

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit
in Physik

vorgelegt von
Andrey Butkevich
geboren in Sankt-Petersburg (Russland)
2018

Infrarotspektroskopische Untersuchungen am
organischen Halbleitermaterial TAPP-Br in
Dünnschichtsystemen unter UHV-Bedingungen

Diese Bachelorarbeit wurde angefertigt von
Andrey Butkevich

am
Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von
Prof. Dr. Annemarie Pucci

Infrarotspektroskopische Untersuchungen am organischen Halbleitermaterial TAPP-Br in Dünnschichtsystemen unter Ultrahochvakuumbedingungen: Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden infrarotspektroskopische Messungen an dünnen Schichten des organischen n-Halbleitermaterials TAPP-Br (*Benzo(1,2,3-g'h':4,5,6-gh) diperimidine, 4,5,11,14-tetrabromo-2,9-bis(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropyl)*) beziehungsweise $C_{28}H_4Br_4F_{14}N_4$) sowie des Übergangsmetalloxids Molybdän(VI)-oxid (MoO_3) durchgeführt. Durch das Koverdampfen beider Materialien wurde das Dotierverhalten von TAPP-Br mit MoO_3 für verschiedene Dotantenkonzentrationen analysiert. Durch das sequentielle Aufdampfen der Materialien konnte die räumliche Ausdehnung ihrer Wechselwirkung über die Grenzfläche untersucht werden. Dies ist mittels infrarotspektroskopischer Untersuchung möglich, da durch den Ladungstransfer neue Absorptionsbanden im Vergleich zu ungeladenen Molekülen auftreten können. Dadurch können die geladenen Moleküle anhand des veränderten Schwingungsspektrums identifiziert werden. Die Probenherstellung erfolgte durch thermisches Verdampfen der Materialien unter Ultrahochvakuumbedingungen auf doppelseitig poliertes Silizium, die Charakterisierung durch *in-situ* IR-Transmissionsmessungen in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) sowie durch Rasterkraftmikroskopie unter Umgebungsbedingungen. Die Auswertung der Dotierexperimente zeigte, dass es bei der Dotierung von TAPP-Br mit MoO_3 zur Bildung von geladenen TAPP-Br-Molekülen kommt. Die Beschreibung der TAPP-Br-Ionen wurde dabei als von der Dotierkonzentration mit MoO_3 abhängig festgestellt. Bei der Auswertung der Schichtexperimente wurde festgestellt, dass bei der TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche (TAPP-Br auf MoO_3) beide Materialien geladen vorliegen und sich eine Raumladungszone ausbildet, deren räumliche Ausdehnung auf 4-5 nm bestimmt wurde. Die dabei auftretenden geladenen TAPP-Br-Moleküle wurden mit einem Modell beschrieben, welches sich von dem der TAPP-Br-Ionen der Koverdampfexperimente unterscheidet. Bei der MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche (MoO_3 auf TAPP-Br) konnte weder eine Raumladungszone noch Bildung von geladenen Materialien festgestellt werden. Durch nachträgliches Ausheizen der Probe bei ca. 120°C für 45 min konnte nur ein minimal gesteigerter Ladungstransfer beobachtet werden.

Infrared spectroscopic investigations of the organic semiconductor TAPP-Br under ultra high vacuum conditions: The present thesis focuses on the analysis of thin films of the organic n-type semiconductor TAPP-Br and the transition metal oxide MoO_3 using *in situ* infrared spectroscopy. By co-evaporation of both materials the doping behaviour of TAPP-Br doped with MoO_3 was investigated for different dopant concentrations. By sequential vapour deposition of the materials the spatial extent of their interaction range at the interface was analysed. This was possible by applying infrared spectroscopy since new absorption bands may arise due to because of the charge transfer. Therefore, the charged molecules can be identified using the changed vibrational spectrum. The samples were fabricated by thermal evaporation of the materials under ultrahigh vacuum conditions on double side polished silicon substrate. Their characterization was made by *in-situ* infrared transmission measurement in an ultrahigh vacuum-chamber (UHV-chamber) as well as by atomic force microscopy under ambient conditions. The analysis of the doping experiments revealed that charged TAPP-Br molecules are formed during the doping of TAPP-Br with MoO_3 . It was found that the characterization of the TAPP-Br ions depends on the doping concentration. The evaluation of the layer stack experiments provided the result that both materials are partially charged at the TAPP-Br/ MoO_3 interface (TAPP-Br on MoO_3). Additionally, the formation of a space charge region with the spatial extent of 4-5 nm was confirmed. Here, the charged TAPP-Br molecules were described by a model which was different from the ones of the doping experiments ions. At the MoO_3 /TAPP-Br interface (MoO_3 on TAPP-Br), there was no evidence for the formation of a space charge region. Finally, by subsequent heating of the sample at approximately 120°C during 45 min it was possible to observe a slightly enhanced charge transfer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Wechselwirkung von Licht und Materie	3
2.1.1	Elektromagnetische Wellen im Medium	3
2.1.2	Dielektrische Funktion	4
2.1.3	Oszillatormodell der Molekülschwingungen	5
2.1.4	Der Brendel-Oszillator	5
2.1.5	Transmissionsvermögen von Dünnschichtsystemen	6
2.2	Organische Halbleiter	7
2.3	Dotieren organischer Halbleiter	8
3	Experimenteller Aufbau	10
3.1	FTIR-Spektrometer	10
3.2	UHV-Kammer	11
3.3	Raster-Kraft-Mikroskop	12
4	Methoden	15
4.1	Probenpräparation	15
4.2	Durchführung einer <i>in-situ</i> IR-Messung in der UHV-Kammer	15
4.3	Simulationen mit SCOUT	16
4.4	Bestimmung der Tooling-Faktoren der Verdampfer	16
5	Materialien	18
5.1	Siliziumsubstrat	18
5.2	TAPP-Br	19
5.3	Molybdän(VI)-oxid (MoO_3)	21
6	Ergebnisse und Diskussion	23
6.1	Koverdampfen von TAPP-Br und MoO_3	23
6.1.1	Durchführung der Dotierexperimente	23
6.1.2	Modellierung der dielektrischen Funktion der TAPP-Br-Kationen	27
6.1.3	Vergleich der Modelle der TAPP-Br-Kationen	30
6.2	Schichtexperimente mit TAPP-Br und MoO_3	32
6.2.1	Die TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche	32
6.2.2	Die MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche	39
6.3	Oberflächenuntersuchung mit Hilfe des Raster-Kraft-Mikroskops	43
6.3.1	Reine Materialien	43
6.3.2	Mischsysteme	43
6.3.3	Schichtexperimente	45
7	Zusammenfassung und Ausblick	48
	Literaturverzeichnis	50
	Anhang	53
A.1	Detektorstabilität	53
A.2	Brendeloszillatoren der dielektrischen Funktionen	54
A.3	Fehlerabschätzung	57
A.4	Winkelaufgelöste Transmissionsmessungen	58

1 Einleitung

Schon vor langer Zeit bestand ein großes Interesse an organischen Halbleitern und deren Erforschung. Obwohl die photoleitenden Eigenschaften von Anthracen bereits im Jahre 1906 von *Pochettino* entdeckt wurden [1], hatten organischen Halbleiter vorerst industriell keine große Bedeutung. Erst ab Ende des letzten Jahrhunderts - also in den letzten 30 Jahren - stieg das industrielle und akademische Interesse mit der Realisierung organischer Solarzellen und Leuchtdioden rapide an [2]. Damit kam ebenfalls der Durchbruch an organischen Halbleitern, denn diese lassen sich in vielen technischen Bauteilen als wichtige Bestandteile finden. Verschiedene Displaytypen basieren gänzlich auf organischen Leuchtdioden, auch OLEDs¹ genannt. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind organische Feldeffekttransistoren (OFETs²). Desweiteren sind organischen Halbleiter für die Solarindustrie interessant, da die derzeit den Markt dominierenden siliziumbasierende Solarzellen in ihrer Herstellung sehr energie- und kostenaufwändig sind. Damit bildet die Erforschung organischer Solarzellen eine gute Alternative, da deren Herstellung über Druckprozesse nicht nur kostengünstiger ist, sondern ebenfalls flexiblere Einsetzbarkeit darbieten soll [3]. Probleme sind jedoch zum einen die deutlich schlechtere Effizienz von organischen gegenüber den siliziumbasierenden Solarzellen [4], welches insbesondere durch eine geringe Ladungsträgerzahl und schlechtere Ladungsträgermobilität bedingt ist [5]. Zum anderen ist ein Großteil organischer Solarzellen instabil unter Sonnenlicht sowie Luftatmosphäre [6], weshalb diese nur eine kurze Lebensdauer aufweisen. Damit haben organische Solarzellen zwar großes Potential, dieses muss jedoch über längere und kostenaufwändige Forschungsarbeit entfaltet werden, bis die organischen Solarzellen tatsächlich die Siliziumbasierenden ersetzen könnten.

Als eines von vielen solcher Forschungsprojekte kam der Forschungsbereich 1249 (SFB-1249) *N-Heteropolyzyklen als Funktionsmaterialien* zustande. In diesem Forschungsprojekt arbeiten Physiker und Chemiker verschiedener Institute zusammen und interdisziplinär am Verständnis und an der Charakterisierung neuer Funktionsmaterialien für den Anwendungsbereich organischer Elektronik. Dazu sollen die grundlegenden Elementarprozesse solcher Materialien untersucht und verstanden werden. Das Ziel dieser Forschungsarbeit ist somit ein rationaler Zugang zu neuen organischen Halbleitermaterialien, darunter das Erkennen von Aufbauprinzipien, welche die Kontrolle über molekulare Eigenschaften sowie die Charakteristiken der resultierenden Materialien liefern [7].

Ein Teilprojekt ist die infrarotspektroskopische Untersuchung der Absorption, des möglichen Ladungstransfers, der Struktur und der Degradation von bauteilrelevanten Schichten auf technisch interessanten Oberflächen. Die Methode der Infrarotspektroskopie ist deshalb vom Vorteil, da es sich um eine nichtinvasive Methode handelt und die organischen Moleküle besonders stark infrarotaktive Banden aufweisen. Damit lassen sich Informationen über das optische und damit resultierende molekulare Verhalten organischer Materialien in kondensierter Phase gewinnen [8].

Die vorliegende Bachelorarbeit fand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Annemarie Pucci im Kirchhof-Institut für Physik in Heidelberg statt. Die Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit Oberflächenphysik und Infrarotspektroskopie. Im Fokus stehen Untersuchungen an Dünnschichtsystemen, Nanostrukturen und quasi-eindimensionalen präparierten Atomketten. Die Arbeitsgruppe verwendet vor allem IR-Spektroskopie unter Vakuumbedingungen als ihre Messmethode [9].

Desweiteren nimmt ein Teil der Arbeitsgruppe unter Führung von Prof. Dr. Annemarie Pucci an der Forschung im InnovationLab teil. Dies erfolgt in Kooperation von Forschungsgruppen von Prof. Wolfgang Kowalsky aus der Technischen Universität Braunschweig und Prof. Wolfram Jägermann aus der Technischen Universität Darmstadt. Im Fokus der Forschung steht die Untersuchung fundamentaler Eigenschaften organischer Dünnschichten unter Hochvakuum, vor allem dotierter Schichten, Oberflächen und selbstorganisierten Einzelschichten, den sogenannten SAMs³ [10].

¹OLED: englisch für organic light emitting diode

²OFET: englisch für organic field-effect transistor

³SAM: englisch für self-assembled monolayer

In dieser Arbeit wird das organische Halbleitermaterial TAPP-Br (*Benzo(1,2,3-g'h':4,5,6-gh) diperimidine, 4,5,11,14-tetrabromo-2,9-bis(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropyl)*) beziehungsweise $C_{28}H_4Br_4F_{14}N_4$ zusammen mit dem Übergangsmetalloxid Molybdän(IV)-oxid (MoO_3) infrarotspektroskopisch untersucht. Dabei ist TAPP-Br als ein n-Halbleiter (Elektronenleiter) von besonderem Interesse, da die Funktionalität bekannter n-Halbleiter vor allem im Bereich der Ladungsträgermobilität weit hinter den p-Halbleitern (Lochleitern) zurückliegt [11]. Desweiteren ist bekannt, dass TAPP-Br unter Luftatmosphäre stabil ist [12], was das Material besonders interessant für die Anwendung macht. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf infrarotspektroskopischen Transmissionsmessungen von Dünnschichtsystemen mit TAPP-Br und MoO_3 auf einem Siliziumsubstrat. Zuerst erfolgt die Charakterisierung dieser Materialien. Dies ist insofern nötig, da der verwendete Aufbau verändert beziehungsweise erneuert wurde im Vergleich zu dem in den schon bestehenden Ergebnissen, wie beispielsweise [13]. Somit erfolgt die Charakterisierung ausgehend von Arbeiten aus dieser Arbeitsgruppe, nämlich von Constantin Ulrich [13], Sebastian Beck [14] und Tobias Glaser [15]. Dabei werden zwei verschiedene Experimente dargestellt. Zum einen wurden TAPP-Br und MoO_3 koverdampft und deren Wechselwirkung untersucht. Zum anderen wurden Schichtexperimente durchgeführt, bei welchen die beiden untersuchten Materialien jeweils aufeinander aufgedampft wurden. Das Ziel war die Untersuchung der Grenzfläche zwischen den beiden Materialschichten, vor allem mit Hinblick auf die Ausbildung von geladenem Material und Charakterisierung der Raumladungszone. Begleitet werden diese Überlegungen von den Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheiten der präparierten Proben mit Hilfe eines Raster-Kraft-Mikroskops (AFM⁴), über welche Rückschlüsse auf die Oberflächen der Moleküle gezogen werden können.

Diese Arbeit ist in 7 Kapiteln gegliedert: In Kapitel 2 werden für die nachfolgenden Messungen relevanten physikalische Grundlagen eingeführt. Anschließend wird in Kapitel 3 der experimentelle Aufbau erläutert sowie die relevanten Messgeräte vorgestellt. Desweiteren werden in Kapitel 4 die Messmethoden und auswertungsrelevante Konzepte eingeführt. Nachfolgend werden in Kapitel 5 die verwendeten Materialien charakterisiert. Anschließend folgen in Kapitel 6 die Messungen und deren Auswertungen. Abschließend wird in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit verfasst.

⁴Engl.: Atomic Force Microscope

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt werden zusammengefasst die grundlegende Physik der verwendeten Messmethoden und Messaufbauten sowie die Eigenschaften der verwendeten Stoffe dargestellt. Die Theorie enthält keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da dies weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gehen würde. Dieses Kapitel lehnt sich stark an Arbeiten aus der gleichen Arbeitsgruppe [13, 14, 15, 16] und an gängige Lehrbücher der Festkörperphysik [17, 18] an, so dass der Leser bei Interesse auf diese Arbeiten beziehungsweise Lehrbücher verwiesen wird.

2.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Für die folgende Beschreibung wird die Idealisierung angenommen, dass das vorliegende Medium homogen, isotrop, ungeladen und unmagnetisch ist.

2.1.1 Elektromagnetische Wellen im Medium

Ausgehend von den allgemein gültigen Maxwell-Gleichungen lässt sich die Telegraphengleichung herleiten, welche die Wellengleichung für elektromagnetische Wellen in Materie darstellt:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \varepsilon_1 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \right) = 0, \quad (2.1)$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c , der elektrischen Leitfähigkeit σ , der dielektrischen Konstante ε_0 im Vakuum, dem elektrischen Feld \mathbf{E} und der elektrischen Permittivität des Mediums ε_1 . Die Lösung ist durch den üblichen Ansatz einer ebenen Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Kreisfrequenz ω gegeben:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)). \quad (2.2)$$

Dies führt zur Dispersionsrelation

$$|\mathbf{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon_1 + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right), \quad (2.3)$$

welche mit Hilfe der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.4)$$

umgeschrieben werden kann zu

$$|\mathbf{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega), \quad (2.5)$$

wobei $|\mathbf{k}|$ die Länge von \mathbf{k} darstellt, also $|\mathbf{k}|^2 \equiv \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$. Dabei beschreibt die dielektrische Funktion die optischen Materialeigenschaften. Diese ist im Allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe. Sie vereinfacht sich für isotrope Medien zu einer komplexen Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.6)$$

mit dem Realteil ε' und dem Imaginärteil ε'' . Damit lässt sich die dielektrische Funktion als Quadrat der komplexen Brechzahl N definieren:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2.7)$$

mit dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten k .

Werden Gleichungen (2.5) und (2.7) in (2.2) eingesetzt, so erhält man als Ergebnis eine sich ausbreitende elektromagnetische Welle im Medium für $\mathbf{r} \parallel \mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\omega) &= \mathbf{E}_0 \exp(i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)) \\ &= \mathbf{E}_0 \exp\left(i\left(\frac{n(\omega)}{c}\omega r - \omega t\right)\right) \exp\left(-k(\omega)\frac{\omega}{c}r\right), \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei der zweite exponentielle Term eine Verringerung der Intensität mit der Eindringtiefe, also die Absorptionseigenschaften des Mediums beschreibt.

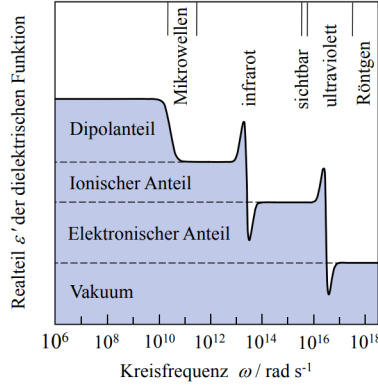


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Realteils der dielektrischen Funktion mit den Beiträgen der Orientierungspolarisation, der ionischen beziehungsweise atomaren sowie elektronischen Verschiebungspolarisation. Darstellung übernommen aus [17].

2.1.2 Dielektrische Funktion

Wie schon im letzten Abschnitt angesprochen, werden die makroskopischen optischen Eigenschaften eines unmagnetischen Materials durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschrieben. Diese wird über das elektrische Feld \mathbf{E} , die Polarisation \mathbf{P} und die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} definiert als

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (2.9)$$

mit der schon in Kapitel 2.1.1 angesprochenen Näherung in Gleichung 2.6. Die Verknüpfung der makroskopischen Größe ε mit der atomaren Polarisierbarkeit α ist für unpolare Medien über die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\rho_{\text{Dipol}} \alpha}{3} \quad (2.10)$$

gegeben, wobei ρ_{Dipol} die Dichte der induzierten Dipole im Medium ist.

Allgemein setzt sich die dielektrische Funktion aus mehreren verschiedenen Bestandteilen zusammen. Bei Festkörpern gibt es vier Anteile, welche jeweils nur bis zu einer charakteristischen Frequenz auftreten. In energetischer Reihenfolge sind dies die Orientierungspolarisation, die Ionen- oder Atompolarisation, die elektrische Verschiebungspolarisation und der Beitrag von Interbandübergängen, wobei bei elektrisch leitenden Materialien noch der Beitrag freier Elektronen dazukommt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der infrarote Spektralbereich untersucht. Da der Beitrag der Orientierungspolarisation wegen der relativ trägen Ausrichtung der permanenten Dipole nur bis in den Mikrowellenbereich von Bedeutung ist, trägt dieser zu unseren Untersuchungen nicht bei, so dass der wichtigste Beitrag zur dielektrischen Funktion von der Ionen- beziehungsweise Atompolarisation kommt. Diese beschreibt die Schwingungsanregung von Ionen beziehungsweise Atomen in Ionenkristallen und atomaren Festkörpern, wobei die Schwingungen der Ionen beziehungsweise Atome gegeneinander durch die Kopplung der elektromagnetischen Strahlung an permanente oder induzierte Dipole zustande kommen. Die Anregungen befinden sich vor allem im mittleren Infrarotbereich (MIR-Bereich). Mit weiter zunehmender Frequenz nimmt dieser Beitrag jedoch ab, da die Ionen beziehungsweise Atome dem elektrischen Feld mit höheren Anregungsfrequenzen nicht mehr folgen können, so dass nur noch der Beitrag der Elektronen in die dielektrische Funktion eingeht. Bei diesem wird zwischen dem Beitrag der gebundenen Elektronen, welche sich relativ zum unbeweglichen Kern verschieben, dem der freien Elektronen, die sich im gesamten Körper bewegen können, und dem der Anregungen von Elektronen zu Interbandübergängen, unterschieden. Im infraroten Spektralbereich werden die gelieferten Beiträge der Elektronen als konstant angesehen und zu dem so genannten dielektrischen Hintergrund ε_∞ zusammengefasst. Im Übergang zu besonders hohen Frequenzen leisten auch die Elektronen keinen Beitrag zur dielektrischen Funktion mehr,

so dass die dielektrische Funktion im Medium gegen den Wert im Vakuum $\varepsilon = 1$ geht. In Abbildung 2.1 sind die Realteile der einzelnen Beiträge zur dielektrischen Funktion eines polaren Mediums schematisch dargestellt.

2.1.3 Oszillatormodell der Molekülschwingungen

Wie davor schon angedeutet, werden im MIR-Bereich als größter Beitrag zur dielektrischen Funktion vor allem Molekülschwingungen angeregt. Diese können im Idealfall über das Lorentz-Oszillatormodell als getriebener, gedämpfter und harmonischer Oszillator beschrieben werden. Ihre einzelnen Beiträge zur dielektrischen Funktion können zusammengefasst und durch

$$\varepsilon_j(\omega) = \frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}, \quad (2.11)$$

mit der jeweiligen j -ten Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_{0,j}$, der j -ten Oszillatorstärke A_j und der Dämpfung des j -ten Oszillators γ_j dargestellt werden.

Die gesamte dielektrische Funktion ergibt sich als Summe des dielektrischen Hintergrunds und aller einzelnen Molekülschwingungen zu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}. \quad (2.12)$$

Aufgrund der Umgebungspolarisation ist die Resonanzfrequenz $\tilde{\omega}_{0,j}$ im Medium gegenüber der eigentlichen Resonanzfrequenz der Schwingung des isolierten Moleküls $\omega_{0,j}$ rotverschoben. Es gilt

$$\tilde{\omega}_{0,j} = \sqrt{\omega_{0,j}^2 - \frac{\rho_{\text{Dipol}} q_j^2}{9\varepsilon_0 \mu_j} (\varepsilon_\infty + 2)}, \quad (2.13)$$

mit der Ladung q_j und der reduzierten Masse μ_j des Dipols. Desweiteren gilt für die Oszillatorstärke A_j :

$$A_j = \frac{\rho_{\text{Dipol}} q_j^2}{\mu_j \varepsilon_0} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2. \quad (2.14)$$

Hierbei ist gut erkennbar, dass die Oszillatorstärke vom dielektrischen Hintergrund des untersuchten Materials abhängt. Allgemein ist das Modell gut für Beschreibung der Molekülschwingungen der zu untersuchenden organischen Materialien geeignet [19].

2.1.4 Der Brendel-Oszillator

Der zuvor beschriebene Idealfall, bei welchem die Absorptionsbande eine reine Lorentzkurve ist, tritt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben nur näherungsweise auf, welches wegen den die Linienform verbreitenden Einflüssen zustande kommt. Es gibt sowohl homogene als auch inhomogene Linienverbreiterungen, welche unterschieden werden.

