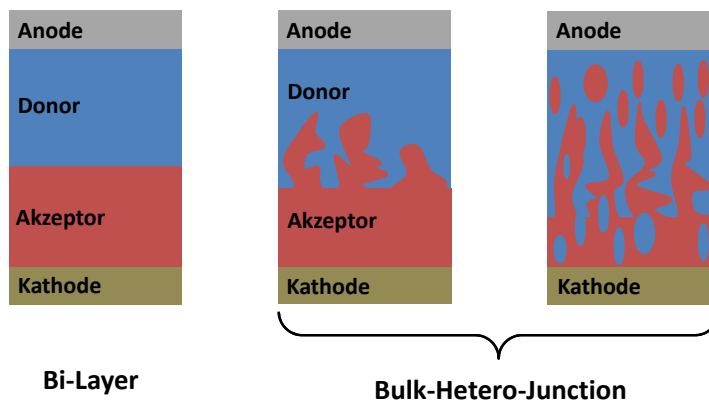


Abbildung 2.9: Im linken Bild ist eine Bi-Layer-Solarzelle dargestellt. Die beiden Bilder daneben zeigen das Prinzip einer Bulk-Hetero-Junction, wobei im Bild ganz rechts der Fall dargestellt ist bei dem eine zu große Durchmischung der Materialien zu isolierten Bereichen in der Zelle führt, welche dann als Ladungsträgerfallen agieren. Das Bild in der Mitte zeigt schematisch eine Bulk-Hetero-Junction, wie sie für Solarzellen gewünscht ist. Die Grenzfläche ist erhöht, die Ladungsträger können aber noch zur Kathode und Anode abfließen.

realisieren besteht, darin eine Bi-Layer-Solarzelle herzustellen, bei der Donor- und Akzeptormaterial direkt aufeinander aufgebracht werden. In diesem Fall ist die Grenzfläche zwischen den beiden Materialien minimal. Nur aus Exzitonen, die in unmittelbarer Umgebung der Grenzfläche erzeugt werden, können freie Ladungsträger generiert werden. Exzitonen, welche von der Grenzfläche weiter als ihre Diffusionslänge entfernt sind, rekombinieren bevor sie diese erreichen. Aus diesem Grund ist es besser, Solarzellen in Form einer BHJ zu bauen. Bei diesem Prinzip vermischen sich Donor- und Akzeptormaterial miteinander. Die Grenzfläche wird dadurch erhöht und mehr Exzitonen können diese erreichen. Die Effizienz von Solarzellen kann auf diese Weise signifikant erhöht werden [19, 21]. Wie in Abbildung 2.9 im dritten Bild angedeutet besteht jedoch bei einer zu großen Durchmischung der Materialien die Gefahr, dass sich isolierte Bereiche bilden, welche nicht mehr mit der Anode oder Kathode verbunden sind. In diesen Bereichen sind die freien Ladungsträger gefangen und können nicht zum Stromtransport beitragen, was sich negativ auf die Leistung der Solarzelle auswirkt. Um eine optimale Solarzelle zu konstruieren ist es also wichtig den besten Mischungsgrad zu finden. Eine wirkungsvolle Methode diesen Parameter zu beeinflussen ist zum Beispiel das Heizen des Solarzellensubstrats während des Aufdampfens der Donor- und Akzeptormaterialien [22]. Durch das Zuführen von Wärme steht den Molekülen mehr Energie zur Verfügung um sich umzuordnen und neue Zustände einzunehmen. Auf diese Weise kann je nach Material eine stärkere Agglomeration von gleichen Molekülen untereinander oder eine bessere Durchmischung verschiedener Materialien gefördert werden. Im Kapitel 4.1 dieser Arbeit wird

der Bedeutung “anders”, “ungleich”; *junction*: englisch für “Verbindung”, “Verzweigung”

2. Theoretische Grundlagen

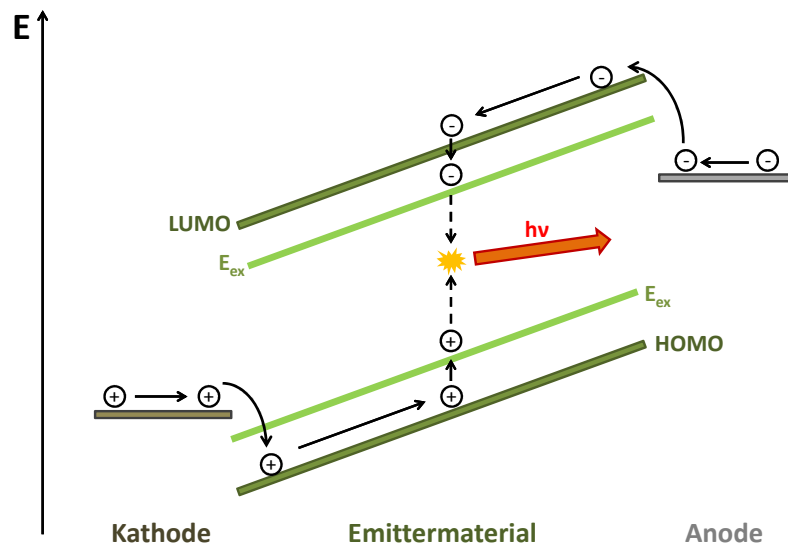


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Funktion einer organischen Leuchtdiode. Durch Anlegen eines äußeren Feldes werden die Energiebänder verschoben und Ladungsträger in ein organisches Emittermaterial induziert. Dort gehen sie zunächst in einen exzitonischen Zustand über, bevor sie rekombinieren. Durch diesen Prozess wird ein Photon frei gesetzt.

die Auswirkung von zugeführter Wärme auf die Wechselwirkung zwischen organischen Solarzellenmaterialien untersucht.

Organische Leuchtdioden

Die Funktionsweise einer OLED ist im Prinzip die Umkehrung einer OPV, siehe Abbildung 2.10. Unter Aufwendung von elektrischer Energie werden Elektronen und Löcher in eine Emitterschicht bestehend aus organischem Material injiziert. In dieser Schicht bilden Elektronen und Löcher wieder exzitonische Zustände, welche nach einer gewissen Zeit rekombinieren, wodurch ein Photon entsteht. Die Energie des Photons hängt dabei von der Energie des Exzitons ab, welche wiederum durch den energetischen Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Level des Emitters bestimmt wird. Durch eine geeignete Wahl des Materials kann die Farbe der OLED bestimmt werden.

Während Solarzellen basierend auf organischen Materialien aufgrund ihrer geringen Effizienzen derzeit noch keine breite kommerzielle Anwendung finden, haben organische Leuchtdioden ihren Einzug in unser tägliches Leben in Form von Displays für Smartphones, Computer und Fernseher, bereits gefunden. Als weitere Herausforderung für die OLED-Technologie gilt die Herstellung großflächiger Beleuchtungselemente, für die innovative, schnelle und kostengünstige Fabrikationsmethoden notwendig sind. Der Abschnitt 3.2.2 und das Kapitel 4.4 befassen sich mit einer solchen Methode, basierend auf der Quervernetzung von Polymeren zur Herstellung separierter Schichten in organischen Leuchtdioden.

2.2. Optische Eigenschaften von Festkörpern

Im folgenden Abschnitt wird die Methode der Infrarotspektroskopie und grundlegende Prinzipien erläutert, wie sie Ausgangspunkt der in dieser Arbeit durchgeführten Studien sind. Der Abschnitt befasst sich insbesondere mit der Anwendung der Infrarotspektroskopie auf dünne Schichten von organischen Molekülen. Des Weiteren werden Methoden der Auswertung diskutiert und vorgestellt.

2.2.1. Dielektrische Funktion

Um die optischen Eigenschaften von Festkörpern zu beschreiben ist es wichtig sich ein Bild über die Wechselwirkung von Licht mit Materie zu verschaffen. Eine mögliche Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem Festkörper besteht in der Bewegung von Ladungsträgern innerhalb des Festkörpers. Handelt es sich dabei um freie Ladungsträger, hat dies einen elektrischen Fluss zur Folge, was phänomenologisch durch eine materialspezifische Leitfähigkeit Λ beschrieben werden kann [18]. Wirkt das elektrische Feld auf gebundene Ladungsträger, zum Beispiel in den σ -Orbitalen von Molekülen, siehe Abschnitt 2.1.1, tritt eine weitere Form der Wechselwirkung auf, nämlich die Verschiebung von Elektronen und Atomkernen gegeneinander. Dies hat die Induzierung von elektrischen Dipolen im Festkörper zur Folge. Der Vorgang kann im Falle eines nicht-magnetischen Isolators⁷ phänomenologisch wiederum durch eine Polarisation \vec{P} des Festkörpers in einem äußeren Feld \vec{E} beschrieben werden:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \vec{E}. \quad (2.3)$$

ϵ_0 bezeichnet die Permittivität des Vakuums beziehungsweise die elektrische Feldkonstante. $\epsilon(\omega)$ ist die dielektrische Funktion. Sie hängt von der Frequenz ω des einfallenden Lichts ab und ist im Allgemeinen ein Tensor, da sie von der Richtung im Kristallgitter abhängig sein kann. Im Falle amorpher oder polykristalliner Festkörper ist allerdings eine Behandlung als komplexe frequenzabhängige Funktion ausreichend [9]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega). \quad (2.4)$$

Mit dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ist die komplexe Brechzahl N verknüpft:

$$N = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega). \quad (2.5)$$

Dabei ist $n(\omega)$ der Brechungsindex und $\kappa(\omega)$ der Extinktionskoeffizient. Über die Beziehung 2.5 ergeben sich für Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion die folgenden Beziehungen:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2, \quad (2.6)$$

⁷ $\mu=1, \Lambda=0$

2. Theoretische Grundlagen

$$\epsilon_2(\omega) = 2n\kappa. \quad (2.7)$$

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft [18]:

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (2.8)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (2.9)$$

\mathcal{P} bezeichnet den Hauptwert des Integrals.

Über die materialspezifischen Größen n und κ sind die optischen Eigenschaften eines Festkörpers vollständig definiert. So lassen sich zum Beispiel die Fresnel'schen Formeln herleiten, welche die Intensitäten und Richtungen der reflektierten und transmittierten Anteile einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzschicht angeben. Für eine genauere Betrachtung der Fresnel'schen Formeln wird an dieser Stelle auf ein Standardwerk verwiesen [23].

Um die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion zu erläutern ist es sinnvoll, sich ein mikroskopisches Bild der Wechselwirkung von Licht mit Materie zu machen. Elektromagnetische Strahlung regt aufgrund von oszillierenden Feldern Ladungsträger zum schwingen an. Je nach Art der Ladungsträger haben diese Anregungen eine bestimmte Resonanzfrequenz und einen entsprechenden spektralen Bereich in dem sie angeregt werden können. Oberhalb der Resonanzfrequenz sind die Ladungsträger zu träge um den schnell oszillierenden Feldern zu folgen. Als Konsequenz setzt sich die dielektrische Funktion, je nach Frequenz, aus verschiedenen Beiträgen möglicher Anregungen zusammen. Diese Beiträge lassen sich je nach Art in verschiedene Klassen unterteilen: die Orientierungspolarisation, welche durch die Orientierung permanenter Dipole in Richtung des elektrischen Feldes entsteht, die ionische Polarisation, welche die Anregung von permanenten oder induzierten Dipolmomenten beschreibt und die elektronische Polarisation, welche durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der Elektronen gegenüber den Kernen zustande kommt. Bei hohen Frequenzen liefern zudem Interbandübergänge einen Beitrag. Außerdem muss im Falle von leitenden Festkörpern der Beitrag freier Elektronen berücksichtigt werden [9]. In Abbildung 2.11 ist schematisch der Verlauf von Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion über einen gewissen Frequenzbereich gezeigt. Die Orientierungspolarisation, welche nur bei sehr tiefen Frequenzen im Mikrowellenbereich existiert, ist nicht berücksichtigt. Ebenso der Beitrag freier Elektronen und von Interbandübergängen [9]. Es ist zu sehen, wie die Beiträge der ionischen und elektronischen Polarisation im Realteil mit steigender Frequenz jeweils ab einem gewissen Wert wegfallen. Für sehr hohe Frequenzen wird der Festkörper transparent und die dielektrische Funktion nähert sich dem Vakuumwert von eins. Der Imaginärteil der Funktion nimmt nur in der unmittelbaren Umgebung der charakteristischen Resonanzfrequenzen

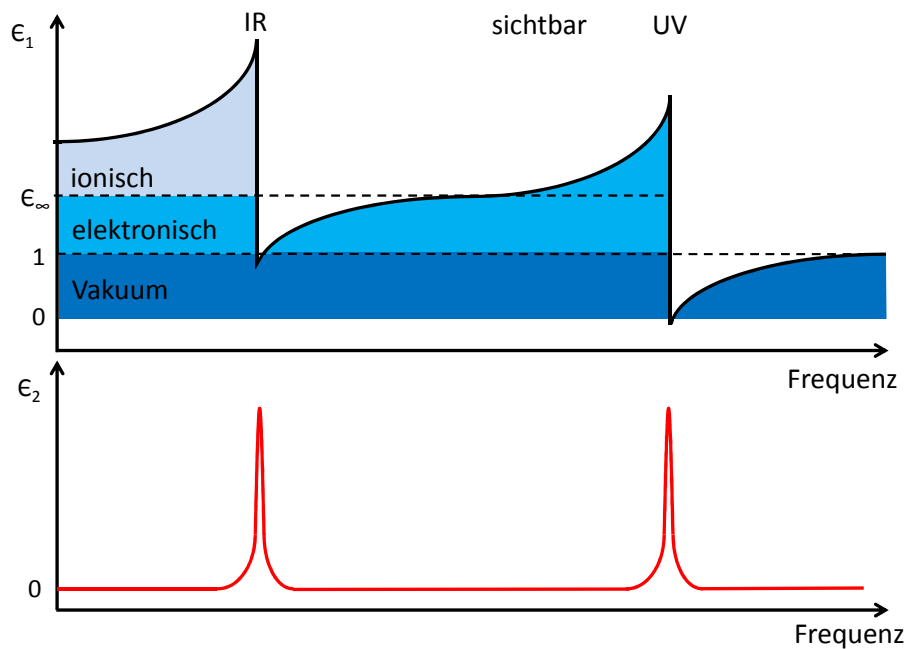


Abbildung 2.11: Oben ist der Realteil der dielektrischen Funktion im spektralen Bereich der ionischen und elektronischen Beiträge schematisch abgebildet. Unten der Imaginärteil im selben Spektralbereich.

einen Wert größer als null an. Dies wird in Abschnitt 2.2.2 näher erläutert.

Unter den ionischen Beitrag fallen unter anderem Anregungen von Molekülschwingungen. Bei kovalenten Bindungen, wie sie bei π - und σ -Bindungen vorliegen, werden Bindungselektronen gegenüber den Kernen verschoben und auf diese Weise permanente Dipole erzeugt. Wechselwirken diese mit einem oszillierenden elektrischen Feld hat dies eine Schwingung der Atome in einem Molekül gegeneinander zur Folge. Für organische Moleküle haben diese Anregungen ihre Resonanzfrequenzen typischerweise zwischen 500 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} also im infraroten Bereich. Im Folgenden Abschnitt wird das Oszillatormodell eingeführt, welches eine mathematische Beschreibung der dielektrischen Funktion für diese Art von Anregungen liefert.

2.2.2. Das Oszillatormodell

Im Folgenden soll die dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators bestimmt werden, welcher sich in einem polarisierbaren Medium befindet. Der Oszillator selbst soll durch zwei gegensätzlich geladene Ionen, welche gegeneinander schwingen, beschrieben werden. Eine Auslenkung aus der Ruhelage führt so zu einem induzierten Dipolmoment. Dieser Vorgang ist mit der dielektrischen Funktion des Mediums über die Clausius-Mosotti-Beziehung verknüpft [9]:

2. Theoretische Grundlagen

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\rho\alpha}{3}. \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet ρ die räumliche Dichte der induzierten Dipolmomente und α die atomare Polarisierbarkeit.

Das Modell des harmonischen Oszillators ist auf Molekülschwingungen, bei denen ebenfalls Dipolmomente vorliegen, als auch auf Schwingungen von gebundenen Elektronen gegen die Atomkerne, übertragbar. Es liefert also ein Modell für den ionischen und elektronischen Beitrag der dielektrischen Funktion.

Das lokale elektrische Feld E_{lok} in einem Festkörper unterscheidet sich aufgrund der Polarisierbarkeit P des Mediums von dem des äußeren angelegten Felds E . Dies wird nach [9] durch die Beziehung

$$E_{\text{lok}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei E das äußere Feld bezeichnet. Wirkt ein externes elektrisches Wechselfeld $E(t) = E^0 e^{i\omega t}$ auf zwei gegensätzlich geladene Ionen mit den Ladungen $-q$ und q , so werden diese zu einer harmonischen Schwingung gegeneinander angeregt. Legt man sich bei der Frequenz des äußeren Feldes auf den infraroten Spektralbereich fest, so können die Elektronen aufgrund ihrer geringen effektiven Massen dem elektrischen Feld instantan folgen [9]. Die Polarisierbarkeit α , welche über die Beziehung

$$P = \rho p = \rho\alpha\epsilon_0 E_{\text{lok}} \quad (2.12)$$

mit der Polarisierung verknüpft ist, kann dann als konstant angesehen werden. In Gleichung 2.12 bezeichnet p ein induziertes Dipolmoment.

Anders verhält es sich für den ionischen Anteil der Polarisierung im infraroten Spektralbereich, da Ionen wegen ihrer größeren Masse träger auf das wirkende Feld reagieren. Die Polarisierbarkeit ist dann nicht mehr konstant und durchläuft bei einer charakteristischen Frequenz ein Resonanzverhalten. Der räumliche Abstand $r(t)$ zweier gegeneinander schwingender Ionen wird in diesem Fall durch die Differentialgleichung eines getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben:

$$\mu \ddot{r}(t) + \mu\gamma \dot{r}(t) + \mu\omega_0^2 r(t) = qE_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t}. \quad (2.13)$$

E_{lok}^0 bezeichnet die Amplitude des lokalen Feldes und ω dessen Frequenz. μ ist die reduzierte Masse der beiden Ionen. γ und ω_0 geben die Dämpfungskonstante beziehungsweise die Resonanzfrequenz der Schwingung an. Eine stationäre Lösung der Differentialgleichung 2.13 liefert die Beziehung:

$$r(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \frac{q}{\mu} E_{\text{lok}}(t), \quad (2.14)$$

wobei $E_{\text{lok}}(t) = E_{\text{lok}}^0 e^{i\omega t}$ verwendet wurde. Das Dipolmoment der Schwingung lautet folglich:

2.2. Optische Eigenschaften von Festkörpern

$$p(t) = qr(t). \quad (2.15)$$

Die gesamte Polarisation des Mediums setzt sich zusammen aus dem ionischen und elektronischen Anteil. Mit der allgemeinen Beziehung $P = \rho p(t)$ folgt dann:

$$P(t) = P_{\text{ionisch}}(t) + P_{\text{elektronisch}}(t) \quad (2.16)$$

$$= \rho qr(t) + \rho \alpha \epsilon_0 E_{\text{lok}}(t). \quad (2.17)$$

Es folgt unter der Verwendung der Gleichungen 2.3, 2.14 und 2.17 die dielektrische Funktion des ionischen und elektronischen Beitrags im infraroten Spektralbereich:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_t^2 (\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.18)$$

ϵ_∞ gibt den konstanten Beitrag der elektronischen Polarisation im infraroten Bereich an und wird auch als dielektrischer Hintergrund bezeichnet. ϵ_{st} beschreibt den konstanten Beitrag von ionischer und elektronischer Polarisation für Frequenzen weit unterhalb der ionischen Anregungen. Es gilt: $\epsilon_{\text{st}} = \epsilon(\omega = 0)$. Die neue Resonanzfrequenz

$$\omega_t = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\rho q^2}{9\epsilon_0 \mu} (\epsilon_\infty + 2)} \quad (2.19)$$

ist gegenüber ω_0 zu kleineren Frequenzen verschoben, was darauf zurückzuführen ist, dass die Umgebung eines schwingenden Ionenpaares polarisiert wird.

Für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion 2.18 ergibt sich:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty) \omega_t^2 (\omega_t - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.20)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{(\epsilon_{\text{st}} - \epsilon_\infty) \omega_t^2 \gamma \omega}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (2.21)$$

Abbildung 2.12 zeigt den Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion in der Nähe der Resonanzfrequenz ω_t . Für hohe Frequenzen fällt der ionische Beitrag weg und der Realteil geht gegen den konstanten elektronischen Beitrag ϵ_∞ . Bei kleinen Frequenzen können auch die ionischen Oszillatoren dem elektrischen Wechselfeld instantan folgen, weshalb der Realteil gegen den konstanten Wert ϵ_{st} konvergiert. Der Realteil kann im Falle von starken Oszillatoren, wie es in Abbildung 2.12 abgebildet ist, oberhalb der Resonanzfrequenz negative Werte annehmen. Der Imaginärteil nimmt nur in unmittelbarer Umgebung der Resonanzfrequenz einen Wert größer null an. Er wird durch eine Lorentzkurve mit einem Maximum bei ω_t beschrieben.

In organischen Molekülen existieren aufgrund mehrerer Atombindungen und unterschiedlichen Schwingungsarten eine Vielzahl an Oszillatoren, welche durch Licht angeregt werden können. Die gesamte dielektrische Funktion setzt sich deshalb aus den dielek-

2. Theoretische Grundlagen

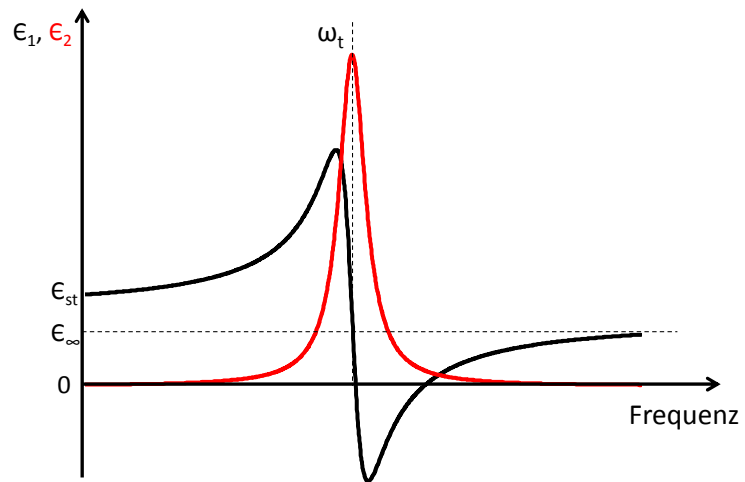


Abbildung 2.12: Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der dielektrischen Funktion im Bereich der Resonanzfrequenz ω_t einer ionischen Anregung. Der Realteil nähert sich für Frequenzen weit oberhalb der Resonanzfrequenzen von unten an den konstanten Wert ϵ_∞ , welcher den konstanten Hintergrund der elektronischen Anregungen in diesen Spektralbereich darstellt. Für Frequenzen weit unterhalb der Resonanz nähert er sich dem statischen Wert ϵ_{st} . Kurz vor der Resonanzfrequenz durchläuft der Realteil ein Maximum, kurz danach ein Minimum, wobei er im Falle von starken Oszillatoren auch negative Werte annehmen kann. Der Imaginärteil beschreibt eine Lorentzkurve mit Maximum bei der Resonanzfrequenz.

2.2. Optische Eigenschaften von Festkörpern

trischen Funktionen aller Oszillatoren zusammen, welche in der Regel unterschiedliche Resonanzfrequenzen und Dämpfungskonstanten besitzen. Um die dielektrische Funktion im ganzen Frequenzbereich darzustellen muss über alle j Oszillatoren summiert werden:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{f_j}{\omega_{tj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (2.22)$$

In der Formel 2.22 wurde die Oszillatorstärke f eingeführt. Für diese wird unter Verwendung der Clausius-Mosotti-Beziehung aus Gleichung 2.10 der Ausdruck

$$f = \frac{\rho q^2}{\mu\epsilon_0} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \quad (2.23)$$

gefunden. Die Oszillatorstärke gibt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Schwingungszustand angeregt wird. Eine quantenmechanische Betrachtung der Oszillatorstärke zeigt, dass sie proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|M_j|^2$ und zum integralen Absorptionskoeffizienten einer Schwingungsanregung j ist [24]:

$$f_j \propto |M_j|^2 \propto \int_{\omega_a}^{\omega_b} \eta(\omega) d\omega. \quad (2.24)$$

Das Intervall $[\omega_a, \omega_b]$ gibt den spektralen Bereich an in dem eine Anregung messbar ist. $\eta(\omega)$ beschreibt den molekulspezifischen Extinktionsquerschnitt, welcher über das empirische Lambert-Beer'sche Gesetz definiert ist [24]:

$$I(\omega) = I_0 e^{-\ln(10)\eta(\omega)Cx}. \quad (2.25)$$

Dieses gibt an wieviel Intensität ein Lichtstrahl noch hat, wenn er ein Medium für die Strecke x durchläuft, in dem Moleküle mit dem Extinktionsquerschnitt $\eta(\omega)$ in der Konzentration C vorliegen. Die ursprüngliche Intensität beträgt dabei I_0 . Des Weiteren lässt sich die Absorbanz eines Stoffes definieren:

$$A(\omega) = -\log_{10} \frac{I(\omega)}{I_0} = \eta(\omega) Cx. \quad (2.26)$$

Der Quotient $\frac{I}{I_0}$ wird im Allgemeinen als die relative Transmission bezeichnet.

Da in einem realen Festkörper sich mehrere Oszillatoren der gleichen Anregung überlagern, sich allerdings aufgrund der amorphen Umgebung leicht in ihren Resonanzfrequenzen unterscheiden muss man, um die vollständige Intensität einer Anregung zu bestimmen, über einen gewissen Bereich im Absorptionsspektrum integrieren. Es folgt aus Gleichung 2.24 und 2.26:

$$f_j \propto \int_{\omega_a}^{\omega_b} A(\omega) d\omega. \quad (2.27)$$

2. Theoretische Grundlagen

Der Effekt der Bandenverbreiterung durch die Überlagerung mehrerer Oszillatoren in einem amorphen Festkörper lässt sich gut durch einen Brendel-Oszillator beschreiben, welcher besonders für Simulationen eine notwendige Erweiterung des harmonischen Oszillatormodells darstellt [25]. Ein Brendel-Oszillator besteht aus der Superposition mehrerer harmonischer Oszillatoren, deren Gewichtung einer Gaußverteilung um die Resonanzfrequenz entspricht. Die dielektrische Funktion eines Brendel-Oszillators lautet nach [25]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi\sigma_j} e^{-\frac{(\omega_t - x)^2}{2\sigma_j^2}} \frac{f_j}{x^2 - \omega^2 + i\gamma_j\omega} dx. \quad (2.28)$$

σ bezeichnet die Gaußverbreiterung des Oszillators und ergibt einen weiteren Parameter im Vergleich zum Lorentzoszillator, der nur durch die Größen γ , ω_t und f beschrieben wird.

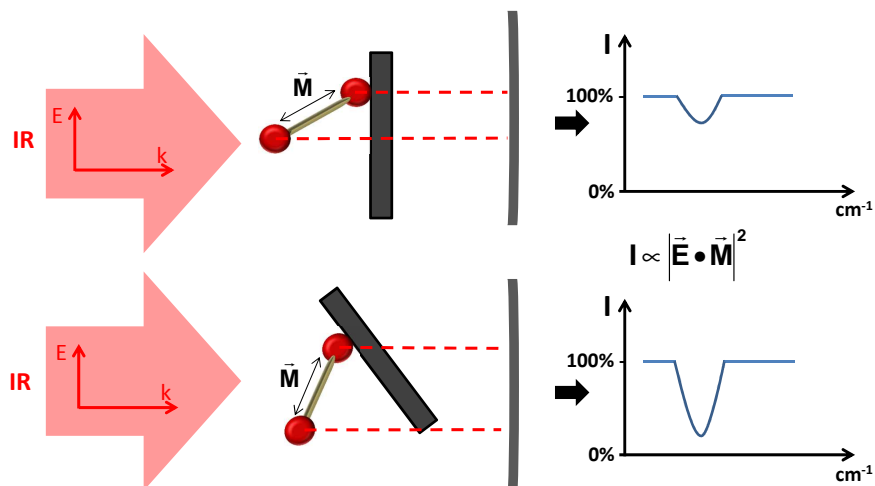


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung einer Transmissionsmessung, bei der linear polarisiertes Licht auf ein Substrat trifft, auf welchem sich ein einfaches, hantelförmiges Molekül befindet. Das transmittierte Licht wird mit einem Detektor gemessen. Je nach Orientierungswinkel von Übergangsdipolmoment \vec{M} und der elektrischen Feldrichtung des Lichts werden stärkere oder schwächere Absorptionsbanden detektiert.

2.3. Schwingungsspektroskopie

2.3.1. Spektroskopie an dünnen Schichten

Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, lassen sich die optischen Eigenschaften organischer Materialien im infraroten Spektralbereich durch das Modell eines harmonischen Oszillators beschreiben. Für die Intensität einer Anregung gilt [26]:

$$I \propto |\vec{E} \cdot \vec{M}|^2 \propto \cos^2 \theta. \quad (2.29)$$

\vec{E} bezeichnet das elektrische Feld des einfallenden Lichts und \vec{M} das Übergangsdipolmoment einer Molekülschwingung. θ ist der Winkel zwischen den beiden Vektoren. Auf einer makroskopischen Ebene betrachtet kann die Richtung von elektrischem Feld und Dipolmoment zueinander vernachlässigt werden, da in amorphen Festkörpern keine bevorzugten Raumrichtungen vorhanden sind. Für die Anwendung organischer Halbleiter ist allerdings das Verständnis an Grenzflächen und in dünnen Schichten essentiell. Bei der Untersuchung von dünnen Filmen organischen Materials bewegt man sich in einem Bereich in dem Wechselwirkungen der Moleküle untereinander oder mit der Umgebung zu einer Vorzugsrichtung führen können und damit zu einer Anisotropie der jeweiligen Schicht. In Abbildung 2.13 ist dies schematisch dargestellt. Liegt das Übergangsdipolmoment einer Molekülschwingung parallel zur Richtung des elektrischen Feldes wird das Skalarprodukt in Gleichung 2.29 maximal und mehr Energie wird absorbiert.

Bei den gezeigten Transmissionspektren in Abbildung 2.13 ist die Methode der relativen Messung abgebildet, wie sie in dieser Arbeit allgemein angewendet wird. Dabei wird

2. Theoretische Grundlagen

das gemessene Spektrum, welches Absorptionscharakteristika des organischen Materials und des Substrats auf dem es aufgebracht ist enthält, durch das Spektrum eines reinen Substrats bei gleichem Einfallswinkel geteilt. Im relativen Intensitätsspektrum sind dann nur die Absorptionsbanden des Materials welches von Interesse ist vorhanden, welche als negative Spitzen in einer 100%-Linie erscheinen. Diese Messmethode ist sowohl für Experimente anwendbar, bei denen reflektiertes als auch transmittiertes Licht gemessen wird. Für die relative Transmission T_{rel} einer dünnen Materialschicht auf einem Substrat gilt für senkrechten Lichteinfall die Formel [27]:

$$T_{\text{rel}} = \frac{T_{\text{Probe+Substrat}}}{T_{\text{Substrat}}} \approx 1 - \frac{4\pi d\tilde{\nu}}{1 + n_{\text{Substrat}}} \epsilon_{2,\text{Film}}. \quad (2.30)$$

Dabei ist d die Dicke des Films, $\tilde{\nu}$ gibt die Frequenz in der für die Spektroskopie üblichen Einheit Wellenzahlen (cm^{-1}) an, n_{Substrat} ist der Brechungsindex des Substratmaterials und $\epsilon_{2,\text{Film}}$ ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Filmmaterials. Die Formel berücksichtigt Mehrfachreflexionen in der Schicht, welche durch Rückreflexionen an den Grenzschichten der Materialien entstehen. Die relative Transmission ist für dünne Schichten proportional zum Imaginärteil des spektroskopierten Materials. Unter Kenntnis des dielektrischen Hintergrunds kann aus einer Messung der Realteil der dielektrischen Funktion bestimmt werden, siehe hierzu Abschnitt 3.3.1.

Aus den Schwingungsspektren kann auf wichtige Eigenschaften des Materials geschlossen werden. So weist jedes Molekül charakteristische Banden auf, welche für Analysezwecke benutzt werden können. Aus einer spektralen Verschiebung dieser Banden kann zum Beispiel auf eine Änderung der Umgebung des Moleküls geschlossen werden, siehe Abschnitt 2.2.2. Ebenfalls können anhand von Veränderungen des Schwingungsspektrums chemische Reaktionen nachvollzogen werden. Wie bereits diskutiert, lassen Intensitätsänderungen auf unterschiedliche Orientierungswinkel des Moleküls relativ zur Polarisation des einfallenden Lichts schließen. Im Falle organischer Stoffe lassen sich aus der Molekülorientierung Erkenntnisse über Orbitalüberlappung gewinnen, was bei elektrischen Bauteilen wichtig für ein Verständnis des Ladungstransfers beziehungsweise des Ladungstransports und der Leitfähigkeit ist. Im Folgenden soll eine Methode zur Bestimmung des Orientierungswinkels vorgestellt werden, welche für die in dieser Arbeit analysierten Moleküle anwendbar ist.

2.3.2. Bestimmung des Orientierungswinkels mittels IR-Spektroskopie

Die Bestimmung des Orientierungswinkels von Molekülen mit Hilfe von Infrarotspektroskopie ist eine bekannte Methode. Dabei werden in der Regel mehrere Spektren, welche unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurden, miteinander verglichen. Aus den Unterschieden der relativen Intensitäten kann dann der Orientierungswinkel ermittelt werden [28]. Allerdings erlaubt nicht jeder experimentelle Aufbau Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln. Dies trifft vor allem auf den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau für in-situ Messungen zu, siehe Abschnitt 3.1.2. Die im Folgenden vorgestellte Methode besitzt den Vorteil, dass zur Analyse nur ein Spektrum der zu untersuchenden Schicht, sowie ein Spektrum von unorientierten Molekülen und eine Zuordnung einzelner

Banden bezüglich der Richtung ihrer Übergangsdipolmomente nötig ist, was eine relativ schnelle und einfache Auswertung erlaubt. Das Prinzip ist nur auf planare Moleküle mit bestimmten Symmetrieeigenschaften anwendbar. Es wird dabei zwischen dem einen Fall unterschieden, bei dem sich das Molekül auf einem Siliziumsubstrat befindet und unter senkrechter Transmission vermessen wird und dem anderen Fall, bei dem auf einem Metalls substrat in Reflexionsgeometrie gemessen wird. In beiden Fällen wird ein ähnlicher Ansatz wie in [29] verwendet.

Mikroskopisch betrachtet ist die dielektrische Funktion eines einzelnen Moleküls keineswegs isotrop, sondern von dessen Struktur und der Richtung der Übergangsdipolmomente der Molekülschwingungen abhängig. Die Diagonalelemente des dielektrischen Tensors nehmen dabei im Infraroten die folgende Form an [29]:

$$\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega) = \epsilon_{\infty,\alpha\alpha} + \sum_j \frac{f_{\alpha}^{(j)}}{\omega_{tj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (2.31)$$

$\epsilon_{\infty,\alpha\alpha}$ bezeichnet die Beiträge der elektronischen Anregungen, ω_{tj} und γ_j die verschobene Resonanzfrequenz, beziehungsweise die Dämpfung der j -ten Molekülschwingung. $f_{\alpha}^{(j)}$ bezeichnet die Oszillatorstärke der j -ten Schwingung bezogen auf deren Beitrag auf eine der Molekülachsen $\alpha \in x, y, z$.

Will man die dielektrische Funktion bezüglich einer bestimmten Referenzrichtung angeben, muss man die durchschnittliche Orientierung der Moleküle bezüglich dieser Referenzrichtung beachten und die Beiträge der Oszillatorstärken $f_{\alpha}^{(j)}$ auf die entsprechende Richtung projizieren. Wegen Gleichung 2.29 und 2.31 führt dies zu folgender Form einer anisotropen, richtungsabhängigen dielektrischen Funktion [29]:

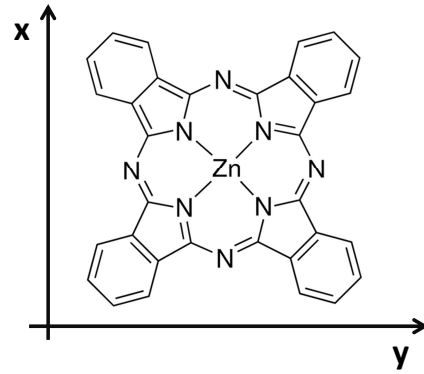
$$\epsilon(\omega) = \sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle \epsilon_{\infty,\alpha\alpha} + \sum_j \frac{g^{(j)}}{\omega_{tj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}. \quad (2.32)$$

Hier wurden die elektronischen Beiträge entlang der Molekülachsen auf die Referenzrichtung projiziert. β_{α} gibt den Winkel zwischen der Referenzrichtung und der α -Achse des Moleküls an. $g^{(j)}$ bezeichnet die gesamte Kopplungsstärke einer Schwingungsmode, bezüglich einer bestimmten Raumrichtung. Sie berechnet sich aus der Summe der Projektionen der Oszillatorstärken f_{α} auf die Referenzrichtung: $g^{(j)} = \sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle f_{\alpha}^{(j)}$. Die eckigen Klammern kennzeichnen eine Mittellung über alle Moleküle. Als Referenzrichtung ist die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts zu wählen, da die gemessenen Intensitäten davon abhängen wie die Molekülschwingungen bezüglich dieser Richtung mit dem Licht koppeln.