Wie schon erwähnt, wird die Resonanzfrequenz von Molekülschwingungen durch die Umgebungspolarisation beeinflusst. Dabei sorgt die Amorphizität der hier untersuchten Schichten dafür, dass jedes Molekül eine eigene spezifische Umgebung und somit auch spezifische Umgebungspolarisation aufweist, wodurch sich eine energetische Verteilung der Resonanzfrequenzen im gesamten Körper ergibt, welche zur inhomogenen Linienverbreiterung führt, da alle Resonanzen verschieden stark beeinflusst werden. Somit ist die spektrale Form der Anregung die Superposition einer Verteilung mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen von Lorentz-Oszillatoren. Die mathematische Beschreibung dieser Linienverbreiterung erfolgt nach Brendel [20] durch eine Gaußverteilung der Resonanzfrequenzen. In der dielektrischen Funktion wird dies als zusätzliche Faltung der Oszillatordarstellung (Gleichung 2.11) mit einer Gaußschen Glockenkurve beachtet. Diese Transformation ist gegeben durch

$$\frac{A_j}{\tilde{\omega}_{0,j}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x - \tilde{\omega}_{0,j})^2}{2\sigma_j^2}\right) \cdot \frac{A_j}{x^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j} dx, \quad (2.15)$$

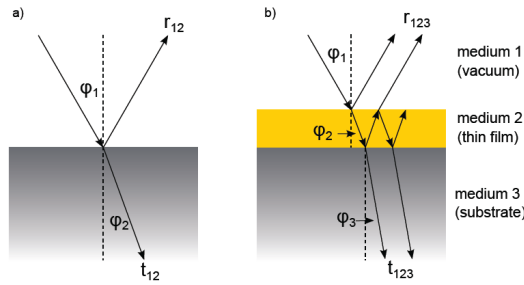


Abbildung 2.2: Darstellung der Transmission und Reflexion von Licht im **a)** Zweischichtensystem und **b)** Mehrschichtensystem. Darstellung übernommen aus [14].

wobei die Gaußsche Glockenkurve durch die Breite der Verteilung σ_j definiert ist. Das Ergebnis dieser Faltung wird als Brendel-Oszillator bezeichnet. Durch die Wahl der Parameter γ_j und σ_j lassen sich Lorentz- und Gaußprofile sowie jede derer Mischformen darstellen. In beiden Grenzfällen des Brendel-Oszillators $\sigma_j \ll \gamma_j$ beziehungsweise $\gamma_j \ll \sigma_j$ werden eine Lorentz- beziehungsweise Gaußkurve erhalten. Die Brendel-Oszillatoren werden später bei Modellierung der Spektren mit SCOUT genutzt, um die Oszillationen zu beschreiben sowie die dielektrische Funktion zu erhalten.

2.1.5 Transmissionsvermögen von Dünnschichtsystemen

In dieser Arbeit wurden dünne Schichten auf Siliziumsubstraten mit IR-Spektroskopie in Transmissionsgeometrie untersucht. Im Folgenden wird das Transmissionsvermögen eines aus zwei Materialien bestehendem Schichtsystems angegeben, um den Zusammenhang zwischen dielektrischen Funktion und den gemessenen Transmissionspektren darzustellen. Eine ausführliche Herleitung steht vollständig in [14].

Wir nehmen an, dass wir ein System aus zwei Schichten, bestehend aus Medium 1 mit der Brechzahl $N_1 = n_1 + ik_1$ und Medium 2 mit der Brechzahl $N_2 = n_2 + ik_2$, mit dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten k , wie in Abbildung 2.2 a dargestellt, vorliegen haben. Bei der Annahme eines senkrechten Lichteinfalls lassen sich das Reflexionsvermögen R und das Transmissionsvermögen T , also das Verhältnis zwischen reflektierter beziehungsweise transmittierter Lichtintensität und einfallender Lichtintensität, über

$$R = \left| \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \right|^2 \quad \text{und} \quad (2.16)$$

$$T = \left| \frac{N_j}{N_i} \right| \cdot \left| \frac{2N_i}{N_i + N_j} \right|^2 \quad (2.17)$$

berechnen. Von dem oben dargestellten Fall ausgehend lassen sich die Reflexion oder Transmission von Mehrschichtsystemen herleiten. In Abbildung 2.2 b ist ein Dreischichtensystem dargestellt. Es entspricht dem Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Proben. Dabei wird die untere Schicht als unendlich ausgedehntes Substrat mit $N_3 = n_3$ angenommen. Die mittlere Schicht ist die dünne und zu untersuchende Schicht, während die obere Schicht bei uns Vakuum ist. In diesem Fall kommen bei Berechnung von T und R zusätzlich die im Medium zwei mehrfach reflektierten Anteile dazu. Am Ende lässt sich die relative Transmission der dünnen Schicht herleiten, welche sich weiter mit der Taylorentwicklung erster Ordnung vereinfachen lässt:

$$T_{\text{rel}} \approx \frac{1}{1 + \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1+n_3}} \approx 1 - \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1+n_3}, \quad (2.18)$$

mit der Schichtdicke d , der betrachteten Lichtwellenlänge λ und dem Brechungsindex der dritten Schicht $N_3 = n_3$. Dabei muss n_3 nicht immer konstant sein.

Gleichung 2.18 zeigt, dass die relative Transmission vom Brechungsindex n_3 des Substrates sowie vom

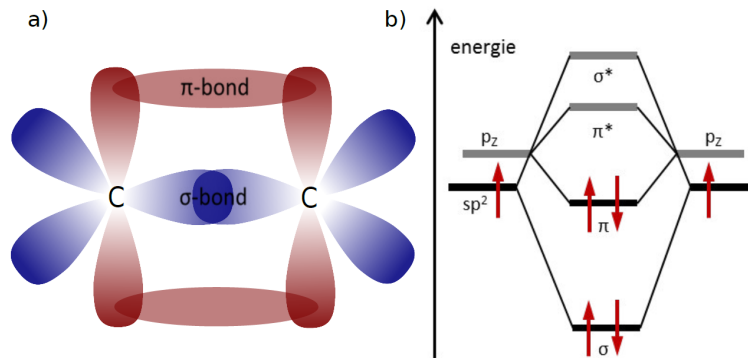


Abbildung 2.3: In a) ist eine schematische Darstellung einer sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindung dargestellt. In b) sind die zugehörigen Energieniveaus skizziert, wobei mit roten Pfeilen die besetzten Zustände symbolisiert sind. Darstellung unverändert übernommen aus [13].

Imaginärteil ε_2'' der dielektrischen Funktion von Medium 2 und dessen Schichtdicke d abhängt. Somit lässt sich durch das Aufdampfen einer dünnen Schicht der Dicke d auf ein Substrat mit einem bekannten Brechungsindex n_3 der Imaginärteil ε_2'' der dielektrischen Funktion der untersuchten Schicht bestimmen. Über die Kramers-Kronig-Beziehung ist es dann möglich, die gesamte dielektrische Funktion zu bestimmen. In dieser Arbeit wird stets die Wellenzahl, also die inverse der Wellenlänge $\nu = 1/\lambda$ verwendet. Dies stellt eine übliche Konvention bei spektroskopischen Untersuchungen dar. Deren Einheit wird wie üblich mit $[\nu] = \text{cm}^{-1}$ angegeben. Damit lässt sich die Gleichung 2.18 für ein relatives Spektrum, bei welchem die Transmission auf das Substrat ohne Schicht bezogen ist, umschreiben zu

$$T_{rel} \approx 1 - \frac{4\pi d\nu}{1 + n_{\text{Substrat}}} \varepsilon_{\text{Film}}'' \quad (2.19)$$

2.2 Organische Halbleiter

Allgemein bestehen alle organischen Halbleiter aus Kohlenstoffatomen, in dessen L-Schalen sich vier Elektronen befinden. Je zwei Elektronen gehören einem energetisch günstigerem s- und zwei einem p-Orbital an. Diese Konfiguration lässt sich mit $[\text{He}]2s^22p^2$ abkürzen. Je nach Bindungspartner und -umgebung können chemische Bindungen durch Ausbildung von Hybridorbitalen zwischen den Kohlenstoffatomen auftreten, welche die Energiezustände der Atome begünstigen. Dabei können bei verschiedenen Hybridisierungen unterschiedliche Materialien entstehen. So liegt bei einer sp^2 -Hybridisierung Graphit und bei einer sp^3 -Hybridisierung Diamant vor. Desweiteren können ein s-Elektron und zwei p-Elektronen eines Kohlenstoffatoms über eine Linearkombination drei sp^2 -Orbitale bilden, so dass jedes von ihnen mit genau einem Elektron besetzt ist. Diese drei neu gebildeten Orbitale bilden eine Ebene und liegen im Winkel von 120° zueinander. Das vierte, nicht hybridisierte Elektron liegt außerhalb der Ebene im p_z -Orbital, welches senkrecht zur Ebene steht. Bei einer Bindung von zwei Kohlenstoffatomen überlappen sich je ein sp^2 -Orbital von jedem Kohlenstoffatom und es bilden sich sowohl ein bindendes σ - als auch ein antibindendes σ^* -Orbital, welche energetisch aufgespalten sind. Zusätzlich dazu werden senkrecht zum σ -Orbital ein bindendes π - und ein antibindendes π^* -Orbital durch die zwei Elektronen in p_z -Orbitalen gebildet. Diese sind jedoch aufgrund des geringeren räumlichen Überlapps energetisch weniger aufgespalten. Damit entstehen bei einer Verbindung von zwei Kohlenstoffatomen eine σ - und eine schwächere π -Bindung, welche in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Bei der Betrachtung von mehreren Kohlenstoffatomen im Molekül ist die genaue Lokalisierung der Elektronen der π -Orbitale nicht möglich. Damit entsteht ein sogenanntes π -Elektronensystem, auf welchem die Halbleitereigenschaften organischer Materialien beruhen [21]. Im Grundzustand sind alle σ - und π -Orbitale besetzt. Die Letzteren bilden das energetisch höchstbesetzte Molekülorbital, welches HOMO⁵ genannt wird. Analog dazu bilden die antibindenden π^* -Orbitale das

⁵HOMO: englisch für highest occupied molecular orbital

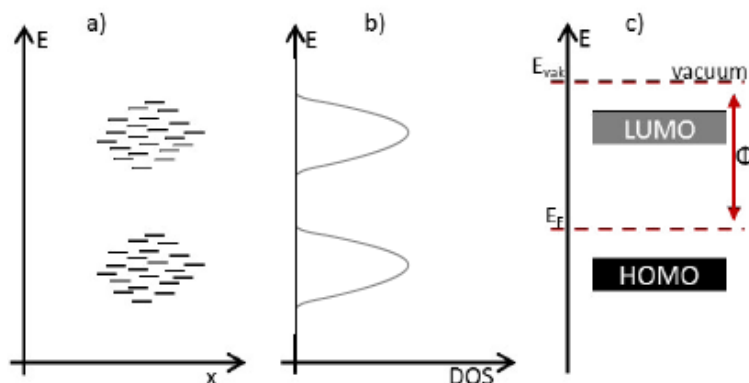


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von a) der Verteilung der Energieniveaus bei großer Molekülanzahl im Ortsraum, b) der dazugehörigen Gaußverteilung der Energieniveaus und c) der so entstehenden HOMO und LUMO Niveaus mit der durch die Fermienergie bestimmten Austrittsarbeit Φ . Darstellung unverändert übernommen aus [13].

niedrigste unbesetzte Molekülorbital, das LUMO⁶. Die Energieniveaus einer solchen Konfiguration sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Natürlicherweise sind die energetischen Lagen der HOMO und LUMO Banden einzelner Moleküle im organischen Festkörper nicht alle gleich, da diese näherungsweise mit einer Gaußverteilung beschrieben werden können, so dass eine gewisse Abweichung besteht. Dieser Sachverhalt ist ebenfalls in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei $T = 0$ sind alle Zustände im Festkörper bis zur Fermienergie E_F besetzt. Für ein betrachtetes Material wird somit die Austrittsarbeit Φ eines Elektrons durch die Fermienergie bestimmt.

Noch zu erwähnen ist, dass in organischen Festkörpern Moleküle nur sehr schwach über die Van-der-Waals-Wechselwirkung aneinander gebunden sind, so dass eine Orbitalüberlappung zwischen Molekülen kaum möglich ist. Damit sind die Ladungsträger auf einzelne Moleküle lokalisiert und es gibt keine Bänder zum intermolekularen Transport. Dieser kann nur durch einen sogenannten Hüpf-Prozess zwischen den Molekülen stattfinden [22, 23, 24].

Desweiteren werden in dieser Arbeit ausschließlich sogenannte *small molecules*⁷ und deren Wechselwirkung untersucht. Das ist insofern wichtig, da für diese einige vereinfachende Annahmen gelten, welche im nächsten Abschnitt angesprochen werden.

2.3 Dotieren organischer Halbleiter

In diesem Abschnitt wird auf die Dotierung in organischen Halbleitern eingegangen und zwei unterschiedliche Modelle zur deren Beschreibung vorgestellt.

Durch gezielte Einbringung passender Fremdatome in die zu dotierende Molekülmatrix werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt. Als eingebrachtes Material können sowohl andere organische Moleküle als auch anorganische Materialien verwendet werden. In dieser Arbeit wird der organische n-Typ Halbleiter TAPP-Br (siehe Abschnitt 5.2) mit dem anorganischem Übergangsmetalloxid Molybdän(IV)-oxid (siehe Abschnitt 5.3) dotiert. Die Dotierung von „small molecules“ erfolgt in der Regel durch thermisches Koverdampfen beider Materialien im Vakuum. In dieser Arbeit findet es ebenfalls auf diese Weise statt. Dabei werden die Aufdampfplatten beider Materialien gerade so gewählt, dass sich die gewünschte Dotierkonzentration einstellt. Beim Dotieren erzeugen die Fremdatome zusätzliche unbesetzte beziehungsweise besetzte Zustände, welche nah am HOMO beziehungsweise LUMO des Matrixmaterials liegen. Diese neuen Zustände können thermisch besetzt oder verlassen werden, wodurch freie Ladungsträger erzeugt werden. Der genaue Mechanismus dieses Vorgangs ist dabei noch nicht komplett bekannt. Es gibt aber

⁶LUMO: englisch für lowest unoccupied molecular orbital

⁷small molecules: englisch für kleine Moleküle

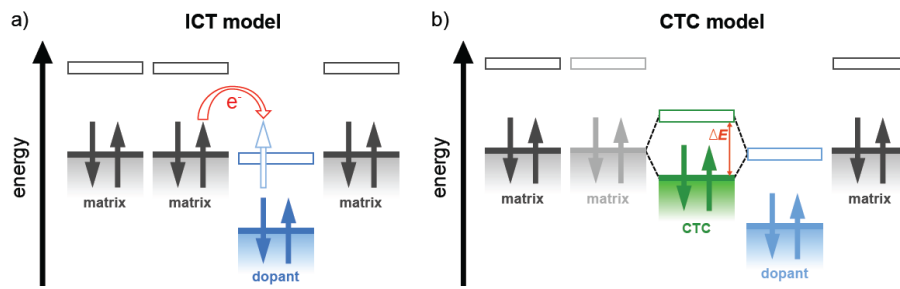


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Ladungstransfermechanismus beim p-Dotieren einer organischen Halbleiters im a) ICT-Modell und im b) CTC-Modell. Darstellung unverändert übernommen aus [14].

zwei Modelle, welche zur Beschreibung des Mechanismus vorgeschlagen werden. Zum einen gibt es das *Integer-Charge-Transfer*-Modell (ICT-Modell), bei welchem ein rein ganzzahliger Ladungsübertrag zwischen Matrix- und Dotantmolekülen angenommen wird [25, 26, 27, 28, 29, 30]. Zum anderen existiert das *Charge-Transfer-Complex*-Modell (CTC-Modell), bei welchem die Bildung neuer Molekülorbitale angenommen und damit ein nicht-ganzzahliger Ladungstransfer zugelassen wird [31, 32, 33]. Die nachfolgende Beschreibung beider Modelle am Beispiel der p-Dotierung orientiert sich stark am entsprechenden Kapitel in [14].

Das *Integer-Charge-Transfer*-Modell

Das ICT-Modell ist schematisch in Abbildung 2.5 a) dargestellt. Wenn ein Dotant mit energetisch tieferen LUMO als das HOMO der Matrix in die organische Matrix eingebracht wird, so ist ein Elektronenübergang vom HOMO ins LUMO energetisch bevorzugt. Dabei besetzt das transferierte Elektron das LUMO des Dotanten und hinterlässt ein Loch im HOMO des Matrixmoleküls. Zwischen den so getrennten Ladungen auf dem Dotanten und Matrixmolekül besteht eine gegenseitige Anziehung. Einer der Gründe hierfür ist die relativ geringe Abschirmung des anziehenden Potentials durch die niedrige Polarisierbarkeit organischer Materialien ($\epsilon \approx 3.0$) [34]. Dabei wird im ICT-Modell als Übertrag immer ein ganzes Elektron angenommen, so dass sich einfach geladene Akzeptor- und Matrixmoleküle bilden. Damit führt dieses Modell direkt auf die Bildung von Exzitonen.

Das *Charge-Transfer-Complex*-Modell

In Abbildung 2.5 b) ist das CTC-Modell gezeigt. Wird ein Dotant in die organische Matrix eingebracht, dessen LUMO energetisch tiefer oder gleich wie das HOMO der Molekülmatrix liegt, dann können sich aufgrund des Überlapps der Molekülorbitale eines Dotant- und Matrixmoleküls neue Molekülorbitale ausbilden. Bei der p-Dotierung mischen sich das HOMO des Matrixmoleküls und das LUMO des Dotantmoleküls. Damit bilden sich ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital mit einer charakteristischen Energielücke, welche sich auch über beide beteiligte Moleküle erstrecken können. Wegen dieser Bindung sowie dem gemeinsam delokalisierten Elektronensystem spricht man von Ladungstransferkomplexen (CT-Komplexen) [34]. Das bindende Molekülorbital wird durch die beiden Elektronen aus dem HOMO des Matrixmoleküls besetzt, weshalb sich ein energetisch günstigerer Zustand einstellt. Die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen vom Matrixmolekül auf den Dotanten ergibt einen Ladungsübertrag. Die beiden effektiven Ladungen im bindenden Molekülorbital befinden sich im CT-Komplex und tragen somit nicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit bei. Bei thermischer Anregung kann jedoch das antibindende CTC-LUMO durch Elektronen aus dem HOMO benachbarter Matrixmoleküle besetzt werden, wodurch freie Ladungsträger erzeugt werden. Durch die Bildung neuer Molekülorbitale wird auch nicht-ganzzahliger Ladungstransfer zwischen Dotant- und Matrixmolekülen im CTC-Modell erlaubt.

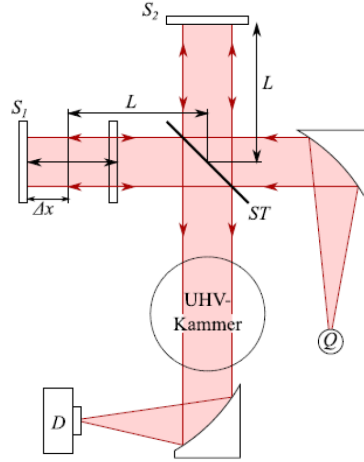


Abbildung 3.1: Vereinfachter schematischer Strahlengang des FTIR-Spektroskops in unserem Versuchsaufbau. Q steht für Strahlquelle, ST für Strahlteiler und D für Detektor. Darstellung übernommen aus [13].

3 Experimenteller Aufbau

Nun wird kurz der Messaufbau und seine Funktionsweise beschrieben.

3.1 FTIR-Spektrometer

Im verwendeten Versuchsaufbau wird ein Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) des Typs IFS 66v/S von BRUKER verwendet, welches an eine UHV-Depositionskammer angekoppelt ist. Diese Kopplung erlaubt es, IR-Spektren der Proben in der UHV-Kammer während ihrer Präparation zu messen. Dabei erlaubt das FTIR-Spektrometer die spektrale Information mittels eines Michelson-Interferometers und einer anschließenden Fourier-Transformation zu erhalten.

Der wichtigste Bestandteil des FTIR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer. Eine schematische Darstellung des Strahlengangs ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Ausgehend vom thermischen Strahler aus Siliziumcarbit, auch Global genannt, passiert das breitbandige IR-Licht eine Blende und trifft auf den Strahlteiler. Damit wird der Strahl in zwei Hälften aufgeteilt. Die eine Hälfte geht in Richtung des festen Spiegels und die Andere gelangt auf den beweglichen Spiegel. An beiden Spiegeln erfolgt Totalreflexion und die Strahlen werden am Strahlteiler wieder zusammengefügt und auf die Probe gelenkt. Je nach dem, wie die optische Weglänge des Strahls gewählt wird, kann sowohl konstruktive als auch destruktive Interferenz über den beweglichen Spiegel erreicht werden. Der genaue Ort des beweglichen Spiegels wird über einem in Interferometer eingebauten Helium-Neon-Laser (Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$) bestimmt. Destruktive Interferenz entsteht immer in gleichen Abständen, welche durch $d = n\frac{\lambda}{2}$, $n \in \mathbb{N}$ gegeben sind. Die Intensität des IR-Lichts ist somit vom Gangunterschied abhängig: $I = I(x)$, welches auch Interferogramm genannt wird. Wenn die optischen Weglängen gleich sind ($x = 0$), so interferieren alle Weglängen konstruktiv und es wird ein Hauptintensitätsmaximum gemessen. Wenn der Gangunterschied ungleich ist, wird konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenz über die Wellenlänge bestimmt. Dabei ist die spektrale Intensitätsverteilung $I(\omega)$ proportional zur Fouriertransformierten des Interferogramms, denn das Spektrum ist die Fouriertransformierte des Interferogramms, mit der inversen Weglänge $\nu = 1/\lambda = \omega/2\pi$, auch Wellenzahl genannt. Die mathematische Herleitung dieses Sachverhalts kann in der Literatur gefunden werden [35], oder zum Beispiel in [15]. Für monochromatisches Licht mit Teilstrahlen gleicher Intensität ergibt sich für die elektromagnetische Welle am Detektor

$$E(\Delta x, t, \nu) = E(\nu) \exp(i(2\pi\nu x - \omega t)) (1 + \exp(i(2\pi\nu\Delta x))), \quad (3.1)$$

wobei $E(\nu)$ die Amplitude der jeweiligen Teilstrahlen darstellt. Damit gilt für die Intensität am Detektor

$$\begin{aligned} I_D(\Delta x, \nu) &= |E(\Delta x, t, \nu)|^2 = E(\nu)^2 (1 + \exp(i(2\pi\nu\Delta x)))(1 + \exp(-i(2\pi\nu\Delta x))) \\ &= I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\Delta x)). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Gleichung 3.2 gilt jedoch nur für monochromatisches Licht, welches nicht im verwendeten Experimentaufbau verwendet wird. Damit muss über dem gesamten Spektralbereich integriert werden, so dass

$$\begin{aligned} I_D(\Delta x) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\Delta x)) d\nu \\ &= \text{const} + \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu)\cos(2\pi\nu\Delta x) d\nu. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Damit wurde in Gleichung 3.3 gezeigt, dass I_D proportional zur Fouriertransformierten von $I(\nu)$ ist. Die Rücktransformation ergibt

$$I(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_D(\Delta x)\cos(2\pi\nu\Delta x) d\Delta x, \quad (3.4)$$

was zeigt, dass die von der Wellenzahl abhängige Intensität direkt aus der gemessenen, vom Gangunterschied abhängigen Intensität berechenbar ist.

Bedingt durch den endlichen Verfahrenweg des beweglichen Spiegels hat das Interferogramm eine endliche Breite. Vielmehr bricht es an seinen Enden abrupt ab. Dadurch und durch die endliche Breite des Signals kommt es zu sogenannten Leck-Effekten im fouriertransformierten Spektrum, welche aus der Fouriertransformation wegen des zu breiten Frequenzspektrums entstehen und an sich eine Störung der Linienform im aus Interferogramm berechneten Spektrums sind. Man sagt über dieses zu breite Frequenzspektrum auch, dass es *verschmiert* ist [13]. Um dies auszugleichen, wird das aufgenommene Spektrum mit einer Apodisationsfunktion modifiziert, wobei im vorliegenden Fall die Blackmann-Harris-Funktion benutzt wird [36]. Bei der Apodisation wird das Interferogramm mit einer geeigneten Funktion multipliziert, wodurch aus dem abrupten Abbrechen ein stetiger Abfall wird und somit die Störung der Linienform des berechneten Spektrums unterdrückt wird.