Senkrechte Transmission

Eine Transmissionsmessung setzt voraus, dass das Substrat im interessanten Wellenlängenbereich zu einem gewissen Anteil transparent ist. Im Folgenden wird der Fall betrachtet bei dem linear polarisiertes Licht senkrecht auf ein transparentes Substrat eingestrahlt wird. Die Referenzrichtung muss dann parallel zur Substratoberfläche gewählt werden.

2. Theoretische Grundlagen



Z: senkrecht zu Bildebene

Abbildung 2.14: Struktur des Moleküls Zink-Phthalocyanin, welches wie alle metallischen Phthalocyanine aufgrund der Mesomerie der Kohlenstoffdoppelbindungen eine D_{4h} -Symmetrie vorweist [30]. Die dielektrische Funktion ist in x- und y-Richtung also die Gleiche. Strukturformel entnommen aus [31]. Auf die Stoffklasse der Phthalocyanine wird im Abschnitt 3.2.1 noch näher eingegangen.

Geht man von planaren Molekülen aus, siehe Abbildung 2.14, welche flach und mit willkürlicher azimuthaler Orientierung auf der Substratoberfläche liegen, so ergeben sich aus den durchschnittlichen Orientierungswinkeln der Molekülachsen relativ zur Referenzrichtung, folgende Werte:

$$\langle \cos^2 \beta_x \rangle = \langle \cos^2 \beta_y \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \cos^2 \beta_z \rangle = 0. \quad (2.33)$$

Wenn die Moleküle nun um die x-Achse, um den Winkel δ rotiert werden, siehe Abbildung 2.15, ändern sich diese Werte zu:

$$\langle \cos^2 \beta_x \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \cos^2 \beta_y \rangle = \frac{\cos^2 \delta}{2}, \quad \langle \cos^2 \beta_z \rangle = \frac{\sin^2 \delta}{2}. \quad (2.34)$$

Dieses Ergebnis resultiert daraus, dass die Oszillatorbeiträge in x-Richtung von der Drehung nicht beeinflusst werden. Die Beiträge in y-Richtung ändern sich allerdings um den Faktor $\cos^2 \delta$. Durch die Rotation liefern auch die Schwingungen in z-Richtung einen Beitrag, welcher mit $\sin^2 \delta$ skaliert. Die gesamte Kopplungsstärke einer Molekülschwingung j bezüglich einer bestimmten Richtung ergibt sich damit zu:

$$g_{\text{orientiert}}^{(j)} = \frac{1}{2} \left(f_x^{(j)} + f_y^{(j)} \cos^2 \delta \right) + \frac{f_z^{(j)} \sin^2 \delta}{2}. \quad (2.35)$$

Angenommen die Moleküle hätten eine willkürliche Orientierung relativ zum Substrat, dann würde sich die Anisotropie vollständig wegmitteln. Die dielektrische Funktion ist dann für alle Raumrichtungen die Gleiche und ergibt sich aus der Spur des dielektrischen Tensors 2.31:

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha}(\omega). \quad (2.36)$$

Für die Kopplungsstärke einer Mode j in einem unorientierten Film gilt dann für alle Raumrichtungen:

$$g_{\text{nicht-orientiert}}^{(j)} = \frac{1}{3} (f_x^{(j)} + f_y^{(j)} + f_z^{(j)}). \quad (2.37)$$

Es sei die Mode $j = 1$ einer Schwingung in der Molekülebene zuzuordnen. Für diese gilt: $f_z^{(1)} = 0$. Die Mode $j = 2$ sei zu einer Molekülschwingung zugehörig, die eine Richtung orthogonal zur Molekülebene hat. In diesem Fall gilt: $f_x^{(2)} = f_y^{(2)} = 0$. Im Folgenden werden Schwingungen in der Molekülebene mit dem Index IP, Schwingungen orthogonal zur Molekülebene mit dem Index OP beschrieben⁸. Damit folgt:

$$\xi = \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{OP})}}{g_{\text{orientiert}}^{(\text{IP})}} \frac{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{IP})}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{OP})}} = \frac{(f_x + f_y) \sin^2 \delta}{f_x + f_y \cos^2 \delta}. \quad (2.38)$$

Für Moleküle mit D_{4h} -Symmetrie, siehe Abbildung 2.14, gilt für die Oszillatorstärken:

$$f_x = f_y = f. \quad (2.39)$$

Aus den Gleichungen 2.38 und 2.39 folgt dann für den Orientierungswinkel δ :

$$\delta = \frac{1}{2} \cos^{-1} \left(\frac{2 - 3\xi}{\xi + 2} \right). \quad (2.40)$$

Die Kopplungskonstanten $g^{(j)}$ entsprechen den Oszillatorstärken bezüglich einer bestimmten Raumrichtung und sind wie bereits erwähnt proportional zur integrierten Absorbanz der Anregung, siehe Gleichung 2.27, weshalb mit der Beziehung 2.40 der Orientierungswinkel direkt aus den entsprechenden Spektren berechnet werden kann. Dafür ist es allerdings notwendig den Molekülbanden die Richtung ihrer Dipolmomente zuzuordnen zu können. Dies kann entweder durch theoretische Rechnungen, siehe Abschnitt 3.3.2, oder mit Hilfe von Vergleichsdaten geschehen. Um das Absorptionsspektrum eines komplett unorientierten Films zu bekommen, wird in der Regel das organische Material mit KBr-Pulver vermischt und zu einem Pellet gepresst, siehe Abschnitt 3.3.3, welches dann vermessen werden kann.

Reflexion auf Metallen

Da Metalle im Infraroten nicht transparent sind, müssen Moleküle auf Metalloberflächen in Reflexion spektroskopiert werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass nur Molekülschwingungen orthogonal zur Metalloberfläche gemessen werden können. Der Anteil der Dipolmomente, welcher parallel zur Oberfläche schwingt, wird aufgrund von Spiegelladungen ausgelöscht. Die Spektroskopie in Reflexionsgeometrie unter einem Einfallswinkel > 0 relativ zum Oberflächenlot ist deshalb äquivalent zur Spektroskopie mit virtuellem Licht, welches orthogonal zur Metalloberfläche polarisiert ist, siehe Abbildung 2.15. Als Referenzrichtung für die Projektion der Oszillatorstärken, muss deshalb eine Achse orthogonal zur Substratebene, also parallel zum elektrischen Feld des virtuellen Lichts gewählt werden. Für die Moleküle wird wieder eine willkürliche azimuthale Orientierung ange-

⁸ angelehnt an die englischen Bezeichnungen *in-plane* und *out-of-plane*

2. Theoretische Grundlagen

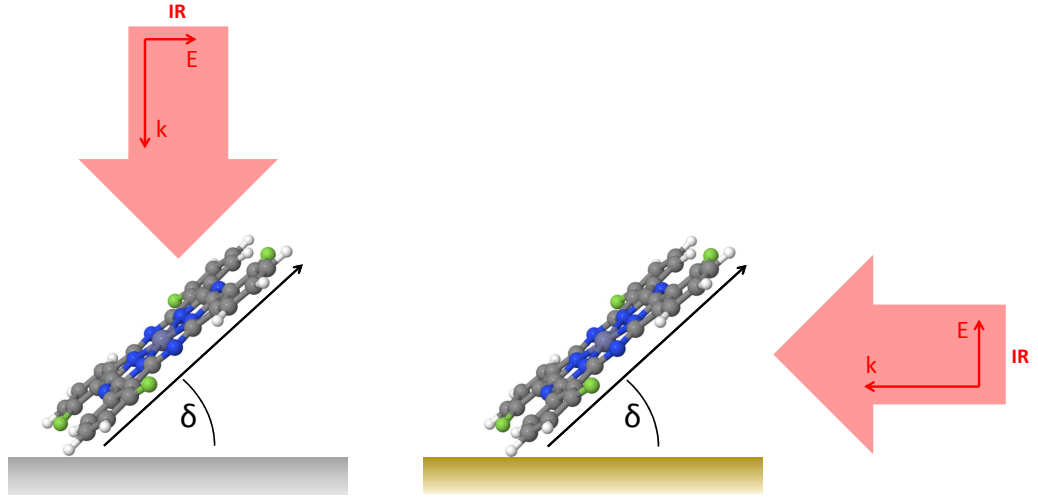


Abbildung 2.15: Schematische Darstellungen der Spektroskopie in Transmission (links) und Reflexion (rechts). Die Oszillatorstärken werden jeweils auf eine Achse parallel zum elektrischen Feld des einfallenden Lichts projiziert. Die Reflexionsmessung auf Metallen ist äquivalent zur Spektroskopie mit parallel zur Oberfläche polarisiertem virtuellem Licht.

nommen und eine Rotation um einen Winkel δ um die x-Achse. Der Winkel δ wird in diesem Fall wieder zwischen Molekülebene und Oberfläche gemessen. Für die Projektion der Molekülachsen ergeben sich folgende Werte:

$$\langle \cos^2 \beta_x \rangle = 0, \quad \langle \cos^2 \beta_y \rangle = \sin^2 \delta, \quad \langle \cos^2 \beta_z \rangle = \cos^2 \delta. \quad (2.41)$$

Da um die x-Achse rotiert wird, befindet sich diese immer orthogonal zur Referenzrichtung. Der Faktor $\frac{1}{2}$ fällt weg, da die y- und z-Beiträge für jeden Azimutwinkel parallel zur Referenzrichtung sind. Unter Verwendung der Symmetrieeigenschaften des Moleküls, siehe Gleichung 2.39, folgt:

$$\xi = \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{OP})} g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{IP})}}{g_{\text{orientiert}}^{(\text{IP})} g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{OP})}} = \frac{2 \cos^2 \delta}{\sin^2 \delta}. \quad (2.42)$$

Damit gilt für den Orientierungswinkel relativ zur Substratebene:

$$\delta = \tan^{-1} \sqrt{\frac{2}{\xi}}. \quad (2.43)$$

Diese Formel deckt sich mit dem Ergebnis anderer Arbeiten zum Orientierungswinkel von Molekülen mit gleichen Symmetrieeigenschaften auf Metallen. Für eine alternative Herleitung der Formel siehe [32,33]. Für eine Anwendung siehe [34].

Fehlerdiskussion

Bei der Interpretation der Orientierungswinkel sind verschiedene Punkte zu beachten. Zunächst ist es wichtig an dieser Stelle zu erwähnen, dass nur der durchschnittliche Orientierungswinkel aller Moleküle bestimmt werden kann, da bei der Herleitung von Gleichung 2.40 eine Mittellung über alle Moleküle angenommen wird. Theoretisch ist es also möglich, dass keines der Moleküle mit dem angegebenen Winkel orientiert ist, sofern in der Schicht verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Orientierungswinkeln relativ zum Substrat vorliegen, die im Mittel dann den angegebenen Winkel ergeben.

Ein weiterer Punkt ist die Tatsache, dass ein Freiheitsgrad in der Formel nicht berücksichtigt wird, nämlich die Rotation in der Molekülebene. Es wird angenommen, dass dieser Parameter wegen den Symmetrieeigenschaften des Moleküls nicht aus den Infrarotdaten extrahiert werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass zu jedem Dipolmoment jeder IP-Schwingung, ein äquivalentes Dipolmoment orthogonal dazu in der Molekülebene existiert. Eine Rotation um den Winkel φ in der Molekülebene würde die Projektionen der Dipolmomente auf die Referenzrichtung nicht verändern:

$$f_x \sin^2 \varphi + f_y \cos^2 \varphi = f(\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi) = \textit{konstant}. \quad (2.44)$$

Diese Tatsache führt nicht zwangsläufig zu einer Ungenauigkeit bei der Bestimmung von δ , verdeutlicht aber, dass die Formel nur unter der Annahme strenger Symmetrieeigenschaften gültig ist. Durch Festkörpereffekte, beziehungsweise bestimmte Vorzugsrichtungen im Kristallgitter kann die Symmetrie des Moleküls gebrochen werden, wodurch zusätzliche Freiheitsgrade berücksichtigt werden müssen. Solche Effekte werden in Abschnitt 4.1.3 dieser Arbeit noch genauer diskutiert.

Des Weiteren ist es wichtig zu erwähnen, dass die Abbildung von Intensitätsverhältnissen auf einen Orientierungswinkel nicht unbedingt eindeutig ist. Angenommen, der gemessene Film ist nicht orientiert, so würden die Intensitätsverhältnisse gleich denen in einem KBr-Pellet sein, woraus $\xi = 1$ folgt und sich damit für die Transmission und die Reflexion auf Metallen ein Winkel von $\delta = 55^\circ$ ergibt. Es kann also nicht zwischen einem unorientierten Film und einem Film, in dem alle Moleküle mit einem Winkel von 55° orientiert sind, unterschieden werden. Eine Übertragung der oben vorgestellten Modelle auf einen realen Festkörper ist nur unter der Annahme möglich, dass alle Moleküle gleich orientiert sind, wovon im Allgemeinen nicht ausgegangen werden kann. Jede Bande im Spektrum setzt sich aus einem Beitrag der orientierten Moleküle und einem Beitrag nicht orientierter Moleküle zusammen. Dies führt dazu, dass der Orientierungswinkel der orientierten Moleküle falsch bestimmt wird. Sind die Moleküle unter einem Winkel größer als 55° zur Oberfläche orientiert, wird der Winkel unterschätzt. Sind sie unter einem kleineren Winkel als 55° orientiert, wird er überschätzt. Zwar ist es prinzipiell möglich in den Formeln zu berücksichtigen, dass ein Teil orientiert und ein gewisser Anteil nicht orientiert ist, siehe Anhang A, dies setzt aber voraus, dass das Stoffmengenverhältnis zwischen den spektroskopierten Molekülen in der aufgedampften Schicht und den Molekülen der unorientierten Referenz bekannt ist. Hierbei müssen die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften von Substrat und Matrixmaterial der unorientierten Referenz miteinbezogen werden, da diese die Bandenintensitäten unterschiedlich stark beeinflussen, siehe

2. Theoretische Grundlagen

Gleichung 2.23. Dadurch wird eine Analyse bezüglich des orientierten Anteils und des Winkels sehr kompliziert, weshalb sie in dieser Arbeit nicht durchgeführt wird.

Die diversen Fehlerquellen haben zur Folge, dass der experimentell bestimmte Orientierungswinkel nicht als absolute Größe anzusehen ist. Trotzdem stellt er eine Art Ordnungsparameter für die Morphologie in organischen Schichten dar, anhand dessen sich Effekte von äußeren Einflüssen nachvollziehen lassen. Man kann auch auf die Berechnung des Orientierungswinkels verzichten und nur ξ als Ordnungsparameter heranziehen. Da ξ den Wert eins annimmt, sobald der Film nicht orientiert ist, lässt sich so auf eine Orientierung des Films schließen. Allerdings beinhaltet ξ keine Informationen über die Symmetrie des Moleküls und die Entartung der Moden. Aus demselben Grund sind auch die maximalen und minimalen Werte von ξ nicht bekannt. ξ stellt deshalb keine gute Größe dar um den Grad der Orientierung abzuschätzen oder verschiedene Filme miteinander zu vergleichen. Außerdem erlaubt die Berechnung des Orientierungswinkels δ die Resultate verschiedener Messgeometrien, wie zum Beispiel senkrechte Transmission und Reflexion auf Metallen, miteinander zu vergleichen. Dies wird in Abschnitt 4.3.2 anhand experimenteller Daten noch verdeutlicht.

3. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen diskutiert. Hierzu zählt eine genaue Beschreibung der Messaufbauten sowie der verwendeten Materialien und deren Eigenschaften. Außerdem werden die Methoden zur Erlangung der präsentierten Daten vorgestellt. Dies beinhaltet Messprinzipien, Simulationen, Probenpräparation und quantenmechanische Rechnungen.

3.1. Experimenteller Aufbau

Die genaue Analyse organischer Materialien setzt reproduzierbare und genau definierte Bedingungen voraus. Dies liegt insbesondere daran, dass organische Materialien unter normalen atmosphärischen Bedingungen zu Degradation neigen, da Reaktionspartner wie Sauerstoff und Wasser zur Verfügung stehen [35, 36]. Ebenso müssen Verunreinigungen der Proben durch Umwelteinflüsse minimiert werden. Um hinreichend gute Bedingungen zu schaffen, ist die Probenpräparation und Analyse im Vakuum eine Möglichkeit. Dieser Abschnitt beschreibt das Clustertool, welches experimentelle Arbeiten in einem Ultrahochvakuum (UHV) ermöglicht, sowie die Instrumente und Aufbauten für die Infrarotmessungen (IR-Messungen¹).

3.1.1. Das Clustertool

Das Clustertool ist konstruiert, um Proben im UHV herzustellen und diese über ein Verteilersystem zu verschiedenen Messgeräten zu transferieren und zu vermessen, ohne dass die präparierten Materialien aus dem Vakuum genommen werden müssen. Es handelt sich bei dem Verteiler- und Depositionssystem des Clustertools um eine kommerziell vertriebene Anlage der Firma VG SCIENTA. In Abbildung 3.1 ist eine Skizze des Clustertools aus Sicht von oben gezeigt. In einer Handschuhbox können Proben unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet und direkt über eine Schleuse in das Vakuum eingebracht werden. Das Verteilersystem des Clustertools besteht im Wesentlichen aus drei miteinander verbundenen, baugleichen Verteilern in denen ein UHV von circa 10^{-8} mbar herrscht.

An Verteiler 1 sind drei Verdampfungskammern angeschlossen. In den Kammern Organik 1 und 2 können aus bis zu vier Verdampfern organische Materialien auf Substrate sublimiert werden. Die Materialien werden dabei aus Quarztiegeln mit Hilfe einer Widerstandsheizung thermisch verdampft. Außerdem verfügt jeder Tiegel über einen Shutter welcher extern geschlossen und geöffnet werden kann. Ebenfalls an Verteiler 1 angeschlossen ist die Metallverdampfungskammer, die es erlaubt bis zu vier verschiedene Metalle

¹“Infrarot” wird im Folgenden mit “IR” abgekürzt

3. Experimentelle Grundlagen

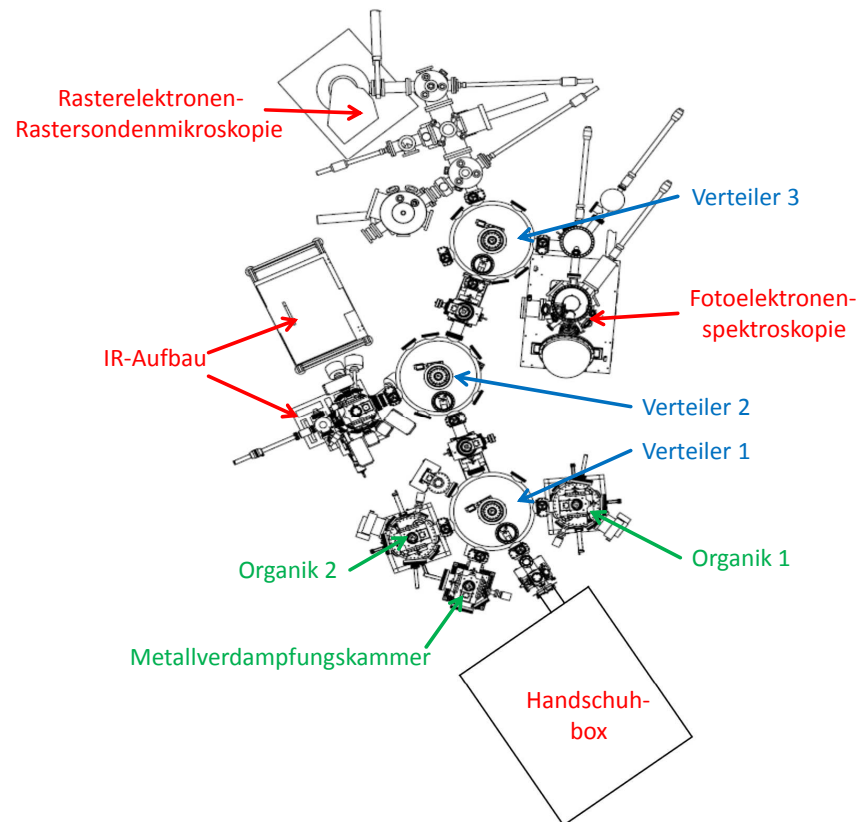


Abbildung 3.1: Skizze des Clustertools von oben gesehen.

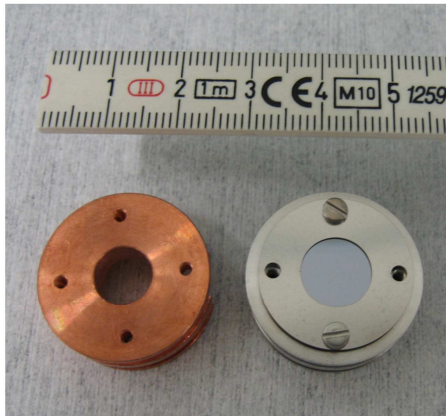


Abbildung 3.2: Pucks welche zum Transferieren der Proben benutzt werden. Links ist ein Kupferpuck zu sehen. Rechts ein Edelstahlpuck auf dem ein Siliziumwafer mit einer Maske montiert ist. Die Maske selbst ist mit zwei Edelstahlschrauben am Puck befestigt. Foto entnommen aus [27].

aus Molybdänschiffchen zu verdampfen. Um zu gewährleisten, dass die Proben lateral gleichmäßig bedampft werden, können die Probenhalterungen in den Verdampfungskammern um die eigene Achse rotiert werden. Die Verdampfungsraten werden jeweils über eine Quarzwaage bestimmt, welche gegenüber der Verdampfungstiegel angebracht sind.

Über Verteiler 1 können Proben zu Verteiler 2 transferiert werden, an den der experimentelle Aufbau für die Infrarotspektroskopie angeschlossen ist. Dieser wird in Abschnitt 3.1.2 noch ausführlich diskutiert. Zwischen Verteiler 2 und Verteiler 3 befindet sich noch eine weitere Verdampfungskammer für organische Materialien.

Verteiler 3 ermöglicht schließlich das Einbringen in Aufbauten zur Photoelektronenspektroskopie sowie zur Rasterelektronen- und Rastersondenmikroskopie mit integriertem fokussiertem Ionenstrahl. Da diese Methoden nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, werden sie hier nicht weiter diskutiert. Es wird auf [37,38] verwiesen.

Um Proben durch das Clustertool zu transferieren, werden diese auf kreisrunden Pucks mit Hilfe einer Maske befestigt, siehe Abbildung 3.2. Die Pucks sind in der Regel aus Edelstahl gefertigt, für Messungen mit beheizten Substraten stehen wegen der höheren thermischen Leitfähigkeit auch Pucks aus Kupfer zur Verfügung. Um mehrere Proben zu transferieren oder zu bedampfen, können bis zu vier Pucks auf einem Probenhalter montiert und durch das Clustertool geschleust beziehungsweise dort bedampft werden. Die Pucks können an den Schnittstellen zu den jeweiligen Instrumenten den Haltern entnommen und einzeln vermessen werden.

3.1.2. IR-Aufbau

Die in dieser Arbeit diskutierten IR-Spektren wurden alle am Clustertool gemessen. Der Aufbau setzt sich zusammen aus einer speziell angefertigten UHV-Kammer der Firma VG SCIENTA und dem kommerziellen Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer VERTEX 80V der Firma BRUKER, siehe Abbildung 3.3. Im Folgenden werden beide Teile des Aufbaus vorgestellt. Für eine ausführliche Beschreibung einzelner Komponenten und aller Möglichkeiten der Konstruktion sei auf [27,39] verwiesen.

3. Experimentelle Grundlagen

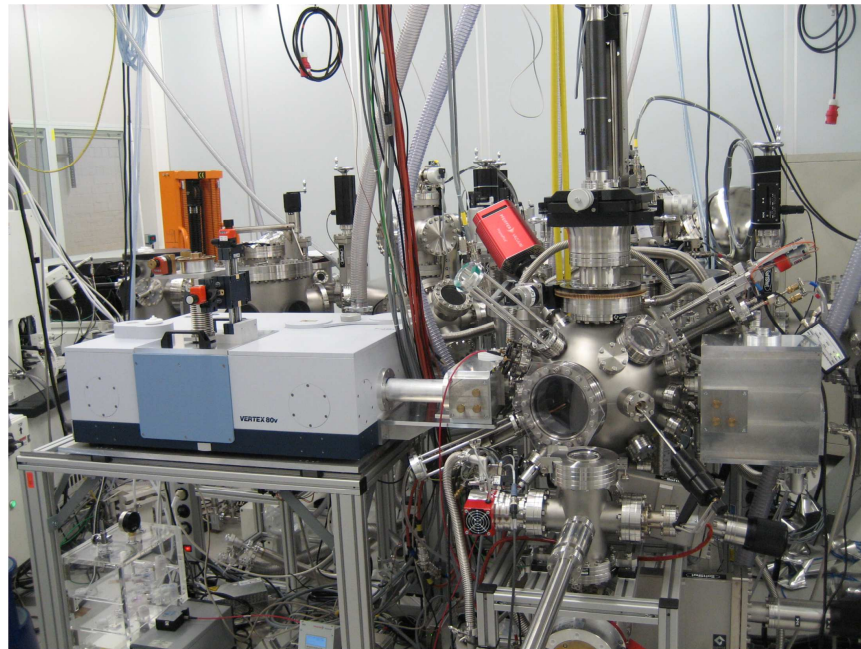


Abbildung 3.3: Photographie des IR-Aufbaus am Clustertool. Links ist das Spektrometer VERTEX 80v zu sehen. Rechts daneben die UHV-Kammer mit Transfersystem im Vordergrund.

Die UHV-Kammer

Die UHV-Kammer ist über Verteiler 2 mit dem Clustertool verbunden. Zudem besteht über ein Transfersystem die Möglichkeit, Proben von außen direkt in die Kammer einzubringen und sie von dort gegebenenfalls weiter in das Clustertool zu schleusen. Am Manipulator der UHV-Kammer am IR-Aufbau kann ein Puck befestigt werden. Dieser kann in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die eigene Achse rotiert werden. Da die Proben auf Pucks befestigt werden müssen, wird der Strahlengang bei höheren Einfallswinkeln abgeschnitten. Es sind nur Messungen bei kleinen Einfallswinkel von circa 5° möglich. Drei eingebaute Verdampfer erlauben das Aufdampfen organischer Schichten auf die Proben. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, den Probenhalter über eine Widerstandsheizung zu erhitzen, siehe Abschnitt 3.3.3, und über eine Stickstoffleitung zu kühlen. Die Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von circa 10^{-9} mbar abgepumpt.

Um IR-Messungen durchzuführen wird infrarote Strahlung aus dem Spektrometer VERTEX 80V ausgekoppelt und in die Kammer geleitet, wo sie auf die Probe am Manipulator trifft. Zur Detektion des transmittierten Lichts wurde ein MCT D316 Detektor verwendet. Dieser funktioniert über die Anregung von Interbandübergängen und einer damit verbundenen Änderung der Leitfähigkeit. Aufgrund seiner Bandstruktur kann der Detektor Signale im Bereich zwischen 580 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} detektieren. Er zeichnet sich durch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus, bei höheren Lichtintensitäten zeigt er allerdings ein nicht lineares Verhalten. Für die Detektion schwacher Signale dünner Filme im Infraroten ist er sehr gut geeignet.

Das Spektrometer Vertex 80v

Das Spektrometer beinhaltet die Lichtquelle für die Messungen in der UHV-Kammer. Im Spektrometer selbst können ebenfalls Messungen durchgeführt werden. Es steht dafür eine Messkammer zur Verfügung, in der auf einem Manipulator bis zu drei Proben montiert werden können. Die Messkammer ist nicht mit dem Clustertool verbunden und nur von Außen zugänglich. Der Manipulator kann in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die eigene Achse rotiert werden. Da die Proben nicht auf Pucks befestigt werden müssen, wird der Strahlengang nicht bei höheren Einfallswinkeln abgeschnitten, was Messungen bei hohen Rotationswinkeln ermöglicht. Messungen mit einem Winkel von 80° zwischen Strahl und Probenlot sind möglich.

Mit Hilfe einer Reflexionseinheit können Substrate vermessen werden, welche im Infraroten nicht transparent sind. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Anwendung dieser Einheit sei auf [40] verwiesen.

Das Einkoppelsystem zum Umleiten des IR-Strahls in die UHV-Kammer wird genauso wie die Messkammer von einer Wälzkolbenpumpe auf einen Druck von circa 3 mbar abgepumpt, um Einflüsse von Restgasen zu minimieren. Des Weiteren steht neben einem MCT D316-Detektor ein DLATGS D301-Detektor zur Verfügung. Dieser funktioniert über Temperaturänderungen, hervorgerufen durch einfallende Strahlung und einen damit verbundenen Spannungsstoß. Der DLATGS D301 kann Licht zwischen 450 cm^{-1} und

3. Experimentelle Grundlagen

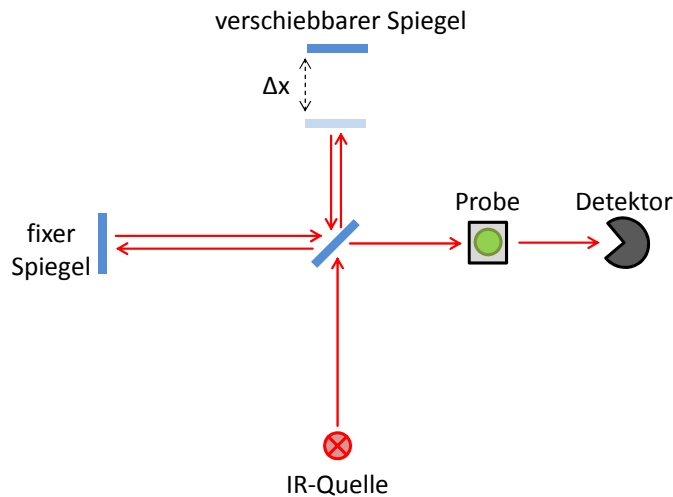


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Prinzips der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie. Mit Hilfe eines Michelson-Interferometers wird das Interferogramm des IR-Strahls gemessen. Auslesesoftware erstellt dann durch Rücktransformation das Frequenzspektrum.

5300 cm^{-1} detektieren und ist im Vergleich zum MCT D316 auch noch bei höheren Intensitätsänderungen linear. Das heißt, dass eine Änderung der relativen Transmission der Probe eine ebenso große Änderung des detektierten Signals zur Folge hat. Der DLATGS D301 weist allerdings ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf.

Um den IR-Strahl spektral vermessen zu können, arbeitet das Spektrometer nach der Methode der Fourier-Transformations-Spektroskopie, siehe Abbildung 3.4. Basis dieser Technik bildet ein Michelson-Interferometer in welchem der Strahl zunächst durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt wird. Einer der Teilstrahlen fällt auf einen fest montierten Spiegel und wird zurückreflektiert, der andere Strahl fällt auf einen bewegbaren Spiegel und wird von diesem ebenfalls zurückgeworfen. Die beiden Strahlen überlagern sich und werden ausgekoppelt. Sie interferieren in Abhängigkeit der Verschiebung des Spiegels Δx konstruktiv oder destruktiv. Der ausgekoppelte Strahl fällt auf die Probe und wird anschließend von einem Detektor gemessen. Dieser misst die Intensität in Abhängigkeit der Verschiebung Δx , was der Fouriertransformierten im Ortsraum des ursprünglichen Frequenzspektrums der IR-Quelle entspricht. Ein Ausleseprogramm kann dann eine Rücktransformation dieses Spektrums in den Frequenzraum durchführen. In diesem sind die Absorptionsbanden der Probe bei ihren jeweiligen Frequenzen zu sehen.

Die Fouriertransformation ermöglicht es alle Frequenzen des Messstrahls gleichzeitig zu vermessen, was unbedingt nötig ist um die Messzeiten bei akzeptabler spektraler Auflösung in einem durchführbaren Rahmen zu halten. Für eine theoretische Beschreibung der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie sei an dieser Stelle auf [41] verwiesen.

Abbildung 3.5 zeigt eine Skizze des kompletten IR-Aufbaus einschließlich des Strahlengangs, welcher rot gefärbt ist. Das Licht aus der IR-Quelle durchläuft zuerst ein Michelson-Interferometer. Danach kann durch einen fahrbaren Spiegel gesteuert werden, ob der Strahl in die Messkammer des Spektrometers fällt oder ausgekoppelt wird und in die UHV-Kammer trifft. Durchläuft der Strahl die Messkammer des Spektrometers, kann

3.1. Experimenteller Aufbau

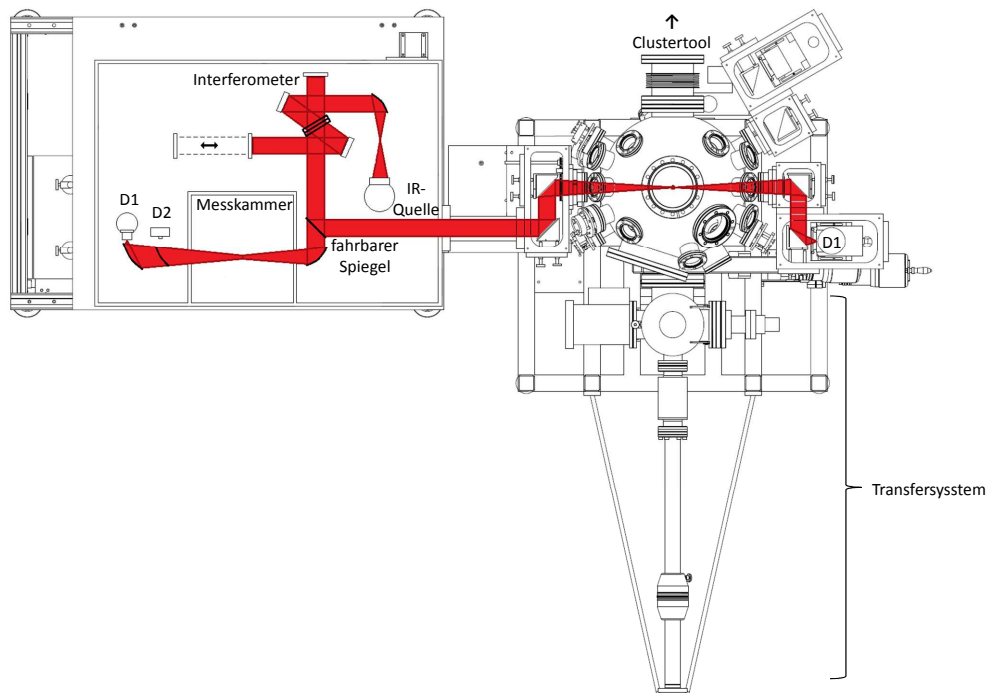


Abbildung 3.5: Skizze des IR-Aufbaus aus Sicht von oben. Mit D1 sind Detektoren des Typs MCT D316 und mit D2 der DLATGGS D301 gekennzeichnet. Entnommen aus [27].

der gewünschte Detektor durch weitere fahrbare Spiegel ausgewählt werden. Bei Messungen in der UHV-Kammer fällt der Strahl nachdem er die Probe durchdrungen hat aus der Kammer und trifft auf einen MCT D316-Detektor, welcher extern angebracht ist. Der Abschnitt des Strahlengangs zwischen UHV-Kammer und MCT D316-Detektor wird ebenfalls von der Wälzkolbenpumpe, die auch das Spektrometer abpumpt, auf 3 mbar abgepumpt.

3. Experimentelle Grundlagen

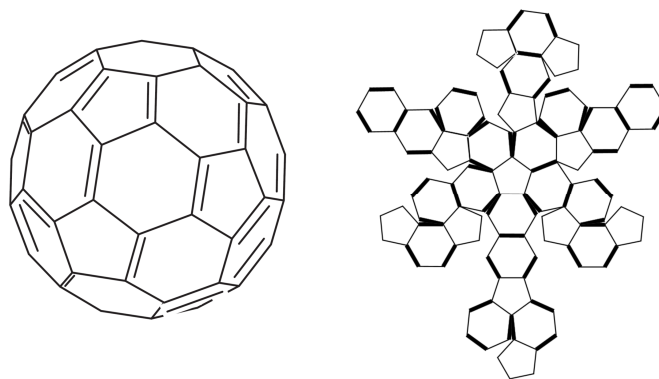


Abbildung 3.6: Strukturformeln von C_{60} , einmal als Sphäre und einmal zu einem planaren Molekül entfaltet. Entnommen aus [43, 44].