Das resultierende Frequenzspektrum ist zusätzlich abhängig von verschiedenen äußeren Faktoren, wie zum Beispiel Verunreinigungen im Strahlengang und Siliziumwafer, auf dem das zu untersuchende Material verdampft wird beziehungsweise im Material selbst. Um die uns interessierenden Messergebnisse zu erhalten wird normalerweise ein Referenzspektrum T_{Ref} vor dem Aufdampfen aufgenommen, um bei den Messungen jeweils Relativspektren zu bilden. Damit wird das Siliziumspektrum mit allen möglichen Verunreinigungen raus gekürzt und wir erhalten nach dem Aufdampfen das reine, unbeeinflusste Spektrum des aufgedampften Materials. Dadurch minimiert sich der Einfluss durch die störenden äußeren Gegebenheiten und die aufgenommenen Spektren sind gegeben durch

$$T_{\text{Rel}} = \frac{T_{\text{Probe}}}{T_{\text{Ref}}}. \quad (3.5)$$

Natürlicherweise ist eine Messung ohne Silizium-Referenz genauso qualitativ hochwertig, wenn wir an den Spektren von Silizium mit der Organik interessiert sind. Da dies bei uns jedoch nicht der Fall ist, werden vor allen unseren Messungen Referenzen aufgenommen.

3.2 UHV-Kammer

In dieser Bachelorarbeit wurde über größere Zeiträume mit der sogenannten IRRAS-Kammer im KIP in Heidelberg gearbeitet. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei handelt es sich bei der IRRAS-Kammer um eine UHV-Kammer, an welche ein FTIR-Spektrometer angeschlossen ist. Über ein Transfersystem können Proben in die Hauptkammer eingeschleust werden, in welcher es möglich ist, x-, y- und z-Koordinaten der Probe sowie ihren Winkel gegenüber des IR-Strahls zu verstellen.

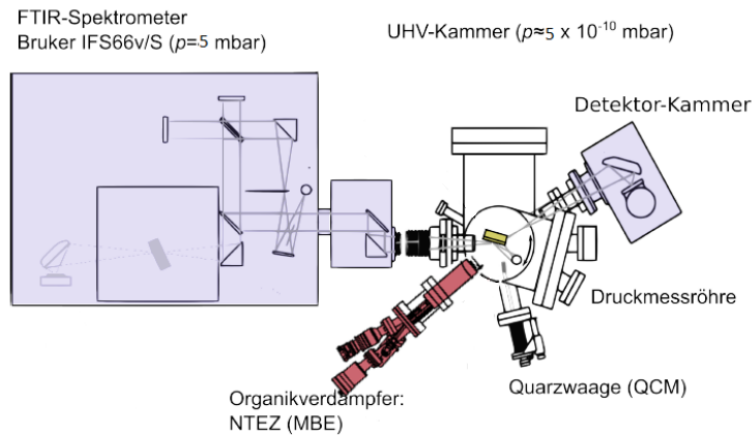


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer. Es ist der FTIR-Spektrometer und die UHV-Kammer von oben dargestellt. Darstellung übernommen aus [13].

Das Transfersystem wird dabei beim Messen durch ein Plattenventil von der Hauptkammer abgetrennt. Damit erlaubt es diese Anordnung, Proben ohne zusätzliches Ausheizen der Gesamtanordnung einzubauen sowie den Druck in der Hauptkammer niedrig zu halten, da die mit dem Plattenventil versehene Transferkammer als eine Zwischenschleuse funktioniert, wodurch weniger Verunreinigungen in die Kammer kommen. Damit wird es ermöglicht, den Druck im niederen 10^{-10} mbar-Bereich zu halten. In der Transferkammer selbst werden die Proben bei ca. 130°C ausgeheizt, wodurch diese vor allem von Wasserspuren und Organik bereinigt werden. Wie schon erwähnt, ist es möglich, gleichzeitig aufzudampfen und IR-Spektren aufzunehmen. Die Dampfrate kann mit Hilfe der Quarzwaage ermittelt werden. Für eine genauere Beschreibung der UHV-Kammer wird auf zahlreiche Literatur und Bücher zu diesem Themengebiet beziehungsweise die schon genannten Arbeiten aus dieser Arbeitsgruppe verwiesen.

In diesem Aufbau können sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen durchgeführt werden, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur Transmissionsmessungen durchgeführt wurden. Beide Messmethoden werden über den verwendeten Probenhalter ermöglicht, welcher in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Bei diesem Probenhalter wird die Probe jeweils am unteren und am oberen Ende fixiert. Dadurch ist diese vor allem in horizontale Richtung ausgedehnt, welches für Reflexionsmessungen unter streifendem Einfall am Besten ist, da sich der Messpunkt stark verbreitert. Über das Loch im Probenhalter sind auch Transmissionsmessungen möglich. Desweiteren ist es möglich, den Probenhalter sowohl zu kühlen als auch zu erhitzen. Das Erste wird über einen Wärmekontakt mit den mit Helium befüllbaren Kryostaten ermöglicht. Das Zweite passiert über zwei über der Kammer installierten Filamente, welche Elektronen emittieren. Der Probenhalter wird auf Hochspannung gelegt, so dass die Elektronen auf diesen beschleunigt werden und beim Auftreffen kinetische Energie abgeben, welche in Wärmeenergie umgewandelt wird. Mit einem Typ K Thermoelement kann die Temperatur der Probe gemessen werden, wobei alle Messungen in dieser Arbeit als Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur (20°) durchgeführt wurden. In der UHV-Kammer kann Druck im niederen 10^{-10} mbar-Bereich erreicht werden.

3.3 Raster-Kraft-Mikroskop

Im Verlauf dieser Bachelorarbeit wurde ein AFM verwendet um die Oberflächenstrukturen der in dieser Arbeit hergestellten Proben zu untersuchen. Dabei handelt es sich um das AFM *MultiMode 8 von Bruker*. Die folgende Zusammenfassung des Aufbaus und der Funktionsweise orientiert sich an der sehr ausführlichen Beschreibung in [37], welches das Script zum von dieser Arbeitsgruppe angebotenen Versuch im Rahmen des Fortgeschrittenen Praktikums für Physiker ist.

In Abbildung 3.4 ist schematisch der Aufbau dargestellt. Dabei verfährt die sehr feine Spitze, welche

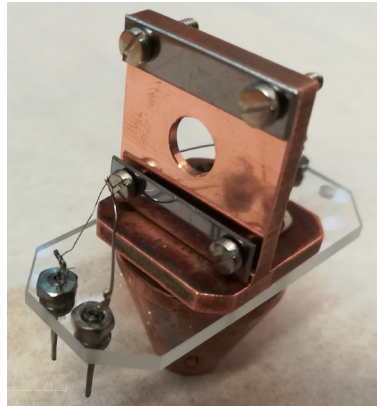


Abbildung 3.3: Probenhalter für Reflexions- und Transmissionsmessungen. Er wird in der UHV-Kammer genau andersrum fixiert, indem er festgeschraubt wird. Darstellung übernommen aus [13].

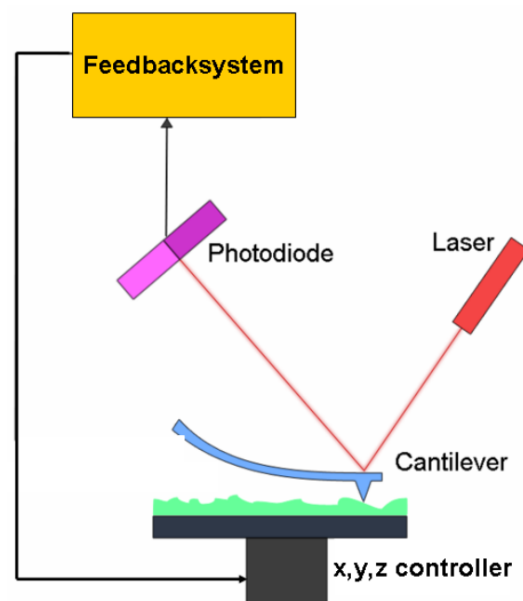


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Raster-Kraft-Mikroskops. Darstellung unverändert übernommen aus [37].

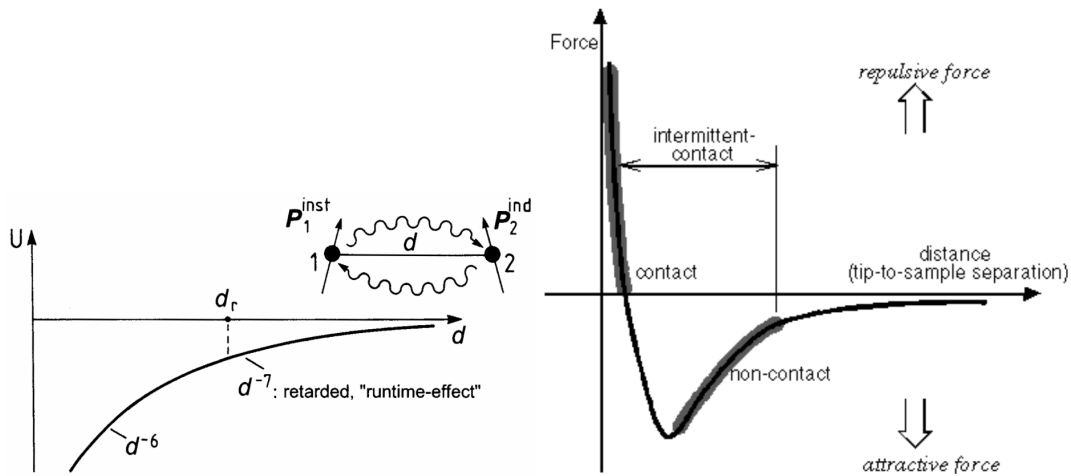


Abbildung 3.5: Die auf die Spitze von der Probenoberfläche aus wirkenden Kräfte. **Links:** Van-der-Waals-Potential U zwischen zwei Atomen in Abhängigkeit des Abstands d mit d_r als kritische Distanz der Abschwächung der Wechselwirkung. **Rechts:** Kraft-Abstands-Kurve der Spitze in der Nähe der Oberfläche. Darstellung übernommen aus [37].

sich auf dem Cantilever befindet, über die Probe, wobei der Höhenabstand über piezoelektrische Elemente geregelt wird. Es werden die Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche gemessen. Diese Information wird anschließend direkt zur Oberflächencharakterisierung verwendet. Die Bildaufnahme erfolgt über Scannen der Probe relativ zur Sondierungsspitze und gleichzeitiger Messung der Ablenkung des Cantilevers als Funktion der Position. Dabei wird die Stärke der Auslenkung mit Hilfe von optischen Techniken gemessen. Das Auslesen der Kraft erfolgt mit Hilfe eines Lasers, welcher am Cantilever zur 4-Quadrant Photodiode reflektiert wird. Beim AFM können mehrere verschiedene Kräfte und Wechselwirkungen detektiert werden. Die wichtigsten Wechselwirkungen kommen sowohl von den Van-der-Waals-Kräften als auch dem Pauli-Prinzip. Die Van-der-Waals-Kräfte führen zur Anziehung der Spitze zur Probenoberfläche, welche durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung über dem Austausch virtueller Phononen entstehen (siehe Abbildung 3.5 links). Beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche kommen noch Abstoßungskräfte hinzu. Diese wirken aufgrund des Pauli-Prinzips bei geringen Abständen und sind deutlich stärker als die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte. Wenn die Spitze nah genug an der Probe ist, wirken beide Kräfte gleichzeitig, so dass diese sich überlagern. Das resultierende Potential ist das Lennard-Jones-Potential (siehe Abbildung 3.5 rechts). Die Bearbeitung der aufgenommenen Bilder erfolgt mit der Software „NanoScope Analysis 1.5“, mit welcher es möglich ist, die Bilder anzupassen sowie das Höhenprofil und die Rauigkeit der Oberfläche zu bestimmen. Zusätzlich zur Topographie können ebenfalls die Adhäsionskräfte gemessen werden [38].

4 Methoden

Im Folgenden wird auf die Durchführung der Experimente sowie deren Auswertungen eingegangen.

4.1 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit werden Siliziumwafer, welche auf einem Probenhalter befestigt sind, als Proben verwendet. Bevor diese in der UHV-Kammer eingebaut und vermessen werden können, müssen diese vorerst gereinigt werden. Die Reinigung ist obligatorisch, da beim Gelangen von UHreinigungen in die Kammer die Güte des Vakuums beeinträchtigt wird. Dabei ist vorsichtig vorzugehen, da die Probe gründlich vom Schmutz auf ihrer Oberfläche gereinigt werden soll, ohne beschädigt zu werden. Deshalb wird jede Probe vorerst im Ultraschall für je 10 Minuten zweimal im Aceton und anschließend 10 Minuten in Isopropanol bei 50°C gereinigt. Danach wird diese sofort mit Stickstoff abgeblasen und somit getrocknet, wobei darauf geachtet wird, dass möglichst keine Lösemittelrückstände auf der Oberfläche verbleiben. Die gereinigten Substrate werden auf dem Probenhalter befestigt und in das Transfersystem eingebaut. Dort besteht die Möglichkeit, diese zusätzlich über zwei Filamente auf bis zu 130°C über längere Zeit zu erhitzen. Damit sollen die restlichen, vor allem organische Verunreinigungen verdampfen sowie der sich an der Luft bildende Wasserfilm entfernt werden. Nun wird der Wafer über das Transfersystem in die Messkammer geschleust, wo die Probe zum Bedampfen beziehungsweise Vermessen bereit ist.

Bei der Präparation der Proben wird jeweils vor und nach dem jeweiligen Aufdampf- und IR-Messvorgang die Aufdampfrate mit der Quarzwaage gemessen. Dabei muss beachtet werden, dass nur entweder auf die Probe oder die Quarzwaage aufgedampft werden kann, da diese dazu jeweils auf dieselbe Position gebracht werden müssen. Damit kann überprüft werden, ob und wie sich die Rate während des Aufdampfens verändert, wodurch Rückschlüsse auf die Gesamtmenge des verdampften Materials sowie auf die Stabilität des Verdampfens gemacht werden können.

Nachdem die Probe präpariert wurde, kann diese weiterverwendet werden. Entweder werden noch winkelaufgelöste Messungen durchgeführt, um mögliche bevorzugte Orientierungen beim Aufdampfen zu untersuchen, oder die Probe wird unter dem AFM vermessen. Am Ende wird die Probe im Exsikkator gelagert. Hier ist noch zu erwähnen, dass die untersuchten Systeme sehr stabil sind. Dies wurde zum einen in diversen Veröffentlichungen diskutiert [39] und zum anderen wurde dieser Sachverhalt in dem vorgehenden Projektpraktikum untersucht und bestätigt. Damit verändern sich die präparierten Proben beim Lagern über längere Zeit kaum.

4.2 Durchführung einer *in-situ* IR-Messung in der UHV-Kammer

Bei einer *in-situ* Messung werden wiederholt IR-Spektren während eines kontinuierlichen Aufdampfens der Probe aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass alle Messungen mit p-polarisiertem Licht erfolgen, da in der UHV-Kammer ein Polarisator zusätzlich eingebaut wurde. Desweiteren werden alle Messungen mit einem MCT-Detektor durchgeführt, welcher ca. eine Stunde vor der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muss. Das wird gemacht, um den Detektor so stabil wie möglich zu halten. Es wird gebraucht, da die Referenzen einmalig vor dem Aufdampfen aufgenommen werden. Das Aufdampfen kann je nach Experiment eine oder zwei Stunden dauern. Wenn der Detektor driftet, also sich die Basislinien stark verschieben, oder allgemein unvorhersehbares Verhalten vorliegt, dann können die Spektren nicht analysiert werden. Die Detektorstabilität wird im Anhang A.1 genauer betrachtet. Bei Transmissionsmessungen wird noch ein kleiner Winkel von 2.5° eingestellt, wodurch die Dünnschichtoszillationen im Silizium vermieden werden. Natürlicherweise erfolgt nach dem Einschleusen der Probe in die Kammer die Ausrichtung der Probenposition sowie der Spiegelpositionen zur Variation des IR-Strahlengangs in der Kammer. Dieser Vorgang ist ausführlich in der Dissertation von Oliver Kraut nachzulesen [40].

Bei den Messungen wird zunächst eine Referenz des Siliziums aufgenommen. Alle Aufnahmen erfolgen mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹, einer Blendengröße von 3 mm und pro Messung werden 200 Scans durchgeführt. Anschließend wird die Probe herausgefahren und die Quarzwaage auf die Messposition gefahren. Nun wird der Organikverdampfer so weit erhitzt, bis die gewünschte Rate zum Aufdampfen

auf der Quarzwaage gemessen wird und diese sich auch konstant einstellt. Dann wird die Probe in dem Strahl eingefahren und die *in-situ* Messung durchgeführt. Danach wird mit der Quarzwaage nochmal die Rate gemessen, um mögliche Änderungen festzustellen, und der Verdampfer wird langsam abgekühlt. Zu beachten ist, dass alle Aufheiz- beziehungsweise Abkühlvorgänge nur langsam ablaufen sollten, damit weder die Organik durch große Temperaturunterschiede zerstört wird und noch die Tiegel bei zu großen Temperaturschwankungen zuwachsen.

4.3 Simulationen mit SCOUT

Mit Hilfe des kommerziellen Softwarepakets SCOUT [41] werden in dieser Arbeit Modelle der dielektrischen Funktion verwendeter Materialien im IR-Bereich erstellt. Dies erfolgt über die Angabe des dielektrischen Hintergrunds sowie Modellieren mehrerer Brendel-Oszillationen, welche Molekülschwingungsbanden im IR entsprechen. Über definierte Schichtstapel und Verwendung der Transfer-Matrix-Methode lassen sich die Transmissions- und Reflexionsspektren simulieren, wobei ebenfalls Mehrfachreflexionen an Grenzflächen berücksichtigt werden. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

Zuerst werden in der Software alle benötigten Materialien erstellt sowie die vorliegenden Schichtstapeln definiert. Dies erfolgt wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei wird in dieser Arbeit immer die folgende Abfolge von oben nach unten genommen: Vakuum, aufgetragenes Material mit bestimmter Dicke, 1mm Silizium und wieder Vakuum. Für die Materialien wird der theoretische⁸ dielektrische Hintergrund eingestellt und bei Schichtstapeln die zuvor über Rate beziehungsweise AFM bestimmte Schichtdicke vorgegeben. Normalerweise wird die Schichtdicke über die Rate bestimmt. Bei großen Schwankungen kann jedoch ein AFM verwendet werden, um die Schichtdicke mit Hilfe einer Aufnahme einer verkratzten Oberfläche direkt zu überprüfen. Danach wird die Basislinie des Modells möglichst gut an das in das Programm geladene gemessene Spektrum angepasst. Dies wird deshalb gemacht, da sich die Basislinien beim Messen über längere Zeiträume verschieben (siehe Anhang A.1), weshalb nachkorrigiert werden muss. Dies hat mehrere Gründe. Zum Einen ist der Detektor nicht perfekt stabil, so dass es Veränderungen im Signal zustande kommen, wodurch sich ebenfalls die Referenz ändert. Zum Anderen kann die Probe nicht perfekt in ihrer Messposition und vor allem im Winkel zum Spektrometer justiert werden, weshalb diese Schwankungen auftreten. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn die Probe bewegt wird. Die Basislinie ist vorerst eine konstante Funktion gleich 1, an welche ein konstanter Offset, ein linearer und falls nötig ein quadratischer Term addiert werden können. Nun ist es möglich, das Modell mit verschiedenen Brendel-Oszillatoren an das gemessene Spektrum anzupassen. Dazu wird nur ein bestimmter Bereich genommen, der sogenannte *Fingerprintbereich*. Für jeden Brendel-Oszillator werden die Resonanzfrequenz, Oszillatorstärke und Oszillatorbreite gefittet, während die Dämpfung stets als 4 cm^{-1} konstant gesetzt wird. Die Dämpfung wurde in dieser Arbeit so gewählt, da es so in allen Arbeiten, an welchen orientiert wird, gemacht wurde. Damit könnten direkte Vergleiche gezogen werden, zum Beispiel zu [14, 15, 42]. Der Fit erfolgt über das Downhill-Simplex-Verfahren, welches die mittlere quadratische Abweichung an das gemessene Spektrum minimiert. Über das gefittete Modell lässt sich mit der Scout-Software die dielektrische Funktion bestimmen. Hierzu muss noch gesagt werden, dass der ganze Fitvorgang einen großen Fehler besitzt, denn die Bestimmung der Schichtdicken ist mit größerem Fehler behaftet. Somit muss beachtet werden, dass ein Spektrum mit verschiedenen Brendel-Oszillatoren unterschiedlicher Anzahl beschrieben werden kann. Die genaue Fehlerabschätzung ist im Anhang A.3 dargestellt.

4.4 Bestimmung der Tooling-Faktoren der Verdampfer

Im vorangegangenen Projektpraktikum wurden die Verdampfer getoolt, welches nötig war, da die Verdampfer neu waren. Beim *Tooling* handelt sich um die Bestimmung eines Umrechnungsfaktor, welcher die Ratenänderung der Quarzwaage in die dazugehörige Schichtdicke des Materials auf der Probe umrechnet. Dazu wurden jeweils für TAPP-Br und MoO_3 Aufdampfexperimente durchgeführt. Über die

⁸Bei allen hier erwähnten Materialien wurde der dielektrische Hintergrund in der Arbeitsgruppe bestimmt. So wurde dieser für TAPP-Br mit Hilfe der UV/Vis-Ellipsometrie vermessen. Die dielektrischen Hintergründe von Silizium und MoO_3 werden den Arbeiten aus der Arbeitsgruppe entnommen [14].

Bestimmung der Dicke mit dem AFM sowie der Ratenbestimmung mit der Quarzwaage konnten die Tooling-Faktoren der verwendeten Verdampfer berechnet werden, welche angeben, welcher Schichtdicke auf der Probe eine Frequenzänderung auf der Quarzwaage entspricht. Der Tooling-Faktor ergab sich beim TAPP-Br-Verdampfer als $TF_{\text{TAPP-Br}} = (21.50 \pm 2.15) \text{ Hz nm}^{-1}$. Für den MoO_3 -Verdampfer wurde dieser mit $TF_{\text{MoO}_3} = (28.64 \pm 2.86) \text{ Hz nm}^{-1}$ bestimmt. Die dazugehörige Fehlerabschätzung ist im Anhang A.3 dargestellt. Damit war es nun möglich, über die Ratenbestimmung mit der Quarzwaage ohne Weiteres direkt eine Aussage über die Schichtdicke innerhalb einer Aufdampfzeit zu treffen. Im Folgendem werden die Aufdampfzeiten stets in nm min^{-1} angegeben. Noch zu beachten ist, dass diese Tooling-Faktoren nur für eine bestimmte Position der Probe gegenüber dem Verdampfer gelten. In dieser Arbeit wurden die Proben stets 2.5° gegen den IR-Strahl in Richtung des Verdampfers gekippt gemessen.