3.2. Materialien

Der folgende Abschnitt beschreibt die Materialien, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Neben physikalischen und chemischen Eigenschaften werden mögliche Anwendungen der jeweiligen Materialien diskutiert. Ebenso wird auf den entsprechenden aktuellen Forschungsstandpunkt eingegangen. Es werden zunächst Materialien für organische Donor/Akzeptor-Solarzellen besprochen, anschließend befasst sich der Abschnitt mit quervernetzenden Polymeren zur Herstellung von OLEDs.

3.2.1. Materialien für organische Donor/Akzeptor- Solarzellen

C_{60}

Das Molekül C_{60} gehört zur Gruppe der Fullerene. Es ist aus einem Netzwerk aus Kohlenstoffatomen aufgebaut, die zu Fünf- und Sechsecken angeordnet sind. Diese sind zu einem sphärischen Molekül zusammengesetzt, siehe Abbildung 3.6. Aufgrund seiner Form wird es auch als bucky-ball² oder als Fußballmolekül bezeichnet.

In der organischen Photovoltaik spielt C_{60} aufgrund seiner Bandstruktur zumeist die Rolle des Akzeptormaterials. Seine sphärische Form erlaubt dreidimensionalen Ladungstransport. Außerdem zeichnet es sich durch seine Stabilität und gute Ladungsträgertransporteigenschaften aus [42].

F_4ZnPc

Phthalocyanine haben eine große Bandbreite an Anwendungen, zum Beispiel als Farbstoff, Katalysator oder in der Krebstherapie [45, 46]. Ein weiteres Anwendungsgebiet, insbesondere der metallischen Phthalocyanine zu deren Stoffklasse unter anderem fluoriertes Zink-Phthalocyanin (F_4ZnPc) und Zink-Phthalocyanin ($ZnPc$) gehören, besteht

²in Anlehnung an den US-amerikanischen Architekten Richard Buckminster und die Ähnlichkeit zwischen dem Molekül und dessen Entwürfen.

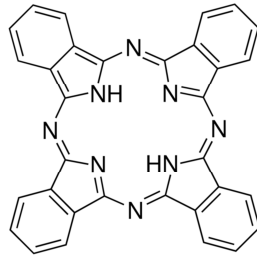


Abbildung 3.7: Strukturformel von Phthalocyanin: $C_{32}H_{18}N_8$. Entnommen aus [31].

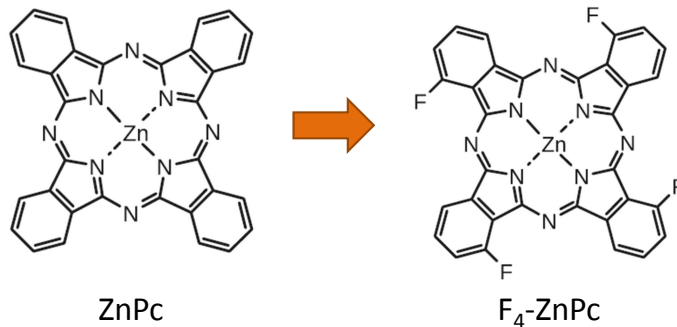


Abbildung 3.8: Fluorierung von ZnPc zu F_4ZnPc . Entnommen aus [48].

in der Verwendung als Donormaterial in organischen Solarzellen. Phthalocyanine sind aus einem alternierenden Stickstoff-Kohlestoffring aufgebaut [47], siehe Abbildung 3.7. Bei metallischen Phthalocyaninen befindet sich im Inneren dieses Rings ein Metallatom. Wird als dieses Atom Zink gewählt, siehe Abbildung 2.14, nehmen die Energieniveaus des Moleküls eine Form an, welche die Nutzung als Donor zusammen mit C_{60} als Akzeptor ermöglicht. $ZnPc:C_{60}$ -Solarzellen zeichnen sich im Allgemeinen durch hohe Stromstärken aus, verglichen mit anderen Systemen [48]. Dies ist auf gute Leitungseigenschaften zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass die Effizienz von $ZnPc:C_{60}$ -Solarzellen signifikant erhöht wird, wenn diese auf ein beheiztes Substrat aufgedampft werden [22]. Dies bezieht sich vor allem auf den Produktionsschritt, bei dem die BHJ gedampft wird. Als optimale Substrattemperatur wurden $110^\circ C$ ermittelt, was zu Effizienzen von 2,56 % führt, verglichen mit 1,59 % eines identischen Systems, welches bei Zimmertemperatur gefertigt wurde. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass durch Zuführen von thermischer Energie eine bessere Durchmischung der BHJ erzielt wird, wodurch Exzitonen häufiger die Grenzfläche zwischen beiden Materialien erreichen und mehr freie Ladungsträger erzeugt werden.

Die Effizienz von $ZnPc:C_{60}$ -Solarzellen wird in erster Linie durch eine geringe Spannung beschränkt, was ihre Ursache in einer kleinen effektiven Bandlücke des Systems hat [48], siehe Abbildung 2.8. Fluor besitzt eine sehr hohe Elektronegativität. Seine Fähigkeit Elektronen innerhalb einer Bindung an sich zu ziehen sorgt für eine stärkere Bindung der Elektronen im Molekül, was zu einer Erhöhung der Bindungsenergien führt. Durch Fluorierung von $ZnPc$ zu F_4ZnPc , siehe Abbildung 3.8, können die Energieniveaus dahingehend modifiziert werden, dass eine größere effektive Bandlücke entsteht und höhere

3. Experimentelle Grundlagen

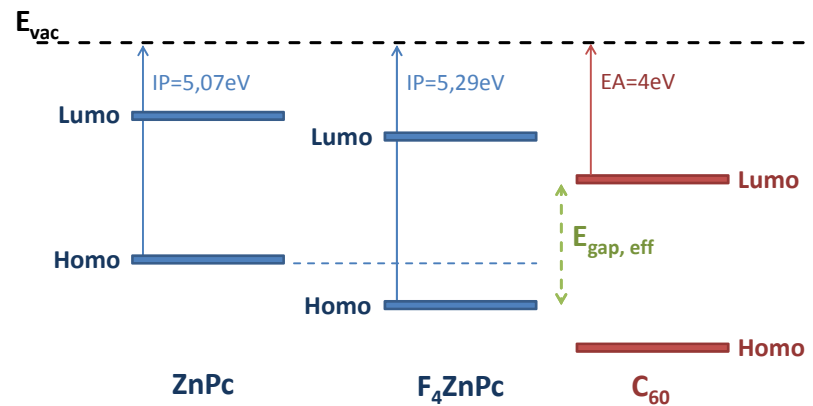


Abbildung 3.9: Banddiagramm von ZnPc, F₄ZnPc und C₆₀. Mit IP ist das Ionisationspotential gekennzeichnet, mit EA die Elektronenaffinität. Durch die Verwendung von F₄ZnPc erhöht sich die effektive Bandlücke $E_{gap,eff}$ um 0,22 eV.

Spannungen erreicht werden können.

Abbildung 3.9 zeigt schematisch die Energielevel von ZnPc, F₄ZnPc und C₆₀. Die effektive Bandlücke $E_{gap,eff}$, die sich aus der Differenz zwischen Ionisationspotential (IP) des Donors und der Elektronenaffinität (EA) des Akzeptors berechnet, wird durch Fluorierung von 1,07 eV auf 1,29 eV erhöht. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass die Fluorierung von ZnPc zu F₄ZnPc keinen signifikanten Einfluss auf den optischen Extinktionsquerschnitt des Materialsystems hat [48]. Wie in Abbildung 3.10 zu sehen, verbleiben die optischen Bandlücken, erkennbar an den Maxima, bei denselben spektralen Positionen. Der Extinktionsquerschnitt des fluorierten Materials ist etwas kleiner als für das Unfluorierte, jedoch nur wenig. Ebenso ist Abbildung 3.10 zu entnehmen, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Aufdampfens von Raumtemperatur auf 104°C keinen nennenswerten Einfluss auf den Extinktionsquerschnitt hat. Letzteres ist von entscheidender Bedeutung, da auch für F₄ZnPc:C₆₀-Solarzellen eine Verbesserung der Effizienz erzielt werden kann, sofern das Substrat während der Materialabscheidung auf eine Temperatur von 110°C geheizt wird. F₄ZnPc und C₆₀ werden dabei als BHJ im Volumenverhältnis von 1:1 gefertigt. Dieser Effekt wurde bisher nur bei Solarzellen in invertierter Zellenarchitektur beobachtet [48]. Diese erfordert es die BHJ auf eine C₆₀-Schicht aufzudampfen, siehe [49]. In Zahlen ausgedrückt werden mit beheizten Zellen, welche F₄ZnPc:C₆₀ verwenden, Effizienzen von bis zu 4,6 % erreicht, gegenüber 3,6 % im nicht beheizten Fall. Dabei wurden 65 nm als optimale Schichtdicke der BHJ ermittelt, was unabhängig von der Temperatur während des Aufdampfens ist. ZnPc:C₆₀-Zellen weisen demgegenüber in der Regel Effizienzen kleiner als 3 % auf [43, 48].

Der genaue Einfluss, welcher ein erwärmtes Substrat auf die Morphologie einer BHJ hat, ist nicht genau geklärt. Es wurde bereits berichtet, dass eine Erhöhung der Temperatur zu größeren Strukturen innerhalb der BHJ führt, was eine bessere Phasenseparation und eine höhere Kristallinität der Schicht vermuten lässt, wodurch sich auch durchgehen-

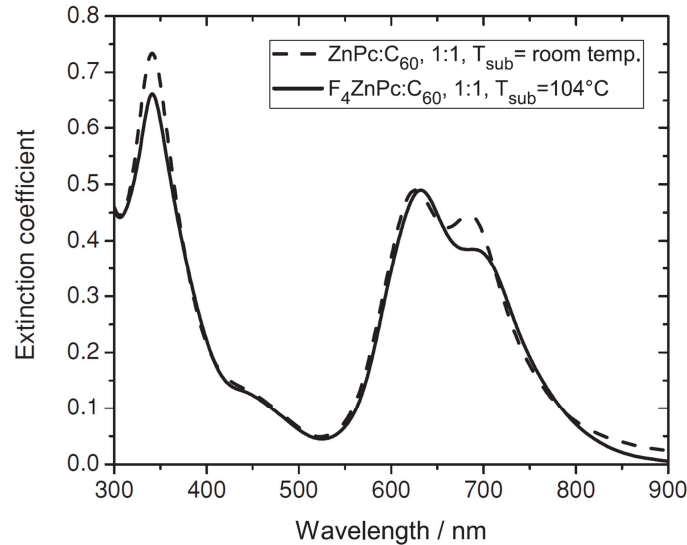


Abbildung 3.10: Extinktionsquerschnitt einer ZnPc:C₆₀- und einer F₄ZnPc:C₆₀-Bulk-Hetero-Junction der gleichen Schichtdicke. Sowohl Fluorierung als auch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 104°C während des Aufdampfens haben keinen nennenswerten Einfluss auf den Extinktionsquerschnitt. Graphik entnommen aus [48].

de Leitungspfade für die Ladungsträger ergeben können [43,48]. Unbekannt ist jedoch, ob der Grund dafür eher in einer geförderten Agglomeration der gleichen Moleküle untereinander liegt oder in einer temperaturabhängigen Wechselwirkung zwischen F₄ZnPc und C₆₀. Ersteres würde mit verbesserten Leitungseigenschaften des Materials in Zusammenhang gebracht werden können, letzteres mit einer effizienteren Ladungsseparation an der Grenzfläche. Beide Effekte hätten eine Erhöhung der freien Ladungsträger in der Schicht zur Folge. Der Hauptteil dieser Arbeit befasst sich mit diesen Fragestellungen und der Analyse des F₄ZnPc:C₆₀-Systems durch Infrarotspektroskopie.

3.2.2. Materialien für organische Leuchtdioden

Quervernetzende Polymere

Die Architektur effizienter organischer Leuchtdioden ist im Allgemeinen komplizierter als es das in Abschnitt 2.1.2 vorgestellte schematische Modell vermuten lässt. Zwar ist das Funktionsprinzip in der Anwendung das Gleiche, um jedoch die Effizienz zu verbessern, werden neben Anode, Kathode und Emittiermaterial weitere Materialschichten aufgebracht. Diese können zum Beispiel die Austrittsarbeiten an den Grenzschichten verändern oder selektiv Elektronen oder Löcher blocken, wodurch ein besserer Ladungstransport in der OLED erreicht wird. Für eine lohnende Produktion stellt sich somit die Herausforderung dar, verschiedene Materialschichten schnell und mit einer ausreichenden Genauigkeit aufeinander aufzutragen. Die Prozessierung aus Lösung, wie sie zum Beispiel

3. Experimentelle Grundlagen

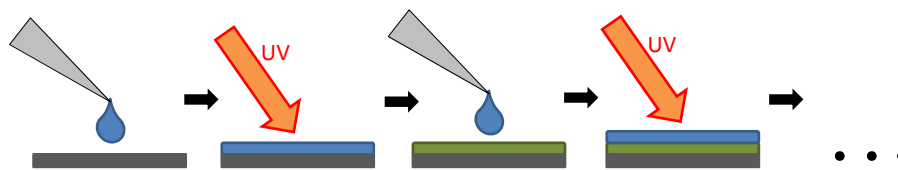


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Fertigung eines Schichtsystems aus quervernetzenden Materialien. Nach der Prozessierung jeder einzelnen Schicht wird diese belichtet, wodurch eine Verringerung der Löslichkeit einsetzt. Anschließend kann eine neue Materialschicht flüssig prozessiert werden, ohne die darunterliegende anzulösen.

bei Rotationsbeschichtung³ [50] oder verschiedenen Druckverfahren [51] verwendet wird, kann diesen Anforderungen gerecht werden. Allerdings besteht hier das Problem, dass die Materialien in einem Lösemittel auf das Schichtsystem aufgebracht werden. Unter Umständen werden dadurch die bereits aufgetragenen Schichten angelöst, wodurch sich die Materialien miteinander vermischen würden oder beschädigt werden. Eine Möglichkeit dies zu verhindern ist es die Löslichkeit der jeweiligen Stoffe zwischen der Prozessierung zweier unterschiedlicher Schichten zu verringern.

In dieser Arbeit wird eine Methode der Löslichkeitsverringern durch lichtinduzierte Quervernetzung von organischen Stoffen untersucht. Abbildung 3.11 zeigt schematisch den Herstellungsprozess eines Schichtsystems mit diesen Materialien. Nachdem ein Stoff, welcher in einem Lösemittel gelöst ist, auf das Substrat aufgebracht wurde, wird er belichtet. Dadurch setzt eine Vernetzung der Moleküle und damit verbunden eine Verringerung der Löslichkeit ein. Anschließend kann wieder ein weiteres Material aus Lösung aufgebracht werden ohne die untere Schicht anzulösen. Die neue Schicht wird wieder belichtet. Der Vorgang kann theoretisch beliebig oft wiederholt werden.

Aus patentrechtlichen Gründen konnten die Strukturformeln der verschiedenen Stoffe, welche untersucht wurden, zum Zeitpunkt zu dem diese Arbeit verfasst wurde nicht abgebildet werden. Es wurden zwei Materialien analysiert, welche jeweils als Emitter in OLEDs Verwendung finden können. Diese werden im Folgenden mit "PF1" und "PF2" bezeichnet. Es handelt sich bei beiden Stoffen um konjugierte, fluoreszente Copolymere, deren Monomere teilweise mit quervernetzbaaren Seitengruppen substituiert sind. Sie wurden von Korwin Schelkle⁴ synthetisiert. Die Quervernetzung setzt bei beiden Stoffen durch eine Belichtung bei einer Wellenlänge von circa 350 nm ein. Dadurch wird eine chemische Reaktion der Seitengruppen untereinander ausgelöst, bei der sich die einzelnen Polymerketten miteinander verbinden und somit die Löslichkeit verringert wird. PF1 und PF2 unterscheiden sich in ihrem Polymerrückgrat. Die Seitengruppen sind in ihrer chemischen Zusammensetzung bei beiden Polymeren gleich.

³englisch: *spin coating*

⁴Universität Heidelberg, Organisch-Chemisches Institut

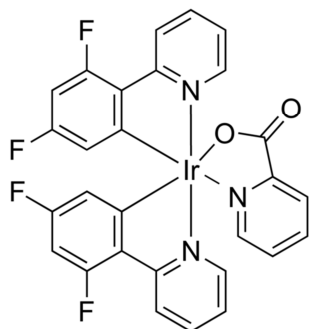


Abbildung 3.12: Strukturformel von FIrPic. Entnommen aus [31].

FIrPic

Bei dem Material Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato- C^2,N](picolinato)iridium(III) [31] oder abkürzend bezeichnet mit FIrPic, handelt es sich um ein bekanntes Emittermaterial für OLEDs. In dieser Arbeit wurde es allerdings nicht als Emitter verwendet, sondern wegen seiner Eigenschaft Reaktionen zu unterdrücken welche über einen elektronischen Triplettzustand führen [52]. Durch die Unterdrückung solcher Reaktionspfade wurde versucht eine effizientere Quervernetzung zu erzielen. Die Strukturformel von FIrPic ist in Abbildung 3.12 gezeigt.

3. Experimentelle Grundlagen

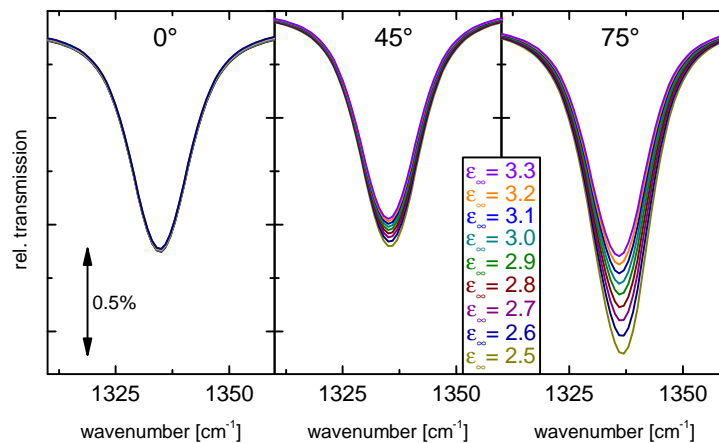


Abbildung 3.13: Simuliertes Transmissionsspektrum einer Schwingungsmode für Einfallswinkel von 0°, 45° und 75°. Der dielektrische Hintergrund ϵ_{∞} wurde im Bereich zwischen 2,5 und 3,3 variiert.

3.3. Methoden

3.3.1. Simulation von Transmissionsspektren

Zur Simulation von Transmissionsspektren wurde die Software SCOUT benutzt [53]. Das Programm verwendet die Transfer-Matrix-Methode zur Berechnung von Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichtsystemen [54]. Dabei werden Mehrfachreflexionen an Grenzflächen und unterschiedliche Einfallswinkel berücksichtigt.

Um mit SCOUT zu arbeiten wird zunächst ein optisches Modell erstellt, bei dem ein Schichtsystem definiert werden muss. Dieses besteht in der Regel aus mehreren, übereinanderliegenden Schichten unterschiedlicher Materialien. Es ist auch die Simulation gemischter Schichten möglich. Jedes Material wird durch seine dielektrische Funktion beschrieben. Die dielektrische Funktion eines Materials kann erstellt werden, indem die jeweiligen Absorptionsbanden durch Brendel-Oszillatoren simuliert werden und deren Parameter an gemessene Spektren angefügt werden. Dabei wird zur Minimierung der quadratischen Abweichungen das Downhill-Simplex-Verfahren angewendet [55]. Außerdem muss ein dielektrischer Hintergrund angenommen werden, für den, mangels eines Literaturwertes, ein für organische Materialien typischer Wert von $\epsilon_{\infty} = 2,9$ angenommen wird [27]. Sobald man seine Materialien durch dielektrische Modelle beschrieben hat, wird sowohl das Spektrum der eigentlichen Messung, bestehend aus organischem Material und Substrat, als auch die Referenzmessung eines leeren Substrats simuliert. Anschließend werden beide Simulationen durcheinander geteilt, um relative Spektren zu bekommen. Als Substrate werden in dieser Arbeit in der Regel Siliziumwafer verwendet. An Luft bildet sich auf der Oberfläche der Wafer eine wenige Nanometer dicke natürliche Oxid-Schicht [56]. Das in dieser Arbeit verwendete dielektrische Modell von Silizium basiert auf dem Transmissionsspektrum eines Siliziumwafers mit Oxid-Schicht [27]. Eine zusätzliche Zwischenschicht, welche die Oxid-Schicht beschreibt ist im Modell deshalb

nicht nötig.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Tatsache, dass ϵ_∞ nicht genau bekannt ist, gerade bei der Simulation von Spektren unter größeren Einfallswinkeln eine gewisse Fehlerquelle darstellt. In dieser Arbeit wird die molekulare Orientierung in dünnen Schichten unter anderem durch Spektroskopie bei verschiedenen Einfallswinkeln untersucht. Dabei sind Simulationen der Transmissionspektren notwendig um orientierungs- und nichtorientierungsbedingte Änderungen der Intensität trennen zu können. In Abbildung 3.13 ist das simulierte relative Transmissionspektrum einer Schwingungsbande gezeigt. Das angenommene Schichtsystem besteht aus einem Siliziumsubstrat, für das die dielektrische Funktion bekannt ist und welches als Referenz verwendet wurde, und einer Schicht der Dicke 30 nm, welcher die simulierte Bande zugeordnet wird. Die dielektrische Funktion im Frequenzbereich der Schwingungsbande wird durch einen Brendel-Oszillator berechnet, für den als Parameter eine Resonanzfrequenz von $\omega_0 = 1334 \text{ cm}^{-1}$, eine Oszillatorstärke von $f = 13456 \text{ cm}^{-2}$, eine Dämpfung von $\gamma = 9 \text{ cm}^{-1}$ und eine Gaußverbreiterung von $\sigma = 4 \text{ cm}^{-1}$ angenommen wird, siehe Gleichung 2.28. Dies sind realistische Werte für Absorptionsbanden von Schwingungsmoden organischer Materialien. Man kann in Abbildung 3.13 erkennen, wie für höhere Einfallswinkel die Simulationen von einander abweichen, wenn unterschiedliche Annahmen für den dielektrischen Hintergrund gemacht werden. Bei senkrechtem Einfall spielt die Variation von ϵ_∞ keine Rolle. In Abbildung 3.14 sieht man die relativen Absorbanzen der Schwingungsmoden bei einem Einfallswinkel von 45° und 75° in Abhängigkeit des dielektrischen Hintergrunds. Die Absorbanzen wurden nach Gleichung 2.26 aus dem simulierten relativen Transmissionspektrum berechnet und auf die Absorbanz der Bande bei senkrechtem Einfall normiert. Aus den gezeigten Abbildungen 3.13 und 3.14 ist ersichtlich, dass eine Abweichung von ϵ_∞ in der Simulation vom tatsächlichen Wert zu signifikanten Fehlern der Absorbanzen bei großen Einfallswinkel führen kann. Es wird jedoch aufgrund guter Vergleichsdaten angenommen [27], dass der tatsächliche Wert des dielektrischen Hintergrunds nicht stark von 2,9 abweicht. Darüber hinaus hat die Variation von ϵ_∞ keinen Einfluss auf die qualitativen Aussagen, welche in dieser Arbeit getroffen werden, muss aber bei quantitativen Aussagen berücksichtigt werden.

Als weitere Option besteht in SCOUT die Möglichkeit, die Dicken einzelner Schichten, prozentuale Anteile eines Materials in einer gemischten Schicht und den Einfallswinkel des Lichts zu fitten. Da die Basislinien in gemessenen Spektren aufgrund der Messmethode oftmals keiner perfekten 100%-Linie entsprechen, stehen in SCOUT außerdem Möglichkeiten zur Verfügung, die Basislinien der simulierten Spektren anzupassen, damit die gefitteten Parameter keinen systematischen Fehlern aufgrund dieser Abweichungen unterliegen.

3.3.2. Quantenmechanische Rechnungen

Um den Absorptionsbanden der experimentellen Spektren die Richtung ihrer Übergangsdipolmomente zuordnen zu können, wurden Schwingungsspektren durch quantenmechanische Rechnungen berechnet. Die in dieser Arbeit verwendeten Rechnungen wurden von

3. Experimentelle Grundlagen

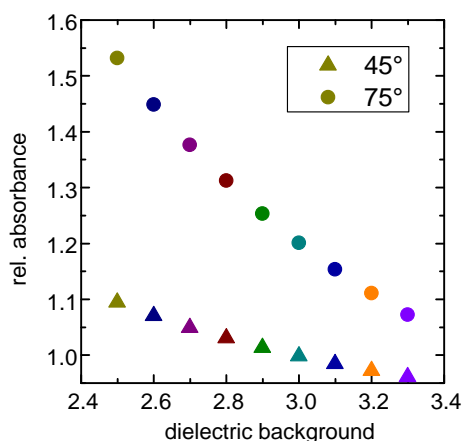


Abbildung 3.14: Relative Absorbanz der simulierten Absorptionsbande aus Abbildung 3.13 für die Einfallswinkel 45° und 75°. Die Absorbanzen wurden auf die Absorbanz der Mode bei senkrechtem Einfall normiert.

Christian Krekeler⁵ durchgeführt. Dabei wurde das Softwarepaket Turbomole verwendet, welchem die Dichtefunktionaltheorie zugrunde liegt [57, 58]. Zur Berechnung der Schwingungsspektren wurde das Funktional B3-LYP verwendet [59].

In quantenmechanischen Rechnungen, welche auf der Dichtefunktionaltheorie basieren, werden in der Regel keine Anharmonizitätseffekte berücksichtigt. Des Weiteren bestehen Fehlerquellen, welche daraus resultieren, dass Elektronenkorrelationen nicht vollständig impliziert sind und endliche Basissätze verwendet werden. Als Konsequenz sind theoretisch berechnete Schwingungsspektren gegenüber experimentell bestimmten zu größeren Frequenzen verschoben. Um dies zu berücksichtigen wurde der nach [60] für das Funktional B3-LYP empfohlene Skalierungsfaktor von 0,9614 verwendet um die Frequenzen zu korrigieren.

3.3.3. Probenpräparation und Messung

Aufdampfen organischer Materialien

Alle Proben mit den Materialien F_4ZnPc und/oder C_{60} wurden am Clustertool gefertigt. Sie wurden entweder in der Organik 1 Verdampfungskammer oder direkt in der UHV-Kammer des IR-Aufbaus hergestellt. Dazu wurden 1 mm dicke Siliziumsubstrate, welche zuvor in einem Ultraschallbad für jeweils 15 min zuerst in Aceton, dann in Isopropanol gereinigt wurden, auf Pucks in die Kammern eingebracht. Die beiden Materialien werden in Quarztiegeln sublimiert, indem sie über eine Widerstandsheizung erhitzt werden. F_4ZnPc verdampft bei einer Temperatur von circa 350°C, C_{60} bei circa 400°C. In beiden Kammern können die Materialien entweder parallel oder einzeln aufgedampft werden, da jeder Tiegel durch unabhängige Shutter geöffnet und geschlossen werden kann.

Es ist zu bemerken, dass sich unter Normalatmosphäre stets eine dünne natürliche Oxid-Schicht auf Silizium bildet [56]. Auch wenn dies in späteren Abschnitten nicht mehr explizit erwähnt wird, ist zu beachten, dass die Moleküle nicht in direkten Kontakt mit reinem Silizium kommen.

⁵Technische Universität Braunschweig

In der Kammer Organik 1 können bis zu vier Pucks auf einer Kassette gleichzeitig bedampft werden. Die Verdampfungsrate wird dabei während des Dampfens von einer Quarzwaage gemessen. In der UHV-Kammer des IR-Aufbaus kann nur ein einziger Puck eingebaut und bedampft werden. Aus technischen Gründen kann die Rate nicht während des Dampfens auf die Probe gemessen werden. Man wartet bis sich eine konstante Dampftrate einstellt. Dann wird die Quarzwaage aus dem Fokus der Kammer gefahren und der Probenhalter hinein. Aus der zuvor gemessenen Rate wird die Zeitdauer für die gewünschte Schichtdicke berechnet. Nach dem Aufdampfprozess wird die Rate noch einmal gemessen. Die genaue Schichtdicke berechnet sich dann aus dem Mittelwert der Raten vor und nach dem Aufdampfen. Als Fehler der Schichtdicken können 5% angenommen werden [27].

IR-Spektroskopie an dünnen Schichten

Die in dieser Arbeit gezeigten IR-Spektren wurden sowohl in der Messkammer des Spektrometers VERTEX 80V als auch in der UHV-Kammer gemessen. In der Messkammer des Spektrometers wurden hauptsächlich Proben bei unterschiedlichen Einfallswinkeln gemessen. Der Probenhalter des Spektrometers kann um die eigene Achse gedreht werden. Als Standardeinstellungen, bei senkrechtem Lichteinfall, wurde eine Auflösung von 4 cm^{-1} , eine 1 mm große Blende und eine Scananzahl von 200, über welche gemittelt wurde, verwendet. Damit der Messspot auch noch bei größeren Einfallswinkeln vollständig auf die Probe trifft, ist es nötig genügend breite Siliziumsubstrate zu verwenden. Die hier verwendeten Substrate hatten eine Größe von circa $12\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. Außerdem muss aus demselben Grund ab einem Einfallswinkel von circa 60° die Blende auf 0,5 mm verkleinert werden. Um dennoch ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen wurde dann die Scananzahl auf 400 erhöht. Des Weiteren wurde für Einfallswinkel ab 20° ein Polarisator verwendet um p-polarisiertes⁶ Licht auf die Probe zu strahlen.

Bei exakt senkrechtem Einfallswinkel wird Licht von der Probe zurück in das Interferometer des Spektrometers reflektiert, was zu Interferenzen führt und die Basislinie der Spektren beeinflusst, siehe Abbildung 3.15. Ein Einfallswinkel von 4° kompensiert diesen Effekt gut indem Licht zur Seite reflektiert wird und nicht zurück in das Interferometer. Es wurde deshalb bei allen Spektren ein Verkipfungswinkel von mindestens 4° verwendet. Dies gilt auch für die Messungen, welche in der UHV-Kammer gemacht wurden. Hier sind wie bereits erwähnt keine Messungen bei großen Einfallswinkeln möglich, allerdings erlaubt die UHV-Kammer in-situ Messungen während des Aufdampfens von organischem Material. Dadurch lassen sich Effekte, welche von der Schichtdicke abhängen besonders gut erkennen.

Messung mit beheizten Substraten

Zur Analyse des Einflusses der Substrattemperatur während des Aufdampfens auf die Morphologie von $\text{F}_4\text{ZnPc}:\text{C}_{60}$ -Schichtsystemen, siehe Abschnitt 3.2.1, können sowohl in der Kammer Organik 1, als auch in der UHV-Kammer des IR-Aufbaus die Substrate

⁶parallel zur Einfallsebene polarisiert

3. Experimentelle Grundlagen

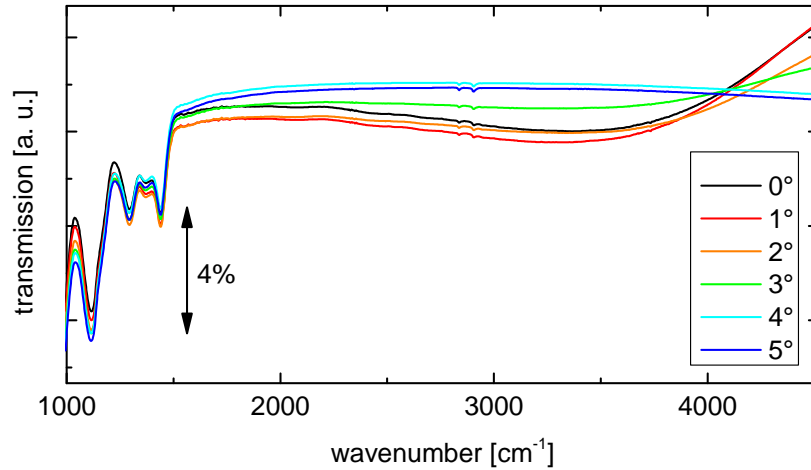


Abbildung 3.15: Transmissionsspektrum eines 1 mm dicken Siliziumsubstrats gemessen gegen den Leerkanal bei unterschiedlichen Einfallswinkeln. Bei kleinen Einfallswinkeln ist eine Krümmung der Basislinie im Bereich ab 1800 cm^{-1} erkennbar. Der Effekt tritt bei einem Einfallswinkel von 4° und größer nicht auf.

während des Aufdampfens auf Temperaturen von bis zu 150°C erhitzt werden. Für eine genaue Beschreibung der jeweiligen Heizsysteme sei auf [27, 39, 49] verwiesen.

In der UHV-Kammer des IR-Aufbaus existiert bei in-situ Messungen die Schwierigkeit, dass die Temperatur nicht über einen längeren Zeitraum exakt konstant gehalten werden kann. Dies ist problematisch da relativ zu einer Siliziumreferenz gemessen wird, welche einige Minuten vor der eigentlichen Messung aufgenommen wurde. Die Spektren von Referenz und Messung unterscheiden sich dann aufgrund der Temperaturschwankungen im vergangenen Zeitraum zwischen den Messungen. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.16 verdeutlicht. Hier sind Messungen eines Siliziumsubstrats, welches auf circa 110°C in der UHV-Kammer erhitzt wurde, gezeigt. Im Abstand von 2 min wurden Spektren aufgenommen und diese zu einer Messung zum Zeitpunkt $t = 0$ in Relation gesetzt. Die Spektren zeigen keine konstanten 100 %-Linie sondern weisen zeitabhängige Intensitätsschwankungen auf. Grund dafür ist, dass die Dichte freier Ladungsträger von intrinsischen Halbleitern n_i exponentiell von der Temperatur abhängt [18]:

$$n_i \propto e^{\frac{-E_g}{2k_B T}}. \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt E_g die Bandlücke des Halbleiters. Für Silizium hat diese bei 300 K den Wert 1,1 eV. Der Absorptionsquerschnitt eines Materials hängt von der Anzahl freier Ladungsträger ab [61], weshalb Temperaturschwankungen zu verschiedenen Intensitäten in den gemessenen Spektren führen. Um dies für die Auswertung zu korrigieren, wurden die Messungen durch ein entsprechendes Spektrum aus Abbildung 3.16 geteilt, welches die Intensitätsschwankungen der Messung gut kompensieren kann. Da der Effekt der Temperaturschwankung von seiner Intensität in etwa immer dem in einem der gezeigten Spektren entspricht, konnte so in den meisten Fällen ein korrigiertes Spektrum erzeugt

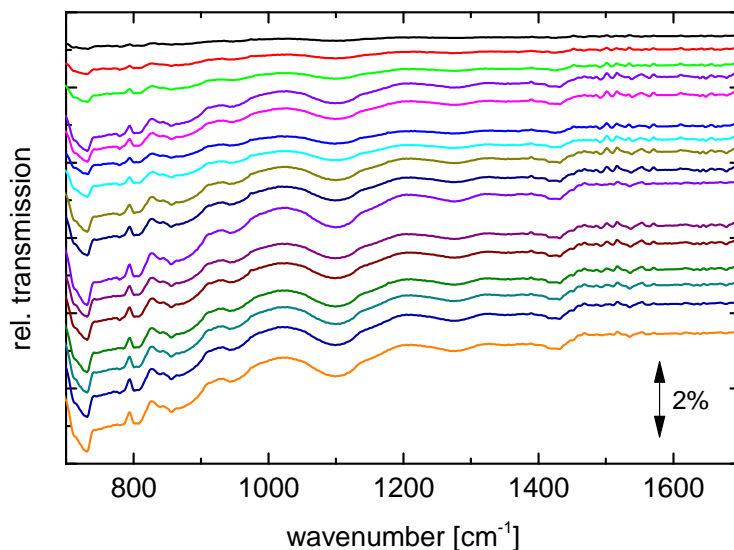


Abbildung 3.16: Die Abbildung zeigt mehrere Messungen eines Siliziumsubstrats, welches auf circa 110°C in der UHV-Kammer erhitzt wurde. Im Abstand von 2 min wurden Spektren aufgenommen und diese zu einer Messung zum Zeitpunkt $t = 0$ in Relation gesetzt. Die zeitliche Reihenfolge beginnt bei dem obersten Spektrum ($t = 2$ min) bis zum untersten Spektrum ($t = 32$ min). Es sind Intensitätsabweichungen zur Messung bei $t = 0$ zu erkennen, die mit der Zeit stärker werden. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

werden, welches eine gute Basislinie und gut zu vermessenden Absorptionsbanden besitzt.

Präparation unorientierter Proben

Die in der Auswertung angewandte Methode zur Bestimmung des Orientierungswinkels von F_4ZnPc erfordert die Kenntnis über die Intensitätsverhältnisse der Banden von nicht orientiertem Material. Um ein Spektrum von F_4ZnPc zu bekommen, welches vollkommen unorientiert ist, wurde F_4ZnPc mit Kalium-Bromid-Pulver (KBr) im Gewichtsverhältnis von 1:2000 vermischt. KBr besitzt im Infraroten einen nahezu konstanten Brechungsindex und ist daher als Substrat oder Matrixmaterial gut geeignet. Beide Substanzen wurden zusammen für circa 20 min in einem Mörser zu einem feinen Pulver verrieben. Anschließend wurde die Mixtur in eine Form gegeben und in einer Presse mit einem Gewicht von circa 10 Tonnen zu einem kreisrunden Pellet gepresst. Ein Pellet hat ein Gewicht von circa 0,2 g und eine Dicke von ungefähr 1 mm. Es kann in den Probenhalter des Spektrometers eingebaut und vermessen werden. Als Referenz wurde ein reines KBr-Pellet verwendet.

Rasterkraftmikroskopie

Um die Oberflächenmorphologie organischer Schichten zu untersuchen, stellt die Rasterkraftmikroskopie eine sehr oft verwendete Analysemethode dar. Dabei wird ein Canti-

3. Experimentelle Grundlagen

lever in Schwingung versetzt und über eine Oberfläche gefahren. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers ändert sich dabei in Abhängigkeit von dessen Abstand zur Oberfläche der Probe, wodurch ein Höhenprofil aufgezeichnet werden kann. Für eine ausführliche Beschreibung der Rasterkraftmikroskopie sei auf [62] verwiesen.

Es wurde das Gerät DUALSCOPETM 95 50 der Firma DME NANOTECHNOLOGIE GMBH verwendet. Alle Messungen wurden mit einer Auflösung von 256×256 Datenpunkten im Tapping-Modus aufgenommen.

Zur Quantifizierung von Rasterkraftaufnahmen wird oftmals der RMS-Wert⁷ verwendet. Dieser ist ein Maß für die Rauigkeit einer Oberfläche und gibt die Standardabweichung der mittleren Höhe aller Messpunkte an:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2}. \quad (3.2)$$

N ist die Anzahl aller Messpunkte und z_i die Differenz zwischen der Höhe des i -ten Messpunkts und der mittleren Höhe des Films.

UV/Vis-Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine spektroskopische Methode mit der sich dielektrische Eigenschaften dünner Materialsichten und deren Schichtdicke untersuchen lassen. UV/Vis bezieht sich hier auf den spektralen Bereich in dem die Technik angewendet wird. Nämlich den ultravioletten (UV) und den sichtbaren (Vis⁸) Bereich des Spektrums. In dieser Arbeit wurde das Ellipsometer SENPRO der Firma SENTECH verwendet, welches in einem Spektralbereich von 370 nm bis 1050 nm arbeitet.

Die Vorteile der Ellipsometrie liegen vor allem in der einfachen Anwendung und darin, dass keine Referenzmessungen nötig sind. Linear polarisiertes Licht wird unter schrägem Einfall auf eine Probe gestrahlt. In dieser Arbeit wurde ein Einfallswinkel von 70° relativ zum Lot der Probe gewählt. Das reflektierte Licht wird gemessen, wobei die Differenz von Phase und Intensität gegenüber dem einfallenden Lichtstrahl ermittelt werden kann. Für eine ausführliche Beschreibung der Methode wird auf [63] verwiesen.

Um weitere Größen bestimmen zu können muss ein Schichtmodell angenommen werden. Durch einen Fit der Modellparameter an die gemessenen Werte kann dann zum Beispiel die Schichtdicke bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden dünne Filme organischer Polymere auf einem Siliziumsubstrat untersucht. Als Modell wurde ein einfaches Schichtsystem gewählt, bestehend aus einem unendlich ausgedehnten Halbraum Silizium, einer 3 nm dicken Oxid-Zwischenschicht und dem Polymerfilm, dessen Dicke als Fitparameter freigegeben wurde. Im optischen Modell wird das Silizium durch einen konstanten Brechungsindex von $n_{\text{Si}} = 3,87$ und die Oxid-Schicht durch einen konstanten Brechungsindex von $n_{\text{Si-Oxid}} = 1,46$ beschrieben. Für die optischen Eigenschaften des Polymerfilms wird Cauchy-Dispersion angenommen [64]. Der Brechungsindex wird dabei durch die Gleichung

⁷Abkürzung der englischen Bezeichnung *root-mean-square*

⁸engl.: *visible*

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad (3.3)$$

beschrieben. λ gibt die Wellenlänge in nm an. n_0 , n_1 und n_2 sind als Fitparameter freigegeben. Die Parameter wurden im Bereich von 620 nm bis 900 nm angefitet. Für weitere Informationen siehe [65].

Quervernetzung und Abwaschen von Polymeren

Die Polymere wurden durch Rotationsbeschichtung auf 12 mm \times 12 mm große Siliziumsubstrate aufgebracht. Dabei wurde versucht bei allen Proben, sowohl bei PF1 und PF2, eine Zielschichtdicke von 90 nm zu erreichen. Zur Quervernetzung der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Polymere wurden diese mit einer Leuchtdiode des Typs LZ1-1, 1channel, Standard Star MCPCB(1 \times 1) [66] der Firma LED ENGIN belichtet. Die LED wurde mit einer Stromstärke von $I=700$ mA und einer Spannung von 3,7 V betrieben. Sie hat eine Lichtleistung von 410 mW bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die Proben wurden in einem Abstand von 2 cm vor der LED positioniert. Aus der geometrischen Abstrahlcharakteristik, welche [66] zu entnehmen ist, und der Belichtungsdauer konnte die Dosis in J/cm^2 berechnet werden. Der Belichtungsprozess erfolgte in allen Fällen unter normalen atmosphärischen Bedingungen an Luft.

Nach der Belichtung wurden die Polymere in Kontakt mit Lösemittel gebracht. Dadurch sollte bestätigt werden, dass die Löslichkeit durch die Quervernetzung verloren geht. Dazu wurden circa 2 ml Tetrahydrofuran mit einer Pipette auf die Probe geträufelt. Es wurden vor der Belichtung, nach der Belichtung und nach dem Abwaschen IR-Spektren der Proben aufgenommen und UV/Vis-Ellipsometriemessungen durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel fasst die experimentellen Daten und Erkenntnisse zusammen, welche in dieser Arbeiten gewonnen wurden. Es ist in drei Abschnitte gegliedert. Zunächst werden die Resultate vorgestellt, welche durch Infrarotspektroskopie über das Molekül F_4ZnPc gewonnen wurden. Hierunter fallen Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln, die Abhängigkeit von der Schichtdicke, sowie der Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens des Materials. Außerdem werden Untersuchungen auf verschiedenen Substratmaterialien diskutiert. Der anschließende Teil ist dem Materialsystem $F_4ZnPc:C_{60}$ gewidmet, welches für organische Solarzellen geeignet ist. Hier gilt das Augenmerk besonders der Morphologie verschiedener Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Der dritte Abschnitt befasst sich mit der Quervernetzung von Polymeren für die Herstellung von organischen Leuchtdioden. Es werden Ergebnisse präsentiert, die den Prozess der Vernetzung in Abhängigkeit von der Belichtungs-dosis beschreiben.

4.1. Untersuchungen an F_4ZnPc

4.1.1. Das Spektrum von unorientierten Molekülen

Im unteren Teil von Abbildung 4.1 ist das relative Transmissionsspektrum eines F_4ZnPc -KBr-Pellets gezeigt. Die Probe wurde wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben hergestellt. Aufgrund der hohen Intensitäten der Absorptionsbanden wurde für die Messung der DLATGS D301-Detektor verwendet, siehe Abschnitt 3.1.2. Das Spektrum zeigt im Spektralbereich zwischen 700 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} charakteristische Absorptionsbanden, welche denen eines komplett unorientierten Films entsprechen. Dies stützt sich auf die Annahme, dass die F_4ZnPc -Moleküle eine zufällige Richtung innerhalb des KBr-Matrixmaterials einnehmen. Für folgende Untersuchungen sind besonders die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden des KBr-Pelletspektrums interessant, da diese sich, wie in Abschnitt 2.3.2 diskutiert, von den Intensitätsverhältnissen einer orientierten Schicht unterscheiden sollten.

4.1.2. Quantenmechanische Rechnungen

Das wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben berechnete Spektrum eines F_4ZnPc Moleküls ist in Abbildung 4.1, oben gezeigt. Das Spektrum wurde skaliert und ohne die Annahme einer bestimmten Orientierung erstellt. Zum Vergleich ist darunter das mit einem KBr-Pellet gemessene Spektrum abgebildet. Man sieht, dass die meisten experimentellen Absorptionsbanden zweifelsfrei den Anregungen im berechneten Spektrum zugeordnet

4. Ergebnisse und Diskussion

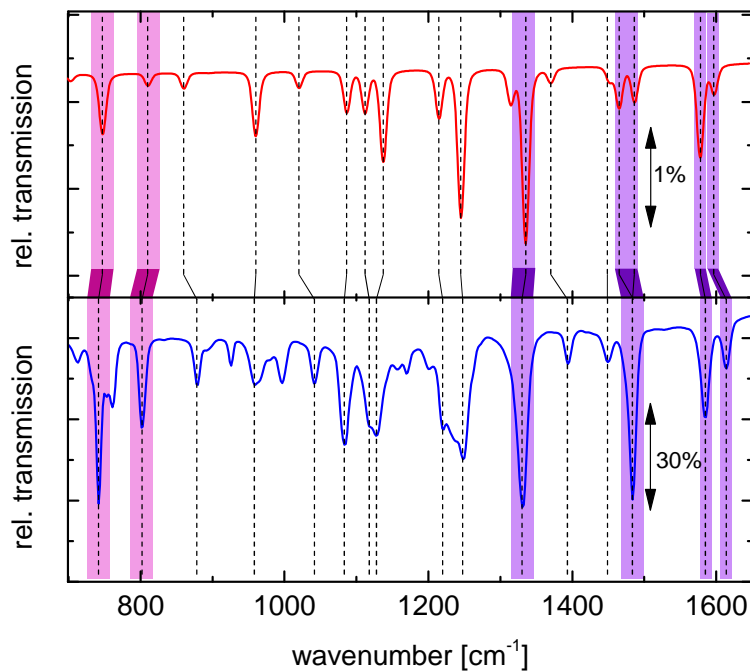


Abbildung 4.1: Abgebildet ist das, aus der Dichtefunktionaltheorie berechnete, Spektrum von F₄ZnPc (rot), sowie das Spektrum von F₄ZnPc in einem KBr-Pellet (blau). Durch die gestrichelten Linien ist die Zuordnung von Absorptionsbanden zu Anregungen im theoretischen Spektrum gekennzeichnet. Den pink gefärbten Banden konnte anhand der Rechnung ein Dipolmoment zugeordnet werden, welches senkrecht zur Molekülebene zeigt (OP). Violett sind Banden markiert deren Dipolmoment in der Molekülebene liegt (IP).

werden können. Aufgrund von vereinfachten Annahmen, welche in der quantenmechanischen Rechnung gemacht werden müssen, stimmen das theoretische mit dem experimentellen Spektrum allerdings nicht exakt überein. Dies äußert sich in leicht unterschiedlichen spektralen Positionen sowie in unterschiedlichen relativen Intensitäten. Außerdem können nicht alle Absorptionsbanden durch die Theorie vorhergesagt werden.

Der Vergleich von Messung mit Theorie erlaubt die Zuordnung einiger Banden zur Richtung ihrer Übergangsdipolmomente. So sieht man aus der Rechnung, dass Anregungen bei kleineren Wellenzahlen, im Bereich von 700 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} zu Molekülschwingungen gehören, welche aus der Molekülebene heraus zeigen (OP). Diese sind in Abbildung 4.1 pink gekennzeichnet. Für größere Wellenzahlen ab circa 1300 cm^{-1} handelt es sich um Schwingungen in der Ebene des Moleküls (IP). Diese sind violett markiert. Im Folgenden werden wieder die Indizes IP und OP, siehe Abschnitt 2.3.2, für die entsprechenden Anregungen verwendet. In Abbildung 4.2 sind die stärksten Banden, welche für die folgende Auswertung wichtig sind, ihren Molekülschwingungen zugeordnet. Die Zuordnung der Atome ist dabei wie folgt: grau entspricht Kohlenstoff, blau entspricht Stickstoff, weiß entspricht Wasserstoff, lila entspricht Zink, grün entspricht Fluor. Die Bilder wurden mit der frei erhältlichen Software JMOL [67] basierend auf den Rechnungen, welche in Abschnitt 3.3.2 diskutiert wurden, erstellt. Die spektralen Positionen der IP- und OP-Moden stimmt in etwa mit denen von $ZnPc$ überein. Für infrarotspektroskopische Untersuchungen von $ZnPc$ sei auf [68, 69] verwiesen.

4.1.3. F_4ZnPc auf Silizium

Rasterkraftmikroskopie an F_4ZnPc auf Silizium

Eine Rasterkraftaufnahme eines 30 nm dicken F_4ZnPc -Films, welcher bei Raumtemperatur direkt auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft wurde, ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Sie zeigt eine relativ glatte Oberfläche mit einem RMS-Wert von $0,74\text{ nm}$. Es lassen sich nur sehr kleine Strukturen auf der Oberfläche erkennen, welche kein klares Muster aufweisen.

Vergleich zum Spektrum unorientierter Moleküle

In Abbildung 4.4 ist das IR-Spektrum einer 40 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf einem Siliziumwafer und das bereits in Abbildung 4.1 gezeigt Spektrum von F_4ZnPc in einem KBr-Pellet gezeigt. Der Film auf Silizium wurde in der Kammer Organik 1 gedampft und im Spektrometer mit dem MCT D316-Detektor gemessen. Vergleicht man das unorientierte F_4ZnPc -Spektrum mit einem Spektrum von F_4ZnPc , welches auf Silizium aufgedampft wurde, so stellt man fest, dass sich die Spektren in ihren relativen Intensitäten unterscheiden. Dies ist beispielhaft an der markierten OP-Banden bei 740 cm^{-1} und der IP-Banden bei 1489 cm^{-1} verdeutlicht. Hierfür können verschiedene Gründe verantwortlich sein. Zum einen könnte eine stärkere Wechselwirkung der Moleküle in einem reinen Film für eine Änderung der Extinktionsquerschnitte der jeweiligen Banden sorgen. Es ist bekannt, dass Phthalocyanine kristalline Phasen ausbilden [32, 68]. Ebenso ist es möglich, dass eine Wechselwirkung mit Kaliumbromid das Spektrum von F_4ZnPc beeinflusst. Eine weitere Möglichkeit für die verschiedenen Intensitäten könnte eine makroskopische

4. Ergebnisse und Diskussion

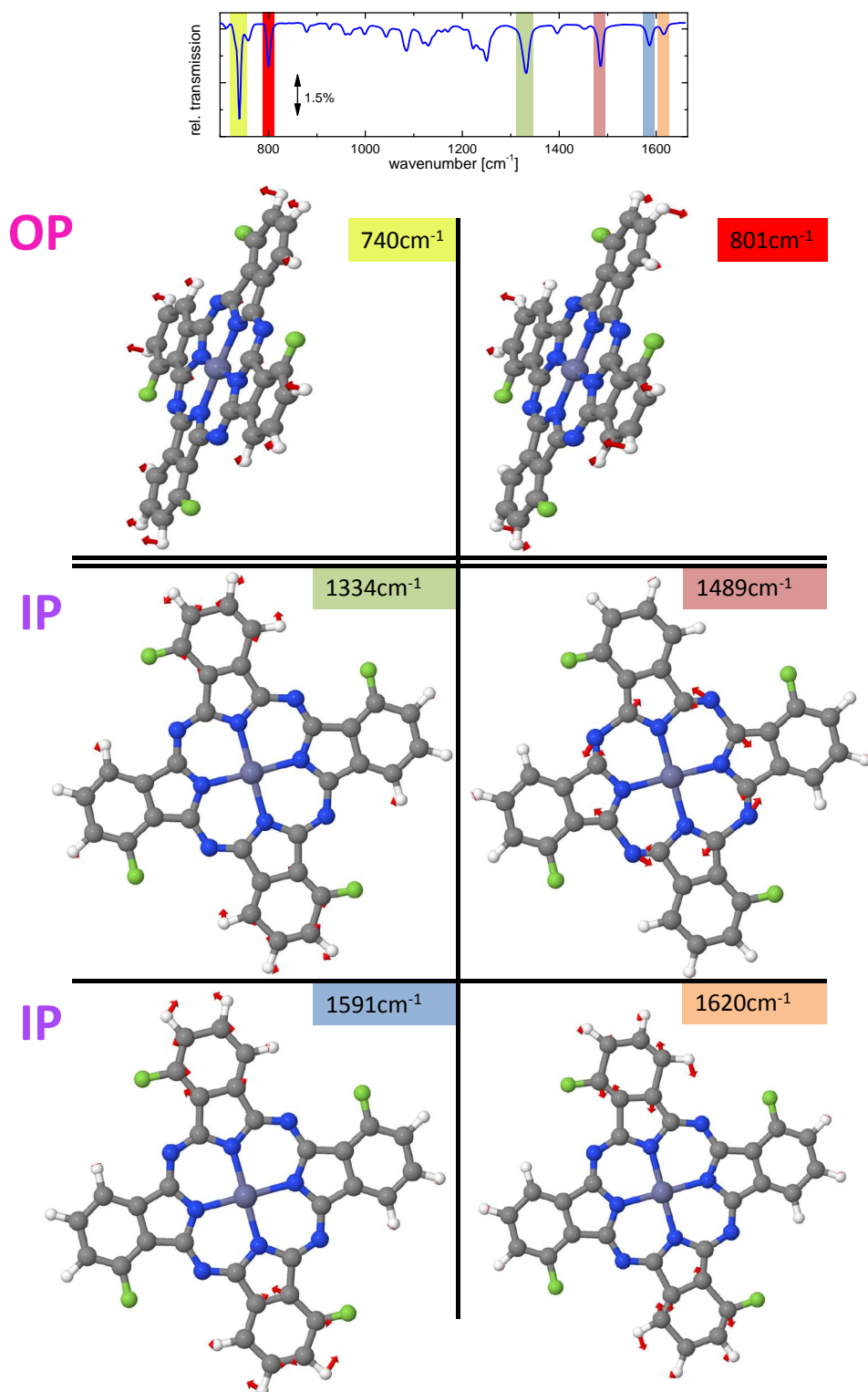


Abbildung 4.2: Zuordnung einiger Banden von F_4ZnPc zu den jeweiligen Molekülschwingungen. Anhand der roten Pfeile ist die entsprechende atomare Auslenkung der jeweiligen Molekülschwingung illustriert.

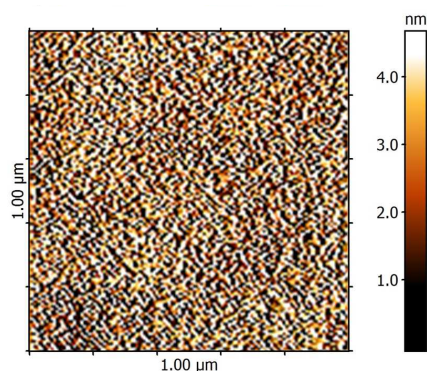


Abbildung 4.3: Rasterkraftaufnahme eines 30 nm dicken F_4ZnPc -Films, welcher bei Raumtemperatur auf Silizium aufgedampft wurde.

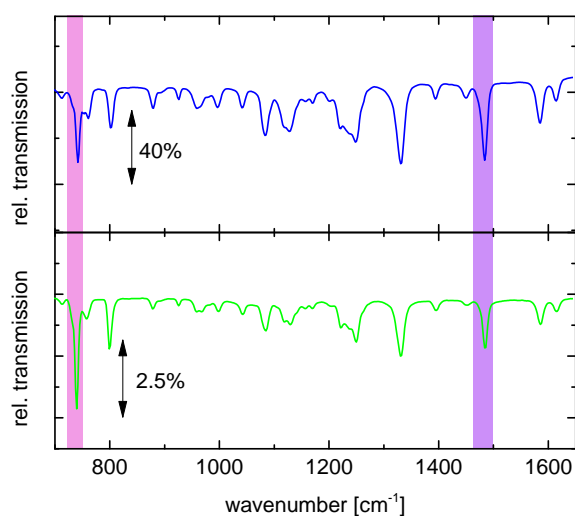


Abbildung 4.4: Oben ist das Spektrum von unorientierten F_4ZnPc -Molekülen in einem KBr-Pellet gezeigt, unten das Spektrum einer 40 nm dicken F_4ZnPc Schicht auf Silizium. Mit pink ist eine OP-Mode, mit violett eine IP-Mode gekennzeichnet. Zu beachten sind die unterschiedlichen relativen Intensitäten der markierten Schwingungsmoden.

Orientierung von F_4ZnPc in dünnen Schichten auf Silizium sein. Solch eine Orientierung stellt einen einfach zu bestimmenden Analyseparameter dar, um die Wechselwirkung von F_4ZnPc mit verschiedenen Substraten unter unterschiedlichen äußeren Einflüssen zu untersuchen. Außerdem lassen sich, sofern sich die molekulare Orientierung genauer bestimmen lässt, Aussagen über Orbitalüberlappung zwischen Molekülen treffen, was für die Funktion entsprechender Bauteile interessant ist. Die Orientierung der Moleküle kann durch IR-Spektroskopie bei verschiedenen Einfallswinkeln und damit verbundenen Intensitätsänderungen analysiert werden. Im Folgenden werden experimentelle Spektren diskutiert, mit denen die Orientierung von F_4ZnPc auf Silizium bei verschiedenen Temperaturen und Schichtdicken untersucht wurde. Ziel dieser Analyse ist es, mehr über die Wechselwirkung von F_4ZnPc -Molekülen untereinander zu erfahren und Vergleichsdaten für die Interaktion von F_4ZnPc und C_{60} zu erlangen.

4. Ergebnisse und Diskussion

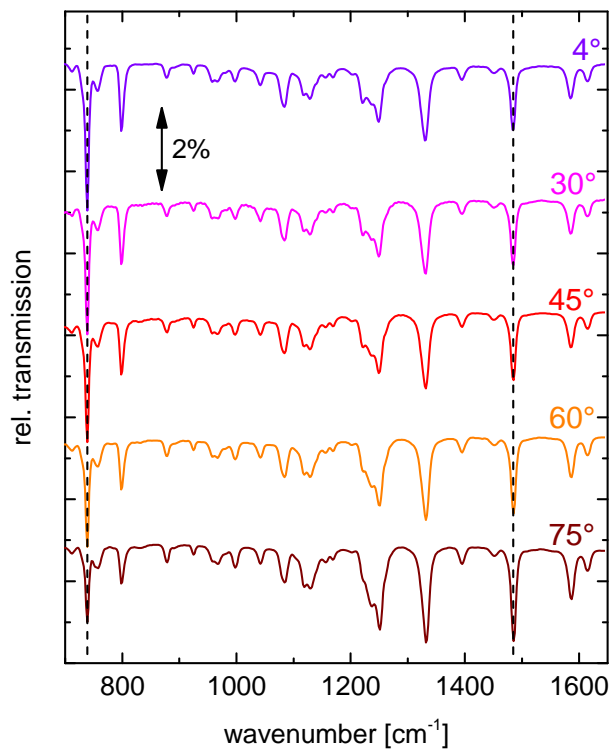


Abbildung 4.5: Transmissionspektren einer 40 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf einem Siliziumsubstrat. Die jeweiligen Gradzahlen entsprechen den Einfallswinkeln des Lichts relativ zum Lot der Substratebene. Durch die gestrichelten Linien werden eine repräsentative OP-Mode (bei 740 cm^{-1}) und eine IP-Mode (bei 1489 cm^{-1}) markiert. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

Variation des Einfallswinkels und Einfluss der Substrattemperatur

In Abbildung 4.5 ist das Spektrum einer 40 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf Silizium gezeigt, aufgenommen bei verschiedenen Einfallswinkeln. Auffallend ist, wie sich die relativen Intensitäten der OP- und IP-Moden mit steigendem Einfallswinkel, gemessen zum Lot der Substratebene, ändern. Mit den gestrichelten Linien sind zwei repräsentative Moden gezeigt. Die OP-Mode bei 740 cm^{-1} wird mit steigendem Einfallswinkel kleiner, die IP-Mode bei 1489 cm^{-1} wird größer. Dies zeigt, dass in dem Film eine Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche vorliegt, da die Absorption einer Bande vom Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts abhängt, welche sich mit steigendem Einfallswinkel relativ zum Substrat ändert.

In dieser Betrachtung überlagern sich Intensitätsänderungen, welche aus einer Änderung des optischen Weges und des Reflexionskoeffizienten durch Variation des Einfallswinkels resultieren mit orientierungsbedingten Intensitätsänderungen. Fällt das Licht nicht mehr orthogonal zur Substratebene ein, muss es einen längeren Weg durch den F_4ZnPc -Film sowie durch das Substrat zurücklegen. Stärkere Absorptionsbanden sind die Folge. Außerdem ändert sich der Reflexionskoeffizient eines Materials in Abhängigkeit des Einfallswinkels, was durch die Fresnel'schen Formeln, auf welche in Abschnitt 2.2.1 hingewiesen wird, belegt wird. Diese Änderung ist zudem abhängig von der Frequenz und der Intensität der Bande, was eine Änderung der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden zur Folge hat. Um diese Effekte heraus zu rechnen wurden Simulationen

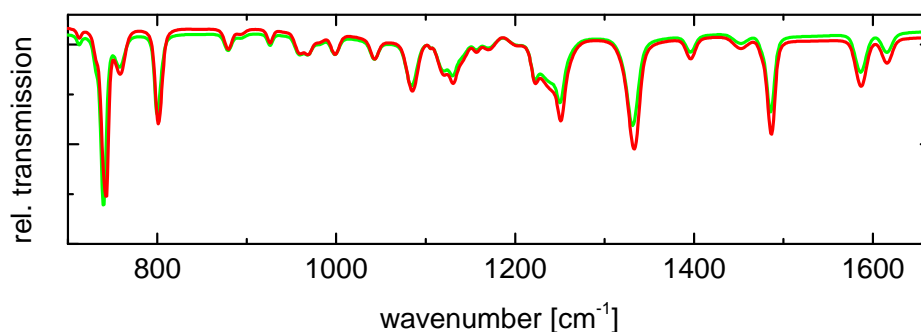


Abbildung 4.6: Simulation von F_4ZnPc Transmissionsspektren auf Silizium bei 4° (grün) und 75° (rot) Einfallswinkel. Die Unterschiede resultieren aus unterschiedlichen optischen Wegen und einer Winkelabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten.

mit der Software SCOUT durchgeführt. Dabei wurde zunächst ein Modell der dielektrischen Funktion erstellt, indem Brendel-Oszillatoren an die einzelnen Absorptionsbanden von F_4ZnPc gefittet wurden. Mit dem so gefertigten Modell wurden dann Spektren von F_4ZnPc bei verschiedenen Einfallswinkeln simuliert. Diese Spektren zeigen Unterschiede bezüglich der relativen Intensitäten der Absorptionsbanden, welche ausschließlich aus den eben diskutiert Effekten entstammen. Grund dafür ist, dass in der Simulation keine Orientierung der Moleküle angenommen wird, beziehungsweise die erstellte dielektrische Funktion für alle Raumrichtungen die Gleiche ist. Die Schichtdicken der simulierten Spektren wurden entsprechend der Schichtdicke des gemessenen Spektrums gewählt, welche durch die Rate und die Aufdampfzeit bestimmt wurde, siehe Abschnitt 3.3.3. Die Differenz zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum stellt ein Maß für die Orientierung des F_4ZnPc -Films dar. Größere Intensitätsunterschiede der Spektren bedeuten eine ausgeprägtere Orientierung der Moleküle.

In Abbildung 4.6 sind zwei simulierte Spektren gleich dicker F_4ZnPc -Filme bei einem Einfallswinkel von 4° (grün) und 75° (rot) gezeigt. Die Intensitätsunterschiede sind deutlich zusehen. Ebenfalls ist erkennbar, wie die Basislinien unterschiedlich verlaufen. Dies ist auf eine spektrale Änderung des Reflexions- und Transmissionsvermögens zurückzuführen. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass für die Simulationen ein dielektrischer Hintergrund von $\epsilon_\infty = 2,9$ angenommen wurde. Die Simulationen können also, wie in Abschnitt 3.3.1 diskutiert, einem gewissen Fehler unterliegen. Für den Vergleich verschiedener Spektren, erlaubt dies aber dennoch qualitative Aussagen zu treffen. Dies beinhaltet insbesondere den Einfluss der Substrattemperatur auf das Spektrum. Obwohl der Wert von ϵ_∞ sich nur auf Vergleichsdaten stützt, ist es trotzdem sinnvoll Nichtorientierungseffekte zu beachten, da angenommen wird, dass ϵ_∞ nicht stark vom verwendeten Wert von 2,9 abweicht und somit die Orientierung der Schicht besser untersucht werden kann.

Wie bereits erläutert, ist eine Orientierung von F_4ZnPc auf Silizium messbar. In Ab-

4. Ergebnisse und Diskussion

schnitt 3.2.1 wurde bereits erwähnt, dass eine Erwärmung des Substrats einen Einfluss auf die Eigenschaften von organischen Solarzellen hat. Um diesen Vorgang besser verstehen zu können, wird im Folgenden der Einfluss eines beheizten Substrats auf eine reine F_4ZnPc -Schicht untersucht. Dabei wurden alle Proben in der Kammer Organik 1, unter den jeweiligen Substrattemperaturen gefertigt. Als Raumtemperatur sind circa 23°C anzunehmen. Die IR-Spektren wurden dann im Probenabteil des Spektrometers unter den jeweiligen Einfallswinkeln gemessen. Zum Zeitpunkt der Messung waren die Proben wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abbildung 4.7 und 4.8 zeigen Messreihen bei verschiedenen Substrattemperaturen. Beide Abbildungen zeigen jeweils den Teil des Spektrums, in dem ausschließlich IP- und OP-Moden zu sehen sind. Das kleinere Bild zeigt schematisch welcher Teil des Spektrums jeweils abgebildet ist. Im Falle der kaltgedampften Schicht war diese 40 nm dick, im Falle der Warmgedampften 35 nm. Mit den dunkelblauen Kurven sind Messungen bei einem kleinen Einfallswinkel von 4° gezeigt. Die hellblauen Kurven zeigen das entsprechende Spektrum bei einem Einfallswinkel von 75° . Die roten Kurven sind Simulationen des jeweiligen Films für einen Einfallswinkel von 75° . Um diese zu erstellen wurde basierend auf der Messung bei 4° für jede Temperatur die dielektrische Funktion von F_4ZnPc erstellt. Damit wurde dann das Transmissionsspektrum bei einem Einfallswinkel von 75° simuliert. Die Intensitätsänderungen zwischen den Banden der dunkelblauen und der roten Kurven sind einzig auf eine Änderung des optischen Weges und des Reflexionskoeffizienten zurückzuführen. Die Unterschiede zwischen den dunkelblauen und den hellblauen Kurven beruhen ebenfalls auf diesen Effekten beinhaltet jedoch auch Intensitätsänderung basierend auf der Orientierung der Moleküle. Die Intensitätsunterschiede zwischen den roten und hellblauen Kurven sind deshalb ein Maß für die Orientierung im Film.

Eine Betrachtung von Abbildung 4.7, welche den Bereich der IP-Moden abbildet, zeigt, dass bei beiden Temperaturen eine Orientierung des Films vorliegt. Es ist anhand der Intensitätsunterschiede erkennbar, dass diese für eine Substrattemperatur von 110°C am stärksten ist. Die F_4ZnPc -Moleküle bilden auf einem Substrat dieser Temperatur eine Morphologie aus, bei der im Mittel die Moleküle anders ausgerichtet sind oder mehr Moleküle eine Orientierung relativ zur Substratebene einnehmen. Bei Raumtemperatur steht den Molekülen nicht genügend Energie zur Verfügung, damit alle Orientierungszustände erreicht werden können.

Die Temperatur von 110°C entspricht der Substrattemperatur, bei der $ZnPc:C_{60}$ - und $F_4ZnPc:C_{60}$ -Solarzellen ein Effizienzmaximum erreichen [22, 48]. Das Ergebnis der hier durchgeführten Messreihe, dass F_4ZnPc in diesem Temperaturbereich eine andere Orientierung annimmt als bei Raumtemperatur, stützt aufgrund der Ähnlichkeit der Moleküle, die Annahme, dass bei 110°C eine Morphologie der Schichten vorliegt, welche für die Effizienz der Solarzellen vorteilhaft ist. Der Orientierungsgrad von $ZnPc$, beziehungsweise von F_4ZnPc , bei 110°C kann für den Ladungstransport und die Durchmischung in einer Bulk-Hetero-Junction besonders günstig sein. Es bleibt allerdings offen ob die stärkste Orientierung von F_4ZnPc genau bei 110°C liegt, da die Messreihe nur bei den beiden angegebenen Temperaturen durchgeführt wurde.

Abbildung 4.8 zeigt die Ergebnisse für die OP-Moden. Da diese orthogonal auf den IP-Moden stehen, hat eine Erhöhung des Einfallswinkels relativ zum Lot eine Verringerung

4.1. Untersuchungen an F_4ZnPc

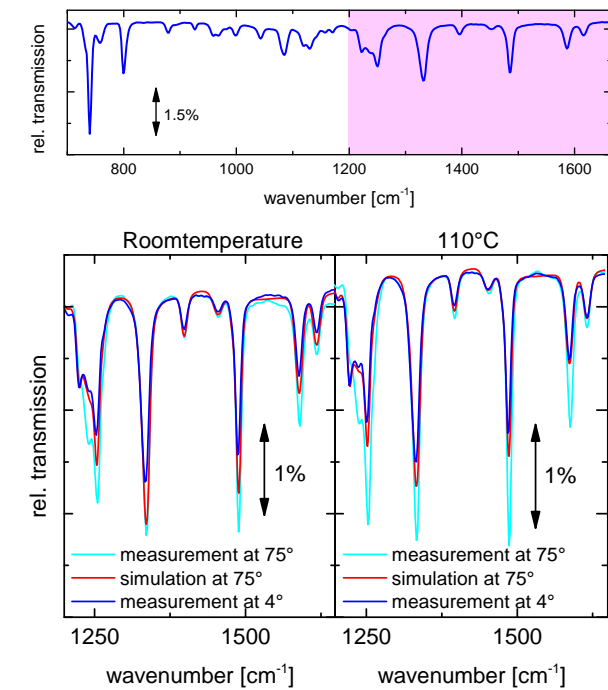


Abbildung 4.7: Abgebildet sind Messungen bei einem Einfallswinkel von 4° (dunkelblau) und 75° (hellblau), sowie eine Simulation bei einem Einfallswinkel von 75° , für ein unbeheiztes und ein beheiztes Substrat. Es ist der Bereich des Spektrums von F_4ZnPc ausgeschnitten indem die stärksten IP-Moden liegen.

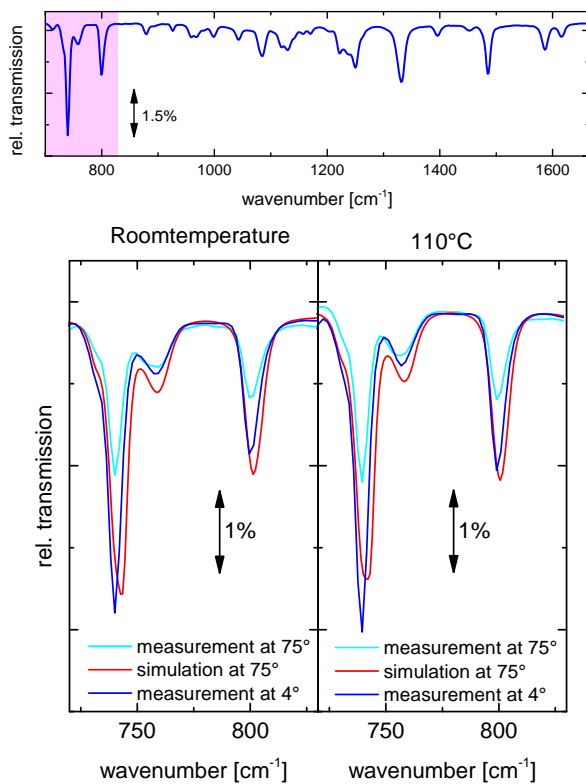


Abbildung 4.8: Abgebildet sind dieselben Spektren wie in Abbildung 4.7 nur im spektralen Bereich der OP-Banden.