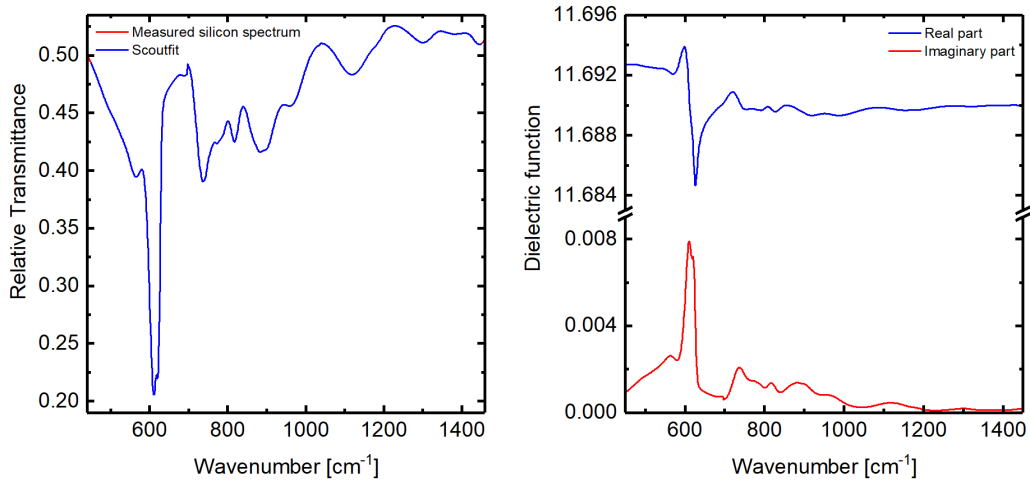


Abbildung 5.1: **Links:** Scoutfit an das Silizium-Spektrum im Fingerprintbereich. Es ist die relative Transmittanz einer Silizium-Schicht in rot dargestellt. Der dazugehörige Scoutfit ist in blau dargestellt und besteht aus 20 Brendel-Oszillatoren. **Rechts:** Die mit Scout modellierte dielektrische Funktion von Silizium beim dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_\infty = 11.69$ und unter Berücksichtigung der Siliziumoxidschicht. Deren Realteil ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

5 Materialien

Im nächsten Abschnitt werden die verwendeten Materialien vorgestellt und charakterisiert. Zu beachten ist, dass eine ausführliche Charakterisierung der Materialien im vorangegangenen Projektpraktikum erfolgte. Es wurden nicht nur mehrere charakteristische Spektren aufgenommen, sondern vor allem die dielektrische Funktion bestimmt und die Oberflächen mit Hilfe des AFMs aufgenommen und untersucht. Diese Ergebnisse werden im Nachfolgenden verwendet und vorerst dem Leser vorgestellt.

5.1 Siliziumsubstrat

In dieser Arbeit wurde beidseitig polierter Si(111)-Wafer benutzt. Dieser ist P-dotiert (Bor), rechteckig und IR-transparent, welches durch die spezifischen Widerstände bedingt ist.

Die benutzten Si(111)-Wafer wurden vor den Messungen unter Atmosphärenbedingungen gelagert, so dass auf diesen sich eine Siliziumoxidschicht bildete, welche die Oberflächeneigenschaften bestimmt [43]. Dieser hat eine Breite von ≈ 12 mm, Länge von ≈ 20 mm und Dicke von $\approx 975 - 1025 \mu\text{m}$. Der spezifische Widerstand ist vom Hersteller mit $> 4000 \Omega\text{cm}$ angegeben, so dass dieser Wafer ebenfalls eine hohe IR-Transparenz besitzt. Nach Herstellerangaben beträgt der Fehler der (111)-Orientierung 0.5° . Der Hersteller ist SIL'TRONIX (FRA). Die Herstellerangaben wurden der Verpackung entnommen. Das im Projektpraktikum bestimmte Oszillatormodell besteht aus 20 Brendel-Oszillatoren, verwendet den durch $\epsilon_\infty = 11.69$ gegebenen dielektrischen Hintergrund und berücksichtigt die Siliziumoxidschicht. Als Ausgangspunkt wurde das Oszillatormodell von Michael Sendner genommen, welches in [19] bestimmt wurde. Dieses wurde neu angepasst, um die möglichen Unterschiede in den Silizium-Wafern zu berücksichtigen und somit die Referenz bei den Messungen so genau wie möglich zu gestalten. Die dielektrische Funktion ist zusammen mit dem charakteristischen Spektrum in Abbildung 5.1 dargestellt. Die dazugehörigen Brendel-Oszillatoren sind im Anhang A.2 in Abbildung 7.2 dargestellt.

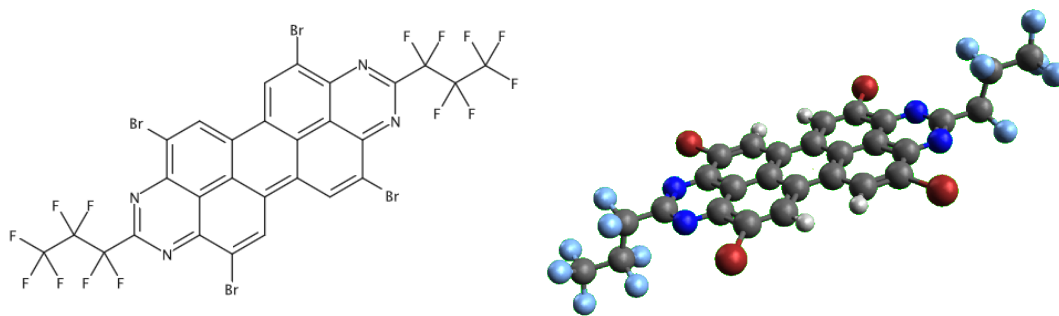


Abbildung 5.2: Struktur von TAPP-Br. **Links:** Vereinfachte Darstellung. **Rechts:** Dreidimensionale Darstellung des Moleküls, erstellt mit der Software „Avogadro“.

5.2 TAPP-Br

Das TAPP-Br (*Benzo(1,2,3-*g*'*h*:4,5,6-*gh*) diperimidine, 4,5,11,14-tetrabromo-2,9-bis(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropyl)*) beziehungsweise $C_{28}H_4Br_4F_{14}N_4$ ist ein Derivat der Tetraazaperopyrene. Das ist eine Gruppe von Stoffen, welche die selbe Hauptkette haben, jedoch sich in Randatomen unterscheiden. In diesem Fall entsprechen die Randatome den vier Br-Atomen. Es ist bekannt, dass beim Hinzufügen von elektronenaffinen Halogenatomen in organische Halbleiter die LUMO Niveaus niedriger [44] und die Stabilität gegenüber äußeren Bedingungen verbessert [45] werden. Die Untersuchungen am n-Typ Halbleiter TAPP-Br sind daher wichtig, da es im Vergleich zu p-Typ Halbleitermaterialien nur wenige gleichwertige n-Typ Halbleitermaterialien gibt [11]. Dabei werden jedoch beide für verschiedene Bauteile, wie bipolare Transistoren oder organische Leuchtdioden, benötigt. Zurzeit ist die Elektronenmobilität von n-Typ Halbleitern schlechter als die Lochmobilität bei p-Typ Halbleitern. Für die Verbesserung dieses Sachverhaltens werden die Orientierung der Moleküle sowie deren Verhalten an Grenzflächen untersucht. Für die HOMO und LUMO Energien wird auf eine DFT-Rechnung in der Literatur verwiesen [39]. Die Ergebnisse sind $E_{HOMO(DFT)} = -6.61$ eV und $E_{LUMO(DFT)} = -4.02$ eV.

Die Struktur des Moleküls ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Bromatome liegen in der gleichen Ebene wie die Benzolringe, während die C_3F_7 -Randgruppen von der planaren Ebene abweichen. Die Moleküle werden von Benjamin Günther aus der Gade-Gruppe für die Arbeitsgruppe hergestellt.

Zusätzlich wurde die Oberflächenbeschaffenheit von TAPP-Br untersucht. Dazu wurde die reine TAPP-Br-Oberfläche (siehe Abbildung 5.3) mit Hilfe des AFM aufgenommen. Damit kann sowohl direkt die Oberfläche angeschaut als auch deren Rauigkeit bestimmt werden. Es ergab sich ein Wert für die Rauigkeit von $R_q = (5.8 \pm 0.3)$ nm. Dieser Wert gibt an, welche Höhenschwankungen es auf der Oberfläche gibt. Desweiteren, wie bei der Abbildung 5.3 zu sehen, bilden sich Kristallite. Deren Entwicklung bei Dotier- und Schichtexperimenten werden später im Laufe dieser Arbeit genauer untersucht.

Zuletzt wurde mit Hilfe des gemessenen Spektrums für die TAPP-Br-Schicht sowie der bestimmten Dicke das Spektrum in SCOUT gefittet. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 4.3 beschrieben. Der somit entstandene Fit wurde im Bereich $650 - 1630$ cm^{-1} durchgeführt, besteht aus 65 Brendel-Oszillatoren und ist in Abbildung 5.4 links dargestellt. Es muss nochmal darauf hingewiesen werden, dass die TAPP-Br-Schichtdicke einen Fehler von mindestens 10% aufweist, so dass es zu nicht vernachlässigbaren Unsicherheiten in Oszillationsstärken des Modells führt. Die Abschätzung des Fehlers ist im Anhang A.3 dargestellt. In Abbildung 5.4 rechts ist zusätzlich die dielektrische Funktion der Scoutsimulation, in ihren Real- und Imaginärteil untergliedert, dargestellt. Im Weiteren wird immer von dieser dielektrischen Funktion für TAPP-Br ausgegangen. Die Brendel-Oszillatoren sind im Anhang A.2 in Abbildung 7.3 dargestellt. Analog zum Silizium wurde ein schon bestehendes Oszillatormodell von Constantin Ulrich in [13] als Ausgangspunkt genommen und dieses zu den Ergebnissen der Messungen angepasst.

TAPP-Br hat eine molare Masse von $M = 981.95$ $g\ mol^{-1}$, was durch Zusammenrechnen einzelner Atome überprüfbar ist. Desweiteren ist der dielektrischer Hintergrund $\epsilon_\infty = 2.35$. Dieser Wert wurde aus [13] übernommen.

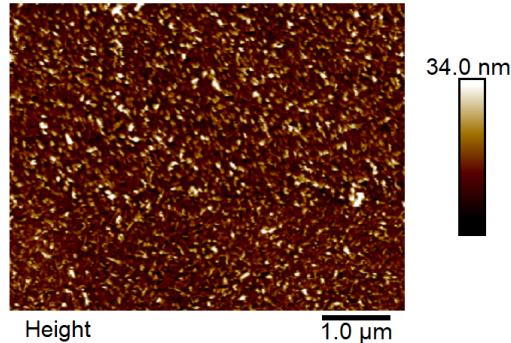


Abbildung 5.3: AFM-Aufnahmen des TAPP-Br auf Silizium. Es ist die Aufnahme einer reinen TAPP-Br-Oberfläche zur Bestimmung der Rauigkeit des aufgedampften TAPP-Br dargestellt. Die Rauigkeit ergab sich zu $R_q = (5.8 \pm 0.3)$ nm. Zusätzlich wurde analog zur Abbildung 5.5 rechts in dieser Oberfläche ein Kratzer gemacht. Für die damit bestimmten Dicke der TAPP-Br-Schicht ergab sich $d = (34 \pm 6)$ nm, wobei der Fehler der Dicke aus der Rauigkeit der Oberfläche resultiert.

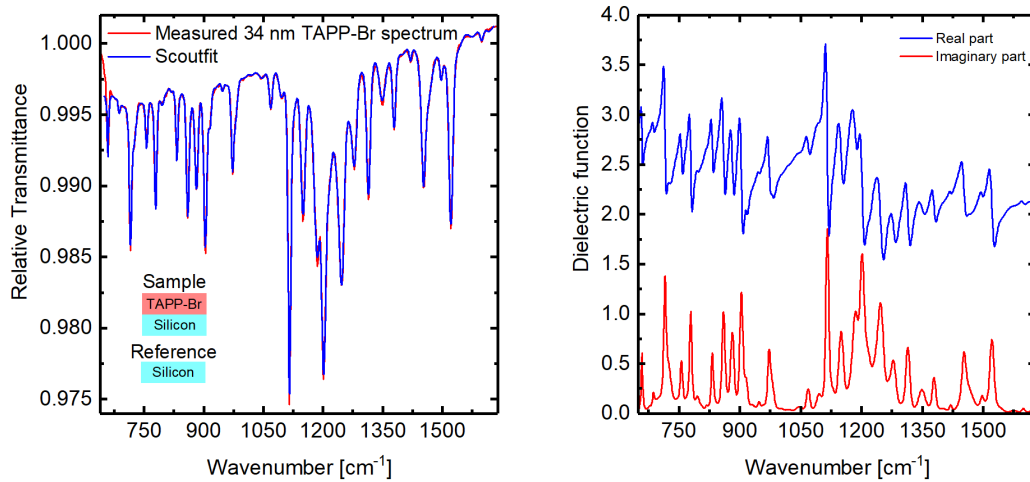


Abbildung 5.4: **Links:** Scoutfit an das TAPP-Br-Spektrum im Fingerprintbereich. Es ist die relative Transmission einer 34 nm dicken und auf einen Siliziumsubstrat aufgedampfte TAPP-Br-Schicht in rot dargestellt. Das dargestellte Spektrum ist auf Silizium referenziert. Der dazugehörige Scoutfit ist in blau dargestellt und besteht aus 65 Brendel-Oszillatoren. Für den dielektrischen Hintergrund wurde $\epsilon_\infty = 2.35$ verwendet. **Rechts:** Mit Scout modellierte dielektrische Funktion von TAPP-Br. Deren Realteil ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

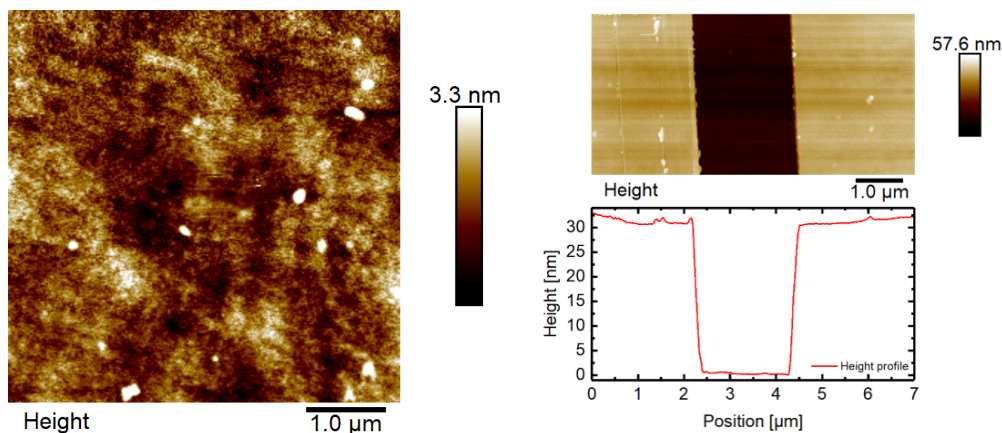


Abbildung 5.5: AFM-Aufnahmen des MoO₃ auf Silizium. **Links:** Aufnahme einer reinen MoO₃-Oberfläche zur Bestimmung der Rauigkeit des aufgedampften MoO₃. Die Rauigkeit ergab sich zu $R_q = (0.5 \pm 0.1)$ nm. **Rechts:** Aufnahme eines Kratzers zur Bestimmung der Tiefe der aufgedampften Schicht mit dem zugehörigen Höhenprofil. Der Kratzer wurde mit einer spitzen Nadel erzeugt und ist in der Mitte des Bildes zu sehen, während links und rechts davon sich die aufgedampfte MoO₃-Schicht befindet. Für die Dicke der MoO₃-Schicht ergab sich $d = (30 \pm 1)$ nm. Der Fehler der Dicke resultiert aus der Rauigkeit der Oberfläche.

5.3 Molybdän(VI)-oxid (MoO₃)

Das hier verwendete Übergangsmetalloxid Molybdän(VI)-oxid beziehungsweise MoO₃ wurde von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99.99% nach Hersteller bezogen und thermisch aufgedampft. Dabei zeichnet sich MoO₃ durch seine besonders hohe Elektronenaffinität von 6.7 eV aus [46]. Desweiteren wurde mit Massenspektrometrie gezeigt, dass MoO₃ beim thermischen Aufdampfen hauptsächlich in (MoO₃)₃-Clustern, also als Mo₃O₉ auftritt [47].

Ebenfalls wurde MoO₃ auf Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Dies ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Für die Rauigkeit der MoO₃-Oberfläche ergab sich $R_q = (0.5 \pm 0.1)$ nm. Es ist auffallend, dass TAPP-Br deutlich rauer ist. Desweiteren ist im Gegensatz zu TAPP-Br auffällig, dass sich keine sichtbaren Kristallite oder andere Strukturen bilden. Währenddessen besitzt eine saubere Siliziumoberfläche, wie während des vorherigen Projektpraktikums bestimmt, eine Rauigkeit von $R_q = (0.7 \pm 0.1)$ nm. Damit sind MoO₃ und Silizium ähnlich, was ihre Rauigkeit betrifft. Somit liegt bei MoO₃ eine sehr flache und einheitliche Oberfläche vor.

Hierbei wurde wieder ein Scoutfit mit der im AFM bestimmten Dicke durchgeführt. Für die genaue Beschreibung des IR-Spektrums von MoO₃ wird auf Seite 108 in [14] verwiesen. Die charakteristischen MoO₃-Absorptionsbanden liegen unter 1040 cm⁻¹. Der Fitbereich wurde diesmal als 635-1250 cm⁻¹ gewählt und enthält 28 Brendel-Oszillationen. Das Fitergebnis ist mit der dielektrischen Funktion in Abbildung 5.6 dargestellt. Es wird nochmal auf die möglichen Abweichungen wegen Unsicherheiten bei der Erstellung des Modells hingedeutet. Im Weiteren wird immer von dieser dielektrischen Funktion für MoO₃ ausgegangen. Die Brendel-Oszillatoren sind im Anhang A.2 in Abbildung 7.4 dargestellt. Das Oszillatormodell wurde wieder übernommen, da in der Arbeitsgruppe schon Oszillatormodelle für MoO₃ erstellt und mit ihnen gearbeitet wurde, nämlich in [14] und [15]. Ein Vergleich mit ihnen zeigt, dass das an die vorhandene Messung angepasste und in dieser Arbeit verwendete Modell mit den anderen Modellen gut übereinstimmt. Da alle Modelle das hier gemessene Spektrum ungefähr gleich gut beschreiben, wird das im Rahmen des vorherigen Projektpraktikums erstellte Oszillatormodell verwendet.

MoO₃ hat die molare Masse $M = 143.9$ g mol⁻¹ und den dielektrischen Hintergrund $\epsilon_\infty = 3.10$. Diese Eigenschaften wurden aus [14] entnommen. Desweiteren tritt MoO₃ beim Aufdampfen in dieser Arbeit in Mo₃O₉-Clustern auf. Diese haben eine molare Masse von $M = 431.79$ g mol⁻¹ und denselben dielek-

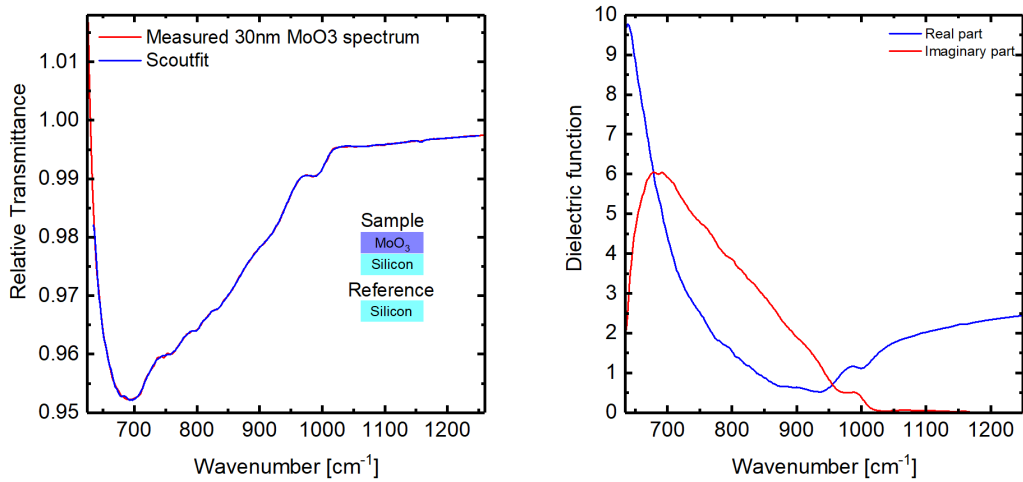


Abbildung 5.6: **Links:** Scoutfit an das MoO₃-Spektrum im Fingerprintbereich. Es ist die relative Transmission einer 30 nm dicken und auf einen Siliziumsubstrat aufgedampfte MoO₃-Schicht in rot dargestellt. Das dargestellte Spektrum ist auf Silizium referenziert. Der dazugehörige Scoutfit ist in blau dargestellt und besteht aus 28 Brendel-Oszillatoren. Für den dielektrischen Hintergrund wurde $\epsilon_{\infty} = 3.10$ verwendet. **Rechts:** Mit Scout modellierte dielektrische Funktion von MoO₃. Deren Realteil ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

trischen Hintergrund wie MoO₃. Die Energieniveaus von MoO₃ sind gegeben durch $E_{\text{HOMO}} = -9.68$ eV und $E_{\text{LUMO}} = -6.70$ eV [14]. Diese Werte wurden [46] entnommen. Das HOMO von MoO₃ wurde mit der inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES⁹) ermittelt, während das LUMO von MoO₃ mit der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS¹⁰) bestimmt wurde.

⁹IPES: englisch für inverse photoemission spectroscopy

¹⁰UPS: englisch für ultraviolet photoelectron spectroscopy

6 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen und deren Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Alle hier präsentierten Messungen fanden in der zuvor beschriebenen UHV-Kammer statt. In dieser wurden dünne, jedoch trotzdem bauteilrelevante Schichten präpariert und infrarotspektroskopisch untersucht.

6.1 Koverdampfen von TAPP-Br und MoO₃

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von drei separat durchgeführten Dotierexperimenten, bei welchen TAPP-Br und MoO₃ gleichzeitig auf ein Siliziumsubstrat koverdampft wurden, vorgestellt und diskutiert. Dazu wurden bei jeder Messreihe zunächst die TAPP-Br- und MoO₃-Verdampfer erhitzt, bis sich die gewollten Verdampfungsraten einstellten. Danach wurden bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹, einer Blende von 3 mm und p-polarisiertem Licht zunächst die Spektren der unbedampften Siliziumwafer als Referenz mit 200 Scans aufgenommen. Anschließend wurden beide Shutter der Verdampfer geöffnet. Bei gleichen Einstellungen wurden während des Aufdampfprozesses stets die Spektren auf den Siliziumwafern mit zunehmender Gesamtschichtdicke gemessen und schließlich durch die Siliziumreferenz geteilt. Die einzelnen Dampfparameter werden zu den jeweiligen Messungen angegeben. Zu beachten ist, dass im Folgenden immer der mittlere Druck p in der UHV-Kammer gemeint ist, da dieser durch die von den Verdampfern verursachte Temperaturerhöhung leicht schwankt. Die Größenordnung bleibt jedoch dieselbe. Desweiteren bildet MoO₃ beim Verdampfen Mo₃O₉-Cluster aus, wie beispielsweise in [14] beschrieben. Im Folgenden werden wir nur die Bezeichnung MoO₃ verwenden. Noch zu beachten ist, dass sich die Konzentrationen der Dotierungen immer auf Mo₃O₉ zu TAPP-Br beziehen.