4. Ergebnisse und Diskussion

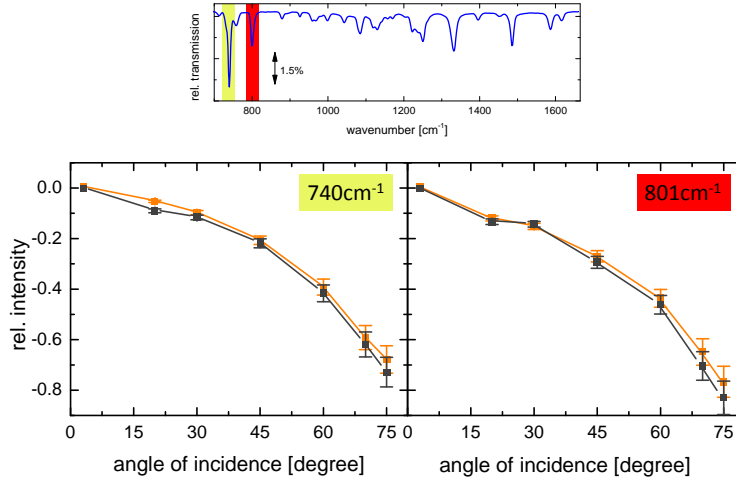


Abbildung 4.9: Relativen Intensitäten in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Die grauen Kurven beziehen sich auf einen kaltgedampften Film, die orangefarbenen auf einen Film welcher bei 110°C Substrattemperatur gedampft wurde.

der Bandenintensitäten zur Folge. Man sieht ebenfalls, wie bei beiden Temperaturen eine Orientierung der Molekülschicht vorliegt. Eine stärkere Orientierung bei 110°C ist allerdings aus bloßer Betrachtung der Spektren nicht abzulesen, sondern bedarf weiterer quantitativer Analyse.

Im Allgemeinen lässt die Tatsache, dass mit steigendem Einfallswinkel die OP-Banden kleiner und die IP-Banden größer werden, eine aufrecht stehende Orientierung der planaren F_4ZnPc Moleküle vermuten. Die genaue Orientierung der Moleküle wird im anschließenden Abschnitt 4.1.3 noch genauer studiert.

Um die Orientierung genauer zu untersuchen, wurden die einzelnen Banden in Abhängigkeit des Einfallswinkels vermessen. Dabei wurde jeweils die Absorbanz des Schwingungsspektrums nach Gleichung 2.26 berechnet und das Integral unter den Banden durch Fitten einer Lorentzkurve bestimmt. Die Absorbanzen wurden auf den Wert bei einem Einfallswinkel von 4° normiert, um so die relative Intensitätsänderung analysieren zu können. Des Weiteren wurde für Nichtorientierungseffekte wie die Änderung des optischen Weges und des Reflexionskoeffizienten korrigiert, indem die normierten Absorbanzen der simulierten Spektren abgezogen wurden. Dabei wurde nach folgender Formel vorgegangen:

$$\text{rel. Intensität}(\theta) = \frac{A_{\text{mess}}(\theta)}{A_{\text{mess}}(4^\circ)} - \frac{A_{\text{sim}}(\theta)}{A_{\text{sim}}(4^\circ)}. \quad (4.1)$$

A bezeichnet die Absorbanz der jeweiligen gemessenen oder simulierten Bande bei einem Einfallswinkel θ . Es ist erneut zu erwähnen, dass die Simulationen einem quantitativen Fehler unterliegen können da der Wert von ϵ_∞ nicht mit endgültiger Sicherheit als richtig angenommen werden kann. Für qualitative Analysezwecke spielt dies jedoch keine Rolle, da sich eine Änderung von ϵ_∞ auf die relativen Intensitäten der verschiedenen Banden bei unterschiedlichen Temperaturen gleich auswirken würde.

In Abbildung 4.9 sind die relativen Intensitäten zweier OP-Moden bei 740 cm^{-1} und 801 cm^{-1} über den Einfallswinkel geplottet. Um welche Banden es sich handelt kann dem

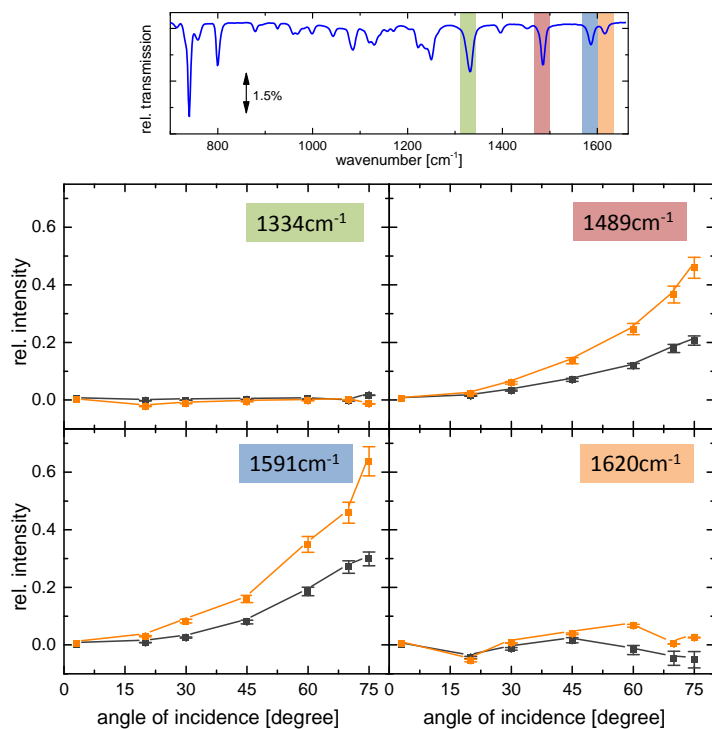


Abbildung 4.10: Relative Intensitäten der stärksten IP-Moden gegenüber dem Einfallswinkel. Die Messpunkte sind nach Gleichung 4.1 berechnet. Die grauen Punkte beschreiben die Ergebnisse für eine kaltgedampfte Schicht, die orangefarbenen die für eine Warmgedampfte.

Spektrum darüber entnommen werden. Es ist jeweils einmal die relative Intensität eines Films abgebildet, der auf ein unbeheiztes Substrat bei Raumtemperatur aufgedampft wurde (grau) und einmal die eines Films der auf ein auf 110°C beheiztes Substrat (orange) gedampft wurde. Wie bereits festgestellt, sinkt die Intensität der OP-Moden für höhere Einfallswinkel. Die Verläufe für beheizte und unbeheizte Substrate sind dabei, innerhalb der Fehlerbalken, identisch. Die Fehler resultieren ausschließlich aus dem Fehler des Fits der Lorentzkurve.

Dieselbe Analysemethode wurde für die vier intensitätsstärksten Banden durchgeführt, welche anhand der Rechnungen einer IP-Schwingung zugeordnet werden konnten. Das Ergebnis hierzu ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Die Mode bei 1334cm^{-1} zeigt keinerlei Winkelabhängigkeit, weder bei beheiztem noch bei unbeheiztem Substrat. Die beiden Moden bei 1489cm^{-1} und 1591cm^{-1} werden mit steigendem Einfallswinkel größer. Dabei ist deutlich zu erkennen, wie die Intensitätszunahme für beheizte Substrate um circa 50 % größer ist. Die Mode bei 1620cm^{-1} zeigt wiederum keinen stetigen Trend. Die relative Intensität pendelt um null. Die Werte erscheinen wegen der relativ kleinen Fehlerbalken signifikant. Die Fehlerbalken beruhen allerdings ausschließlich auf dem statistischen Fehler der Fitfunktion, mit der die Absorbanz bestimmt wurde. Da die Mode sehr intensitätsschwach ist, sind die Fehler unterschätzt, da sich statistische und systematische Fehler, welche bei der Messung entstehen, stärker bemerkbar machen. Aus der folgenden Diskussion wird diese Mode daher ausgeschlossen.

Aus den Ergebnissen lassen sich prinzipielle Aussagen über die Orientierung des Moleküls und den Einfluss der Substrattemperatur treffen. Ist eine Schwingungsbande in

4. Ergebnisse und Diskussion

ihrer Intensität abhängig vom Einfallswinkel, muss eine durchschnittliche Orientierung der Moleküle im Film bezüglich dieser Mode vorliegen. Dass die Mode bei 1334 cm^{-1} solch eine Abhängigkeit nicht zeigt ist verwunderlich, da sie laut Rechnung einer IP-Mode zu geordnet werden kann und in derselben Ebene schwingt, wie die Moden bei 1489 cm^{-1} und 1591 cm^{-1} , deren Intensität sich mit dem Einfallswinkel ändern. Eine Möglichkeit, warum die Mode bei 1334 cm^{-1} keine Winkelabhängigkeit zeigt, könnte darin liegen, dass ϵ_∞ falsch gewählt wurde und so der Einfluss des Einfallswinkels durch die Korrektur kompensiert wird. Dies würde allerdings das Ergebnis, dass die Mode auch keinen Temperatureinfluss zeigt, nicht verändern. Außerdem ist zu beachten, dass bei den anderen Moden, ausgenommen bei 1620 cm^{-1} , deutliche Winkelabhängigkeiten zu sehen sind, welche auch von der Größenordnung alle ungefähr miteinander übereinstimmen. Es ist nicht möglich ϵ_∞ so zu variieren, dass die Mode bei 1334 cm^{-1} ähnlich starke Effekte zeigt wie die anderen Moden, da sich dies im gleichen Maße auch auf deren Intensitätsänderungen auswirken würde. Deshalb ist davon auszugehen, dass der Wert von ϵ_∞ realistisch gewählt wurde und die Mode bei 1334 cm^{-1} relativ zum Substrat unorientiert ist. Möglicherweise ist die Zuordnung als reine IP-Mode nicht korrekt und die Mode setzt sich aus verschiedenen Schwingungen zusammen. Eventuell besteht sie noch aus anderen OP-Moden, weshalb das Dipolmoment keiner eindeutigen Orientierungsrichtung zugeordnet werden kann. Die Gründe warum die Mode bei 1334 cm^{-1} keine Abhängigkeit vom Einfallswinkel oder der Temperatur zeigt sind vielfältig und können an dieser Stelle nicht weiter eingegrenzt werden. Dafür geben die Moden bei 1489 cm^{-1} und 1591 cm^{-1} einiges an Auskunft über den Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie des Films.

Es ist sehr interessant, dass nur bei IP-Moden ein Temperatureffekt zu sehen ist. Dies legt die Folgerung nahe, dass bei höheren Temperaturen eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen oder dem Substrat hervorgerufen wird, welche sich nur auf die IP-Moden auswirkt. Zum Beispiel könnten sich durch eine Änderung der Molekülabstände die Extinktionsquerschnitte der Moden ändern, da diese durch Nachbarmoleküle stärker oder weniger stark beeinflusst werden. Solch eine Morphologieänderung kann innerhalb des Kristallgitters anisotrop erfolgen, sodass nur die IP-Moden beeinflusst werden.

Als weiteren Grund könnte man sich auch eine Umorientierung der Moleküle denken. In Abschnitt 2.3.2 wurde festgestellt, dass aufgrund der Symmetrie des Moleküls der Rotationswinkel in der Molekülebene nicht bestimmt werden kann. Durch Festkörpereffekte oder eine Wechselwirkung mit dem Substrat könnte diese Entartung allerdings aufgehoben werden, wodurch man verschiedene Werte für die Oszillatorstärken f_x und f_y erhält. Würde eine Temperaturänderung des Substrats dann eine Rotation der Moleküle in der Ebene hervorrufen, da mehr Energie zur Einnahme neuer Orientierungszustände zur Verfügung steht, ändert sich der Winkel der IP-Übergangsdipolmomente relativ zur Polarisation des Lichts, während die OP-Übergangsdipolmomente in die gleiche Richtung zeigen wie bei einem kalten Substrat.

Da die Intensitätsänderungen monoton sind, spricht dies dafür, dass die F_4ZnPc -Moleküle sowohl im kalt- als auch im warmgedampften Film einen Orientierungswinkel relativ zum Substrat haben müssen, welcher größer oder gleich dem maximalen Einfallswinkel von 75° ist. Sonst wären Maxima im Verlauf der relativen Intensitäten erkennbar. Eine Erhöhung der relativen Intensitäten im Falle der IP-Moden könnte dann auch ein-

fach dadurch erklärt werden, dass mehr Moleküle eine orientierte Phase annehmen, wenn das Substrat beheizt ist. Allerdings würde man dann aber auch einen Effekt bei den OP-Moden erwarten. Eventuell macht sich dies aber auch bei den OP-Moden aus anderen Gründen nicht so stark bemerkbar.

Des Weiteren könnte auch ein möglicher Phasenübergang von F_4ZnPc die Ergebnisse erklären. Für $ZnPc$ ist ein Phasenübergang der Kristallphase bei einer Temperatur von 200°C bestätigt [70]. Es würde allerdings weiterer Strukturanalyse der Schicht benötigen, um dies auch im Falle von F_4ZnPc zu bestätigen.

Die Ergebnisse in den Abbildungen 4.9 und 4.10 lassen sich auf unterschiedliche Art und Weise interpretieren. Festzuhalten ist jedoch, dass ein Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens auf die Morphologie der Schicht in Form einer veränderten Orientierung der Moleküle nachzuweisen ist. Es bleibt an dieser Stelle jedoch offen, ob dies allein mit einer verbesserten Effizienz von Solarzellen in Verbindung steht. Es ist sehr interessant, dass nur bei IP-Moden Temperatureffekte sichtbar sind. Bei OP-Moden könnte man eher darauf schließen, dass der Überlapp der π -Orbitale zwischen den Molekülen durch die Temperatur beeinflusst wird, was stärker mit Leitungseigenschaften des Materials zusammen hängen könnte.

Orientierungswinkel und Schichtdickenabhängigkeit

Während im vorangegangenen Abschnitt im Zuge von Winkelmessungen relativ dicke Schichten von 35-40 nm untersucht wurden, werden im Folgenden in-situ Messungen vorgestellt, welche Infrarotspektroskopie aufgelöst bezüglich der Schichtdicke zeigen. Bei den Messungen wurde vorgegangen, indem in der UHV-Kammer ein Siliziumsubstrat auf 110°C erhitzt beziehungsweise auf Raumtemperatur gelassen wurde. Anschließend wurde mit einer Rate von circa 0,5 nm/min jeweils ein Nanometer F_4ZnPc aufgedampft. Dann wurde der Shutter des Verdampfers geschlossen und ein Infrarotspektrum der Schicht bei einem Einfallswinkel von 4° genommen. Auf diese Weise konnten ebenfalls Spektren der Schichtdicken 2 nm, 3 nm, 4 nm, und 5 nm erstellt werden. Im Falle der kaltgedampften Schicht wurde der Vorgang bis zu einer Schichtdicke von 30 nm wiederholt, wobei die Rate zwischenzeitlich auf circa 10 nm/min erhöht wurde. Bei der Warmgedampften wurden nicht mehr als 5 nm aufgedampft. Um den Orientierungswinkel in Filmen höherer Schichtdicken zu berechnen, wurde das Spektrum, an welchem auch winkelabhängige Messungen durchgeführt wurden und welches bereits in den Abbildungen 4.7 und 4.8 gezeigt ist, analysiert.

Nach Gleichung 2.40 kann der durchschnittliche Winkel der F_4ZnPc -Moleküle zwischen der Molekülebene und der Substratoberfläche bestimmt werden. Dazu wurde die Bande bei 740 cm^{-1} als OP-Mode und die Bande bei 1489 cm^{-1} als IP-Bande ausgewählt. Diese Auswahl beruht darauf, dass die beiden Banden mit die stärksten Intensitäten ihrer Schwingungstypen aufweisen. Im Falle der IP-Moden wurde die Bande bei 1489 cm^{-1} gewählt, da diese eine deutliche Abhängigkeit vom Einfallswinkel zeigt, siehe Abbildung 4.10. Den Banden bei 1334 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} kann aus den oben gezeigten winkelabhängigen Messungen keine eindeutige Orientierung des Übergangsdipolmoments zugeordnet werden. Die Bande bei 1591 cm^{-1} überlagert sich teilweise mit der Bande bei 1620 cm^{-1}

4. Ergebnisse und Diskussion

Substrattemperatur	Orientierungswinkel	Schichtdicke (Fehler: $\pm 5\%$)
Raumtemperatur	$77^\circ \pm 5^\circ$	2 nm
Raumtemperatur	$73^\circ \pm 4^\circ$	3 nm
Raumtemperatur	$74^\circ \pm 5^\circ$	4 nm
Raumtemperatur	$75^\circ \pm 5^\circ$	5 nm
Raumtemperatur	$80^\circ \pm 5^\circ$	30 nm
110°C	$63^\circ \pm 3^\circ$	2 nm
110°C	$77^\circ \pm 6^\circ$	3 nm
110°C	$74^\circ \pm 4^\circ$	4 nm
110°C	$76^\circ \pm 5^\circ$	5 nm
110°C	$89^\circ \pm 4^\circ$	35 nm

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmter, durchschnittlicher Orientierungswinkel zwischen Molekülebene und Substrat für verschiedene Schichtdicken einer bei unterschiedlichen Temperaturen aufgedampften F_4ZnPc Schicht.

und ist deshalb quantitativ schlechter auszuwerten. Aus diesen Gründen wird der Orientierungswinkel nur anhand der Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} bestimmt. Es wurden die Absorbanzen der beiden Banden sowohl im unorientierten KBr-Pellet-Spektrum, als auch in aufgedampften Filmen auf Silizium bestimmt und daraus für jede Schichtdicke der Orientierungswinkel berechnet.

In Tabelle 4.1 sind die Orientierungswinkel aller Schichtdicken zusammengefasst. Abbildung 4.11 a) zeigt eine graphische Darstellung derselbigen, sowie in b) die gemessenen Spektren für kleine Schichtdicken. Die angegebenen Fehlerbalken resultieren aus dem statistischen Fehler der Fläche der angefitzten Lorentzkurve, über die die Absorbanz der IP- und OP-Banden bestimmt wurde. Für die Schichtdicke ist ein Fehler von 5% anzunehmen, siehe Abschnitt 3.3.3.

Im Falle der bei Raumtemperatur gedampften Probe liegen die Orientierungswinkel in Schichten bis zu 5 nm Dicke bei circa 74° , siehe Tabelle 4.1. Bei einer Schichtdicke von 30 nm wurde ein Orientierungswinkel von $80^\circ \pm 5^\circ$ bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist diese Differenz allerdings nicht signifikant. Dennoch lässt sich eine Erhöhung des Orientierungswinkels mit zunehmender Schichtdicke auf zwei verschiedene Weisen interpretieren. Entweder die Moleküle richten sich mit der Schichtdicke tatsächlich auf oder in dickeren Schichten nimmt ein größerer Anteil der Moleküle eine feste Orientierung relativ zur Substratoberfläche ein.

Die warmgedampfte Schicht zeigt ein ähnliches Verhalten wie die bei Raumtemperatur gedampfte. Auffällig ist, dass die dünnste Schicht mit 2 nm signifikant von den anderen Messungen abweicht und nur einen Orientierungswinkel von $63^\circ \pm 3^\circ$ aufweist. Vergleicht man die warm- und kaltgedampften Spektren entsprechender Schichtdicke in Abbildung 4.11 miteinander, so stellt man fest, dass die warmgedampften systematisch kleinere Intensitäten zeigen als die kaltgedampften. Diese Abweichung kann aus der Korrekturmethode resultieren, welche bei beheizten Substraten durchgeführt werden muss, siehe Abschnitt 3.3.3. Außerdem ist der Fehler der Schichtdicke von 5% zu beachten. Des

Weiteren kann der Haftkoeffizient von F_4ZnPc auf beheiztem Silizium kleiner sein als auf unbeheiztem. Es ist deshalb fraglich, ob es sich bei der Abweichung des Orientierungswinkels um einen Temperatureffekt oder einen Schichtdickeneffekt handelt. Letzteres ließe sich dadurch erklären, dass bei kleinen Schichtdicken die Wechselwirkung der F_4ZnPc -Moleküle noch nicht so ausgeprägt ist und deshalb eine zufällige Orientierung vorliegt. Eventuell überwiegt bei diesen Schichtdicken auch die Wechselwirkung mit dem Substrat was einen anderen Orientierungswinkel zur Folge hat. Eine weitere Möglichkeit besteht auch darin, dass zwischen der Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche zum Silizium und der Orientierung der Moleküle in höheren Lagen unterschieden werden muss. Bei großen Schichtdicken werden die Signale der Moleküle an der Grenzfläche immer mehr von denen der Moleküle darüber überlagert, was im Mittel zur Messung eines anderen Winkels bei dickeren Schichten führt. Macht man die Substrattemperatur für die Abweichung verantwortlich, so könnte man nachweisen, dass durch die Zuführung thermischer Energie die F_4ZnPc Moleküle in dünnen Schichten neue Orientierungszustände annehmen können.

Für den Winkel bei einer Schichtdicke von 35 nm in einem warmgedampften Film misst man $89^\circ \pm 4^\circ$. Dieser weicht innerhalb der Fehlergrenzen von dem Winkel in einer 30 nm dicken kaltgedampften Schicht signifikant ab. Die Moleküle nehmen eine aufrechtstehende Orientierung an. Um einen so großen Orientierungswinkel zu messen, müssen nahezu alle Moleküle orientiert sein. Dies lässt auf eine starke Wechselwirkung der Moleküle untereinander beziehungsweise mit dem Substrat schließen. Es scheint so, als ob durch das Heizen während der Materialabscheidung dieser Effekt noch verstärkt wird. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die 35 nm dicke warmgedampfte Schicht als einzige in dieser Messreihe erst vermessen wurde, nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt war und in Kontakt mit Normalatmosphäre gekommen ist, was natürlich die Eigenschaften des Films verändern kann. Allerdings lassen die ähnlichen Winkel von kalt- und warmgedampfter Schicht eher vermuten, dass der Einfluss durch Abkühlen und normale atmosphärische Bedingungen keine allzu großen Veränderungen der Schicht hervorrufen.

4.1.4. F_4ZnPc auf Gold

Messung in Reflexionsgeometrie

Es wurden 30 nm F_4ZnPc bei Raumtemperatur auf ein polykristallines Goldsubstrat aufgedampft. Dieses wurde, nachdem es aus der Aufdampfkammer Organik 1 ausgeschleust wurde, Normalatmosphäre ausgesetzt und im Spektrometer mit Hilfe der Reflexionseinheit vermessen. Dabei wurde Licht unter einem Winkel von 80° relativ zum Lot auf die Probe gestrahlt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 4.12 gezeigt. Aus den OP- und IP-Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} wurde mit der Formel 2.43 der Orientierungswinkel bestimmt, welcher in diesem Fall $47^\circ \pm 1^\circ$ beträgt.

Es liegt eine deutlich flachere Orientierung der Moleküle auf Gold vor als auf Silizium. Eine bevorzugt liegende Ausrichtung planarer organischer Moleküle auf Metallen, wie zum Beispiel Pentacen auf Gold, wurde bereits in der Literatur nachgewiesen [71, 72]. Dies ist auf eine Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen und den elektronischen Ober-

4. Ergebnisse und Diskussion

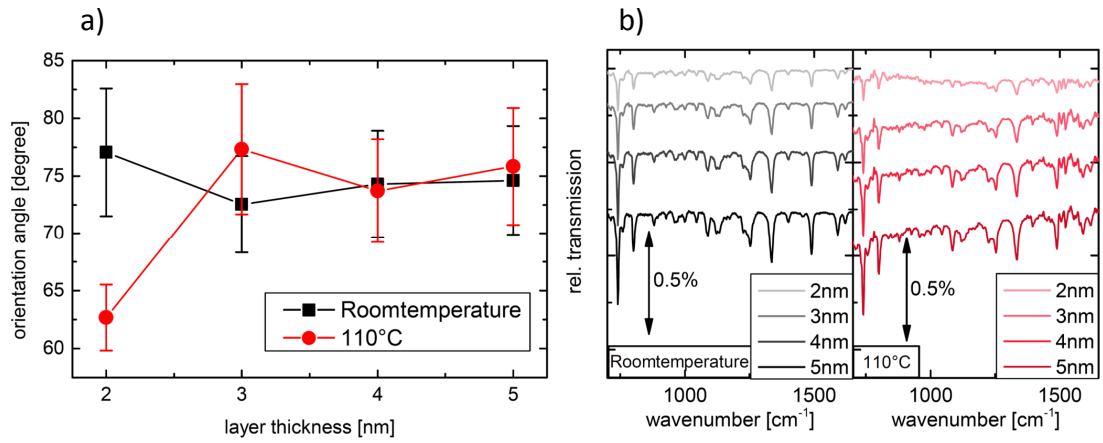


Abbildung 4.11: a) Graphische Darstellung der Orientierungswinkel aus Tabelle 4.1 für kleine Schichtdicken. b) Entsprechende Infrarotspektren aus denen der Winkel bestimmt wurde. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

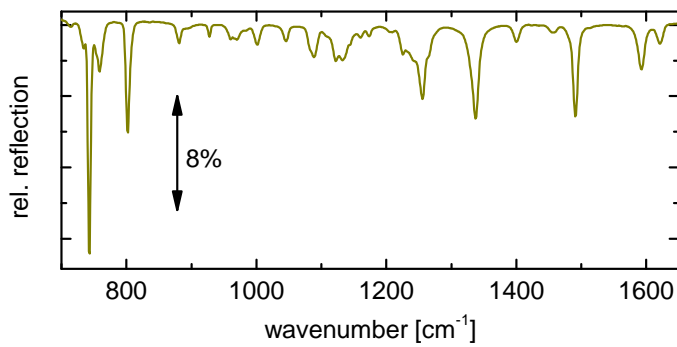


Abbildung 4.12: Infrarotspektrum einer 30 nm dicken F₄ZnPc Schicht auf Gold, welche in Reflexionsgeometrie unter einem Winkel von 80° relativ zum Lot vermessen wurde.

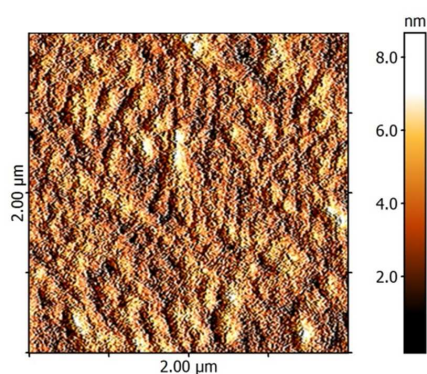


Abbildung 4.13: Rasterkraftaufnahme eines 30 nm dicken F_4ZnPc -Films, welcher bei Raumtemperatur auf Gold aufgedampft wurde.

flächenzuständen von Metallen zurückzuführen. In Anbetracht der Tatsache, dass der gemessene Film 30 nm dick ist, ist der Orientierungswinkel wahrscheinlich zu groß berechnet, da nicht alle Moleküle orientiert sind, beziehungsweise eine Wechselwirkung zwischen Metallen und Molekülorbitalen nur an der Grenzfläche möglich ist und deshalb in höheren Lagen die Moleküle unorientiert sind.

Rasterkraftmikroskopie an F_4ZnPc auf Gold

Die Rasterkraftaufnahme in Abbildung 4.13 zeigt einen 30 nm dicken F_4ZnPc -Film auf Gold, welcher bei Raumtemperatur aufgedampft wurde. Er ist mit einem RMS-Wert von 1,1 nm rauher als beispielsweise der gleiche Film auf Silizium mit einem RMS-Wert von 0,74 nm, siehe Abschnitt 4.3. Ebenso sind ausgeprägtere und größere Strukturen erkennbar. Der Vergleich der beiden Rasterkraftbilder von F_4ZnPc auf Silizium und auf Gold bestätigt das Ergebnis der infrarotspektroskopischen Messungen. Die Morphologie der Schicht ist auf den beiden Substraten verschieden, was sich in unterschiedlichen Orientierungswinkeln, RMS-Werten und Oberflächenmorphologien äußert. Die größeren Strukturen im Film auf einem Goldsubstrat deuten auf eine bessere Kristallisation der Schicht hin. Dies könnte bessere Leitungseigenschaften des Films begünstigen und wäre somit für die Anwendung von Interesse.

4.1.5. F_4ZnPc auf MoO_3

Als ein weiteres Substratmaterial wurde MoO_3 ¹ untersucht. Es wurde bereits gezeigt, dass die Effizienz von $CuPc^2:C_{60}$ -Solarzellen signifikant erhöht wird, wenn MoO_3 als Zwischenschicht zwischen Anode und $CuPc$ eingebracht wird [73]. Deshalb wurde die Wechselwirkung von F_4ZnPc mit MoO_3 anhand der molekularen Orientierung analysiert. Es wurden 10 nm MoO_3 in der Metallverdampfungskammer des Clustertools, siehe Abschnitt 3.1.1, auf einen nichtbeheizten Siliziumwafer aufgedampft. Anschließend wurden 30 nm F_4ZnPc auf das MoO_3 gedampft, was ebenfalls unter Raumtemperatur geschah.

¹Molybdän-Tri-Oxid

²Kupfer-Phthalocyanin

4. Ergebnisse und Diskussion

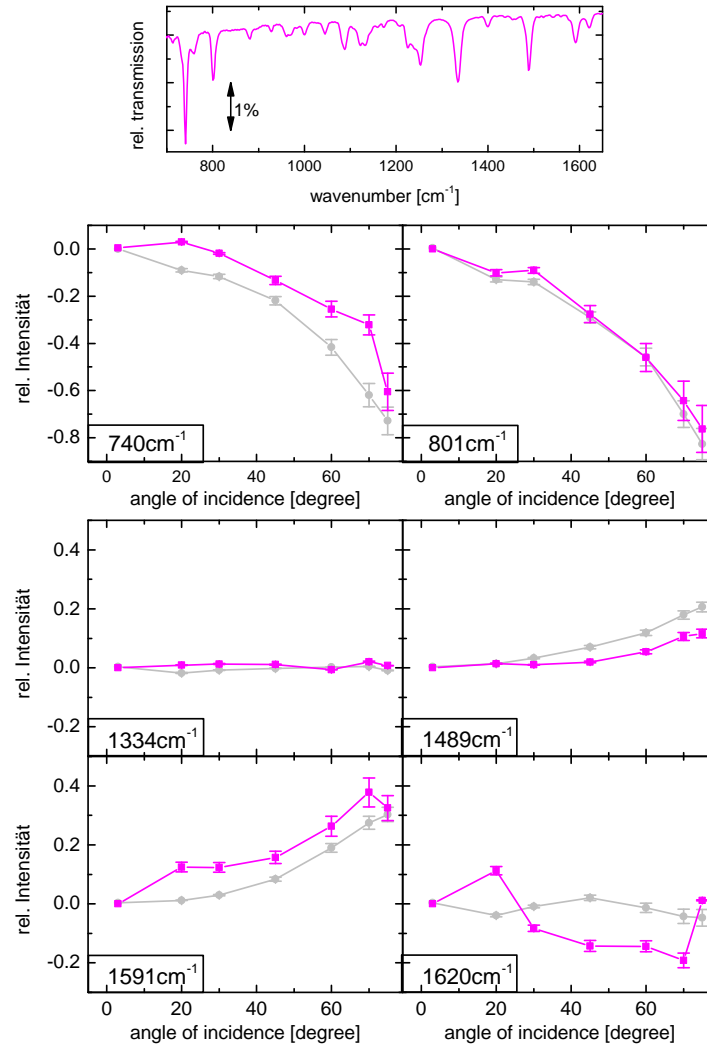


Abbildung 4.14: Oben ist das Spektrum einer 30 nm dicken Schicht F₄ZnPc auf 10 nm MoO₃ auf Silizium gezeigt. Darunter sind die relativen Intensitätsänderungen der intensivsten IP-Banden (740cm⁻¹ und 801cm⁻¹) und der markantesten OP-Banden (1334cm⁻¹, 1489cm⁻¹, 1591cm⁻¹, 1620cm⁻¹) von F₄ZnPc auf MoO₃ (pink) dargestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von F₄ZnPc auf Silizium (grau) gezeigt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur gefertigt.

Die fertige Probe wurde, ohne dass sie aus dem Vakuum geschleut wurde, in der UHV-Kammer, unter fast senkrechtem Einfall in Transmission vermessen. Anschließend wurde sie aus dem Vakuum genommen und im Spektrometer unter verschiedenen Einfallswinkeln vermessen. Als Referenz wurde in allen Fällen das Spektrum eines Siliziumwafers mit 10 nm MoO_3 verwendet.

In Abbildung 4.14 oben sieht man das Spektrum von F_4ZnPc auf 10 nm MoO_3 , wie es bei einem kleinen Einfallswinkel von 4° gemessen wurde. Ebenfalls abgebildet sind die nach Gleichung 4.1 berechneten relativen Intensitätsänderungen der intensivstrken OP- und IP-Moden von F_4ZnPc auf MoO_3 (pink) und auf Silizium (grau), welche jeweils bei Raumtemperatur gedampft wurden. Es ist zu sehen, dass diese qualitativ gleich verlaufen. Die Mode bei 1334 cm^{-1} zeigt auch auf MoO_3 keine Winkelabhängigkeit. Die Mode bei 1620 cm^{-1} schwankt, wie bei Silizium, um die Nulllinie. Aus den in Abschnitt 4.1.3 erläuterten Gründen werden die beiden Moden hier nicht weiter diskutiert.

Die winkelabhängigen Intensitätsänderung der Bande bei 801 cm^{-1} verläuft gleich wie bei F_4ZnPc auf Silizium, während die Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} auf eine Morphologieänderung beziehungsweise einen geringeren Anteil an orientierten Molekülen in der Schicht hindeuten. Im Gegenzug zeigt die Bande bei 1591 cm^{-1} eine stärkere Intensitätsänderung, was für einen höheren Grad an Orientierung spricht.

Für die Bestimmung des Orientierungswinkels wurden die Absorbanzen der Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} in einem 30 nm dicken Film bei 4° Einfallswinkel gewählt. Die Gründe für diese Auswahl wurden in Abschnitt 4.1.3 besprochen. Aus Gleichung 2.40 ergibt sich ein durchschnittlicher Orientierungswinkel von $66^\circ \pm 3^\circ$. Dies spiegelt die geringere Orientierung im Vergleich zu Silizium wieder, welche anhand der winkelabhängigen relativen Intensitäten der Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} erkennbar ist.

Ein durchschnittlicher Winkel von 66° beschreibt eine leicht aufrechtstehende Orientierung von F_4ZnPc auf MoO_3 . Man muss beachten, dass dieser Winkel zu klein ist, da sehr wahrscheinlich nicht alle Moleküle orientiert sind. Es könnte ebenfalls sein, dass an der Grenzschicht die Moleküle flach auf MoO_3 liegen und sich erst in höheren Schichten aufrichten und die gleiche Phase wie auf Silizium annehmen. Im Mittel ergibt dies dann einen kleineren Orientierungswinkel verglichen mit Silizium. Ein großer Überlapp der π -Orbitale mit den elektronischen Oberflächenzuständen von MoO_3 , welcher im Falle flachliegender Moleküle vorliegen würde, könnte dann aus der Messung abgeleitet werden. Dies wäre ein Hinweis auf einen guten Ladungstransfer zwischen den Materialien, was mit einer verbesserten Effizienz von Phthalocyanin: C_{60} -Solarzellen mit MoO_3 -Zwischenschicht in Einklang wäre. Um dies jedoch genau zu klären, sind schichtdickenabhängige Messungen nötig, für die im Rahmen dieser Arbeit keine Zeit mehr gewesen ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

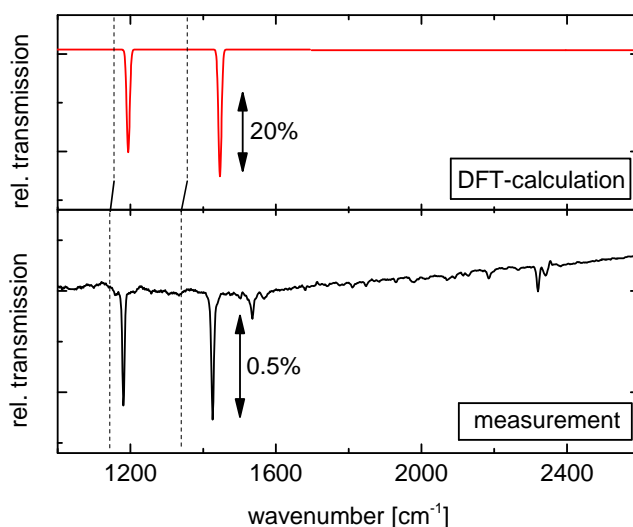


Abbildung 4.15: Aus der Dichtefunktionaltheorie berechnetes Spektrum von C_{60} (rot) und das gemessene Spektrum einer 50 nm dicken Schicht auf einem Siliziumsubstrat (schwarz).

4.2. Untersuchungen an C_{60}

4.2.1. Quantenmechanische Rechnungen und das Infrarotspektrum von C_{60}

Das berechnete Spektrum von C_{60} ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Ebenso ist das Transmissionsspektrum einer 50 nm dicken Schicht C_{60} , welche auf einem Siliziumsubstrat aufgedampft wurde, gezeigt. Aufgrund der kugelförmigen Symmetrie von C_{60} ist es nicht nötig das Material zu einem Pellet zu pressen, da ein C_{60} -Film keine Orientierung aufweisen sollte. Das Spektrum zeigt zwei charakteristische Banden bei 1181 cm^{-1} und 1428 cm^{-1} , welche durch die Rechnung vorhergesagt werden. Weitere kleinere Banden im Bereich von 1539 cm^{-1} und 2327 cm^{-1} , welche nicht in der Rechnung vorhanden sind, könnten aufgrund von Symmetriebrechung oder anderen Festkörpereffekten entstehen [74, 75].

4.2.2. Rasterkraftmikroskopie an C_{60}

In Abbildung 4.16 sieht man zwei Rasterkraftaufnahmen eines 10 nm dicken C_{60} -Films. Einmal wurde Silizium als Substrat verwendet (links) und einmal Gold (rechts). Die Filme wurden bei Raumtemperatur in der Kammer Organik 1 aufgedampft. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenmorphologie in beiden Fällen unterschiedlich ist. Bei dem Film, welcher auf Silizium aufgebracht ist, erkennt man feinere und etwas länglichere Strukturen als bei der Probe auf Gold. Auf Gold sind die Strukturen runder und stärker ausgeprägt. Für Silizium als Substrat misst man einen RMS-Wert von 0,85 nm, für Gold 0,95 nm. Beide Filme sind also ähnlich glatt. Die größeren Strukturen deuten auf ein kristallineres Wachstum von C_{60} auf Gold hin als auf Silizium. Das gleiche Verhalten wurde auch bei F_4ZnPc beobachtet, bei dem sich ebenso ein kristallineres Schichtwachstum auf Gold erkennen lässt.

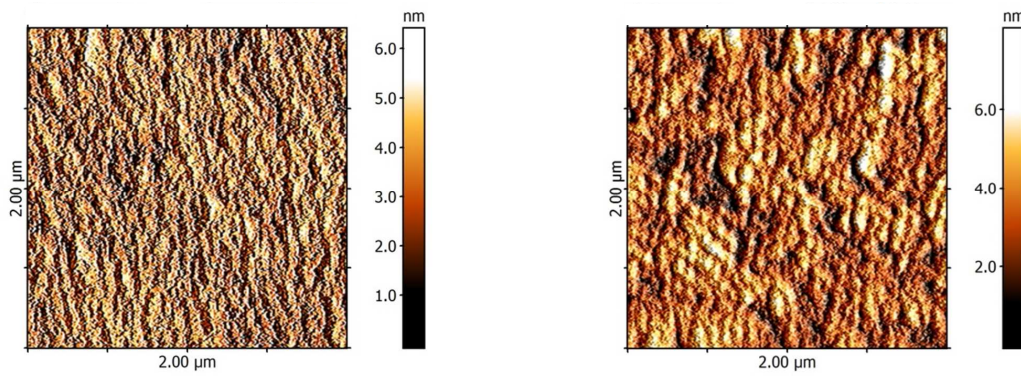


Abbildung 4.16: Rasterkraftmikroskopie an einem 10 nm dicken C_{60} -Film. Links wurde ein Siliziumsubstrat verwendet, rechts wurde der Film auf Gold aufgedampft.

Das Wachstum von C_{60} auf verschiedenen Substraten, unter anderem Silizium, Siliziumoxide und Gold, wurde in der Vergangenheit bereits untersucht, siehe [76–81]. Dabei wird bei Silizium und Siliziumoxiden über ein Inselwachstum in dünnen Schichten von C_{60} berichtet, während auf Gold oder Metallen generell ein Schichtwachstum und damit verbunden eine gute Benetzung des Substrats durch C_{60} beobachtet wurde. Die Ursache von Letzterem liegt in der Wechselwirkung der π -Orbitale von C_{60} mit den elektronischen Oberflächenzuständen von Metallen, siehe Abschnitt 4.1.4 [71, 72].

4. Ergebnisse und Diskussion

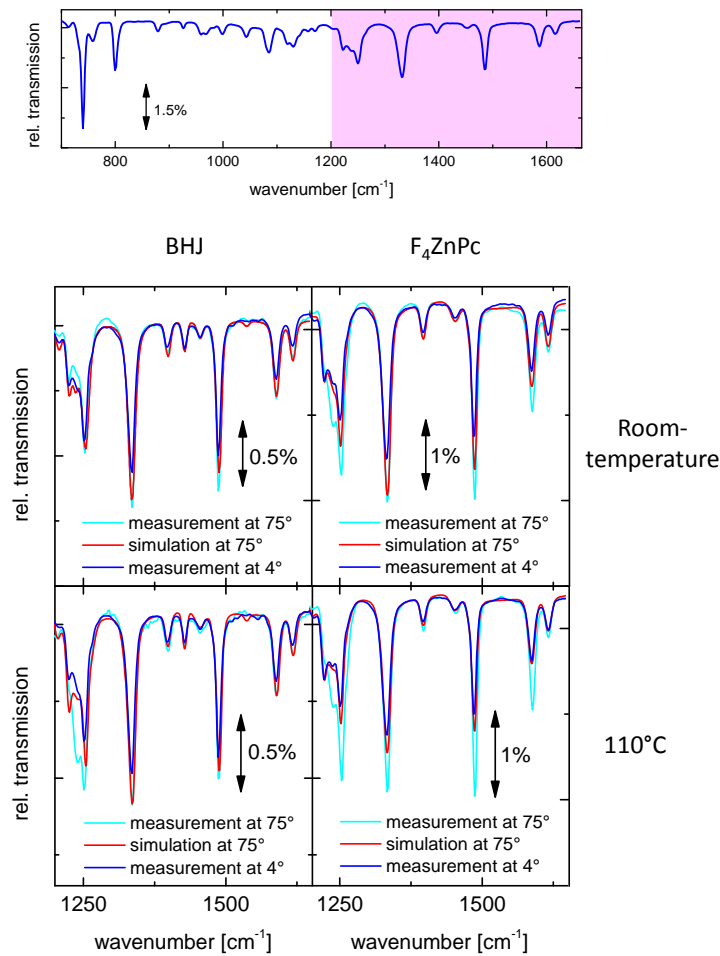


Abbildung 4.17: IR-Spektrum einer kalt- und warmgedampften BHJ bei 4° und 75° Einfallswinkel, sowie eine Simulation für 75°. Es ist der Bereich der IP-Banden gezeigt, wie im oberen Spektrum markiert. Zum Vergleich ist ein reiner F₄ZnPc-Film abgebildet, siehe Abbildung 4.7.

4.3. Untersuchungen des F₄ZnPc:C₆₀-Systems

4.3.1. Bulk-Hetero-Junction

Einfluss von beheizten Substraten auf eine Bulk-Hetero-Junction

Im Zuge winkelahängiger Messungen wurde auch eine Bulk-Hetero-Junction untersucht, welche durch Koverdampfen von F₄ZnPc und C₆₀ auf ein Siliziumsubstrat gefertigt wurde. Das Gewichtsverhältnis der Materialien ist in der Schicht 1:1. Abbildung 4.17 zeigt IR-Spektren einer BHJ im Bereich der IP-Banden bei einem Einfallswinkel von 4° (dunkelblau) und 75° (hellblau), für einen warm- und kaltgedampften Film. Die kaltgedampfte BHJ hat eine Dicke von 45 nm, die warmgedampfte ist 40 nm dick. Ebenso ist jeweils eine Simulation bei einem Einfallswinkel von 75° gezeigt (rot). Diese wurde erstellt, indem ein Schichtmodell, welches aus der Superposition der dielektrischen Funktionen von reinem C₆₀ und reinem F₄ZnPc bei den passenden Temperaturen besteht, erzeugt wurde und entsprechend dem Gewichtsverhältnis 1:1 gewichtet wurde [82]. Zum Vergleich sind die

Substrattemperatur	Orientierungswinkel	Schichtdicke (Fehler: $\pm 5\%$)
Raumtemperatur	$72^\circ \pm 4^\circ$	1 nm
Raumtemperatur	$72^\circ \pm 4^\circ$	2 nm
Raumtemperatur	$70^\circ \pm 4^\circ$	3 nm
Raumtemperatur	$67^\circ \pm 3^\circ$	4 nm
Raumtemperatur	$65^\circ \pm 3^\circ$	5 nm
Raumtemperatur	$62^\circ \pm 3^\circ$	30 nm
110°C	$62^\circ \pm 3^\circ$	1 nm
110°C	$81^\circ \pm 8^\circ$	2 nm
110°C	$73^\circ \pm 4^\circ$	3 nm
110°C	$71^\circ \pm 4^\circ$	4 nm
110°C	$72^\circ \pm 4^\circ$	5 nm
110°C	$57^\circ \pm 2^\circ$	30 nm

Tabelle 4.2: Durchschnittliche Orientierungswinkel von F_4ZnPc in einer BHJ mit C_{60} , für verschiedene Substrattemperaturen und Schichtdicken.

Spektren von reinem F_4ZnPc abgebildet, wie sie bereits in Abbildung 4.7 zu sehen waren. Die meisten Banden in diesem Frequenzbereich sind F_4ZnPc zuzuordnen. Lediglich die Bande bei 1428 cm^{-1} gehört zu C_{60} .

Man erkennt, dass in einer kaltgedampften BHJ sich kaum noch eine Orientierung feststellen lässt. Die Simulation (rot) und die Messung (hellblau), bei 75° Einfallswinkel sind bezüglich ihrer Intensitäten viel ähnlicher als zum Beispiel bei reinem F_4ZnPc . Dies ist nicht überraschend, da die Durchmischung mit C_{60} eine zufälliger Orientierung zur Substratebene bewirken sollte. Bei einer warmgedampften BHJ ist anhand der starken Banden bei 1334 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} ebenfalls keine Orientierung erkennbar, allerdings zeigen die Banden um 1250 cm^{-1} einen deutlichen Unterschied zwischen Simulation und Messung. Da die Simulation auf reinen Schichten basiert, besteht die Möglichkeit, dass sich das Spektrum von F_4ZnPc bei höheren Temperaturen durch Wechselwirkung mit C_{60} ändert, unabhängig von einer bestimmten Raumrichtung. Damit verbunden könnte eine andere Morphologie der Schicht sein, was wiederum zu verbesserten Effizienzen von Solarzellen aus warmgedampften Filmen führen könnte.

Orientierungswinkel und Schichtdickenabhängigkeit

Wie für F_4ZnPc auf Silizium wurden auch für eine BHJ in-situ Messungen durchgeführt und der Orientierungswinkel der F_4ZnPc Moleküle in Abhängigkeit der Schichtdicke für verschiedene Substrattemperaturen während des Aufdampfens ermittelt. Es wurde dabei vorgegangen wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, bis auf den Unterschied, dass F_4ZnPc gleichzeitig mit C_{60} aufgedampft wurde. Die Raten der beiden Materialien wurden gleich gewählt, weshalb zu beachten ist, dass bei gleicher Schichtdicke nur halb so viel F_4ZnPc auf dem Substrat ist als bei einem reinen Film. Der Orientierungswinkel wurde wieder anhand der Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2

4. Ergebnisse und Diskussion

zusammengefasst. Abbildung 4.18 a) zeigt eine graphische Darstellung des Verlaufs der Orientierungswinkel in einer BHJ für dünne Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen und Abbildung 4.18 b) die entsprechenden Spektren. Die abgebildeten Spektren des warmgedampften Films sind nicht bezüglich Temperaturschwankungen korrigiert, da in diesem Fall die Korrektur zu keinem besseren Ergebnis geführt hat.

In dünnen Schichten haben die Orientierungswinkel innerhalb der Fehler die gleichen Werte wie bei reinem F_4ZnPc auf Silizium und entsprechender Substrattemperatur, siehe Tabelle 4.1. Dies beruht eventuell auf der Tatsache, dass in dünnen Schichten die Wechselwirkung zwischen Silizium und F_4ZnPc noch einen großen Einfluss auf die durchschnittliche Orientierung des Films hat. Interessant ist, dass bei sehr dünnen Filmen der Orientierungswinkel im warmgedampften Film kleiner ist als im Kaltgedampften. Bei einem 1 nm dickeren Film macht sie einen Sprung, bevor sie dann wieder fällt. Dieses Verhalten ist genauso für einen reinen F_4ZnPc -Film auf Silizium zu beobachten. Für den kaltgedampften Film sieht es so aus, als ob der größte Orientierungswinkel bei der dünnsten Schicht vorliegt und dieser dann stetig mit dickerer Schichtdicke abnimmt.

Obgleich die Orientierung von reinem F_4ZnPc und F_4ZnPc in einer BHJ auf Silizium für dünne Schichten sehr ähnlich ist, unterscheiden sie sich grundlegend in dickeren Schichten. Während in reinen Filmen bei einer Schichtdicke von circa 30 nm ein höherer durchschnittlicher Orientierungswinkel gemessen wird als in dünnen Schichten, misst man hier in einer BHJ einen geringeren. Für eine 30 nm dicke, kaltgedampfte BHJ entspricht dies $62^\circ \pm 3^\circ$, bei einer warmgedampften $57^\circ \pm 2^\circ$. Letzterer entspricht wahrscheinlich einem unorientierten Film. Begründen lässt sich dies dadurch, dass in dickeren BHJ-Schichten die Wechselwirkung mit dem Silizium und zwischen den F_4ZnPc -Molekülen untereinander eine kleinere Rolle spielt und die Vermischung mit C_{60} zu einer Isotropie des Films führt, wodurch der Orientierungswinkel näher an den 55° liegt, welche man für unorientierte Moleküle bestimmt.

Die Orientierungswinkel bei dicken Schichten sind innerhalb der Fehlergrenzen für kalt- und warmgedampfte Filme gleich. Es lassen sich aus dieser Messung deshalb nicht unmittelbar Rückschlüsse auf den Einfluss beheizter Substrate auf die Morphologie, beziehungsweise auf die verbesserten Effizienzen durch Probenheizung, ziehen.

Es wurde bereits gezeigt, dass durch Ausheilen einer $C_{60}:CuPc$ -BHJ bei $150^\circ C$ eine Phasenseparation zwischen den beiden Materialien eintritt [83]. Das Material mit der geringeren Oberflächenenergie, welches hier C_{60} ist, diffundiert dabei zur Substratoberfläche, während das Material mit einer größeren Oberflächenenergie, hier F_4ZnPc , sich an der Filmoberfläche anreichert. Da das Heizen des Substrats während des Aufdampfens auch einer Art von Ausheilen entspricht und ebenfalls die zeitliche Größenordnung der hier durchgeführten Experimente mit denen in [83] übereinstimmt, könnte man auch hier einen ähnlichen Effekt erwarten. Dies würde dazu führen, dass die Wechselwirkung zwischen dem Siliziumsubstrat und dem F_4ZnPc durch die Diffusion von C_{60} an die Substratgrenzfläche unterbunden wird. Hierdurch könnte der etwas kleinere Orientierungswinkel in einer warmgedampften 30 nm dicken BHJ erklärt werden. Innerhalb der Fehlergrenzen lässt sich allerdings dieser Effekt, sofern er überhaupt vorhanden ist, nicht auflösen. Eventuell hätte dafür auch eine größere Substrattemperatur gewählt werden müssen.

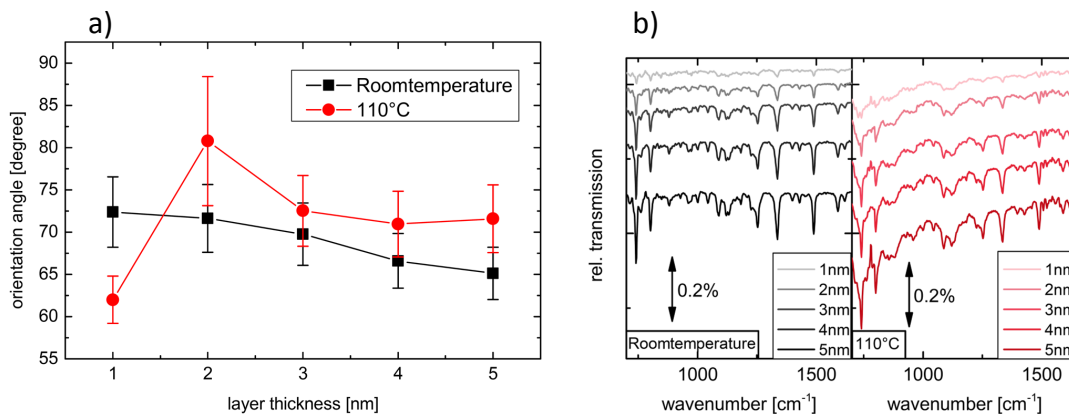


Abbildung 4.18: **a)** Graphische Darstellung der Orientierungswinkel von F_4ZnPc in einer BHJ bei einem warm- und kaltgedampften Film in Abhängigkeit von der Schichtdicke. **b)** IR-Spektren einer warm- und kaltgedampften BHJ bei verschiedenen Schichtdicken. Aus den Spektren wurden die Orientierungswinkel bestimmt. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

Bulk-Hetero-Junction auf C_{60}

Die Verbesserung der Effizienz von Solarzellen durch eine Erwärmung des Substrats wurde in der Literatur nur bei Solarzellen beobachtet, welche "invertiert" gebaut wurden [48,84,85]. Bei Solarzellen in dieser Architektur wird die BHJ auf eine Schicht reines C_{60} aufgedampft. Neueste Experimente, welche parallel zu dieser Arbeit im Rahmen der Masterarbeit von Felix Schell³ entstanden sind, haben gezeigt, dass in einer warmgedampften $F_4ZnPc:C_{60}$ -BHJ auf C_{60} eine größere Kristallinität von C_{60} und F_4ZnPc zu beobachten ist [49]. Dies ist anhand der Röntgendiffraktionsspektren in Abbildung 4.19 zu sehen. Die Spektren wurden an einer 40 nm dicken BHJ auf 5 nm C_{60} , welche bei 100°C (lila) und bei Raumtemperatur (rosa) des Substratmaterials aufgedampft wurden gemessen. Für eine Beschreibung der Röntgendiffraktion siehe [86]. Die hellblaue Kurve zeigt zum Vergleich das Spektrum eines reinen F_4ZnPc -Films, die hellrote Kurve das von reinem C_{60} . Man sieht an den Positionen 1-3, dass im Falle der warmgedampften BHJ die Spitzen der einzelnen Materialien, insbesondere von C_{60} , schärfer sind, was für eine höhere Kristallinität der Schicht spricht. Die Spektren wurden von Felix Schell aufgenommen. Für eine weiterführende Analyse wurden ebenfalls infrarotspektroskopische Untersuchungen an dem Materialsystem durchgeführt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen. Auf ein Siliziumsubstrat wurde bei Raumtemperatur ein 10 nm dicker C_{60} -Film aufgedampft. Anschließend wurde die Probe auf 110°C erhitzt. Dann wurde die BHJ aus F_4ZnPc und C_{60} in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 aufgebracht. Dabei wurden in-situ Infrarotaufnahmen bei verschiedenen Schichtdicken genommen. Als Referenz wurde ein Spektrum der C_{60} -Grundschrift bei 110°C verwendet.

Abbildung 4.20 zeigt die gemessenen Infrarotspektren einer bei 110°C gedampften BHJ auf 10 nm C_{60} für verschiedene Schichtdicken. Tabelle 4.3 fasst die Orientierungswinkel

³TU Braunschweig und Innovation Lab GmbH

4. Ergebnisse und Diskussion

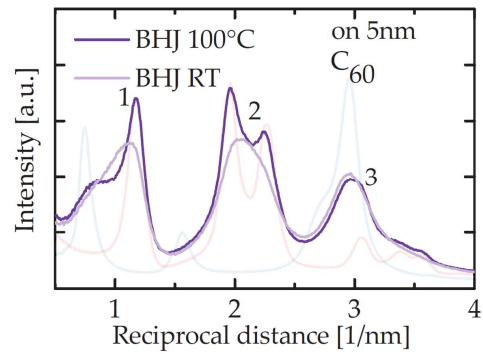


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktionsspektrum einer $F_4ZnPc:C_{60}$ -BHJ auf C_{60} , aufgedampft bei 100°C beziehungsweise bei Raumtemperatur des Substratmaterials. Die hellblaue Kurve zeigt das Spektrum eines reinen F_4ZnPc -Films, die hellrote Kurve das von reinem C_{60} . Abbildung entnommen aus [49].

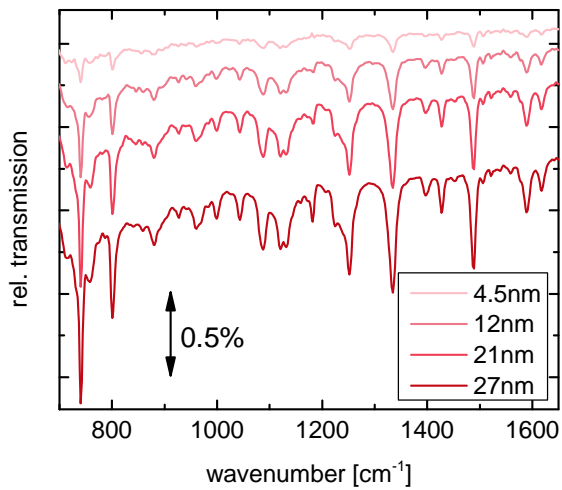


Abbildung 4.20: Infrarotspektren einer bei 110°C aufgedampften BHJ auf $10\text{ nm } C_{60}$ für verschiedene Schichtdicken der BHJ. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

4.3. Untersuchungen des $F_4ZnPc:C_{60}$ -Systems

Orientierungswinkel	Schichtdicke (Fehler: $\pm 5\%$)
$68^\circ \pm 6^\circ$	4,5 nm
$66^\circ \pm 6^\circ$	12 nm
$66^\circ \pm 6^\circ$	21 nm
$65^\circ \pm 6^\circ$	27 nm
$67^\circ \pm 6^\circ$ (abgekühlt)	27 nm

Tabelle 4.3: Orientierungswinkel einer bei 110°C gedampften BHJ auf 10 nm C_{60} in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die letzte Zeile gibt den Orientierungswinkel der Schicht an, nachdem diese wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war.

bei den entsprechenden Schichtdicken zusammen. Dazu wurden wieder die Absorbanzen der Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} verwendet. Man erkennt, dass bei allen Schichtdicken der Orientierungswinkel innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist, bei circa 66° . Dies wird auch durch das Abkühlen des Films nicht verändert. Verglichen mit einer BHJ auf Silizium, welche bei 110°C gedampft wurde, siehe Abbildung 4.18 und Tabelle 4.2, misst man bei einer BHJ auf C_{60} bei einer Schichtdicke von 27 nm beziehungsweise 30 nm, einen größeren Orientierungswinkel von $65^\circ \pm 6^\circ$ gegenüber $57^\circ \pm 2^\circ$ auf Silizium. Dies könnte mit einer anderen Art des Schichtwachstums auf C_{60} verbunden sein. Die beiden Werte stimmen allerdings innerhalb der Fehler noch knapp überein. Der Unterschied zwischen einer BHJ auf Silizium zu einer BHJ auf C_{60} bei einer Substrattemperatur von jeweils 110°C wird deutlich, wenn man den Verlauf der Orientierungswinkel in Abhängigkeit von der Schichtdicke betrachtet. Auf Silizium misst man bei einer Schichtdicke von 5 nm einen Orientierungswinkel von $72^\circ \pm 4^\circ$. Dieser nimmt bei einer Schichtdicke von 30 nm auf $57^\circ \pm 2^\circ$ ab, was einem ungeordneten Film entsprechen kann. Wie bereits erwähnt ist eine Schichtdickenabhängigkeit auf C_{60} nicht zu beobachten. Die C_{60} -Grundschrift bewirkt also offensichtlich, dass eine gewisse Orientierung der F_4ZnPc -Moleküle in höheren Schichtdicken aufrecht gehalten werden kann. Damit verbunden kann natürlich sein, dass das C_{60} -Substrat eine Morphologie bewirkt, welche zu höheren Effizienzen in Solarzellen führt. Eventuell bleiben längere Leitungspfade erhalten, wodurch die Ladungsträger besser abfließen können.

Im Zusammenhang mit dem in diesem Abschnitt diskutierten Experiment wäre es noch interessant gewesen den Einfluss anderer Substrate auf die Morphologie der BHJ zu untersuchen. Zum Beispiel inwiefern sich die Orientierung ändert, wenn F_4ZnPc als Grundschrift benutzt wird. Ebenso hätte man noch verschiedene Substrattemperaturen untersuchen können. Aus zeitlichen Gründen ist dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich gewesen.

4.3.2. Bi-Layer

Winkelabhängige Messungen

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert ist das Bi-Layer-Schichtsystem für die Fertigung effizienter Solarzellen weniger interessant, da Ladungsseparation nicht so effektiv stattfinden

4. Ergebnisse und Diskussion

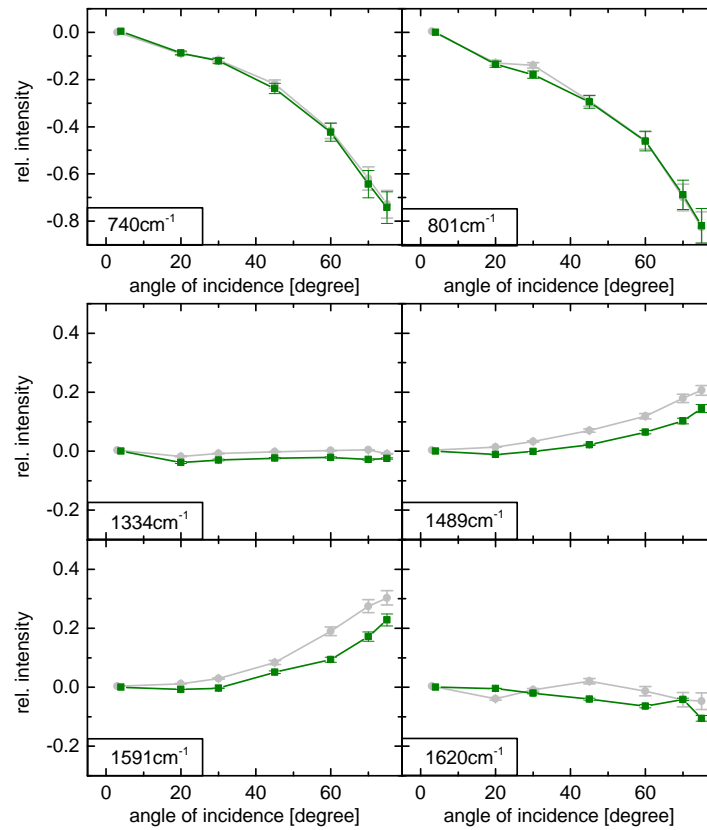


Abbildung 4.21: Relative Intensitäten der markantesten OP-Banden (oben) und IP-Banden (unten) von F₄ZnPc in Abhängigkeit des Einfallswinkels. Die grünen Messpunkte zeigen die Ergebnisse für einen F₄ZnPc-Film auf C₆₀ aufgedampft auf Silizium. Die grauen Punkte zeigen zum Vergleich die relativen Intensitäten eines F₄ZnPc-Films, welcher direkt auf Silizium aufgedampft wurde.

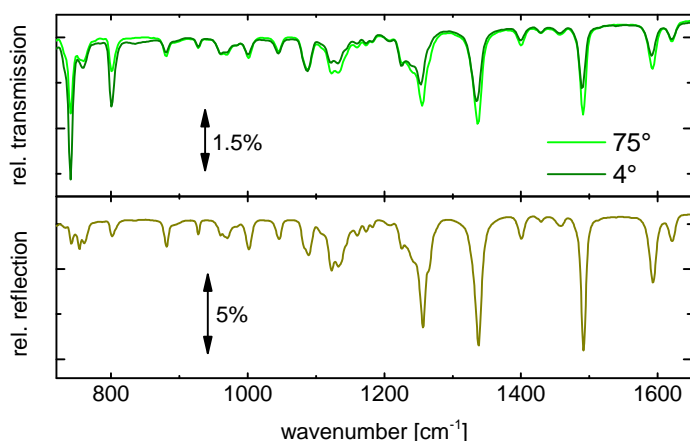


Abbildung 4.22: Die grüne und hellgrüne Kurve zeigt das Transmissionsspektrum eines $F_4ZnPc:C_{60}$ -Bi-Layer-Systems bei jeweils unterschiedlichen Einfallswinkeln. Das dunkelgelbe Spektrum beschreibt das gleiche System auf Gold. Hierbei wurde in Reflexion gemessen.

kann wie in einer BHJ. Dennoch war das System Gegenstand intensiver Untersuchungen dieser Arbeit, da sich hier die Wechselwirkung zwischen F_4ZnPc und C_{60} besser untersuchen lässt als in einem durchmischten Film. Es wurde dabei ein 30 nm dicker F_4ZnPc -Film auf einem 10 nm dicken C_{60} -Film, welcher auf ein Siliziumsubstrat gedampft wurde, spektroskopiert. Die Probe wurde bei Raumtemperatur gefertigt. Abbildung 4.21 zeigt die Änderung der relativen Intensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels für die markantesten Banden des F_4ZnPc -Spektrums. Die grünen Messpunkte beschreiben den eben vorgestellten Fall, die Grauen zeigen zum Vergleich die relativen Intensitäten von F_4ZnPc auf Silizium, wie es in Abschnitt 4.1.3 diskutiert wurde. Es ist zu sehen, dass die Banden qualitativ das gleiche Verhalten aufweisen, wie es schon bei anderen Messungen zu sehen war. Die Banden bei 1334 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} zeigen keine eindeutige Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits diskutiert, siehe Abschnitt 4.1.3 und 4.1.5.

Interessanterweise verlaufen die relativen Intensitäten der OP-Banden von F_4ZnPc auf Silizium und auf C_{60} genau gleich, wohingegen anhand der IP-Banden ein gewisser Unterschied zwischen den beiden Filmen erkennbar ist. Dadurch wird erneut bestätigt, dass die IP-Moden sensibler auf äußere Änderungen wie Temperatur oder ein anderes Substrat reagieren. Wahrscheinlich wechselwirken die F_4ZnPc -Moleküle in OP-Richtung weniger miteinander als in IP-Richtung.

Die Intensitätsänderung der Moden bei 1489 cm^{-1} und 1591 cm^{-1} in einem Bi-Layer-Schichtsystem ist geringer als von F_4ZnPc auf Silizium, was zunächst auf weniger orientierte Moleküle oder eine andere Morphologie in einer Bi-Layer-Schicht hindeutet.

Vergleich Silizium-Substrat mit Gold-Substrat

In Abbildung 4.22 sieht man Spektren einer 30 nm dicken F_4ZnPc -Schicht auf 10 nm C_{60} , welche jeweils einmal in Transmission unter verschiedenen Einfallswinkeln auf einem Siliziumsubstrat vermessen wurden und einmal in Reflexion auf Gold. Als Referenz wurde jeweils das Spektrum des reinen Substrats verwendet. Man erkennt große Unterschiede

4. Ergebnisse und Diskussion

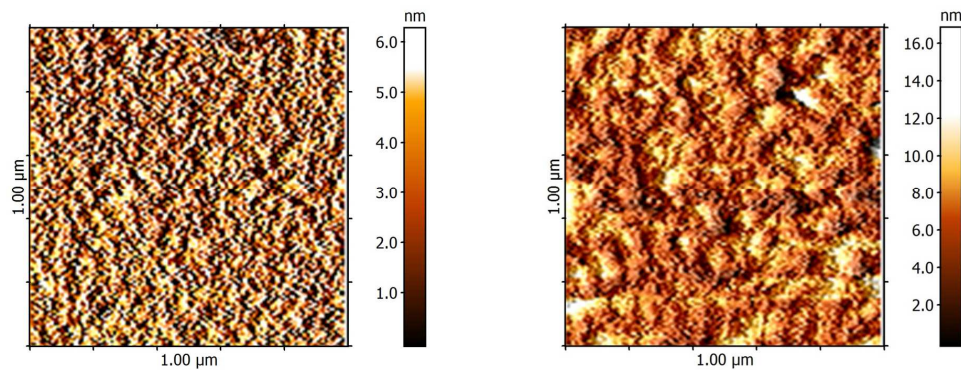


Abbildung 4.23: $F_4ZnPc:C_{60}$ Bi-Layer-Schicht auf Silizium (links) und auf Gold (rechts). Beide Filme bestehen aus 10 nm C_{60} , 30 nm F_4ZnPc und wurden bei Raumtemperatur aufgedampft.

zwischen den Spektren auf Gold und Silizium, was sich hauptsächlich darin äußert, dass die OP-Moden auf Gold sehr kleine Intensitäten haben, verglichen mit den Spektren auf Silizium. Dies liegt an den Auswahlregeln auf Metalloberflächen, weshalb, wie bereits erwähnt, Schwingungen, welche parallel zur Oberfläche schwingen nicht gemessen werden können. Die Tatsache dass die Intensität der OP-Banden auf Gold so klein sind, deutet darauf hin, dass die meisten OP-Moden parallel zur Oberfläche schwingen und somit eine Orientierung der Schicht vorliegt. Auf Silizium sieht man einen Unterschied der Bandenintensitäten bezüglich des Einfallswinkels, was ebenfalls eine Orientierung der Schicht bestätigt.

Unter Verwendung der beiden Formeln 2.40 und 2.43 für die verschiedenen Geometrien, lässt sich aus den Absorbanzen der beiden Banden bei 740 cm^{-1} und 1489 cm^{-1} wieder der jeweilige durchschnittliche Orientierungswinkel der F_4ZnPc -Moleküle berechnen. Dabei ist zu beachten, dass für die senkrechte Transmission natürlich die Absorbanz des entsprechenden, unter fast senkrechtem Einfallswinkel gemessenen Spektrums gewählt werden muss. Es ergibt sich für den Film auf Silizium $72^\circ \pm 4^\circ$ und für den Film auf Gold $74,1^\circ \pm 0,3^\circ$. Innerhalb der Fehler, welche wieder aus dem Fehler des Fits der Lorentzkurve resultieren, sind dies die gleichen Orientierungswinkel. Da zu erwarten ist, dass bei einer 10 nm dicken C_{60} Schicht das Substrat keinen besonderen Einfluss mehr auf die Morphologie der F_4ZnPc Schicht hat, werden dadurch die theoretischen Überlegungen, welche zu den Gleichungen für die Orientierungswinkel führen, bestätigt. Außerdem sieht man an diesem Beispiel, dass es notwendig ist die Morphologie eines Films anhand des Orientierungswinkels zu quantifizieren, da nur aus den Spektren in Abbildung 4.22 zunächst nicht auf die gleichen morphologischen Eigenschaften der Schichten geschlossen werden kann.

Rasterkraftaufnahmen von $F_4ZnPc:C_{60}$ -Bi-Layer-Schichtsystemen auf Silizium und Gold zeigen unterschiedliche Oberflächenmorphologien. Dies ist in Abbildung 4.23 zu sehen. Die Oberfläche eines Bi-Layer-Films (links) auf Silizium ist mit einem RMS-Wert von 0,9 nm glatter als der entsprechende Film aus Gold (rechts), bei dem ein RMS-Wert

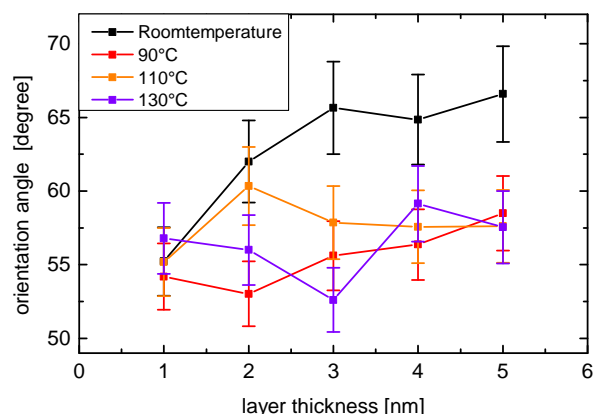


Abbildung 4.24: Orientierungswinkel von dünnen Schichten F_4ZnPc auf C_{60} in Abhängigkeit der Filmdicke für diverse Substrattemperaturen während der Materialabscheidung.

von 1,7 nm ermittelt wurde. Der Trend von ausgeprägteren, größere Strukturen an der Oberfläche von organischen Filmen auf Gold, siehe Abschnitt 4.1.3, 4.1.4 und 4.2.2, setzt sich hiermit fort. Die Rauigkeit der Bi-Layer-Schicht auf Gold lässt sich eventuell durch die rauere Oberfläche von C_{60} auf Gold erklären. Möglicherweise ändert sich mit dem Substrat auch die Größe der Kristalle in den polykristallinen Filmen. So wäre die Schicht insgesamt rauer, der durchschnittliche Orientierungswinkel würde sich jedoch nicht ändern.

Für eine 30 nm dicke reine Schicht F_4ZnPc auf Silizium wurde in Abschnitt 4.1.3 ein durchschnittlicher Orientierungswinkel von $80^\circ \pm 5^\circ$ ermittelt. Verglichen mit dem Ergebnis von $72^\circ \pm 4^\circ$ für eine entsprechende Schicht auf C_{60} kann innerhalb der Fehler zwar nicht von einem signifikanten Unterschied ausgegangen werden, allerdings passt der kleinere Orientierungswinkel zu einem kleineren Anteil an orientierten Molekülen in der Bi-Layer-Schicht und somit zu den Ergebnissen, welche anhand der winkelabhängigen Messungen im vorherigen Abschnitt ermittelt wurden. Folglich hat die Wechselwirkung von F_4ZnPc mit C_{60} einen messbaren Einfluss auf die Morphologie des Schichtsystems. Im anschließenden Abschnitt wird diese Wechselwirkung in Abhängigkeit der Filmdicke und Substrattemperatur untersucht.