Diese Experimente sind von großer Bedeutung, da es bei diesen zur Bildung vom geladenen TAPP-Br kommt. Damit erhöht sich die Anzahl freier Ladungsträger und damit auch die Leitfähigkeit. Das hingegen führt zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit von Bauteilen [15]. Über die Variation der Konzentrationen von MoO₃ und TAPP-Br zueinander lässt sich untersuchen, wie genau diese beiden Materialien miteinander wechselwirken und welche Auswirkungen es auf die Ionenbildung hat.

6.1.1 Durchführung der Dotierexperimente

Die Idee der Durchführung war, diese analog zu anderen in der Gruppe veröffentlichten und ähnlichen Experimenten zu machen. Damit bestand die Möglichkeit, die Ergebnisse mit den schon Vorhandenen [15, 42] schrittweise zu vergleichen, was im Folgenden zu sehen sein wird.

Das erste Experiment wurde für eine hohe Konzentration an MoO₃ in TAPP-Br durchgeführt. Das Aufdampfexperiment wurde über ca. 36 min bei $p \approx 9.2 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. TAPP-Br wurde bei einer Tiegeltemperatur von $T_{\text{TAPP}} = 280^\circ\text{C}$ und mit einer Rate von $R_{\text{TAPP}} = 0.43 \text{ nm min}^{-1}$ aufgedampft. Für MoO₃ wurde entsprechend eine Temperatur von $T_{\text{MoO}_3} = 575^\circ\text{C}$ und somit eine Rate von $R_{\text{MoO}_3} = 0.16 \text{ nm min}^{-1}$ gewählt. Insgesamt wurden 15.5 nm TAPP-Br und 5.8 nm MoO₃ aufgedampft, welches einer Gesamtschichtdicke von $d_{\text{Gesamt}}^{65 \text{ mol}\%} = 21.3 \text{ nm}$ entspricht. Damit wurden 27.2 Vol% $\approx 44.5 \text{ m}\% \approx 64.6 \text{ mol}\%$ MoO₃ in TAPP-Br dotiert. Dabei steht zur Debatte, ob bei diesem hohen Anteil an MoO₃ in TAPP-Br es sich um eine Dotierung oder einen Stoffgemisch handelt. Es gibt keine feste Grenze zwischen diesen beiden Begriffen und es steht zur Diskussion, was in diesem Experiment vorliegt. Die kontinuierlichen Aufdampfspektren sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Wie in Abbildung 6.1 links zu sehen, gibt es keine breite elektronische Anregung, wie diese zum Beispiel in [15] im Fall des mit MoO₃ dotierten CBP auftritt. Desweiteren liegt der uns interessierende Bereich des Spektrum zwischen 630 und 1650 cm⁻¹, da hier alle Schwingungsbanden von TAPP-Br und MoO₃ liegen. Der Basisliniendrift bei höheren Wellenzahlen kommt allein durch die Instabilität des Detektor. Es wurde mit Hilfe von Scout überprüft, ob die Erhöhung der Schichtdicke die Basislinie verschiebt. Dies ist in der Tat eingetreten, jedoch war die Stärke der Verschiebung der Basislinie weit von dieser Größenordnung entfernt. Das ist der Fall für alle in dieser Arbeit betrachteten Schichten. Bei der Untersuchung der Detektorstabilität wurden jedoch Basisliniendrifts dieser Größenordnung festgestellt. Damit kann festgehalten werden, dass wenn im Folgenden

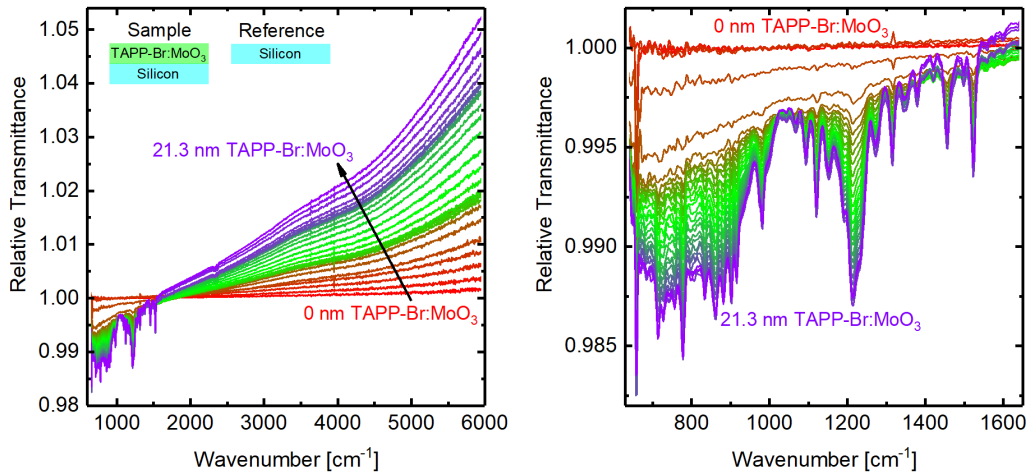


Abbildung 6.1: **Links:** Gesamtspektrum während des Aufdampfvorgangs für das Dotierexperiment mit 65 mol% MoO₃ in TAPP-Br auf einem Siliziumsubstrat. Das Spektrum ist auf das Siliziumsubstrat referenziert. Im Fingerprintbereich sind die charakteristischen TAPP-Br-Banden zu sehen. Für höhere Wellenzahlen ist ein Basisliniendrift zu beobachten. Dieser kommt durch den Detektor. **Rechts:** Dasselbe Spektrum innerhalb des Fingerprintbereichs. Neben den charakteristischen TAPP-Br-Banden ist der Einfluss des MoO₃-Spektrums auf das gemessene Spektrum unter 1000 cm⁻¹ festzustellen. Desweiteren ist eine breite Bande zwischen 1180 und 1280 cm⁻¹ zu beobachten, welche nicht beim reinen TAPP-Br vorliegt.

starke Basisliniendrifts auftreten, diese ausschließlich durch den Detektor hervorgerufen werden. In Abbildung 6.1 rechts ist somit der uns interessierende Bereich des Spektrums dargestellt. Es ist zu sehen, dass sowohl TAPP-Br- als auch die charakteristischen MoO₃-Banden unter 1050 cm⁻¹ vorliegen. Damit scheint das vorliegende Spektrum eine Superposition von beiden zu sein. Mit zunehmenden Schichtdicken nehmen die Intensitäten beider Anteile wie erwartet zu. Die Banden wachsen kontinuierlich auf, analog wie bei TAPP-Br auf Siliziumsubstrat [13]. In Abbildung 6.2 links sind zum Vergleich die IR-Spektren von reinen TAPP-Br und MoO₃ verschiedener Dicken sowie das in diesem Experiment aufgenommene Spektrum beim Koverdampfen dargestellt. Hier wird nochmal verdeutlicht, dass Letzteres eine Superposition von beiden anderen ist. Ebenfalls zu sehen ist aber, dass im Bereich von 1100 bis 1300 cm⁻¹ sich die TAPP-Br-Banden deutlich unterscheiden. Dies ist vergrößert in Abbildung 6.2 rechts dargestellt. Vor allem ist der Unterschied bei 1180 bis 1280 cm⁻¹ deutlich, wo sich eine neue breite Bande bildet sowie sich die umliegenden Vibrationsbanden leicht verschieben. Damit ist das Vibrationspektrum des Spektrums in dem Bereich anders als bei reinen TAPP-Br. Da MoO₃ in diesem Bereich keine Vibrationsbanden aufweist, muss es eine andere Erklärung für die Veränderung geben. Der Grund ist die Bildung von geladenen TAPP-Br-Molekülen, welche das Spektrum von TAPP-Br ändern. Im nächsten Abschnitt wird diese Veränderung genauer untersucht sowie die geladenen Moleküle mit Hilfe einer dielektrischen Funktion beschrieben.

Um den Einfluss der Dotierkonzentrationen systematisch zu untersuchen, wurde ein zweites Experiment analog, aber mit geringerer Dotierkonzentration durchgeführt. TAPP-Br und MoO₃ wurden über ca. 63 min bei $p \approx 8.0 \cdot 10^{-10}$ mbar verdampft. Hierbei wurde TAPP-Br bei einer Temperatur von $T_{\text{TAPP}} = 253^\circ\text{C}$ und mit einer Rate von $R_{\text{TAPP}} = 0.28 \text{ nm min}^{-1}$ verdampft. Bei MoO₃ wurde die Temperatur mit $T_{\text{MoO}_3} = 555^\circ\text{C}$ gewählt, wodurch sich als Rate $R_{\text{MoO}_3} = 0.05 \text{ nm min}^{-1}$ ergab. Es wurden 17.5 nm TAPP-Br und 3.1 nm MoO₃ und damit insgesamt $d_{\text{Gesamt}}^{46 \text{ mol}\%} = 20.6 \text{ nm}$ Material auf das Siliziumsubstrat aufgedampft. Dies entspricht 15.0 Vol% $\approx 27.5 \text{ m}\%$ $\approx 46.3 \text{ mol}\%$ MoO₃ in TAPP-Br.

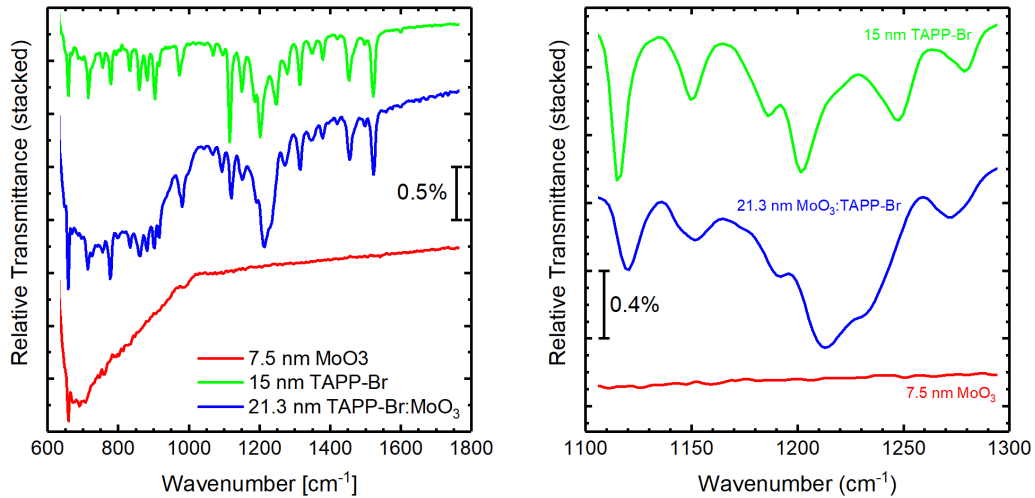


Abbildung 6.2: **Links:** Darstellung der reinen TAPP-Br- und MoO_3 -Schichten sowie des Spektrums, welches beim Koverdampfen mit 65mol% entstand. Die dargestellten Spektren von reinem TAPP-Br und MoO_3 sind Messungen der relativen Transmissionen beider Materialien auf Siliziumsubstrat. Das Spektrum des Dotierexperiments wurde der Messung auf einem Siliziumsubstrat entnommen. Die Spektren sind gestapelt und auf Silizium referenziert dargestellt. Unter 650 cm^{-1} ist ebenfalls eine Zunahme der Intensität in allen Spektren zu sehen. Diese kommt wegen des Detektors, wessen Messbereich dort endet. **Rechts:** Dasselbe Spektrum zwischen 1100 und 1300 cm^{-1} . Vor allem sind die Veränderungen bei TAPP-Br-Banden zwischen 1180 und 1280 cm^{-1} deutlich.

Die Spektren sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Diese sind denen aus dem vorherigen Experiment (siehe Abbildung 6.1) sehr ähnlich. Es kann wieder ein kontinuierliches Anwachsen der Banden festgestellt werden. Ebenfalls ist ein starker Basisliniendrift zu sehen, welcher diesmal sich zur niedrigeren Intensität bewegt. Der genaue Vergleich erfolgt im Abschnitt 6.1.3.

Als drittes Experiment wurde eine sehr geringe Konzentration an MoO_3 in TAPP-Br aufgedampft. Somit sollte es möglich sein, zu untersuchen, wie sich eine kleine Dotierung auf die Bildung vom geladenen TAPP-Br auswirkt. Hierbei wurde über ca. 57 min bei $p \approx 4.5 \cdot 10^{-10}$ aufgedampft. TAPP-Br wurde bei $T_{\text{TAPP}} = 255^\circ\text{C}$ und mit $R_{\text{TAPP}} = 0.52 \text{ nm min}^{-1}$ verdampft, während bei MoO_3 die Temperatur $T_{\text{MoO}_3} = 533^\circ\text{C}$ und die mittlere Rate $R_{\text{MoO}_3} \approx 0.01 \text{ nm min}^{-1}$ betragen. Dazu muss erwähnt werden, dass die Rate von MoO_3 sehr klein war und es somit recht schwierig gewesen ist, die Stabilität der Rate abzuschätzen. Damit wurden insgesamt 29.8 nm TAPP-Br und 0.5 nm MoO_3 aufgedampft, welches eine Gesamtschichtdicke von $d_{\text{Gesamt}}^{8 \text{ mol}\%} = 30.3 \text{ nm}$ ergibt. Das entspricht $1.7 \text{ Vol}\% \approx 3.5 \text{ m}\% \approx 7.6 \text{ mol}\% \text{ MoO}_3$ in TAPP-Br. Die Gesamtschichtdicke wurde hierbei größer gewählt, damit die aufgedampfte Menge an MoO_3 nicht verschwindend gering ist. Die Spektren sind in Abbildung 6.4 dargestellt. In Abbildung 6.4 links ist wieder das kontinuierliche Anwachsen der Banden sichtbar. Gleichzeitig ist der Basisliniendrift hier in beide Intensitätsrichtungen. Wie oben beschrieben, kommt der Basisliniendrift nur durch den Detektor. Der genaue Grund für diese Verhaltensweise ist jedoch nicht bekannt. Wird die Abbildung 6.4 rechts betrachtet, so wird festgestellt, dass das Spektrum dieses Experiments sich von den beiden anderen Experimenten unterscheidet. Vielmehr ist bei näherer Betrachtung zu sehen, dass sich dieses Spektrum sehr an das reine TAPP-Br-Spektrum annähert, so dass die Vermutung besteht, dass es zu wenig Dotierung vorliegt. Dieser Sachverhalt wird jedoch später in Abschnitt 6.1.3 genauer untersucht.

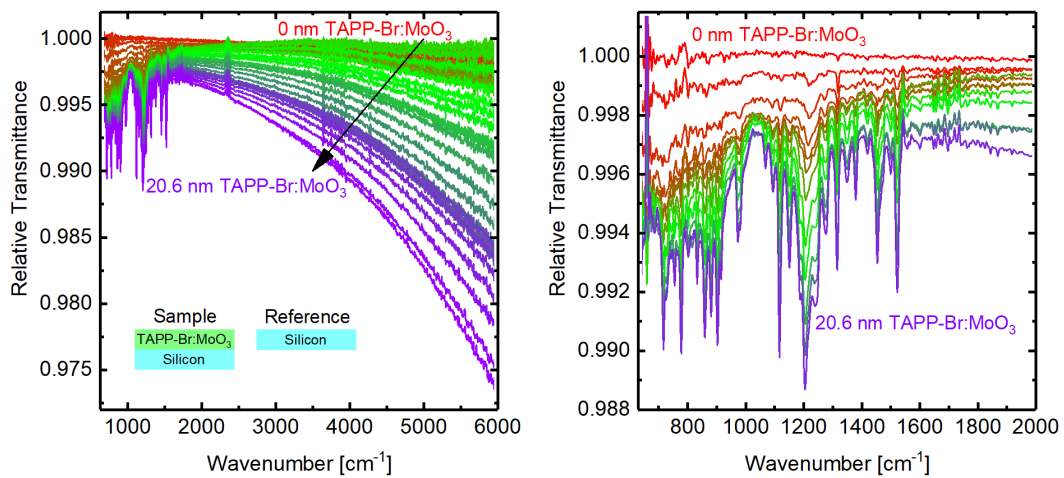


Abbildung 6.3: **Links:** Gesamtspektrum während des Aufdampfvorgangs für das Dotierexperiment mit 46 mol% MoO₃ in TAPP-Br auf einem Siliziumsubstrat. Das Spektrum ist auf das Siliziumsubstrat referenziert. Für höhere Wellenzahlen ist wieder ein durch den Detektor verursachter Basisliniendrift zu beobachten. **Rechts:** Dasselbe Spektrum innerhalb des Fingerprintbereichs. Die Farbskala wurde aus dem Gesamtspektrum übernommen. Das Spektrum ist auf dem ersten Blick mit dem in Abbildung 6.1 rechts vergleichbar.

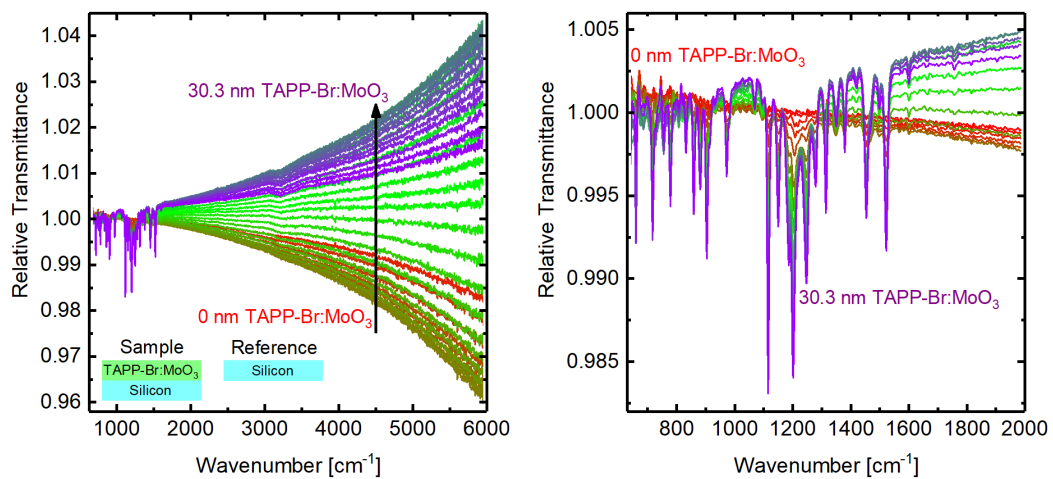


Abbildung 6.4: **Links:** Gesamtspektrum während des Aufdampfvorgangs für das Dotierexperiment mit 8 mol% MoO₃ in TAPP-Br auf einem Siliziumsubstrat. Das Spektrum ist auf das Siliziumsubstrat referenziert. Zu beachten ist wieder der Basisliniendrift, welcher in diesem Fall in beiden Richtungen vorhanden ist. **Rechts:** Dasselbe Spektrum innerhalb des Fingerprintbereichs. Die Farbskala wurde aus dem Gesamtspektrum übernommen. Das Spektrum stimmt recht gut mit dem des reinen TAPP-Br überein (siehe Abbildung 5.4).

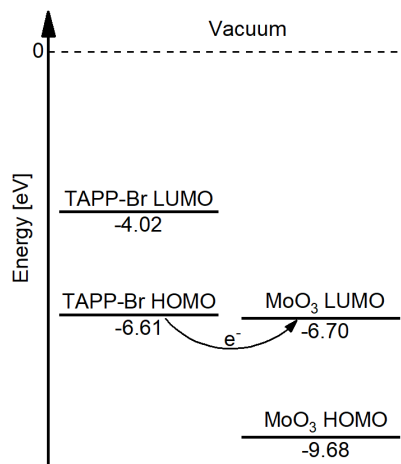


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus von HOMO und LUMO von organischen Halbleiter TAPP-Br (linke Seite) und des Übergangsmetalloxids MoO₃ (rechte Seite). Die Werte von HOMO und LUMO von TAPP-Br wurden [39] entnommen und die Werte von HOMO und LUMO von MoO₃ stammen aus [46]. Die Energieniveaus können aufgrund von intermolekularen Wechselwirkung um einige Zehntel eV ausgeweitet sein [16].

6.1.2 Modellierung der dielektrischen Funktion der TAPP-Br-Kationen

Im letzten Abschnitt wurden die Spektren der Dotierexperimente dargestellt. Es wurde festgestellt, dass sich beim Dotieren von TAPP-Br mit MoO₃ die Vibrationsbanden von TAPP-Br ändern. Die Erklärung hierfür ist die Bildung von geladenen TAPP-Br-Molekülen. Es ist zu beachten, dass MoO₃-Banden sich ebenfalls verändern könnten. Jedoch wurde in dieser Arbeit nur TAPP-Br untersucht, da sonst eine Superposition von beiden Materialien betrachtet werden müsste. Aus Literatur ist bekannt, dass oberhalb von 1050 cm⁻¹ keine MoO₃-Banden zu erwarten sind. Damit schließen wir in der Auswertung aus, dass in diesem Bereich es MoO₃-Banden auftreten können, analog zu ähnlichen Betrachtung wie zum Beispiel in [14]. Es wird im Folgenden angenommen, dass es TAPP-Br-Kationen sind, welche sich ausbilden. Dies hat drei Gründe. Zum einen ist TAPP-Br ein n-Typ Halbleiter. Zum anderen wurde bei der Betrachtung von CBP mit und auf MoO₃ in [14] das Vorkommen von CBP-Kationen und CBP-Anionen untersucht und festgestellt, dass die CBP-Kationen vorhanden sind. Damit halten wir uns an das in [14] festgestellte Ergebnis. Der letzte Grund benötigt die Betrachtung der Energieniveaus. Diese sind schematisch in Abbildung 6.5 dargestellt. HOMO von TAPP-Br liegt energetisch höher als LUMO von MoO₃. Damit sollte bei der Dotierung des organischen Halbleiters TAPP-Br mit MoO₃ der Elektronenübergang vom HOMO ins LUMO energetisch bevorzugt werden (siehe Abschnitt 2.3). Das bedeutet, dass TAPP-Br-Moleküle ihre Elektronen an MoO₃-Moleküle übergeben sollten. Damit würden sich TAPP-Br-Kationen sowie MoO₃-Anionen bilden. In diesem Abschnitt werden für alle drei Experimente die dielektrischen Funktionen der Kationen modelliert, was mit der Software SCOUT erfolgte (siehe Kapitel 4.3). Dazu wird vorerst die Vorgehensweise am Beispiel des Dotierexperimentes mit 46 mol% MoO₃ in TAPP-Br beschrieben und anschließend die Fitergebnisse dargestellt.

Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion brauchen wir die folgende Vorüberlegung. Über eine kurze Überlegung kann schlussfolgert werden, dass die sich bildenden TAPP-Br-Kationen die Intensität der Banden vom neutralen TAPP-Br nicht verringern können, da sie nur zusätzliche Beiträge liefern können. Somit wird folgende Vorgehensweise für die Modellierung gewählt. Es wird das gemessene Spektrum betrachtet und solange der Anteil des neutralen TAPP-Br erhöht, bis das aufgenommene Spektrum vom durch das

TAPP-Br gefitteten Spektrum geschnitten wird. Anschließend wird angenommen, dass der restliche Anteil vollständig dem Anteil der TAPP-Br-Kationen entspricht. Damit kann die dielektrische Funktion dieser angefittet werden. Dabei wird MoO_3 bei dieser Vorgehensweise nicht beachtet, da es im betrachteten Bereich keinen Einfluss hat. Da es insgesamt drei Messungen mit verschiedenen TAPP-Br: MoO_3 -Anteilen gibt, werden für alle drei Messungen die dielektrischen Funktionen der TAPP-Br-Kationen modelliert. Es muss jedoch ausdrücklich erwähnt werden, dass die Erstellung des Modells auf diese Art und Weise nicht eindeutig ist. Durch die Wahl des dielektrischen Hintergrunds sowie die Wechselwirkungen des neutralen und geladenen TAPP-Br miteinander können sich die Peaks der Banden verschieben. Dadurch ist das Fitten des neutralen TAPP-Br nicht eindeutig möglich. Diese oben beschriebene Methode ist jedoch typisch bei solchen Experimenten [48], weshalb diese Vorgehensweise auch in dieser Arbeit übernommen wird. Noch zu erwähnen ist die Vorgehensweise bei der Erstellung von Schichtstapeln. Beim Dotieren liegen TAPP-Br und MoO_3 eigentlich als Mischmedium vor. Dasselbe gilt für neutrales und geladenes TAPP-Br. In dieser Arbeit wurde und wird dies mit Doppelpunkten zwischen Materialien verdeutlicht. Bei der Modellierung in Scout wurden jedoch immer einzelne Stapel aufeinander erstellt. Dies wurde beispielsweise in [14] auf diese Art und Weise gemacht und die Vorgehensweise dort entnommen. In der Doktorarbeit von Sebastian Beck wurde festgestellt, dass sich die auf die beiden unterschiedlichen Weisen erhaltenen Ergebnisse nicht signifikant unterscheiden. Damit wird die Betrachtung der Mischmedien als Schichtstapeln in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da einzelne Schichten deutlich anschaulicher zu betrachten sind. Desweiteren wurde in [14] ebenfalls diskutiert, dass in Scout die Reihenfolge der erstellten Stapel keinen Einfluss auf die Fits hat.

Als Beispiel der Modellierung wird das Dotierexperiment mit 46 mol% MoO_3 in TAPP-Br genommen. Der Vorgang zur Bestimmung des Anteils der TAPP-Br-Kationen ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Wie oben beschrieben, wurde das gemessene Spektrum (rot in Abbildung 6.6 links) betrachtet. Nun wurde in Scout das Modell für das neutrale TAPP-Br (braun und gestrichelt in Abbildung 6.6 links) importiert und die Schichtdicke solange erhöht, bis dieses Spektrum sich mit dem gemessenen Spektrum geschnitten haben. Dabei muss beachtet werden, dass die Bestimmung des Schnittpunktes nicht eindeutig ist. Zum einen gibt es bei der Wahl der Basislinie, welche für jede Messung angepasst werden muss, mehrere Freiheiten. Zum anderen können sich die Banden aufgrund des anderen dielektrischen Hintergrunds (TAPP-Br zusammen mit MoO_3 und TAPP-Br-Kation statt nur TAPP-Br wie vorher) verschieben. Nachdem der Anteil des neutralen TAPP-Br bestimmt worden ist, wurde dieser vom gemessenen Spektrum subtrahiert und der Rest als der Anteil des geladenen TAPP-Br angesehen. Dazu wurden die Brendel-Oszillatoren mit der Annahme desselben dielektrischen Hintergrunds wie beim neutralen TAPP-Br angefittet. Darüber ließ sich das Spektrum der TAPP-Br-Kationen (grün und gepunktet in Abbildung 6.6 links) bestimmen. Der Scout-Fit (blau in Abbildung 6.6 links) ist durch die Überlagerung beider Anteile gegeben. Wie zu sehen ist, trifft der Fit das gemessene Spektrum gut. In Abbildung 6.6 rechts sind zum Vergleich die Spektren der einzelner Anteile auf 20 nm skaliert dargestellt. Es ist auffallend, dass das Spektrum der TAPP-Br-Kationen dem vom neutralen Anteil außerhalb von 1180 bis 1280 cm^{-1} sehr ähnlich ist. Der einzige Unterschied ist die Bandenintensität, welche deutlich geringer ist. Innerhalb des Bereichs ist jedoch ein großer Unterschied zu sehen. Statt zwei separaten Banden bei 1202 und 1246 cm^{-1} gibt es nun eine sehr breite Bande bei 1210 cm^{-1} . Diese scheint jedoch wegen des Knicks bei 1226 cm^{-1} eine Überlagerung von mindestens zwei Banden zu sein. Möglicherweise bewegen sich die beim neutralen TAPP-Br gut separierten Banden aufgrund der Ladungsänderung aufeinander zu und bilden durch ihre Überlagerung die breite Bande. Die damit erhaltene dielektrische Funktion für das 46mol% TAPP-Br-Kation ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Noch zu erwähnen ist, dass stets nur der Bereich zwischen 1000 und 1650 cm^{-1} gezeigt wurde, da nur innerhalb des Bereichs die Modelle an die Messungen angepasst wurden. Im Folgenden wird diese Darstellungsweise fortgeführt.

Analog zum oben Beschriebenen wurden die beiden anderen Dotierexperimente ausgewertet. Die Ergebnisse für die dielektrischen Funktionen sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Vergleich und die Diskussion dieser Ergebnisse folgen im nächsten Abschnitt.

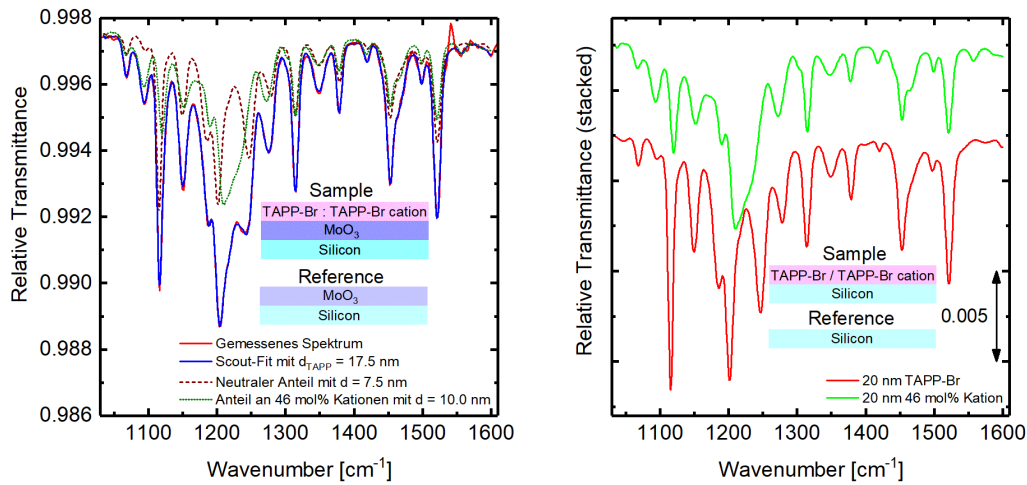


Abbildung 6.6: **Links:** Darstellung des Vorgangs zur Bestimmung des Anteils der TAPP-Br-Kationen im Fingerprintbereich beim Dotierexperiment mit 46 mol% MoO₃ in TAPP-Br. Es ist die relative Transmission gegen Wellenzahl aufgetragen. In rot ist das gemessene Spektrum dargestellt. Bei diesem wurde TAPP-Br mit MoO₃ dotiert auf einem Siliziumsubstrat gemessen. Das dargestellte Spektrum ist auf MoO₃ mit Silizium referenziert. In braun beziehungsweise grün sind die mit den Modellen angefitzte Anteile des neutralen beziehungsweise geladenen TAPP-Br dargestellt. Dabei wurde zuerst der Anteil des neutralen TAPP-Br (braun) so lange erhöht, bis sein Spektrum das Gemessene (rot) schneidet. Das Spektrum des geladenen TAPP-Br (grün) ergab sich anschließend als der Unterschied zwischen dem gemessenen Spektrum (rot) und dem Anteil des neutralen TAPP-Br (braun). In blau ist die Superposition der beiden TAPP-Br-Modelle eingezeichnet, welche dem endgültigen Fit des gemessenen Spektrums entspricht. **Rechts:** Vergleich von 20 nm TAPP-Br mit dem 20 nm TAPP-Br-Kation im Fingerprintbereich. Beide Spektren wurden über die erstellten Modelle in Scout modelliert. Der verwendete Schichtstapel ist bei beiden 20 nm des jeweiligen TAPP-Br auf Silizium referenziert.

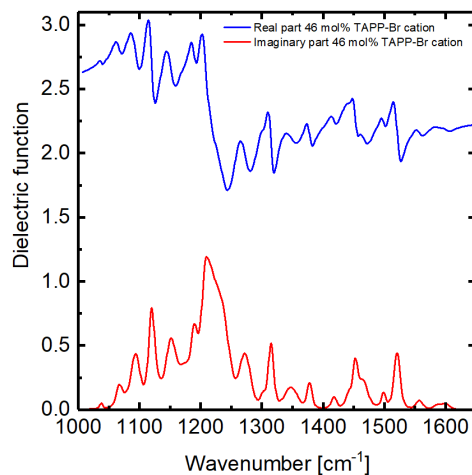


Abbildung 6.7: Darstellung der mit Scout modellierten dielektrischen Funktion von 46mol% TAPP-Br-Kationen. Deren Realteil ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

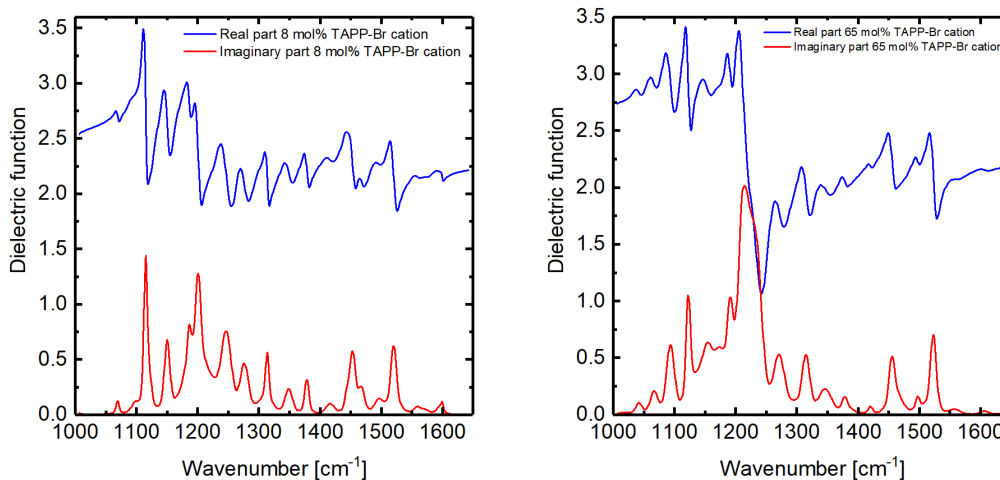


Abbildung 6.8: **Links:** Mit Scout modellierte dielektrische Funktion von 8mol% TAPP-Br-Kationen. **Rechts:** Mit Scout modellierte dielektrische Funktion von 65mol% TAPP-Br-Kationen. Der Realteil der dielektrischen Funktionen ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

6.1.3 Vergleich der Modelle der TAPP-Br-Kationen

Nun folgt die Diskussion der Ergebnisse des letzten Abschnitts. Die Zusammenfassung dieser ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die mit Scout simulierten Spektren des neutralen beziehungsweise geladenen TAPP-Br sowie die dazugehörigen dielektrischen Funktionen. Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass alle TAPP-Br-Kationen bei den Dotierexperimenten eigentlich gleich sind, unabhängig von ihrer Anzahl oder deren Vorkommen. Es wurden unterschiedliche Modelle erstellt, da unbekannt ist, welches von den Modellen die Kationen tatsächlich beziehungsweise zumindest am besten beschreibt. Am Ende sollte es nur ein Modell geben.

Zuerst ist auffallend, dass das 8mol% TAPP-Br-Kation sich wenig vom neutralen TAPP-Br unterscheidet. Der auffallendste Unterschied ist bei den Bandenintensitäten. Es kommt daher, dass hier TAPP-Br nur sehr wenig mit MoO_3 dotiert wurde. Es liegen 1.7 Vol% MoO_3 in TAPP-Br vor. Anhand des Experiments wurde also gezeigt, dass dieses Materialverhältnis zu klein ist, um signifikante Mengen an geladenen Teilchen auszubilden. Dabei wurde trotz des geringen Unterschieds zum neutralen TAPP-Br ein Modell erstellt. Das war möglich, da es in Spektren zu Bandenverschiebungen gekommen ist, wie in Abbildung 6.9 links zu sehen ist. Damit konnten die Banden nicht komplett beim Erhöhen des neutralen TAPP-Br-Anteils bei der Erstellung des Modells durch diesen beschrieben werden. Damit muss beachtet werden, dass bei Ladungsänderung des TAPP-Br es zu Bandenverschiebungen kommen kann. Der Unterschied bei beiden anderen Modellen für die TAPP-Br-Kationen wurde im letzten Abschnitt angedeutet. Beim Vergleich mit neutralem TAPP-Br ist auffallend, dass sich das Spektrum im Bereich $1200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ stark unterscheidet. Außerhalb dieses Bereichs sind alle Banden zu sehen, diese besitzen jedoch bei Modellen für die Kationen schwächere Intensitäten. Werden die 46 und 65 mol% TAPP-Br-Kationen miteinander verglichen, so sind die Spektren von Bandenpositionen her identisch. Die Bandenintensitäten bei höherer Dotierung mit MoO_3 sind konsistent höher, vor allem bei der breiten Bande bei $1200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$. Um beide Modelle besser miteinander vergleichen zu können, wurden die jeweiligen gemessenen Spektren mit dem jeweils dem anderen Modell gefittet. Dabei wurde drauf geachtet, dass die Schichtdicken sich nicht verändern sowie die Konzentration der TAPP-Br-Kationen passt. Das heißt, dass jeweils die Schichtdicke des gemessenen Spektrums und die Ionenkonzentration des anfüttenden Modells genommen wurden. Das Ergebnis der Fits ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Fits für den Bereich außerhalb von $1180\text{ bis }1260\text{ cm}^{-1}$ recht gut sind. Innerhalb dieses Bereichs passen jedoch die Intensitäten der

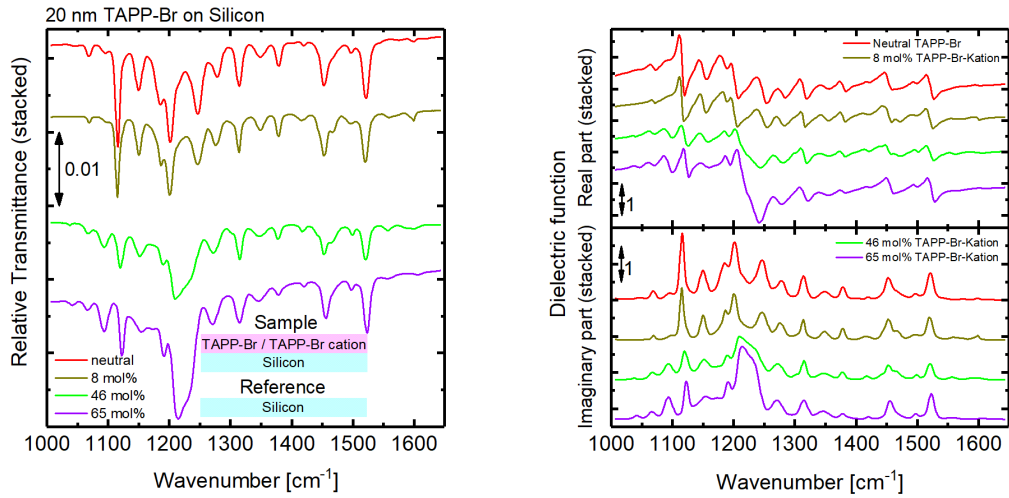


Abbildung 6.9: **Links:** Gestapelte Darstellung der mit Scout simulierten Spektren vom neutralen beziehungsweise geladenen TAPP-Br des jeweiligen Dotierexperiments. Die Simulationen wurden mit Hilfe der zuvor erstellten Modellen für neutrales und geladenes TAPP-Br erstellt. Es wurde je 20 nm TAPP-Br auf Silizium simuliert und das damit erhaltene Spektrum anschließend auf Silizium referenziert. **Rechts:** Die dazugehörigen dielektrischen Funktionen in gestapelter Darstellung. Der Real- beziehungsweise Imaginärteil sind einzeln dargestellt. Die dielektrischen Funktionen gehören zu den jeweiligen Fits der links dargestellten gemessenen Spektren.

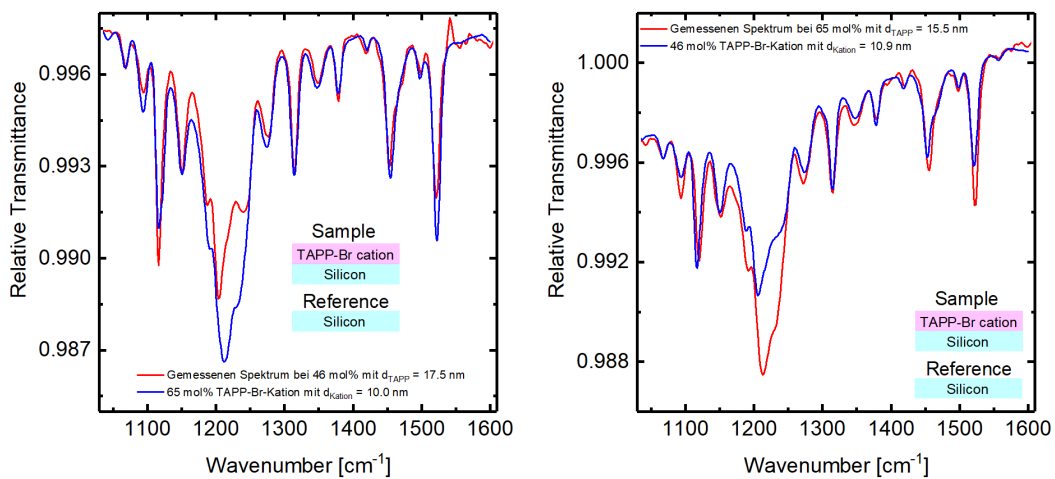


Abbildung 6.10: **Links:** Darstellung des gemessenen Spektrums beim Dotierexperiment mit 46 mol% MoO_3 in TAPP-Br gefittet mit dem Modell der 65 mol% TAPP-Br-Kationen. Es ist zu sehen, dass die Bandenintensitäten bei höherer Dotierkonzentration größer sind als beim gemessenen Spektrum niedrigerer Konzentration bei Annahme gleicher Schichtdicke und Verwendung des gleichen Schichtstapels. Vor allem ist die breite Bande bei ca. $1180\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$ deutlich stärker. **Rechts:** Fitten des gemessenen 46 mol% Spektrum mit 65 mol% TAPP-Br-Kationen. Das Ergebnis bestätigt das links Dargestellte. Auffallend ist wieder der entscheidende Unterschied bei $1180\text{-}1280 \text{ cm}^{-1}$.

breiten Bande nicht. Da es der uns interessierende Bereich ist, wird somit festgehalten, dass die Modelle sich gegenseitig nicht gut genug beschreiben. Die möglichen Ursachen dafür sind zum einen die mögliche verschiedene Orientierung der Moleküle, und zum anderen die Tatsache, dass es unterschiedliche dielektrische Hintergründe bei den Modellen geben kann.

Die Experimente liefern somit das Ergebnis, dass die dielektrische Funktion des TAPP-Br-Kations stark vom Anteil des dotierenden MoO_3 abhängig ist. Bei zu wenig Dotierung, in unserem Fall 8 mol% MoO_3 in TAPP-Br, bilden sich nicht genug geladene Moleküle, um einen signifikanten Unterschied zum ungeladenen TAPP-Br festzustellen. Trotzdem muss beachtet werden, dass es einen sehr kleinen Anteil an geladenen TAPP-Br gibt. Dieser ist jedoch im Bereich des Fehlers, welcher durch MoO_3 kommt. Bei der Simulation wurde angenommen, dass MoO_3 keinen Einfluss auf den Fingerprintbereich von TAPP-Br aufweist. Jedoch kann es sein, dass sich die TAPP-Br-Banden durch die Wechselwirkung mit MoO_3 etwas verschieben. Damit liefert die von uns zur Bestimmung der TAPP-Br-Kationen benutzte Methode bei nur sehr kleinen Anteilen der Kationen keine vollständig zuverlässigen Ergebnisse. Bei höheren Dotierkonzentrationen ist ein großer Unterschied zwischen neutralen und geladenen TAPP-Br deutlich, wobei dieser sich hauptsächlich im Bereich von 1180 und 1280 cm^{-1} bemerkbar macht. Damit ist das Ergebnis, dass sich die Beschreibung des TAPP-Br-Kations bei unterschiedlicher Dotierung ändert. Dieses war zu erwarten, da es einen Übergang zwischen zu wenig und genug dotiert geben muss. Jedoch wäre die Erwartung, dass nach diesem Übergang eine Art Sättigung auftritt, nach welcher sich das Modell des geladenen TAPP-Br nicht mehr ändert. Dies ist hier, zumindest auf die durchgeführten Experimente bezogen, nicht der Fall. Dazu gibt es einige mögliche Erklärungen. Zum einen könnten sich die geladenen Teilchen anders orientieren, welches direkten Einfluss auf deren Beschreibung hat. Dann läge eine molekulare Orientierung als Funktion des MoO_3 -Anteils vor. Zum anderen könnten die TAPP-Br-Kationen unterschiedlich geladen sein, abhängig von der Konzentration des Dotiermaterials. Vom letzten Ansatz aus wird die Betrachtung des im nächsten Abschnitt folgendem Schichtexperiments erfolgen.

6.2 Schichtexperimente mit TAPP-Br und MoO_3

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Bachelorarbeit durchgeführten Schichtexperimente vorgestellt. Insgesamt wurden drei Experimente durchgeführt. Zuerst wurde TAPP-Br auf MoO_3 aufgedampft. Anschließend wurde zweimal MoO_3 auf TAPP-Br aufgetragen. Das erste Mal wurde das Experiment analog zu TAPP-Br auf MoO_3 durchgeführt. Beim zweiten Mal wurde die präparierte Schicht nach ihrer Anfertigung erhitzt, um die Wechselwirkung zwischen den Schichten zu begünstigen. Alle Experimente wurden auf Siliziumsubstraten durchgeführt. Bei diesen Experimenten stehen vor allem Untersuchungen an Grenzschichten im Fokus.

6.2.1 Die TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche

Im ersten Experiment wurde TAPP-Br auf MoO_3 aufgedampft. Das Aufdampfexperiment wurde in zwei Teilen durchgeführt. Zuerst wurde MoO_3 auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Dies erfolgte über ca. 23 min bei einem Druck von $p \approx 5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Dabei wurde MoO_3 auf die Temperatur $T_{\text{MoO}_3} = 600^\circ\text{C}$ gebracht und damit mit einer Rate von $R_{\text{MoO}_3} = 0.93 \text{ nm min}^{-1}$ aufgedampft. Damit wurde insgesamt ein Film mit einer Dicke $d_{\text{MoO}_3} = 21.5 \text{ nm}$ MoO_3 aufgedampft. Anschließend wurde sofort TAPP-Br auf MoO_3 über ca. 81 min bei $p \approx 4 \cdot 10^{-10}$ mbar verdampft. Dies wurde direkt anschließend durchgeführt, um die Effekte der Degradation zu minimieren. TAPP-Br wurde auf $T_{\text{TAPP}} = 250^\circ\text{C}$ erhitzt und mit einer Rate von $R_{\text{TAPP}} = 0.30 \text{ nm min}^{-1}$ verdampft. Insgesamt wurde $d_{\text{TAPP}} = 23.8 \text{ nm}$ TAPP-Br aufgedampft. Damit ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von $d_{\text{Gesamt}} = 45.3 \text{ nm}$. Somit wurde eine recht dicke und vor allem bauteilrelevante Gesamtschicht erstellt, wie diese zum Beispiel beim Aufbau von organischen Halbleitern relevant sein kann [39].