In-situ Messungen

Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits erläutert, wurden auch für ein Bi-Layer-Schichtsystem in-situ Messungen durchgeführt. Es wurden dabei zunächst 10 nm C_{60} auf beheizte und unbeheizte Siliziumsubstrat aufgedampft. Anschließend wurden bei derselben Substrattemperatur dünne Schichten F_4ZnPc nacheinander aufgedampft und jeweils vermessen. Als Substrattemperaturen wurden 90°C , 110°C , 130°C und Raumtemperatur gewählt. Wie bisher konnte der durchschnittliche Orientierungswinkel aus dem Vergleich mit dem Spektrum von F_4ZnPc in einem KBr-Pellet berechnet werden. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und in Abbildung 4.24 graphisch dargestellt.

Es ist in Abbildung 4.24 und Tabelle 4.4 ersichtlich, dass die Substrattemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Morphologie von dünnen Filmen zwischen 1 nm und 5 nm hat. Dies äußert sich in den verschiedenen Orientierungswinkeln von Filmen, welche bei

4. Ergebnisse und Diskussion

Substrattemperatur	Orientierungswinkel	Schichtdicke (Fehler: $\pm 5\%$)
Raumtemperatur	$55^\circ \pm 2^\circ$	1 nm
Raumtemperatur	$62^\circ \pm 3^\circ$	2 nm
Raumtemperatur	$66^\circ \pm 3^\circ$	3 nm
Raumtemperatur	$65^\circ \pm 3^\circ$	4 nm
Raumtemperatur	$67^\circ \pm 3^\circ$	5 nm
90°C	$54^\circ \pm 2^\circ$	1 nm
90°C	$53^\circ \pm 2^\circ$	2 nm
90°C	$56^\circ \pm 2^\circ$	3 nm
90°C	$56^\circ \pm 2^\circ$	4 nm
90°C	$58^\circ \pm 3^\circ$	5 nm
110°C	$55^\circ \pm 2^\circ$	1 nm
110°C	$60^\circ \pm 3^\circ$	2 nm
110°C	$58^\circ \pm 2^\circ$	3 nm
110°C	$58^\circ \pm 2^\circ$	4 nm
110°C	$58^\circ \pm 2^\circ$	5 nm
130°C	$57^\circ \pm 2^\circ$	1 nm
130°C	$56^\circ \pm 2^\circ$	2 nm
130°C	$53^\circ \pm 2^\circ$	3 nm
130°C	$59^\circ \pm 3^\circ$	4 nm
130°C	$58^\circ \pm 2^\circ$	5 nm

Tabelle 4.4: Orientierungswinkel von F₄ZnPc auf 10 nm C₆₀ für verschiedene Substrattemperaturen und Schichtdicken.

Raumtemperatur gedampft wurden und Filmen welche bei Temperaturen größer oder gleich 90°C gedampft wurden. Zwischen den Substrattemperaturen 90°C , 110°C und 130°C lässt sich kein signifikanter Unterschied feststellen.

Vergleicht man die verschiedenen Schichtdicken zwischen 1 nm und 5 nm miteinander so stellt man fest, dass eine zunehmende Schichtdicke nur im Falle des kaltgedampften Films einen Einfluss auf den Orientierungswinkel hat. Die Warmgedampften zeigen diesbezüglich keinen Effekt.

Für die dünnste Schichtdicke von 1 nm sind bei allen Temperaturen die Orientierungswinkel gleich und liegen in etwa bei 55° . Dieser Winkel repräsentiert ebenfalls einen unorientierten Film. Man erkennt ein gegenteiliges Verhalten, verglichen mit den Beobachtungen welche bei F_4ZnPc auf Silizium oder bei einer BHJ auf Silizium gemacht wurden. Hier waren gerade bei den dünnsten Schichten Unterschiede im Orientierungswinkel bei verschiedenen Substrattemperaturen zu beobachten. In den dünnsten Filmen sollte die Wechselwirkung zwischen C_{60} und F_4ZnPc noch den größten Einfluss auf die Morphologie von F_4ZnPc haben. In dickeren Filmen wird die Morphologie stärker von der Wechselwirkung zwischen den F_4ZnPc -Molekülen untereinander beeinflusst. Die Ergebnisse weisen deshalb darauf hin, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur weniger einen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen C_{60} und F_4ZnPc hat, sondern einen größeren Einfluss auf die Interaktion zwischen Molekülen gleicher Art hat.

Die oben geäußerte Vermutung wird ebenfalls bestärkt, wenn man den Orientierungswinkel einer warmgedampften Schicht betrachtet, nachdem diese auf Raumtemperatur abgekühlt ist, siehe Tabelle 4.5. Um die dort gezeigten Orientierungswinkel zu berechnen, wurden jeweils 30 nm dicke Filme F_4ZnPc auf 10 nm C_{60} gedampft, wobei das Substrat während des Aufdampfens auf eine der jeweiligen Temperaturen geheizt wurde. Das Infrarotspektrum aus dem der Orientierungswinkel berechnet wird, wurde dann einmal gemessen während der Film noch beheizt war und einmal nachdem dieser auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Zunächst sieht man, dass der Orientierungswinkel in dickeren Filmen von 30 nm deutlich höher ist, als für dünne Schichten. Dies trifft auf alle Temperaturen zu. Der größte Orientierungswinkel tritt jedoch in dem Film auf, der bei Raumtemperatur gedampft wurde. Dies würde man auch vermuten, wenn man die entsprechenden Messpunkte aus Abbildung 4.24 extrapoliert.

Die Erhöhung des Orientierungswinkels mit der Schichtdicke in Bi-Layer- und reinen F_4ZnPc -Filmen demonstriert, dass die Wechselwirkung zwischen Molekülen gleicher Art eine wichtige Kraft ist, welche die Morphologie dünner Schichten beeinflusst. Dennoch stellt man fest, dass C_{60} die Morphologie der F_4ZnPc -Schicht beeinflusst, siehe Tabelle 4.1, 4.4 und 4.5. Verglichen mit Messungen mit Silizium als Substrat sind die Orientierungswinkel von F_4ZnPc auf einem C_{60} -Film alle kleiner. Eine Erklärung für diesen Effekt, könnte sein, dass die F_4ZnPc -Moleküle sich auf den großen C_{60} -Molekülen schlechter ordnen können als auf Silizium. Erst in höheren Lagen bildet sich eine Orientierung der Schicht aus. Allerdings erkennt man im Falle des bei Raumtemperatur gedampften Films, dass sich der Orientierungswinkel mit steigender Schichtdicke ändert. Dies zeigt eine klare Orientierung in der Schicht. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass ein orientierter Film auf einer unorientierten Schicht der gleichen Moleküle aufwächst, ohne dass irgendwelche äußeren Parameter geändert werden, handelt es sich hier wahrscheinlich um

4. Ergebnisse und Diskussion

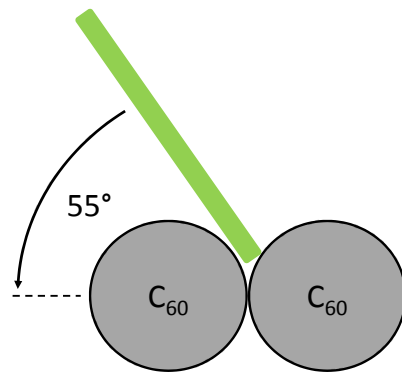


Abbildung 4.25: Schematische Anordnung eines F_4ZnPc -Moleküls zwischen zwei C_{60} -Molekülen, wie sie sich aus der Bestimmung des Orientierungswinkels vermuten lässt. Das F_4ZnPc -Molekül ist aus seitlicher Ansicht, schematisch als grüner Balken dargestellt.

den Fall, dass die F_4ZnPc -Moleküle tatsächlich in einem Winkel von 55° orientiert sind. Die Moleküle können sich in den Lücken zwischen den runden C_{60} -Molekülen schräg anordnen, siehe Abbildung 4.25. Dies stellt einen energetisch sehr günstigen Zustand dar, welcher unabhängig von der Temperatur des Substrats ist. In höheren Schichten ändert sich die Orientierung durch die Wechselwirkung der F_4ZnPc -Moleküle untereinander. Bei kalt gedampften Filmen steht weniger thermische Energie zur Verfügung, damit die Moleküle die ursprüngliche Orientierung fortsetzen können.

Eine weitere Erkenntnis der in diesem Abschnitt diskutierten Experimente ist, dass der Einfluss eines beheizten Substrats die Morphologie der F_4ZnPc -Moleküle in einem 30 nm dicken Bi-Layer-System nur wenig verändert. Bei 90°C , 110°C und 130°C stimmen die Orientierungswinkel innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Differenz zwischen Raumtemperatur und beheiztem Substrat ist größer, liegt aber nur im Falle eines bei 130°C gedampften und abgekühlten Films außerhalb der Fehlergrenzen. Gründe hierfür könnten sein, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur eine etwas größere Unordnung im Film begünstigt, da der Trend bei beheizten Substraten zu Orientierungswinkeln neigt, welche näher an 55° liegen. Eine alternative Erklärung könnte lauten, dass in beheizten Filmen die Orientierung an der F_4ZnPc - C_{60} -Grenzfläche besser fortgesetzt wird.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.5 zeigen, dass durch Abkühlen des Substrats auf Raumtemperatur die Morphologie des Films nicht signifikant verändert wird. Es ist allerdings ein Trend zu beobachten, nämlich dass bei jedem beheizten Substrat der gemessene Orientierungswinkel nach dem Abkühlen um 1° - 3° kleiner ist als davor. Diese Differenz liegt allerdings innerhalb der Fehlergrenzen und kann deswegen nicht als echt angenommen werden. Denkbar wäre, dass dieser Trend eine Morphologieänderung an der Grenzfläche widerspiegelt, welche durch das Abkühlen einsetzt und welche in diesem Experiment nicht aufgelöst werden kann. Wie bereits erwähnt, ist die Grenzfläche in einem Bi-Layer-System klein und würde auch nur einen kleinen Effekt zur Folge haben.

Leider war es wegen Schwierigkeiten mit den experimentellen Aufbauten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, winkelabhängige Messungen an dünnen Schichten durchzuführen. Dadurch hätten vielleicht weitere Erkenntnisse über die Wechselwirkungen an einer C_{60} : F_4ZnPc -Grenzschicht erlangt werden können.

Substrattemperatur während		Orientierungswinkel
Aufdampfen	Messung	
Raumtemperatur	Raumtemperatur	$72^\circ \pm 4$
90°C	Raumtemperatur	$66^\circ \pm 3$
90°C	90°C	$69^\circ \pm 4$
110°C	Raumtemperatur	$67^\circ \pm 3$
110°C	110°C	$68^\circ \pm 3$
130°C	Raumtemperatur	$63^\circ \pm 3$
130°C	130°C	$65^\circ \pm 3$

Tabelle 4.5: Orientierungswinkel einer 30 nm dicken F₄ZnPc-Schicht auf C₆₀, berechnet anhand von Spektren, welche aufgenommen wurden während das Substrat beheizt wurde und nachdem es auf Raumtemperatur abgekühlt ist.

4.4. Quervernetzte Polymere

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse der lichtinduzierten Quervernetzung von Polymeren zur Löslichkeitsverringern. Es ist unterteilt in die jeweiligen Untersuchungen zu den beiden Polymeren PF1 und PF2.

4.4.1. PF1

Spektroskopische Untersuchung der Belichtungszeiten

Der Prozess der Quervernetzung wurde untersucht indem, die Proben, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, belichtet und anschließend im Spektrometer unter einem Einfallswinkel von 4° vermessen wurden. Es wurden unterschiedliche Proben verwendet, um zwischen verschiedenen Belichtungszeiten unterscheiden zu können. In Abbildung 4.26 sind die Infrarotspektren mehrerer Proben des Materials PF1 zu sehen, welche mit unterschiedlichen Dosen zwischen 0 J/cm² und 108 J/cm² belichtet wurden. Außerdem ist eine Messung abgebildet, welche das Spektrum des reinen Polymers ohne quervernetzende Seitengruppen zeigt. Im abgebildeten Frequenzbereich zeigt dieses Spektrum nur eine Bande bei 1461 cm⁻¹. Diese Bande ist in den Spektren von PF1 ebenfalls vorhanden.

Die schwarze Kurve in Abbildung 4.26 zeigt das Spektrum von PF1 vor der Belichtung. Neben der Bande des Polymers enthält es weitere charakteristische Banden bei 1522 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹ und 1705 cm⁻¹. Mit steigender Belichtungszeit sind deutliche Änderungen in den Spektren erkennbar. So verschwindet die Bande bei 1522 cm⁻¹ komplett, wenn das Material mit einer Dosis von 72 J/cm² oder mehr belichtet wird. Diese Bande ist der Schwingung einer Vinylgruppe⁴ zuzuordnen [88]. Im Zuge der Quervernetzung bricht diese Gruppe auf. Die Intensität der Bande bei 1598 cm⁻¹ nimmt mit längerer Belichtung stetig ab. Ab einer Dosis von 72 J/cm² scheint es, als ob sich die Intensität der Bande nicht mehr ändert. Ein interessantes Verhalten sieht man im Falle der Ban-

⁴R-CH=CH₂ [87]

4. Ergebnisse und Diskussion

de bei 1705 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um die Schwingung einer Carbonylgruppe⁵ [88]. Mit zunehmender Dosis verliert die Anregung bei 1705 cm^{-1} an Intensität und eine neue Schulter entsteht bei 1718 cm^{-1} . Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich durch die Quervernetzung das chemische Umfeld der Carbonylgruppe ändert und damit sich die Resonanzfrequenz der Schwingung verschiebt. Die Bande des Polymers bei 1461 cm^{-1} bleibt für alle Belichtungszeiten bei derselben spektralen Position. Der Prozess der Quervernetzung von PF1 lässt sich in diesem Experiment durch IR-Spektroskopie sehr gut nachvollziehen.

Überprüfung der Löslichkeit

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass der Vorgang der Quervernetzung durch Schwingungsspektroskopie sehr gut nachvollzogen werden kann. Im Folgenden wird untersucht, ob durch die Quervernetzung auch wirklich eine Verringerung der Löslichkeit erzielt wird. Dazu wurden die jeweiligen Proben nach der Belichtung mit Tetrahydrofuran abgewaschen, siehe Abschnitt 3.3.3, und erneut vermessen. Abbildung 4.27 a) zeigt Spektren verschiedener Proben, welche vor beziehungsweise nach der Belichtung, sowie nach dem Abwaschen aufgenommen wurden. Alle Proben wurden unterschiedlich lang belichtet. Die jeweiligen Dosen sind der Abbildung zu entnehmen. Bei kleinen Dosen von 3 J/cm^2 sieht man nur geringe Intensitätsunterschiede zwischen dem Spektrum vor der Belichtung (schwarz) und dem Spektrum nach der Belichtung (orange). Allerdings zeigt das Spektrum nach dem Abwaschen (blau) einen deutlichen Rückgang der Intensitäten gegenüber dem Spektrum nach der Belichtung. Besonders die Polymerbande bei 1461 cm^{-1} verliert sehr viel ihrer Intensität. Dies deutet daraufhin, dass ein Großteil des Materials abgewaschen wurde. Erhöht man die Belichtungs-dosis, erkennt man, dass die Spektren nach dem Abwaschen den Spektren nach der Belichtung immer ähnlicher werden. Dies belegt, dass bei höheren Dosen die Löslichkeit des Materials verringert wird und immer weniger Material abgewaschen wird. Bei einer Dosis von 19 J/cm^2 ist bemerkenswert, wie die Polymerbande nach dem Abwaschen noch fast bei ihrer ursprünglichen Intensität vor der Belichtung ist. Für Dosen ab 36 J/cm^2 verliert auch die Polymerbande an Intensität. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ab einer gewissen Belichtung das Polymer degradiert.

In Abbildung 4.27 b) sind die Schichtdicken der einzelnen Proben vor und nach der Belichtung und nach dem Abwaschen abgebildet. Die Schichtdicken wurden mit UV/Vis-Ellipsometrie, siehe Abschnitt 3.3.3, bestimmt. Dabei wurde für jeden Messpunkt an drei verschiedenen Stellen auf der Probe gemessen und anschließend der Mittelwert gebildet, woraus auch die angegebenen Fehlerbalken resultieren. Interessant ist, dass sich die Schichtdicke alleine durch die Belichtung signifikant verkleinert. Die Quervernetzung sorgt offensichtlich dafür, dass sich die Polymere dichter packen. Die Schichtdicke fällt bei kleinen Dosen nach dem Abwaschen auf einen sehr niedrigen Wert ab. Bei einer Dosis von 36 J/cm^2 ist die Differenz zwischen der Schichtdicke vor dem Abwaschen und danach am geringsten. Bei einer weiteren Erhöhung der Belichtungs-dosis wird wieder mehr

⁵C=O

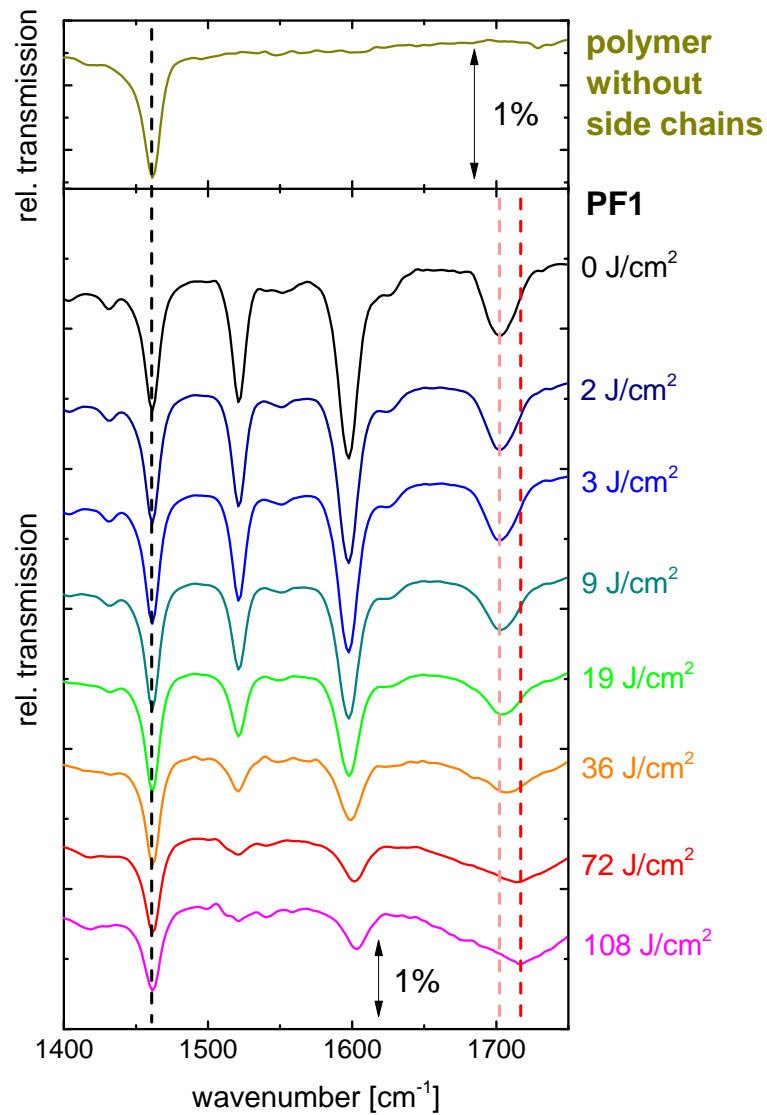


Abbildung 4.26: Im oberen Graphen ist das Spektrum des reinen Polymers ohne Seitenketten abgebildet. Darunter die IR-Spektren von PF1 nach verschiedenen Belichtungs Dosen. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt das Vorhandensein der Polymerbande in den Spektren von PF1. Durch die helle beziehungsweise dunkle rote Linie wird die Verschiebung der Carbonylschwingung mit steigender Dosis verdeutlicht. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

4. Ergebnisse und Diskussion

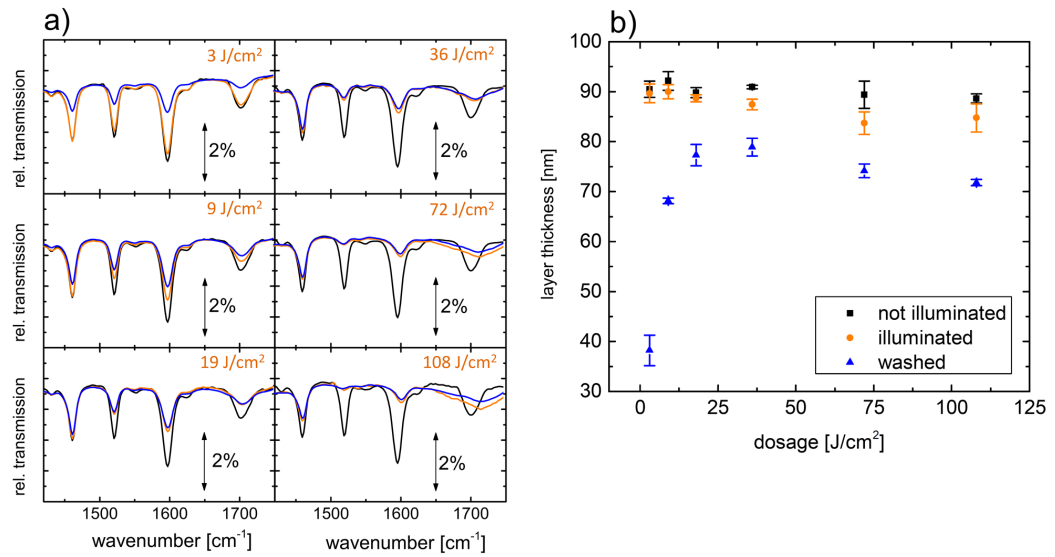


Abbildung 4.27: a) IR-Spektren vor (schwarz) und nach (orange) der Belichtung, sowie nach dem Abwaschen (blau), für verschiedene Belichtungs Dosen. b) Entsprechende mit UV/Vis-Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

Material abgewaschen. Diese Tatsache ist wahrscheinlich der Degradation des Polymers geschuldet und passt zu der Beobachtung, dass die Absorptionsbande bei 1461 cm^{-1} bei langen Belichtungszeiten an Intensität verliert. Eine zu starke Belichtung hat offenbar zur Folge, dass das Polymer in kleinere Bruchstücke zerfällt, welche in Tetrahydrofuran löslich sind.

Simulation und Schichtdickenvergleich

Im Zuge der Analyse von PF1 konnte gezeigt werden, dass die Menge an Material, welches nach dem Abwaschen auf der Probe verbleibt, ein Maximum bezüglich der Belichtungs Dosis durchläuft. Mit Hilfe von Simulationen, durchgeführt mit der Software SCOUT, wurde dies näher analysiert. Dazu wurden zwei dielektrische Modelle erstellt, welche jeweils eine komplett unvernetzte Schicht und eine vollständig quervernetzte Schicht beschreiben. Für das unvernetzte Modell wurden Brendel-Oszillatoren an das Spektrum von unbelichtetem Material angepasst. Für das Vernetzte wurde angenommen, dass bei einer Dosis von 108 J/cm^2 der Film komplett vernetzt ist und das entsprechende Spektrum für die Fits verwendet. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, dass zwischen den Dosen 72 J/cm^2 und 108 J/cm^2 die Spektren keinen nennenswerten Unterschied mehr aufweisen, siehe Abbildung 4.26. Anschließend wurde in SCOUT eine Schicht simuliert, welche aus einer Superposition beider dielektrischer Modelle besteht. Diese wurde dann an Spektren unterschiedlicher Belichtungszeiten angepasst, wobei die entsprechende mit UV/Vis-Ellipsometrie gemessene Schichtdicke fest eingestellt wurde und ausschließlich der relative Anteil a der vernetzten und unvernetzten Modelle als Parameter freigegeben

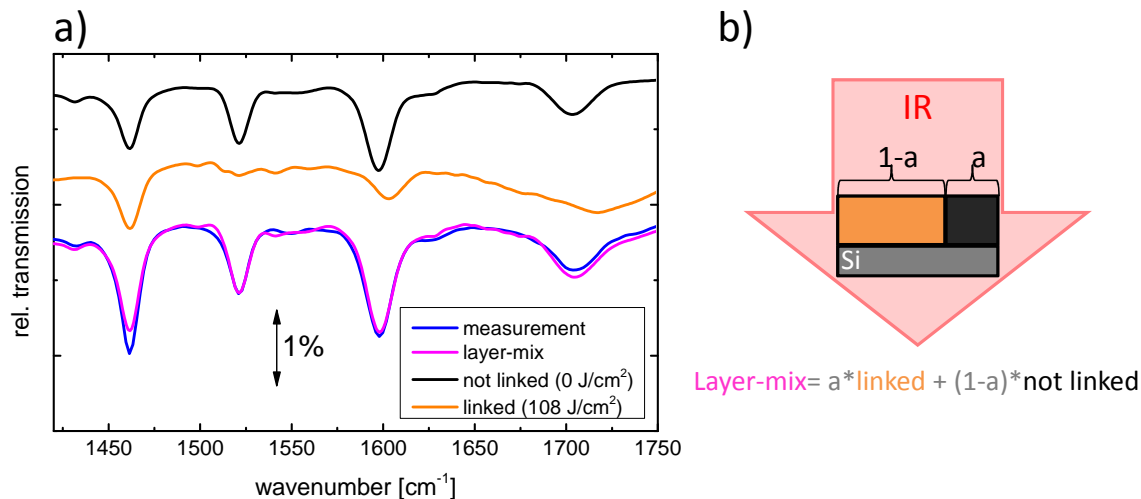


Abbildung 4.28: a) Spektrum eines Schichtmodells (magenta), welches aus den dielektrischen Modellen eines unvernetzten (schwarz) und eines vernetzten (orange) Films besteht. Das Modell wurde an eine Messung (blau) einer mit 108 J/cm^2 belichteten Probe angepasst, um den Anteil der vernetzten Polymere zu bestimmen. b) Skizze des Simulationsprinzips. Das Schichtmodell besteht aus einer Superposition beider Polymeranteile auf einem Siliziumsubstrat. Der Gewichtungsfaktor a wurde als einziger Fitparameter angepasst.

wurden. In Abbildung 4.28 a) ist ein Beispiel für solch einen Fit abgebildet, das Prinzip der Simulation ist in b) schematisch dargestellt.

Aus dem Fit des gemischten Schichtmodells konnte der Anteil der vernetzten beziehungsweise unvernetzten reaktiven Einheiten an den Polymerketten bei verschiedenen Belichtungszeiten ermittelt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Die schwarze Kurve beschreibt den Anteil der unvernetzten Einheiten, die orangefarbene den der Vernetzten. Ebenso ist die relative Schichtdicke nach dem Abwaschen abgebildet. Die relative Schichtdicke beschreibt die Filmdicke nach dem Abwaschen normiert auf die Dicke nach der Belichtung. Die ursprüngliche Dicke vor der Belichtung stellt keinen guten Referenzwert dar, da durch die Belichtung die Moleküle dichter gepackt werden. Die relative Schichtdicke ist somit ein gutes Maß für den Anteil des Materials welcher auf der Probe verbleibt. Wie sich schon in Abbildung 4.27 angedeutet hat, durchläuft die relative Schichtdicke bei 36 J/cm^2 ein Maximum von $0,90 \pm 0,02$. Das heißt, dass nur circa 10 % des organischen Materials von der Probe abgewaschen werden. Bei dieser Belichtung sind 82 % der reaktiven chemischen Gruppen vernetzt. Eine starke Verringerung der Löslichkeit wird allerdings auch schon bei einer Dosis von 19 J/cm^2 erreicht. Hier beträgt die relative Schichtdicke $0,87 \pm 0,03$. Dafür ist es ausreichend, dass nur 52 % der chemischen Reaktionen, welche zur Quervernetzung führen, ausgelöst wurden. Diese Tatsache ist interessant, da sie zeigt, dass bereits mit kleinen Belichtungs Dosen ein ausreichender Effekt erzielt werden kann, ohne eine Degradation des Polymers zu riskieren. Eine starke Verringerung der Löslichkeit bei einem relativ kleinen vernetzten Anteil lässt sich dadurch erklären, dass es ausreicht wenn die Polymere nur über wenige Sei-

4. Ergebnisse und Diskussion

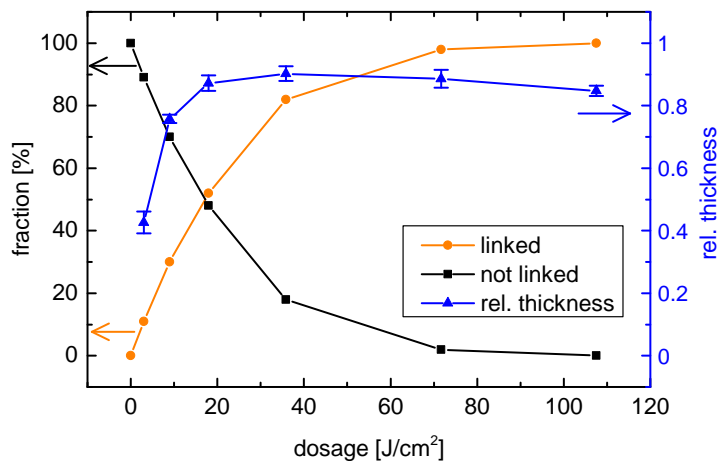


Abbildung 4.29: Vernetzter (orange) und unvernetzter (schwarz) Anteil der reaktiven Gruppen, sowie relative Schichtdicke nach dem Abwaschen (blau) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis. Bereits ab einem vernetzten Anteil von 52 % bleiben circa 87 % der Schicht auf dem Substrat haften.

tengruppen miteinander vernetzen. Ebenso könnte eine dichtere Packung der Polymere beziehungsweise eine Morphologieänderung der Schicht die Löslichkeit verringern. Möglicherweise ist es auch ausreichend, dass nur die Polymere an der Oberfläche vernetzen und diese die anderen Polymere gegenüber dem Lösemittel isolieren.

4.4.2. PF2

Spektroskopische Untersuchung der Belichtungszeiten und Schichtdickenanalyse

Neben dem Polymer PF1 wurde noch ein zweites quervernetztes Polymer untersucht. Es handelt sich dabei um das Polymer PF2, welches den gleichen Vernetzungsprozess wie PF1 durchläuft, sich aber von diesem durch ein anderes Polymerrückgrat unterscheidet. In Abbildung 4.30 sind Infrarotspektren vom PF2 für verschiedene Belichtungs-dosen zu sehen. Wie man erkennt, kann die Quervernetzung durch Infrarotspektroskopie ähnlich gut nachvollzogen werden wie im Fall von PF1. Die Bande bei 1458 cm^{-1} kann aufgrund von Referenzmessungen wieder dem Polymerrückgrat ohne Seitengruppen zugeordnet werden. Die Vinylgruppe, welche ebenfalls wieder bei 1522 cm^{-1} liegt, verliert mit zunehmender Belichtungs-dosis stetig an Intensität. Die Carbonylgruppe bei 1705 cm^{-1} vollzieht eine ähnliche Verschiebung wie im Falle von PF1, was wieder auf eine Änderung der chemischen Umgebung durch die Quervernetzung zurückzuführen ist. Sie verschiebt sich von 1705 cm^{-1} nach 1730 cm^{-1} , also um 12 cm^{-1} weiter als bei PF1. Da die Quervernetzung bei beiden Stoffen durch die gleiche chemische Reaktion erreicht wird, muss dies mit den verschiedenen Polymerketten zusammen hängen. Eventuell nimmt PF2 wegen seiner anderen chemischen Struktur nach der Quervernetzung eine andere Dichte an. Dadurch wird die Resonanzfrequenz der Carbonylgruppe stärker verschoben, da die Wechselwirkung mit den umliegenden Polymeren verschieden ist.

PF2 wurde teilweise mit deutlich höheren Dosen belichtet als PF1. Abbildung 4.30 zeigt unter anderem zwei Spektren, welche nach einer Belichtungs-dosis von 480 J/cm^2 und 720 J/cm^2 aufgenommen wurden. Die Intensität der Vinylgruppe bei 1522 cm^{-1} ist bei diesen Dosen verschwunden, während bei der Carbonylschwingung bei 1730 cm^{-1} eine

starke Anregung entsteht, welche stark verbreitert ist. Es ist zu beachten, dass die Intensität der Polymerbande bei 1458 cm^{-1} stark abnimmt. Im Falle von PF1 ist in Abbildung 4.27 zu sehen, dass eine Degradation bereits nach 36 J/cm^2 einsetzt. Es ist deswegen davon auszugehen, dass bei so großen Belichtungs Dosen das Material PF2 stark beschädigt ist. Die Änderungen im Spektrum sind nicht mehr auf den reinen Prozess der Quervernetzung zurückzuführen, sondern werden ebenfalls durch eine Degradation erzeugt.

Die Schichtdicken vor und nach der Belichtung, sowie nach dem Abwaschen, sieht man in Abbildung 4.31 a). Es ist qualitativ das gleiche Verhalten zu sehen wie im Falle von PF1, siehe Abbildung 4.27 b). Die Messpunkte haben jedoch größere Fehler und streuen stärker. Grund dafür ist, dass die Benetzung von PF2 auf Silizium weniger gut ist als von PF1. Trotz vorsichtigem Aufträufeln von Tetrahydrofuran auf die Probe wurde einiges an Material von PF2 mechanisch abgewaschen. Die Schichtdicke wurde deswegen auf Stellen der Probe gemessen auf denen noch Material vorhanden war. Aus der schlechten Benetzung des Substrats resultiert ebenfalls eine große Inhomogenität der Schichtdicke und damit relativ große Fehler. Anhand der relativen Schichtdicken, welche in Abbildung 4.31 b) gezeigt sind, kann man ein Maximum der Löslichkeitsverringering bei 72 J/cm^2 erkennen. Bei dieser Dosis bleiben $93\pm 8\%$ der Schichtdicke nach der Belichtung erhalten, wenn die Probe mit Tetrahydrofuran in Verbindung gebracht wird. Eine Löslichkeitsverringering wird also auch in diesem Fall durch die Quervernetzung erreicht. Bei sehr hohen Dosen nimmt die relative Schichtdicke sehr stark ab, was in Übereinstimmung mit den oben diskutierten IR-Spektren auf eine Degradation des Materials schließen lässt.

Einfluss eines Triplettenquencher

In Untersuchungen, welche dieser Arbeit vorangegangen sind, wurde festgestellt, dass PF2 nicht unter Stickstoffschutzatmosphäre (wie in einer Handschuhbox) vernetzt [89]. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen findet eine Quervernetzung statt. Es wird vermutet, dass unter Belichtung mit UV-Licht ineffektive Relaxationsprozesse des Polymers angeregt werden. Durch Sauerstoff werden diese Prozesse unterdrückt, was zu einer höheren Vernetzungseffizienz unter Normalatmosphäre führt. Es ist bekannt, dass Sauerstoff Reaktionen unterdrückt, welche über einen Tripletzustand führen [90]. Dies legt nahe, dass auch die ineffektiven Anregungen des Polymers, welche nicht zu Quervernetzung führen, über einen Tripletzustand laufen. Durch das Hinzufügen eines noch effektiveren Triplettenquencher wurde daher eine höhere Vernetzungseffizienz angestrebt. Hierfür wurde das Molekül FIrPic, siehe Abschnitt 3.2.2, gewählt. Dieses wurde zusammen mit den Polymeren durch Rotationsbeschichtung auf das Substrat aufgebracht.

Abbildung 4.32 zeigt welchen Einfluss FIrPic auf die Quervernetzung hat. Es sind die Infrarotspektren verschiedener Proben zu sehen, welche vor (schwarz) und nach (orange) dem Belichten aufgenommen wurden. Man sieht die Ergebnisse für drei verschiedene Belichtungs Dosen, wobei jeweils einmal FIrPic zugesetzt wurde und einmal nicht. Das Vorhandensein des Triplettenquencher ist an der zusätzlichen Bande bei 1662 cm^{-1} in den linken Spektren erkennbar. Diese ist mit der blauen, gestrichelten Linie markiert.