Zuerst wurde das Spektrum von MoO_3 kontinuierlich während des Aufdampfvorgangs aufgenommen (siehe Abbildung 6.11). Das Aufdampfen erfolgte auf ein Siliziumsubstrat. Das in Abbildung 6.11 dar-

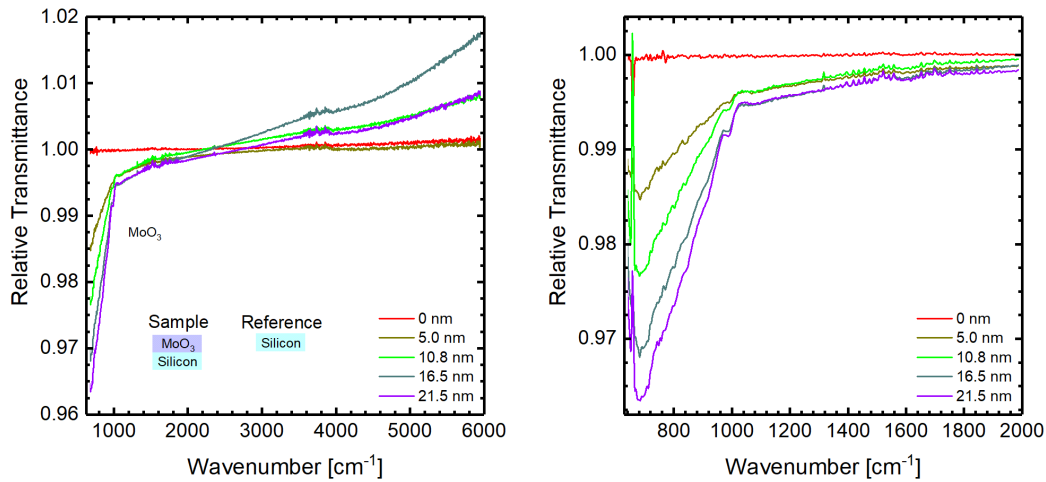


Abbildung 6.11: **Links:** Darstellung des gemessenen 21.5 nm dicken MoO₃-Spektrums auf einem Siliziumsubstrat bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. Das dargestellte Spektrum ist auf Silizium referenziert. **Rechts:** Dasselbe Spektrum vergrößert dargestellt.

gestellte MoO₃-Spektrum wurde auf das Siliziumsubstrat referenziert. Es liegt das erwartete typische MoO₃-Spektrum vor. Dabei wurde festgestellt, dass bei dieser Messung die Basislinie nicht zu stark driftete. Der Grund hierfür ist die kurze Messzeit von nur 23 min. Normalerweise dauerten die Messungen deutlich länger, weshalb der Detektor größere Basisliniendrifts aufweisen konnte (siehe Anhang A.1). Anschließend wurde TAPP-Br auf MoO₃ aufgedampft. Dabei wurde das kontinuierlich aufgenommene TAPP-Br-Spektrum auf das zuvor aufgenommene MoO₃-Spektrum referenziert. Dies ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Es fällt der etwas stärkere Basisliniendrift auf. Da diese Messung direkt im Anschluss an die vorherige Messung an MoO₃ erfolgte, ist damit gut demonstriert, wie instabil der Detektor in kürzer Zeit werden kann. Im Folgenden wird näher auf die aufgenommenen TAPP-Br-Spektren eingegangen.

Bei Betrachtung der Abbildung 6.12 rechts fallen zwei Bereiche besonders auf. Zum einen scheint es eine interessante Entwicklung im Bereich von 1180 bis 1280 cm⁻¹ zu geben, nämlich die Aufspaltung der breiten Bande zu zwei einzelnen Banden mit verschiedenen Intensitäten. Zum anderen gibt es eine Veränderung im Bereich 680-1000 cm⁻¹, welche vor allem die Grundlinie des MoO₃-Spektrums betrifft. Dabei wächst die breite MoO₃-Bande. In Abbildung 6.13 sind beide Bereiche des Spektrums vergrößert dargestellt. Zuerst wird Abbildung 6.13 links untersucht. Wie zu sehen ist, gibt es starke Veränderungen in den Spektren in Abhängigkeit der Schichtdicken im Bereich von 1180 bis 1280 cm⁻¹. Die breite Bande nimmt vorerst mit zunehmender Schichtdicke an ihrer Stärke zu, bis diese sich in zwei einzelne Banden entwickelt. Es liegt die Vermutung nahe, dass die breite Bande durch die Überlagerung der beiden bei geringeren Schichtdicke zustande kam. Dabei liegt bei ca. 1200 cm⁻¹ die Stärkere und bei ca. 1247 cm⁻¹ die schwächere Bande vor. Außerhalb dieses Bereichs ist das typische TAPP-Br-Spektrum kaum verändert zu beobachten. Die Zunahme der Intensitäten mit zunehmender Schichtdicke liegt wie erwartet vor. Innerhalb des markierten Bereichs entspricht die Entwicklung im Spektrum bei höheren Schichtdicken der Ausbildung von TAPP-Br-Kationen. Dessen Auftreten im Spektrum stimmt dabei sehr gut mit dem im Kapitel 6.1 Beschriebenen überein, welches anhand des Vergleichs der Bandenveränderungen festgestellt wurde. Dabei spaltet sich die breite Bande bei zunehmender Schichtdicke zu zwei einzelnen Banden auf, welche mit ihren Positionen und Breiten stark an das neutrale TAPP-Br beziehungsweise 8 mol% TAPP-Br-Kation ähneln. Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die Intensitäten sowie die Intensitätsverhältnisse von den Banden bei 1115, 1205 und 1250 cm⁻¹ nicht mit früheren Ergebnissen übereinstimmen (vergleiche mit Abbildung 5.4 links). Dieser Sachverhalt wird weiter unten genauer untersucht.

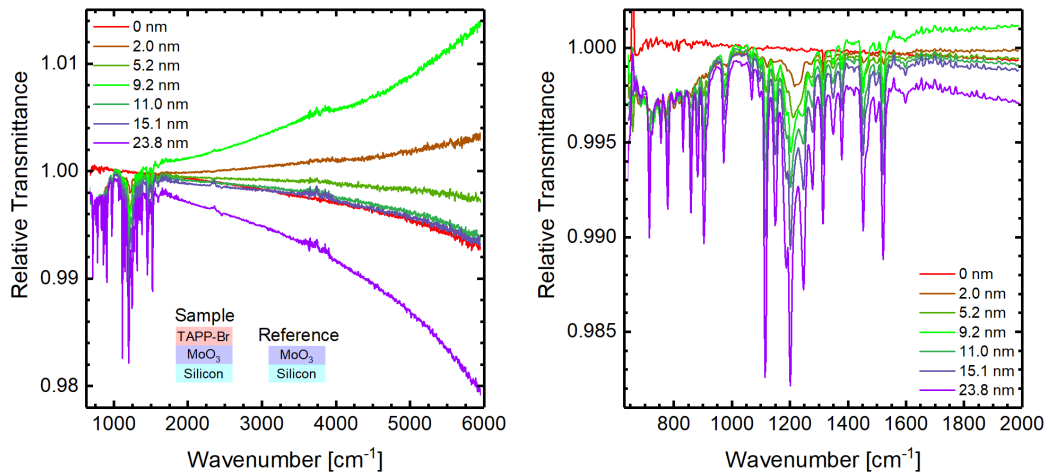


Abbildung 6.12: **Links:** Darstellung des gemessenen 23.8 nm dicken TAPP-Br-Spektrums auf 21.5 nm MoO₃ aufgedampft bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. Das Spektrum ist auf das zuvor aufgenommene MoO₃ mit Siliziumsubstrat referenziert. **Rechts:** Dasselbe Spektrum vergrößert dargestellt. Auffallend sind die Bereiche unter 1000 cm⁻¹ sowie zwischen 1180 und 1280 cm⁻¹.

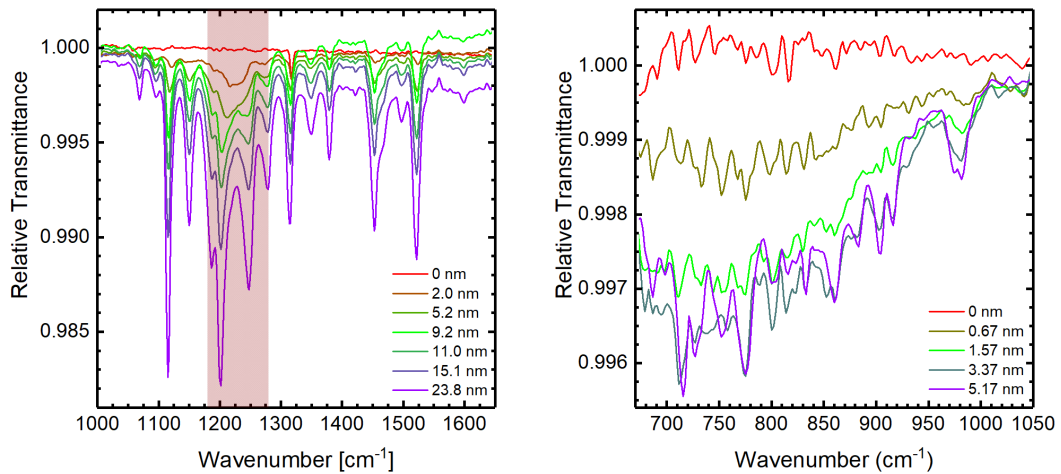


Abbildung 6.13: Darstellung des gemessenen 23.8 nm dicken TAPP-Br-Spektrums auf 21.5 nm MoO₃ aufgedampft bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. Das Spektrum ist auf das zuvor aufgenommene MoO₃ auf Siliziumsubstrat referenziert. **Links:** Darstellung des Fingerprintbereichs von TAPP-Br. Markiert ist der untersuchte Bereich. Bei diesem ist die Ausbildung von TAPP-Br-Kationen dargestellt. **Rechts:** Darstellung des Fingerprintbereichs von MoO₃. Die dargestellte Entwicklung entspricht der Veränderung im MoO₃-Spektrum, welche durch die Ausbildung vom geladenen MoO₃ zustande kommt. Es sind nur Schichtdicken bis ca. 5.2 nm dargestellt, da das Wachstum sich bei ca. 4-5 nm TAPP-Br-Schichtdicke sättigt.

Nun wird Abbildung 6.13 rechts betrachtet. Hier ist das auf MoO_3 referenzierte TAPP-Br-Spektrum im Fingerprintbereich von MoO_3 für kleine Schichtdicken dargestellt. Es ist auffallend, dass neben dem erwarteten Anwachsen von TAPP-Br-Banden ebenfalls der Anteil von MoO_3 anwächst, was anhand der Grundlinie zu sehen ist. Dieses Wachstum stellt sich bei ca. 4-5 nm TAPP-Br-Schichtdicke ein und geht in Sättigung über. Da das TAPP-Br-Spektrum auf MoO_3 referenziert ist, kann diese Veränderung nicht vom reinen MoO_3 hervorgerufen werden, da wegen der Referenzierung nur Änderungen im Spektrum zu sehen sind. Wie jedoch oben angenommen wurde, bildet TAPP-Br auch an der Grenzschicht Kationen aus. Diese müssen eine Gegenladung in Form von Anionen besitzen. Da MoO_3 ein Übergangsmetalloxid ist, liegt es nahe, dass es die Anionen liefern könnte. Es wird über die vorhandenen Sauerstoffatome ermöglicht, welche eine sehr hohe Elektronenaffinität besitzen [49, 50, 51]. Damit besitzt MoO_3 selbst eine besonders hohe Elektronenaffinität, wie im Kapitel 5.3 beschreiben. Desweiteren können die im Material vorhandenen Fehlstellen zu Bildung von der jeweiligen Ladung beitragen [49]. Die energetische Betrachtung von MoO_3 zusammen mit TAPP-Br, bei welcher die Bildung von MoO_3 -Anionen festgestellt wurde, erfolgte in Abschnitt 6.1.2. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die vorliegende Veränderung im Spektrum durch die MoO_3 -Anionen zustande kommt. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass es unbekannt ist, wie die dielektrische Funktion der MoO_3 -Anionen aussieht. Der Grund hierfür ist, dass im dazu zu untersuchenden Bereich gleichzeitig Spektren von neutralem MoO_3 , geladenem MoO_3 , neutralem sowie geladenem TAPP-Br vorliegen. Somit könnten neue Peaks an von uns untersuchten Stellen im Spektrum entstehen. Für unsere Auswertung nehmen wir an, dass dieser Fall nicht eintritt. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch die Entwicklung vom geladenen MoO_3 nicht weiter untersucht. Es ist aber zu beachten, dass die Bildung des geladenen MoO_3 mit dieser Messung nachgewiesen worden ist. Viel mehr betrachten wir nur neutrales und geladenes TAPP-Br oberhalb 1050 cm^{-1} und nehmen an, dass MoO_3 auf diesen Bereich keinen Einfluss hat.

Wie oben beschrieben, sind die experimentellen Betrachtungen, dass ein Ladungsaustausch an der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien stattfindet. Damit werden auch an der Grenzfläche TAPP-Br-Kationen gebildet. Jedoch zeigen diese ein anderes Verhalten als die bei reiner Dotierung, da diese nicht mit den bisher bestimmten dielektrischen Funktionen für TAPP-Br-Kationen beschrieben werden können. Damit wird im Folgenden für die TAPP-Br-Kationen an der Grenzfläche, welche wir ab jetzt als Grenzflächenkationen bezeichnen, eine eigene dielektrische Funktion modelliert. Dabei ist noch nicht klar, ob und wie diese mit den anderen TAPP-Br-Kationen wechselwirken. Es kann sein, dass bei höheren TAPP-Br-Schichtdicken es eine geladene und eine neutrale Zone im TAPP-Br gibt, welche möglicherweise einen Übergangsbereich besitzen, in welchem die TAPP-Br-Kationen nochmal anders beschrieben werden. Um das zu untersuchen, wird im Folgendem die Raumladungszone betrachtet. Die Bestimmung der Raumladungszone erfolgt analog zu in den Arbeitsgruppe veröffentlichten Arbeiten, zum Beispiel [48].

Im Folgenden wird zunächst die dielektrische Funktion der Grenzflächenkationen von TAPP-Br bestimmt. Dazu wird bei dünnen Schichten TAPP-Br auf MoO_3 bis wenigen nm angenommen, dass es nur geladen vorliegt. Der Grund dafür ist, dass bei dieser Schichtdicke TAPP-Br besonders nah am MoO_3 liegt, wodurch die Wechselwirkung zwischen beiden Materialien besonders groß ist. Die Abschätzung der Dicke der Grenzschicht erfolgt weiter unten. Dabei muss beachtet werden, dass es keine genaue Information vorliegt, wie dick die TAPP-Br-Schicht ist, bei welcher es neben den Grenzflächenkationen noch weitere TAPP-Br-Anteile vorliegen. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass bis ca. 3 nm Schichtdicke nur Grenzflächenkationen von TAPP-Br vorliegen. Diese Überlegung kommt über die Untersuchung der dazugehörigen Spektren. Dadurch lässt sich in etwa bestimmen, wenn andere Anteile neben dem reinen TAPP-Br-Kation dazukommen. Zusätzlich ist es analog zu früheren ähnlichen Betrachtungen [48]. Zur Bestimmung der dielektrischen Funktion werden in Scout gleichzeitig alle relevanten Spektren bis 3 nm TAPP-Br auf MoO_3 mit einem neuen Modell der Brendel-Oszillatoren gefittet. Die Schichtdicke mit ca. 0.6 nm Schichtdicke wird beim Fitten nicht beachtet, da hier das Signal-Rausch-Verhältnis zu schlecht ist. Bei dickeren Schichten ist das Signal-Rausch-Verhältnis zwar deutlich besser, bei diesen können jedoch neutrale TAPP-Br-Anteile vorliegen.

In Abbildung 6.14 sind die einzelnen Fits sowie die damit entstandene dielektrische Funktion des Grenz-

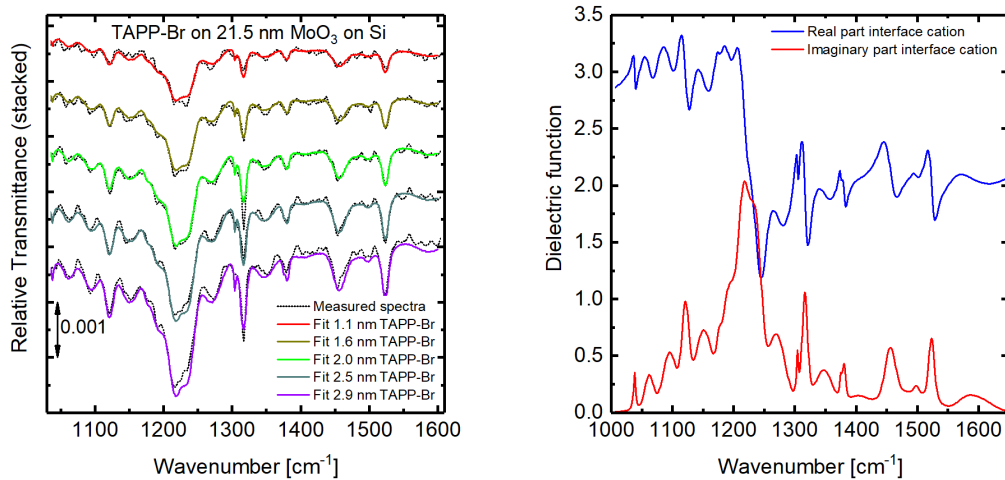


Abbildung 6.14: **Links:** Darstellung des Fittes der gemessenen Spektren bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche mit dem Modell für die Grenzflächenkationen von TAPP-Br. Die dargestellten Spektren wurden auf MoO₃ mit Siliziumsubstrat referenziert. Der Fit erfolgte gleichzeitig an allen fünf dargestellten Spektren. **Rechts:** Mit Scout modellierte dielektrische Funktion von Grenzflächenkationen von TAPP-Br. Deren Realteil ist in blau und der Imaginärteil in rot dargestellt.

flächenkationen dargestellt. Wie in Abbildung 6.14 links zu sehen ist, beschreiben die Fits mit zunehmender Schichtdicke die dazugehörigen Spektren immer ungenauer. Damit passt der Fit von 2,9 nm TAPP-Br auf MoO₃ nicht mehr ganz zum dazugehörigen Spektrum. Dieses Spektrum wurde jedoch trotzdem wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses dünnerer Schichten mit im Fit berücksichtigt, um mögliche Artefakte durch das Rauschen im Modell zu minimieren. Desweiteren soll der Vergleich der dielektrischen Funktion des Grenzflächenkations (siehe Abbildung 6.14 rechts) mit anderen, bei Dotierexperimenten bestimmten dielektrischen Funktionen der TAPP-Br-Kationen erfolgen. Der vorherige Vergleich ohne Grenzflächenkationen ist im Kapitel 6.1.3 zu finden. Alle Spektren und dielektrischen Funktionen aller TAPP-Br-Kationen sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Dabei fokussieren wir uns auf die Grenzflächenkationen. Es ist auffallend, dass das Spektrum der Grenzflächenkationen ähnlich dem der 65 mol% TAPP-Br-Kationen ist. Die Intensitäten der Banden bei 1035, 1060, 1150, 1320 und 1380 cm⁻¹ ist bei Grenzflächenkationen größer, jedoch sind die Banden bei 1130 und 1525 cm⁻¹ schwächer. Bei 1300 Wellenzahlen ist eine neue, vorher nicht vorhandene Bande zu sehen. Die Intensität der breiten Bande bei 1180-1280 cm⁻¹ wurde zwar nicht viel größer, jedoch ist diese zu kleineren Wellenzahlen hin breiter geworden, da die Bande bei 1180 cm⁻¹ in diese Bande übergeht. Ebenfalls wurde die Bande bei 1455 cm⁻¹ etwas breiter, ohne groß an ihrer Intensität zu verlieren. Es ist jedoch ein weiterer Unterschied stark auffallend, nämlich die Zacke bei ca. 1300 cm⁻¹. Diese ist in Abbildung 6.14 gut zu sehen. Die genauere Untersuchung von gemessenen Spektren hat ergeben, dass es sich um eine kleine Zacke bei 1300 cm⁻¹ handelt, welche bei kleinen Schichtdicken auftritt. Werden jedoch die aufgenommenen Spektren für Schichtdicken über ca. 2,5 nm betrachtet, so geht diese Zacke in die TAPP-Br-Bande rechts von ihr über. Damit ist es unklar, ob es sich um ein Artefakt aufgrund des Rauschens bei sehr geringen Schichtdicken oder tatsächlich um eine Bande handelt. Da diese Zacke jedoch in allen mit dem Modell erstellten Fits vorkommt, wurde diese gelassen. Bis auf die Zacke stellt das Modell des Grenzflächenkations damit die Erwartung dar, welche man bei noch größerer Dotierkonzentration haben könnte. Die Banden sind etwas stärker aufgelöst und der Trend der dielektrischen Funktion ist derselbe. Das kommt daher, dass die Wechselwirkung mit MoO₃ bei allen vorhanden ist, im Fall der Grenzflächenkationen jedoch besonders stark vorliegt.

Nun kommen wir zur Untersuchung der Raumladungszone. Dazu verwenden wir zunächst das Modell des

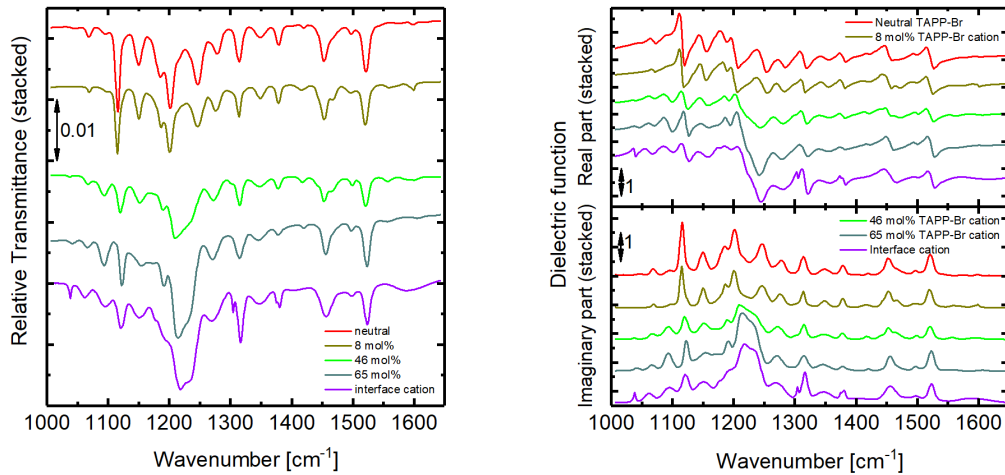


Abbildung 6.15: **Links:** Gestapelte Darstellung aller mit Scout simulierten Spektren vom neutralen beziehungsweise geladenen TAPP-Br. Die Simulationen wurden mit Hilfe der zuvor erstellten Modellen für neutrales und geladenes TAPP-Br erstellt. Es wurden je 20 nm TAPP-Br auf Silizium simuliert und das damit erhaltene Spektrum anschließend auf Silizium referenziert. Neben der Änderung der Intensitäten der Banden sowie ihre leichte Verschiebung wird auf die Zacke im Spektrum des TAPP-Br-Grenzflächenkation bei 1300 cm⁻¹ hingewiesen. **Rechts:** Die dazugehörigen dielektrischen Funktionen in gestapelter Darstellung. Der Real- beziehungsweise Imaginärteil sind einzeln dargestellt.