Anhand der Vinylbande bei 1522 cm^{-1} (grün) kann man gut erkennen, dass FIrPic eine effizientere Vernetzung zur Folge hat. Bei gleicher Belichtungs Dosis verliert diese im

4. Ergebnisse und Diskussion

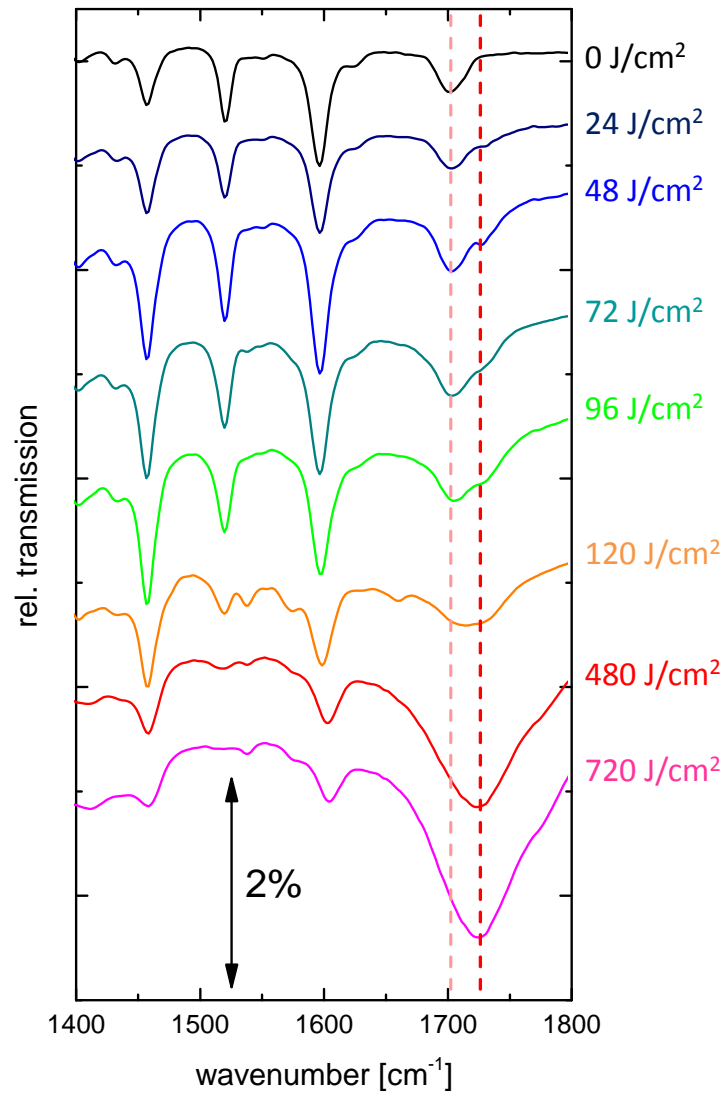


Abbildung 4.30: IR-Spektren von PF2 bei verschiedenen Belichtungs Dosen zwischen 0 J/cm² und 720 J/cm². Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

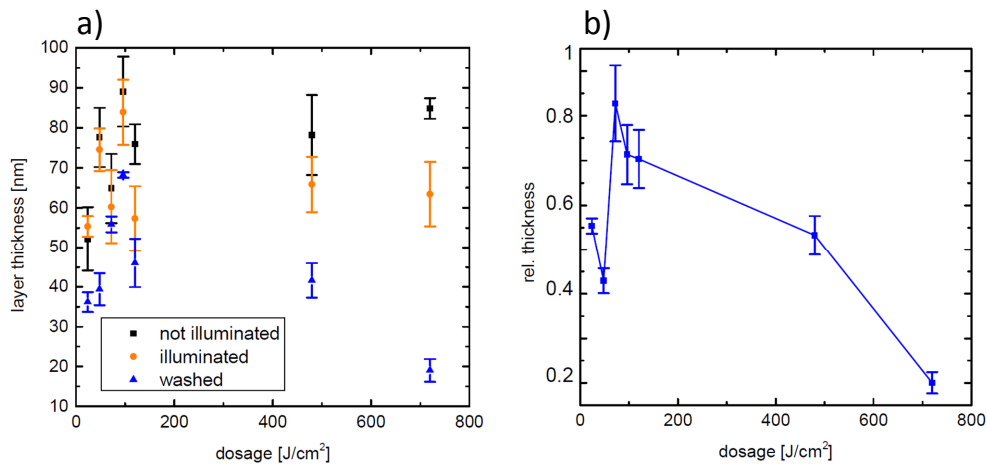


Abbildung 4.31: **a)** Schichtdicken von PF2 vor (schwarz) und nach der Belichtung (orange) sowie nach dem Abwaschen (blau) in Abhängigkeit der Belichtungs-dosis. **b)** Relative Schichtdicke nach dem Abwaschen. Hier wurde auf den Schichtdickenwert nach der Belichtung normiert. Bei 72 J/cm^2 ist ein Maximum der Löslichkeitsverringierung zu sehen. Bei großen Dosen setzt Degradation des Materials ein.

Spektrum des mit FIrPic versetzten Materials deutlich mehr an Intensität. Dieser Trend ist bei allen Dosen zu sehen. Ein interessantes Verhalten sieht man, wenn man die rot markierte Polymerbande bei 1458 cm^{-1} betrachtet. Während sich diese in den Spektren ohne FIrPic durch die Belichtung nicht ändert, sieht man, dass sie an Intensität verliert, sofern FIrPic vorhanden ist. Dies lässt vermuten, dass durch FIrPic die Degradation des Materials gefördert wird, was seine Benutzung als Vernetzungsbeschleuniger kritisch zu betrachten lässt. Möglicherweise kann das Verhalten auch durch die Inhomogenität der Schichtdicke der Probe erklärt werden. Bei der Messung nach der Belichtung wurde eventuell auf einem Bereich fokussiert, welcher zufällig dünner ist, als der Messbereich auf welchem die Messung vor der Belichtung gemacht wurde. Allerdings ist der Trend nicht bei den Messungen ohne FIrPic zu sehen, welche die gleiche Inhomogenität aufweisen und er besitzt in allen Spektren die gleiche Tendenz.

Ein Vergleich der Spektren nach dem Abwaschen zu den Spektren vor der Belichtung ist für das Polymer PF2 mit zugesetztem FIrPic in Abbildung 4.33 zu sehen. Es ist das Spektrum nach einer relativ kleinen Belichtungs-dosis von 24 J/cm^2 und nach einer relativ Großen von 120 J/cm^2 abgebildet. Anhand der rot markierten Bande bei 1662 cm^{-1} , welche FIrPic zugeordnet werden kann, sieht man, dass FIrPic komplett aus dem Polymer ausgewaschen werden kann. Diese Bande ist im Spektrum nach dem Abwaschen bei beiden Belichtungs-dosen nicht mehr vorhanden. Sollte FIrPic also einen negativen Einfluss auf die Effizienz oder Funktion der OLED, beziehungsweise auf das Fabrikationsprinzip derselbigen haben, so kann durch einen Abwaschvorgang der Quencher aus dem Material entfernt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

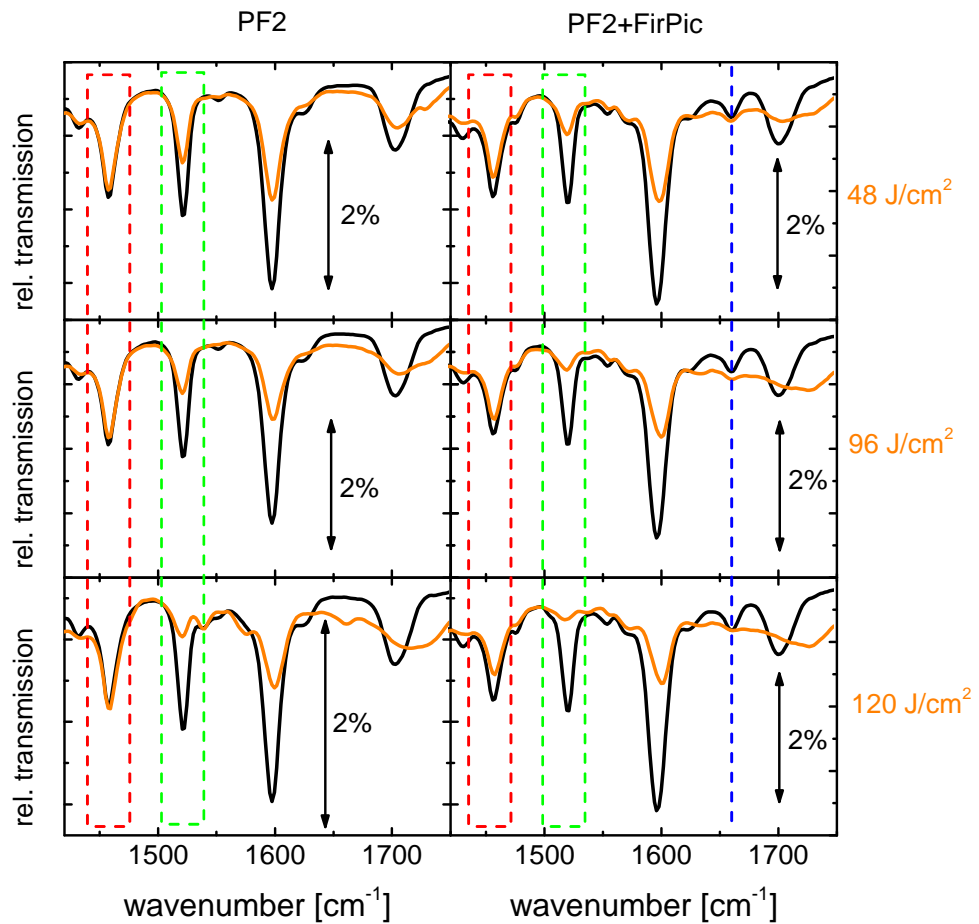


Abbildung 4.32: IR-Spektren von PF2 vor (schwarz) und nach (orange) der Belichtung bei verschiedenen Belichtungs Dosen, welche durch die orangefarbenen Zahlen rechts beschrieben sind. Die Spektren in der linken Spalte zeigen reines PF2, die in der rechten Spalte wurden mit FIrPic versetzt, was durch die Bande bei 1662 cm⁻¹ (blau) zu sehen ist. Die Quervernetzung ist für das Material mit FIrPic effektiver, allerdings ist diese mit einer stärkeren Degradation des Materials verbunden. Die Spektren wurden gegeneinander verschoben.

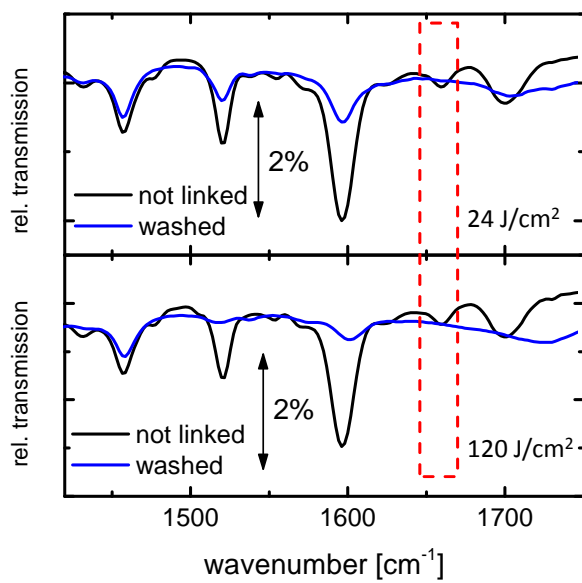


Abbildung 4.33: IR-Spektren vor der Belichtung (schwarz) und nach dem Belichten und Abwaschen (blau) von PF2 mit FIrPic, für kurze und lange Belichtungszeiten. FIrPic kann mit Tetrahydrofuran aus der Schicht gewaschen werden. Dies ist anhand der rot markierten Bande nachweisbar.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Materialien F_4ZnPc und C_{60} , welche in organischen Solarzellen verwendet werden, untersucht. Dabei wurde die Orientierung von F_4ZnPc im Einzelnen, als auch in Kombination mit C_{60} unter dem Einfluss verschiedener Parameter mittels Infrarotspektroskopie analysiert. Des Weiteren wurde die Methode der lichtinduzierten Quervernetzung von organischen Materialien zur Fertigung von Schichtsystemen in elektronischen Bauteilen quantifiziert, wobei ebenfalls Infrarotspektroskopie angewandt wurde.

Damit genaue Informationen über die Orientierung von F_4ZnPc aus den Infrarotspektren bezogen werden können, wurde eine Möglichkeit hergeleitet wie der durchschnittliche Winkel zwischen der Molekülebene von F_4ZnPc und der Substratoberfläche bestimmt werden kann. Dabei werden die Dipolmomente bezüglich ihrer Lage im Molekül unterschieden und auf die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts projiziert. Aus dem Vergleich mit dem Spektrum eines unorientierten Films kann aus den Absorbanzen von Schwingungsmoden parallel und senkrecht zur Molekülebene der Orientierungswinkel bestimmt werden, welcher als Ordnungsparameter einer Schicht verwendet wurde. Die Vorteile der Methode bestehen darin, dass nur ein Spektrum des zu untersuchenden Films aufgenommen werden muss. Zudem muss das Spektrum des unorientierten Moleküls bekannt sein und eine Zuordnung von mindestens zwei Absorptionsbanden zur Lage ihrer Übergangsdipolmomente möglich sein, wobei diese in unterschiedliche Richtungen zeigen müssen. Die Methode kann theoretisch auch auf andere Moleküle angewendet werden [29]. Sofern diese allerdings andere symmetrische Eigenschaften wie F_4ZnPc aufweisen, müssen eventuell Vereinfachungen oder Winkelnäherungen getroffen werden um den Orientierungswinkel als einzige Variable zu erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass F_4ZnPc auf Silizium in Form einer orientierten Schicht aufwächst. Dies wurde daraus geschlossen, dass unter verschiedenen Einfallswinkeln sich die relativen Intensitäten von Absorptionsbanden im Infrarotspektrum ändern. Des Weiteren wurde der Einfluss der Substrattemperatur während des Aufdampfens analysiert. Winkelabhängige Messungen haben dabei gezeigt, dass deutliche Intensitätsunterschiede je nach Substrattemperatur erkennbar sind. Eine Analyse bezüglich des Orientierungswinkels zeigt, dass sowohl in kalt- als auch in warmgedampften F_4ZnPc -Filmen auf Silizium ein hoher Grad an Orientierung messbar ist. Es wurde in 30 nm dicken Filmen, je nach Substrattemperatur, ein Orientierungswinkel von 80° bis 89° ermittelt. Für sehr dünne Schichtdicken von 1 nm zeigt der Orientierungswinkel Unterschiede bezüglich der Substrattemperatur. Der Winkel ist bei warmgedampften Filmen geringer, was entweder einer größeren Unordnung oder einem anderen Winkel der Moleküle entspricht. Mit steigender Schichtdicke ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten.

5. Zusammenfassung

Untersuchungen von F_4ZnPc auf Gold in Reflexionsgeometrie zeigen verglichen mit Silizium einen geringeren Orientierungswinkel von 47° , was sehr wahrscheinlich an einer planaren Ausrichtung in den ersten Monolagen von F_4ZnPc auf Gold liegt. Rasterkraftaufnahmen zeigen rauere Filme von F_4ZnPc auf Gold als auf Silizium. Das Gleiche ist bei C_{60} zu beobachten.

Der Orientierungswinkel von F_4ZnPc auf MoO_3 in 30 nm dicken Filmen liegt bei 66° und damit zwischen denen von Silizium und Gold. Winkelabhängige Messungen auf MoO_3 zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie auf Silizium, allerdings deutet auch hier manches auf eine geringere Orientierung als auf Silizium hin.

Das Materialsystem $F_4ZnPc:C_{60}$ wurde in verschiedenen Kombinationen untersucht, wobei für die Anwendung eine Bulk-Hetero-Junction von besonderem Interesse ist. Hier sind anhand der winkelabhängigen Intensitätsänderungen ebenfalls Unterschiede bezüglich der Temperatur des Substrats erkennbar, wenn auch nicht so deutlich wie bei reinem F_4ZnPc auf Silizium. Der Orientierungswinkel der F_4ZnPc -Moleküle in einer Bulk-Hetero-Junction auf Silizium zeigt in dünnen Schichten warm- und kaltgedampfter Filme ein ähnliches Verhalten wie bei reinem F_4ZnPc . Dies ist auf eine Wechselwirkung mit dem Siliziumsubstrat zurückzuführen, welche mit zunehmender Schichtdicke vernachlässigbar ist. Der Orientierungswinkel nähert sich dann an die 55° , welche einen unorientierten Film repräsentieren. Dieses Verhalten wird durch die zufällige Durchmischung mit dem C_{60} erklärt. Bei warmgedampften Filmen ist der Effekt besser zu beobachten als bei Kaltgedampften.

Da nur bei invertierten Solarzellen eine Effizienzerhöhung durch beheizte Substrate erreicht wurde, wurde der Fall untersucht, bei dem eine BHJ auf C_{60} bei $110^\circ C$ aufgedampft wurde. Dabei ist festzuhalten, dass eine Orientierung von circa 66° erkennbar ist und diese nicht von der Schichtdicke abhängt, was hingegen bei einer BHJ auf Silizium der Fall ist. Eventuell deutet dies darauf hin, dass durch das Aufdampfen auf C_{60} eine Morphologie im ganzen Film erreicht wird, welche für die Funktion der Solarzellen besonders günstig ist.

Untersuchungen an einem Bi-Layer Schichtsystem aus C_{60} und F_4ZnPc bestätigen zunächst das Konzept der Bestimmung des Orientierungswinkels. Die für die verschiedenen Messgeometrien hergeleiteten Formeln liefern für eine Bi-Layer-Schicht auf Silizium und auf Gold das gleiche Ergebnis. Rasterkraftaufnahmen zeigen, dass die Bi-Layer-Schicht auf Gold rauer ist, was wahrscheinlich an der größeren Rauigkeit von C_{60} auf Gold liegt. Der durchschnittliche Orientierungswinkel, wird dadurch aber nicht beeinflusst. Winkelabhängige Messungen zeigen qualitativ den gleichen Trend wie auf Silizium und MoO_3 , allerdings deuten geringere relative Intensitätsänderungen auf einen geringeren Grad an Orientierung hin, verglichen mit F_4ZnPc auf Silizium. Dies bestätigt der Orientierungswinkel von F_4ZnPc auf C_{60} in 30 nm dicken Schichten, welcher mit circa 70° kleiner ist als auf Silizium. Ein Heizen des Substrats sorgt bei diesen Schichtdicken für keinen signifikanten Unterschied, genauso wenig wie das Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. In dünnen Schichten zwischen 1 nm und 5 nm Dicke ist ein interessantes Verhalten zu beobachten. Unabhängig von der Temperatur liegt der Orientierungswinkel bei 1 nm dicken Schichten bei circa 55° . Mit steigender Schichtdicke bildet sich eine Orientierung im Film aus, was bei Raumtemperatur schneller geschieht. Deshalb wird gefolgert, dass hier der

Winkel von 55° keinen unorientierten Film beschreibt, sondern sich die F_4ZnPc -Moleküle in dünnen Schichten tatsächlich in diesem Winkel anordnen. In höheren Lagen ändert sich der Orientierungswinkel.

Der Prozess der Quervernetzung konnte durch Infrarotspektroskopie sehr gut nachvollzogen werden. Dabei wurden im Spektrum von beiden Polymeren die Verschiebung, Verbreiterung und die Intensitätsabnahme von bestimmten Banden in Abhängigkeit von der Belichtungsdosis beobachtet. Dies spiegelt die chemischen Reaktionen wieder, welche bei der Quervernetzung ausgelöst werden. Es wurde bei beiden Polymeren eine Verringerung der Löslichkeit beobachtet. Im Falle von PF1 erreicht diese bei 36 J/cm^2 ein Maximum bei dem circa 90 % des Materials durch Tetrahydrofuran nicht abgewaschen werden. Durch eine Simulation wurde festgestellt, dass bei dieser Belichtung 82 % der reaktiven Gruppen vernetzt sind. Allerdings sorgt auch schon eine Vernetzung von 52 % der Gruppen bei einer Dosis 19 J/cm^2 zu einem Effekt, welcher bewirkt dass 87 % des Materials nicht mehr abgewaschen werden. PF2 zeigt ein Maximum der Löslichkeitsverringerung bei einer Belichtungsdosis von 72 J/cm^2 was zu einem Verbleib von circa 93 % an Material auf der Probe führt. Bei höheren Dosen ist bei allen Materialien das Einsetzen von Degradation zu beobachten.

Das Hinzufügen des Triplettquencher FIrPic sorgt für eine effizientere Quervernetzung der Polymere, allerdings sind in den Spektren Hinweise darauf zu finden, dass dadurch auch die Degradation begünstigt wird. FIrPic wird durch das Abwaschen der Probe mit Tetrahydrofuran aus der Schicht entfernt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Williams. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 32:1505–1514, 1960.
- [2] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [3] J.C. Hummelen F. Wudl G. Yu, J. Gao and A.J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270:1789, 1995.
- [4] Ning Li Tayebbeh Ameri and Christoph J. Brabec. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. *Energy and Environmental Science*, 6:2390–2413, 2013.
- [5] Michael Grätzel. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13:838–842, 2014.
- [6] Ashraf Uddin Matthew Wright. Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 107:87–111, 2012.
- [7] C. W. und S. A. VanSlyke Tang. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51:913–915, 1987.
- [8] Donald Lupo Wolfgang Clemens Klaus Hecker, Sven Breitung. *Organic and Printed Electronics*. VDMA Verlag GmbH, 2011.
- [9] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2009.
- [10] P. I. Richards S. A. Goudsmit. *The Order of Electron Shells in ionized Atoms*, volume 51. 1964.
- [11] F. Hund. Deutung der molekülspektren, i und ii. *Zeitschrift für Physik*, 40:724–764, 1927.
- [12] Wolfgang Demtröder. *Experimental Physik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch, 2010.
- [13] H. Kaufmann A. Hädener. *Grundlagen der organischen Chemie 11. Auflage*. Birkhäuser Verlag, 2006.
- [14] J. P. Calbert D. A. da Silva Filho und J. Cornil Brédas, J. L. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(9):5804–5809, 2002.

- [15] Jason Locklin Zhenan Bao. *Organic Field-Effect Transistors*. Crc Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [16] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19:1924–1945, 7 2004.
- [17] Ananth Dodabalapur. Organic light emitting diodes. *Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science*, 102:259–267, 1997.
- [18] Hans Lüth Harald Ibach. *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch, 2009.
- [19] S. Matthew Menke and Russell J. Holmes. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.*, 7:499–512, 2014.
- [20] Carsten Deibel, Thomas Strobel, and Vladimir Dyakonov. Role of the charge transfer state in organic donor/acceptor solar cells. *Advanced Materials*, 22(37):4097–4111, 2010.
- [21] M.C. Scharber and N.S. Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1929 – 1940, 2013. Topical issue on Conductive Polymers.
- [22] Steffen Pfuetzner, Jan Meiss, Annette Petrich, Moritz Riede, and Karl Leo. Thick c60:znpc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates. *Applied Physics Letters*, 94(25):–, 2009.
- [23] Torsten Fliesbach. *Elektrodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 5. Auflage, 2008.
- [24] Herman Haken; Hans Cristoph Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Verlag, 5. edition, 2006.
- [25] D. Bormann R. Brendel. An infrared dielectric function model for amorphous solids. *Journa of Applied Physics*, 71:6, 1992.
- [26] Wolfgang Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons. An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. Springer, Berlin, 2006.
- [27] Tobias Glaser. *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [28] Takeshi Hasegawa. A novel measurement technique of pure out-of-plane vibrational modes in thin films on a nonmetallic material with no polarizer. *J. Phys. Chem*, 106:4112–4115, 2002.

- [29] Reinhard Scholz, Marion Friedrich, Georgeta Salvan, Thorsten U Kampen, Dietrich R T Zahn, and Thomas Frauenheim. Infrared spectroscopic study of the morphology of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride films grown on h-passivated si(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(38):S2647, 2003.
- [30] Aneta Slodek. *Optical Limiting Effect of New Synthesized Phthalocyanines in Solution nad in Solid State*. PhD thesis, University of Bremen, 2010.
- [31] www.sigmaaldrich.com.
- [32] M. K. Debe. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 55:3354, 1984.
- [33] M. K. Debe and K. K. Kam. Effect of gravity on copper phthalocyanine thin films ii: Spectroscopic evidence for a new oriented thin film polymorph of copper phthalocyanine grown in a microgravity environment. *Thin Solid Films*, 186:289–325, 1990.
- [34] T. Ikame, K. Kanai, Y. Ouchi, E. Ito, A. Fujimori, and K. Seki. Molecular orientation of f16znpc deposited on au and mg substrates studied by nexafs and irras. *Chemical Physics Letters*, 413:373–378, 2005.
- [35] Hany Aziz and Zoran D. Popovic. Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices. *Chemistry of Materials*, 16(23):4522–4532, 2004.
- [36] Kenji Kawano, Roberto Pacios, Dmitry Poplavskyy, Jenny Nelson, Donal D.C. Bradley, and James R. Durrant. Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(20):3520 – 3530, 2006.
- [37] C. Hein. *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [38] I. Vladimirov. Entwicklung eines nahfeld- rastersondenmikroskops auf grundlage organischer leuchtdioden. Master’s thesis, Universität Heidelberg, 2011.
- [39] Sebastian Beck. Infrarotspektroskopie an organischen charge-transfer-komplexen. Master’s thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.
- [40] Sabina Hillebrandt. Infrarot-reflexions-absorptions-spektroskopie an selbstorganisierenden monolagen auf gold. Master’s thesis, University of Heidelberg, 2014.
- [41] Robert John Bell. *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press Inc, 1972.
- [42] Pietrick Hudhomme. An overview of molecular acceptors for organic solar cells. *EPJ Photovoltaics*, 4:11, 2013.

- [43] Moritz Riede, Christian Uhrich, Johannes Widmer, Ronny Timmreck, David Wynands, Gregor Schwartz, Wolf-Michael Gnehr, Dirk Hildebrandt, Andre Weiss, Jaehyung Hwang, Sudhakar Sundarraj, Peter Erk, Martin Pfeiffer, and Karl Leo. Efficient organic tandem solar cells based on small molecules. *Advanced Functional Materials*, 21(16):3019–3028, 2011.
- [44] *www.wikipedia.de*.
- [45] Neil B. MCKeown. Phthalocyanine materials - synthesis, structure and function. *Cambridge University Press*, 1998.
- [46] D. Wöhrle A. Hirth, U. Michelsen. Photodynamische tumorthherapie. *Chemie in unserer Zeit*, 33 (2):84–94, 1999.
- [47] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, editors. *The Phthalocyanines*. Wiley, 1986-1993.
- [48] Jan Meiss, Andre Merten, Moritz Hein, Christoph Schuenemann, Stefan SchÄ€fer, Max Tietze, Christian Uhrich, Martin Pfeiffer, Karl Leo, and Moritz Riede. Fluorinated zinc phthalocyanine as donor for efficient vacuum-deposited organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 22(2):405–414, 2012.
- [49] Felix Schell. Master’s thesis, University of Heidelberg, 2014.
- [50] N. B. Larsen K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali. Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, 101:174–201, 2005.
- [51] Paul Calvert. Inkjet printing fpr materials and devices. *Chemistry of Materials*, 13:3299–3305, 2001.
- [52] Jun Yeob Lee Jonghee Lee, Jeong-Ik Lee and Hye Yong Chu. Enhanced efficiency and reduced roll-off in blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes with a mixed host structure. *AppliedPhysics Letters*, 94:193305, 2009.
- [53] W. Theiss. *Scout*. Achen, Germany, 2013.
- [54] Michael A. Stroschio. G. J. Iafrate J.-P-Sun G. I. Haddad SeGi Yu, K. W. Kim. Transfer matrix method for interface optical-phonon modes in multiple-interface heterostructure systems. *Journa of Applied Physics*, 82:3363, 1997.
- [55] Roger Mead John Ashworth Nelder. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308–313, 1965.
- [56] E. Hasegawa M. Kawakami M. Morita, T. Ohmi and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68:1272, 1990.
- [57] *Turbomole V6.3 2011*. University of Karlsruhe und Forrschugungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007.
- [58] Eberhard Engel Reiner M. Dreizler. *Density Functional Theory : An Advanced Course*. Springer, 2011.

- [59] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [60] Anthony P. Scott and Leo Radom. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree fock, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41):16502–16513, 1996.
- [61] F. R. Kessler. Innere bandübergänge als absorptionsmechanismus freier ladungsträger in halbleitern (i). *phys. stat. sol.*, 5:1–29, 1964.
- [62] Greg Haugstad. *Atomic Force Microscopy*. Wiley & Sons, 2012.
- [63] N. M. Bashara R. M. A. Azzam. *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science Pub Co., 1987.
- [64] William Karstens D. Y. Smith, Mitio Inokuti. A generalized cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:3883–3893, 2001.
- [65] *SpectraRay/3-Measuring, modeling, simulation and fits for enhancing ellipsometers*.
- [66] *LED ENGIN High Efficacy 365nm UV LED Emitter LZ1-00U600*.
- [67] *jmol.sourceforge.net*.
- [68] J. Sindu Louis, D. Lehmann, M. Friedrich, and D. R. T. Zahn. Study of dependence of molecular orientation and optical properties of zinc phthalocyanine grown under two different pressure conditions. *Journal of Applied Physics*, 101(1):–, 2007.
- [69] Daniel R. Tackley, Geoffrey Dent, and W. Ewen Smith. Ir and raman assignments for zinc phthalocyanine from dft calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:3949–3955, 2000.
- [70] S.K. Kulkarni S. Senthilarasua, R. Sathyamoorthya. Substrate temperature effects on structural orientations and optical properties of zincphthalocyanine (znpc) thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 122:100–105, 2005.
- [71] W. S. Hu, Y. T. Tao, Y. J. Hsu, D. H. Wei, and Y. S. Wu. Molecular orientation of evaporated pentacene films on gold: Alignment effect of self-assembled monolayer. *Langmuir*, 21(6):2260–2266, 2005. PMID: 15752014.
- [72] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, and B. A. Parkinson. Energy level alignment and two-dimensional structure of pentacene on au(111) surfaces. *Journal of Applied Physics*, 91(5):3010–3014, 2002.
- [73] Yuzhu Shi Zuliang Zhuo Lifang Lu Dewei Zhao-Zheng Xu Fujun Zhang, Fengyong Sun and Yongsheng Wang. Effect of an ultra-thin molybdenum trioxide layer and illumination intensity on the performance of organic photovoltaic devices. *Energy and Fuels*, 24:3739–3742, 2010.

- [74] K. Fostiropoulos Donald R. Huffman W. Krätschmer, Lowell D. Lamb. C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347:354–358, 1990.
- [75] * Norm Herron Bruce Chase and Edd Holler. Vibrational spectroscopy of fullerenes (c₆₀ and c₇₀). temperature dependant studies. *J. Phys. Chem*, 996:4262–4266, 1992.
- [76] Richard J. Colton Eric I. Altman. The interaction of c₆₀ with noble metal surfaces. *Surface Science*, 295:13–33, 1993.
- [77] Dror Sarid Dong Chen. Growth of c₆₀ films on silicon surfaces. *Surface Science*, 318:74–82, 1994.
- [78] A. V. Hamza W. J. Siekhaus M. Moalem, M. Balooch and D. R. Olander. Surface mobility of c₆₀ on sio₂. *The Journal of Chemical Physics*, 99:4855–4859, 1993.
- [79] T. L. Makarova and A. Ya. Vul. Oriented growth of oxygen-free c₆₀ crystallites on silicon substrates. *Physics of the Solid State*, 41:319–323, 1999.
- [80] M. G. Mitch L. J. Pilione S. J. Chase, W. S. Bacsa and J. S. Lannin. Surface-enhanced raman scattering and photoemission of c₆₀ on noble-metal surfaces. *Physical Review B*, 46:7873–7877, 1992.
- [81] Klaus Szulzewsky Bjiirn Pietzak Roger Smith Asta Richter, Ronald Ries. The growth mechanisms and morphology of c₆₀ films on different substrates. *Surface Science*, 394:201–220, 1997.
- [82] Sebastian Beck. *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*. PhD thesis, University of Heidelberg, 2014.
- [83] Xiang-Yu Chen Chun-Sing Lee-Jian-Xin Tang Huai-Xin Wei, Yan-Qing Li. Annealing-induced phase separation in small-molecular bulk heterojunctions. *Organic Electronics*, 15:2810–2816, 2014.
- [84] L. Ke P. Liu A.K.K. Kyaw-X.W. Sun-G.Q. Lo D.L. Kwong D.W. Zhao, S.T. Tan. Optimization of an inverted organic solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94:985–991, 2010.
- [85] Hin-Lap Yip & Alex K.-Y. Jen Steven K. Hau. A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture. *Polymer Reviews*, 50:474–510, 2010.
- [86] U. Herr X. Zhu, R. Birringer and H. Gleiter. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Physical Review B*, 35:9085–9090, 1987.
- [87] *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2014 Version 2.3.3.
- [88] c. Affolter M. Badertscher E. Pretsch, P. Bühlmann. *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Springer-Verlag.

- [89] Organisch-Chemisches Institut Private Kommunikation: Korwin Schelkle; Universität Heidelberg.
- [90] F. Kaufman O. L. J. Gijzeman and G. Porter. Oxygen quenching of aromatic triplet states in solution. *Royal Society of Chemistry*, 69:708–720, 1973.

A. Orientierungswinkel unter der Berücksichtigung unorientierter Molekülanteile

A.1. Senkrechte Transmission

Es wird angenommen, dass sich die Kopplungskonstante $g^{(j)}$ einer Molekülschwingung j in einem Film, sich aus einem Anteil an Molekülen zusammensetzt, welche unter einem Winkel β_α zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts orientiert sind und einem Anteil an Molekülen welche eine zufällige Orientierung bezüglich dieser Referenzrichtung haben. Es sei $0 \leq t \leq 1$ der Anteil der orientierten Moleküle in der Schicht.

$$g^{(j)} = t g_{\text{orientiert}}^{(j)} + (1-t) g_{\text{nicht-orientiert}}^{(j)} \quad (\text{A.1})$$

$$= t \sum_{\alpha} \langle \cos^2 \beta_{\alpha} \rangle f_{\alpha}^{(j)} + (1-t) \frac{1}{3} \sum_{\alpha} f_{\alpha}^{(j)}. \quad (\text{A.2})$$

Für eine OP- und IP-Schwinung folgt, siehe Abschnitt 2.3.2:

$$g^{(\text{OP})} = t \frac{\sin^2 \delta}{2} f_z + (1-t) \frac{f_z}{3}, \quad (\text{A.3})$$

$$g^{(\text{IP})} = \frac{t}{2} (f_x + f_y \cos^2 \delta) + \frac{(1-t)}{3} (f_x + f_y). \quad (\text{A.4})$$

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften $f_x = f_y = f$ lassen sich folgende Gleichungen definieren:

$$\tau_{\text{OP}}^{\text{OP}} \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{OP})}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{OP})}} = \frac{3t \sin^2 \delta}{2} + (1-t), \quad (\text{A.5})$$

$$\tau_{\text{IP}}^{\text{IP}} \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{IP})}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{IP})}} = \frac{3t (1 - \cos^2 \delta)}{4} + (1-t). \quad (\text{A.6})$$

Das Verhältniss $\frac{g_{\text{orientiert}}^{(j)}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(j)}}$ kann aus den Absorbanzen der entsprechenden Banden bestimmt werden. $\tau^{(j)}$ gibt jeweils einen Skalierungsparameter an, welcher die gemessenen

A. Orientierungswinkel unter der Berücksichtigung unorientierter Molekülanteile

Absorbanzen auf die gleiche Stoffmenge normiert. Dieser berücksichtigt neben der tatsächlichen jeweiligen Stoffmenge an spektroskopierten Molekülen auch dielektrische Effekte der Umgebungsmedien. Sofern der Skalierungsfaktor bestimmt werden kann, lassen sich aus den zwei Gleichungen A.5 und A.6 die beiden Unbekannten δ und t bestimmen.

A.2. Reflexion auf Metallen

Die gleichen Überlegungen wie in Abschnitt A.1, übertragen auf die Geometrie bei der Messung auf Metallen in Reflexion, liefern:

$$\tau^{\text{OP}} \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{OP})}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{OP})}} = 3t \cos^2 \delta + (1 - t) , \quad (\text{A.7})$$

$$\tau^{\text{IP}} \frac{g_{\text{orientiert}}^{(\text{IP})}}{g_{\text{nicht-orientiert}}^{(\text{IP})}} = \frac{3t \sin^2 \delta}{2} + (1 - t) . \quad (\text{A.8})$$

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meines Studiums unterstützt haben und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die Bereitstellung des interessanten Themas, sowie die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Tobias Glaser für die hervorragende Betreuung, die hilf- und lehrreichen Ratschläge sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Sebastian Beck, Sabina Hillebrandt und Felix Schell für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten und die kompetenten Diskussionen während des ganzen Jahres.

Der gesamten Arbeitsgruppe Pucci sowie allen Angestellten und Mitarbeitern der InnovationLab GmbH für die produktive und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern, die mir ein Studium ermöglicht haben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Claudia, sowie allen meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben.

Eidstattliche Erklärung:

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

Heidelberg, den 30. 10. 2014