Grenzflächenkationen von TAPP-Br. Es werden alle gemessenen Spektren aller TAPP-Br-Schichtdicken auf MoO₃ in Scout mit dem Modell gefittet. Der dazugehörige Schichtstapel ist in der folgenden Abbildung 6.16 rechts dargestellt. Dabei musste für jeden einzelnen Fit die Basislinie neu angepasst werden. Wegen der Vielzahl an Spektren ist das zwar mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden, jedoch wird das Ergebnis dadurch viel vertrauenswürdiger. Zum Fitten wird das Verhältnis der Schichtdicken des neutralen und geladenen TAPP-Br freigegeben, während die Gesamtschichtdicke der jeweiligen Messung konstant bleibt. Das Ergebnis einiger ausgewählter Fits ist in Abbildung 6.16 links dargestellt. Damit bekommen wir pro Schichtdicke eine Konzentration vom geladenen TAPP-Br in der jeweiligen TAPP-Br-Schicht. Diese wird, multipliziert mit der dazugehörigen Schichtdicke, gegen die TAPP-Br-Schichtdicke aufgetragen. Diese Darstellung stellt also die gegen die Gesamtschichtdicke von TAPP-Br aufgetragene Volumenkonzentration der Grenzflächenkationen in TAPP-Br. Es ist analog zur Darstellung der Anzahl der Kationen gegen Gesamtschichtdicke aufgetragen [48]. Dabei wird erwartet, dass der Graph ansteigt und schließlich für einen Wert in Sättigung übergeht, da die Anzahl der Grenzflächenkationen sich ab einer Schichtdicke nicht mehr ändert [48]. Dies liegt daran, dass die Wechselwirkung mit der Grenzfläche zu schwach wird, so dass in weiter weg gelegenen Schichtenanteilen es nicht zur Bildung geladenen Materials kommt. Ab diesem Punkt sollte der Verlauf im Idealfall eine konstante Funktion sein. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.16 rechts dargestellt. In dieser Abbildung ist das normierte Produkt der Konzentration des Grenzflächenkations mit der TAPP-Br-Schichtdicke und gegen die Letztere aufgetragen dargestellt. Die Normierung erfolgte am Mittelwert von $d \cdot c_{\text{Kat}}$ ab der Schichtdicke 6 nm, wo der konstante Wert anhand des Verlaufs zu erwarten ist. Der markierte Bereich entspricht der Standardabweichung des Mittelwerts. Es ist zu sehen, dass die meisten Werte ab 6 nm zwar etwas schwanken, jedoch innerhalb des Fehlerbereichs liegen. Desweiteren wurden die Fehler der Werte abgeschätzt (siehe Anhang A.3). In die Schichtdicke geht ein, dass sowohl die Aufdampftrate nicht immer konstant ist, als auch dass der zur Umrechnung der Schichtdicke verwendete Tooling-Faktor mit einem Fehler versehen ist. Der Fehler von $d \cdot c_{\text{Kat}}$ ergibt sich aus dem Fehler von d sowie aus den Ungenauigkeiten der Scout-Fits bei der Bestimmung von c_{Kat} , wobei der erste Fehler dominiert. In der Abbildung 6.16 rechts ist zu sehen, dass

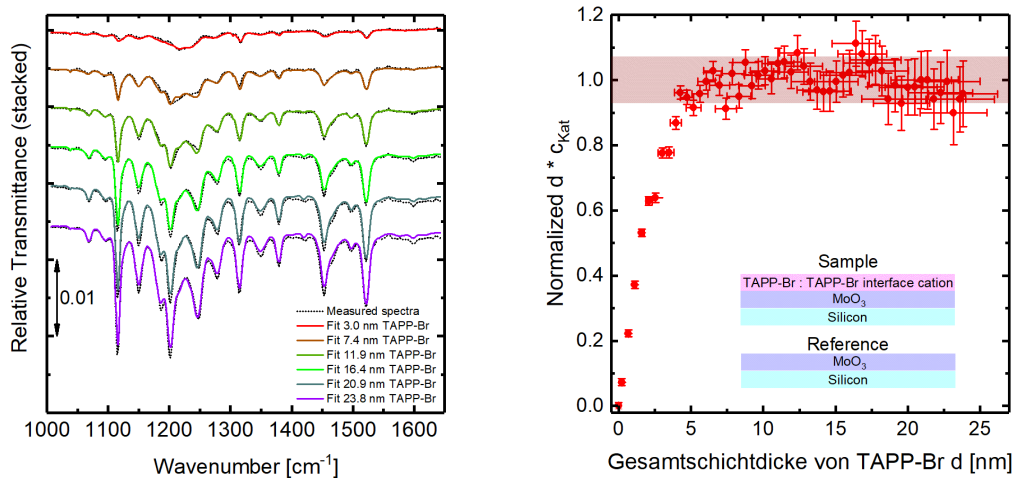


Abbildung 6.16: **Links:** Darstellung ausgewählter Schichtdicken beim Fitten des Modells des Grenzflächenkations von TAPP-Br gegen die gemessenen Spektren bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche. **Rechts:** Darstellung des normierten Produkts der Konzentration des Grenzflächenkations in TAPP-Br mit der TAPP-Br-Schichtdicke und gegen die Letztere aufgetragen. Die Darstellung wurde auf dem Mittelwert von $d \cdot c_{\text{Kat}}$ ab der Schichtdicke 6 nm normiert. Der markierte Bereich entspricht der Standardabweichung des Mittelwerts. Es ist zu sehen, dass die Raumladungszone bis ca. 5 nm vorliegt. Desweiteren liegt ab 6 nm ein konstanter Verlauf der Werte innerhalb der Fehlergrenze vor.

der erwartete Verlauf vorliegt. Bis zu einer TAPP-Br-Schichtdicke von ca. 5 nm ist ein Anwachsen des Produkts zu sehen. Danach bleiben die Werte ungefähr konstant und schwanken größtenteils innerhalb des markierten Fehlerbereich. Die Schwankungen sind durch die Fits bedingt. Der Trend ist jedoch gut zu sehen und stimmt mit den Erwartungen gut überein. Damit kann aus dem Fit entnommen werden, dass eine Raumladungszone bis ca. 5 nm Gesamtschichtdicke von TAPP-Br vorliegt. Wie oben beschrieben, ist es derselbe Bereich, in welchem der Anteil der MoO₃-Anionen ansteigt und anschließend sättigt. Damit passt dieses Ergebnis sehr gut zur zuvor besprochenen experimentellen Erkenntnis. Ein Vergleich mit ähnlicher Untersuchung bei CBP auf MoO₃ in [48] ergibt, dass die Raumladungszone von TAPP-Br mit ca. 5 nm in unserem Fall in der selben Größenordnung liegt wie die von CBP, welche nur bis ca. 2 nm anhält. Dabei kann die Raumladungszone unter einigen vereinfachenden Annahmen auch berechnet werden [17], was jedoch den Rahmen dieser experimentellen Arbeit übersteigt. Trotzdem kann eine Abschätzung gemacht werden, was eine größere Raumladungszone bedeutet. Dazu muss beachtet werden, dass in die Dicke einer Raumladungszone neben Konstanten vor allem drei weitere Größen eingehen. Das sind der dielektrische Hintergrund der Materialien, die Differenz der Fermienergien, gegeben durch das chemische Potential beider beteiligten Materialien, sowie die Anteile an freien Ladungsträgern in beiden Materialien [17]. Damit kann eine dickere Raumladungszone bedeuten, dass in den beteiligten Materialien die Anteile der freien Ladungsträger kleiner sind. Somit wird mehr Volumen gebraucht, damit genug Ladungsträger vorhanden sind, um die Wechselwirkung zwischen den Materialien in ein Gleichgewicht zu bringen. Dadurch steigt ebenfalls die Dicke der Raumladungszone an. Jedoch bedarf diese Überlegung genauere Berechnungen, um die genauen Ursachen für die variierten Dicken der Raumladungszonen und auch dessen Folgen für die Materialien zu finden.

Zusätzlich wurden dieselben Fits mit anderen Modellen für die freien TAPP-Br-Kationen durchgeführt. Dies erfolgte auf zwei verschiedene Weisen. Zum einen wurden nur die freien TAPP-Br-Kationen angenommen und mit deren Modellen angefitet. Hierbei waren die resultierenden Fits deutlich ungenauer als beim Grenzflächenkation. Damit könnte das Modell die Messung nicht beschreiben. Das liegt daran,

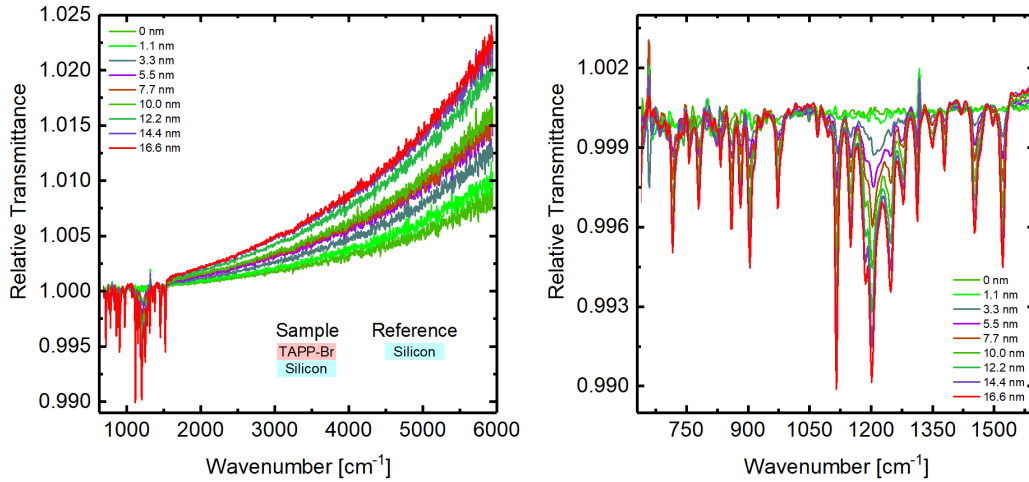


Abbildung 6.17: **Links:** Darstellung des gemessenen 16.6 nm dicken TAPP-Br-Spektrums auf einem Siliziumsubstrat bei der $\text{MoO}_3/\text{TAPP-Br}$ Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. Das Spektrum ist auf Silizium referenziert. **Rechts:** Dasselbe Spektrum vergrößert dargestellt.

dass das hier auftretende Kation andere Eigenschaften besitzt, wie beispielsweise in Abbildung 6.10 verdeutlicht wurde. Zum anderen wurde versucht, das Modell für die freien Kationen zu verbessern. Da wir wissen, dass an der Grenzfläche auf jeden Fall Grenzflächenkationen vorliegen, wurde ein Schichtstapel erstellt, bei welchem sowohl die freien als auch die Grenzflächenkationen vorkommen. Damit wurde ein möglicher Übergang von einer Kationsorte zur Anderen berücksichtigt. Das Ergebnis hier war, dass die Fits mit den Spektren zwar recht gut passten, jedoch liefen die Schichtdicken der jeweiligen Kationen auseinander. Somit verschwand der Anteil der freien Kationen schon bei geringeren Schichtdicken von 6-7 nm und es blieben nur die Grenzflächenkationen. Damit bestätigte auch dieses Modell, dass bei diesem Experiment das geladene TAPP-Br nur als Grenzflächenkationen vorliegt und der Anteil der freien TAPP-Br-Kationen zumindest nicht zu extrahieren ist.

6.2.2 Die $\text{MoO}_3/\text{TAPP-Br}$ Grenzfläche

Analog zum oben beschriebenen Schichtexperiment wurde MoO_3 auf TAPP-Br auf einem Siliziumsubstrat aufgetragen. Das Aufdampfen von TAPP-Br auf den Siliziumwafer erfolgte bei $p \approx 5.9 \cdot 10^{-10}$ mbar über ca. 20 min. Der Verdampfer wurde auf $T_{\text{TAPP}} = 260^\circ\text{C}$ erhitzt, wodurch eine Verdampftrate von $R_{\text{TAPP}} = 0.83 \text{ nm min}^{-1}$ eingestellt war. Insgesamt wurden $d_{\text{TAPP}} = 16.6 \text{ nm}$ TAPP-Br aufgedampft. Anschließend wurde MoO_3 über ca. 43 min beim mittleren Druck von $p \approx 9.1 \cdot 10^{-10}$ mbar auf TAPP-Br bei einer Temperatur von $T_{\text{MoO}_3} = 595^\circ\text{C}$ gedampft. Bei einer Rate von $R_{\text{MoO}_3} = 0.50 \text{ nm min}^{-1}$ wurden somit $d_{\text{MoO}_3} = 21.3 \text{ nm}$ MoO_3 aufgedampft. Damit ergibt sich die Gesamtschichtdicke von $d_{\text{Gesamt}} = 37.9 \text{ nm}$. Zu beachten ist, dass es sich um einen invertierten Schichtstapel zum in letzten Abschnitt vorgestellten Schichtstapel handelt.

Das aufgenommene TAPP-Br-Spektrum ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Es ist in Übereinstimmung mit früheren Messungen an TAPP-Br. In Abbildung 6.18 ist das anschließend gemessene MoO_3 abgebildet. Bei der Betrachtung des MoO_3 -Spektrums fällt auf, dass dieses sehr ähnlich zum neutralen MoO_3 -Spektrum ist. In Abbildung 6.19 ist das aufgenommene Spektrum vergrößert dargestellt. Tatsächlich lässt sich das vorliegende Spektrum sehr gut bei einem Scout-Fit mit dem MoO_3 -Modell im Fingerprintbereich beschreiben. Vor allem sind im Bereich bis 1100 cm^{-1} keine charakteristischen TAPP-Br-Banden zu sehen (siehe Abbildung 6.19 links), welche sich stark vom Rauschen abheben. In Abbildung 6.19 rechts

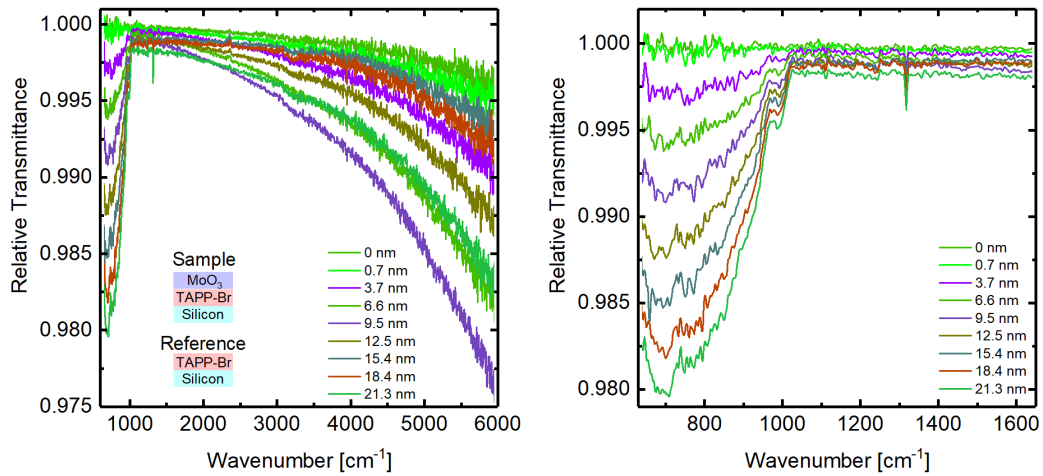


Abbildung 6.18: **Links:** Darstellung des gesamten gemessenen 21.3 nm dicken MoO₃-Spektrums auf 16.6 nm TAPP-Br bei der MoO₃/TAPP-Br Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. Das Spektrum ist auf das zuvor aufgenommene TAPP-Br mit Siliziumsubstrat referenziert. **Rechts:** Dasselbe Spektrum vergrößert dargestellt. Bei der Zacke bei ca. 1320 cm⁻¹ handelt es sich um ein nachgewiesenes Artefakt des Detektors.

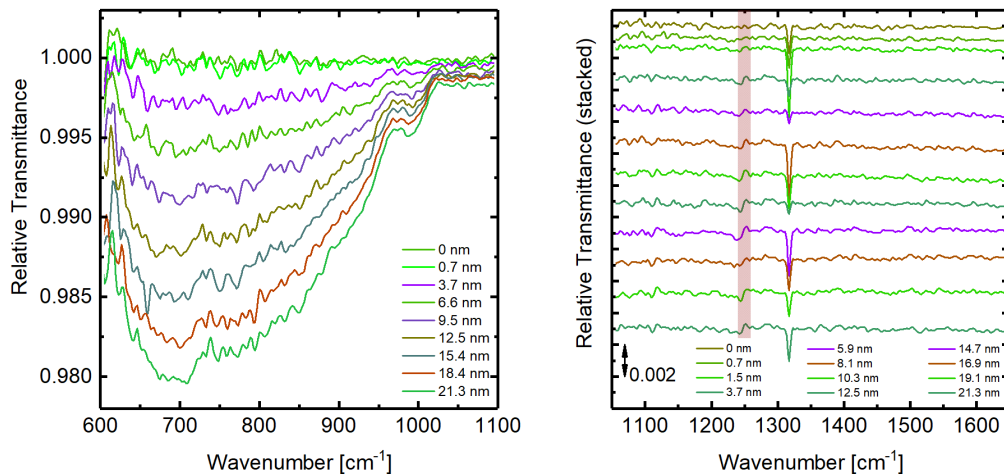


Abbildung 6.19: **Links:** Darstellung des gemessenen MoO₃-Spektrums unter 1100 cm⁻¹ bei der MoO₃/TAPP-Br Grenzfläche für einige ausgewählte Schichtdicken. **Rechts:** Dasselbe Spektrum zwischen 1050 und 1650 cm⁻¹ gestapelt dargestellt. Hinterlegt ist der Bereich, bei welchem eine sich mit zunehmender Schichtdicke vergrößernde Schwingungsbande zu sehen ist.

ist der Fingerprintbereich von TAPP-Br gestapelt dargestellt. Bei dessen Betrachtung fällt auf, dass die Spektren für alle MoO₃-Schichtdicken sehr gleich aussehen, während es beim im letzten Abschnitt beschriebenen Schichtexperiment mit TAPP-Br auf MoO₃ große Veränderungen in den Spektren gibt. Es sind keine signifikanten TAPP-Br-Banden zu sehen und die einzige sichtbare Veränderung ist die kleine Bande bei 1250 cm⁻¹. Da sich deren Stärke jedoch nur wenig vom Rauschen unterscheidet, ist die genaue Untersuchung dieser kaum möglich. Damit folgt aus der Betrachtung der Spektren, dass es keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Dotierung wie im anderen Schichtexperiment gibt, da die für geladenes TAPP-Br charakteristischen Banden zumindest nicht messbar sind. Es gibt keine Anzeichen für eine Wechselwirkung zwischen beiden Materialien bis auf die kleine Bande bei 1250 cm⁻¹, welche jedoch nicht signifikant genug ist, um Rückschlüsse auf deren Veränderungen oder gar Herkunft zu ziehen.

Damit steht nun die Frage, ob es eine Möglichkeit gibt, die Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien an der Grenzfläche bei MoO₃ auf TAPP-Br zu verstärken. Um dies genauer zu untersuchen, wurde ein zweites Experiment durchgeführt. Es wurde wieder TAPP-Br auf ein Siliziumsubstrat über ca. 32 min bei $p \approx 6.9 \cdot 10^{-10}$ mbar aufgedampft. Das erfolgte bei einer Temperatur $T_{\text{TAPP}} = 250^\circ\text{C}$ und einer Rate $R_{\text{TAPP}} = 0.47 \text{ nm min}^{-1}$, so dass insgesamt $d_{\text{TAPP}} = 15.0 \text{ nm}$ TAPP-Br aufgetragen wurden. Wie vorher beschreiben, wurde anschließend MoO₃ auf TAPP-Br verdampft. Das Aufdampfen dauerte ca. 42 min und lief beim mittleren Druck $p \approx 5.7 \cdot 10^{-10}$ mbar sowie einer Temperatur $T_{\text{MoO}_3} = 595^\circ\text{C}$ ab. Es wurde eine Aufdampfrate von $R_{\text{MoO}_3} = 0.51 \text{ nm min}^{-1}$ eingestellt und somit insgesamt $d_{\text{MoO}_3} = 23.6 \text{ nm}$ aufgedampft. Die Gesamtschichtdicke bei diesem Experiment war somit $d_{\text{Gesamt}} = 38.6 \text{ nm}$.

Nachdem die Materialschichten aufgetragen wurden, wurde die Probe erhitzt. Das wurde gemacht, um die Diffusion zwischen den Materialschichten zu begünstigen beziehungsweise zu fördern und somit die Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien zu erhöhen. Diese Überlegung kommt daraus, dass das vorherige Experiment kein nachweisbares Dotierverhalten aufwies. Zum einen kann die Ursache sein, dass die Grenzschicht beim Aufdampfen sich so bildet, dass es zu keiner groß genügenden Wechselwirkung zwischen den Materialien kommt. Das kann zum Beispiel an der Oberflächenbeschaffenheit der unteren Schicht, in diesem Fall TAPP-Br, liegen [14]. Das wird näher im Kapitel 6.3.3 untersucht. Zum anderen kann es aber sein, dass die Dotierung nur verhindert wird beziehungsweise etwas Zeit oder Energie braucht, um stattzufinden [52]. Dies kann genauer untersucht werden, indem die präparierte Schicht entweder nach einiger Zeit wieder vermessen oder direkt erhitzt wird. Dabei sind beide Methoden unterschiedlich. Bei der Ersten wird die angenommen, dass die Dotierung an der Grenzfläche automatisch abläuft. Bei der zweiten Methode wird von außen in das System eingegriffen und die Dotierung - falls diese dann stattfindet - erzwungen. Zum einen läuft durch die erhöhte Temperatur die Diffusion schneller ab. Zum anderen kann es aber sein, dass eine Energiebarriere gibt, welche zum Eintreten des Effekts überwunden werden muss, wobei die Erhöhung der Temperatur es erleichtern sollte. Beide Methoden erlauben es, den präparierten Schichtstapel auf Diffusion zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde die zweite Herangehensweise gewählt. Auf jeden Fall soll das Erhitzen der Probe den Effekt beschleunigen.

Damit wurde die präparierte Probe zunächst auf 120°C mit 5 K/min gebracht und anschließend 45 min lang auf dieser Temperatur gehalten. Es wurde nicht weiter erhitzt, da nach [13] bekannt ist, dass bis zu dieser Temperatur TAPP-Br auf jeden Fall stabil ist. Danach wurde die Probe wieder mit 5 K/min auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Experiment erfolgte bei $p \approx 1.7 \cdot 10^{-10}$ mbar.

In Abbildung 6.20 ist die relative Änderung der relativen Transmissionen der Spektren nach und vor dem Heizen dargestellt. In Abbildung 6.20 links ist ein sehr starker Abfall im Verlauf zu sehen, welcher für große Wellenzahlen bei ca. 6700 cm⁻¹ in einen Anstieg übergeht. Dieser kommt vollständig durch den Detektor, wie im Projektpraktikumsbericht gezeigt wurde sowie im Anhang A.1 angesprochen ist. Der Grund für einen solch starken Drift beim Detektor ist dabei unbekannt. Dadurch, dass das Heizen direkt nach dem Aufdampfen erfolgte, wurde der Detektor zwischen den Messungen nicht gekühlt. Damit arbeitete dieser über mehrere Stunden durch, welches bei allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht der Fall war. Nach einigen Stunden Arbeitszeit fängt der Detektor an, starke Schwankungen und vor allem einen Drift aufzuweisen, welcher der Grund für das dargestellte Spektrum ist. Für genauere Untersuchung, ob es sich um eine elektronische beziehungsweise polaronische Anregung handelt,

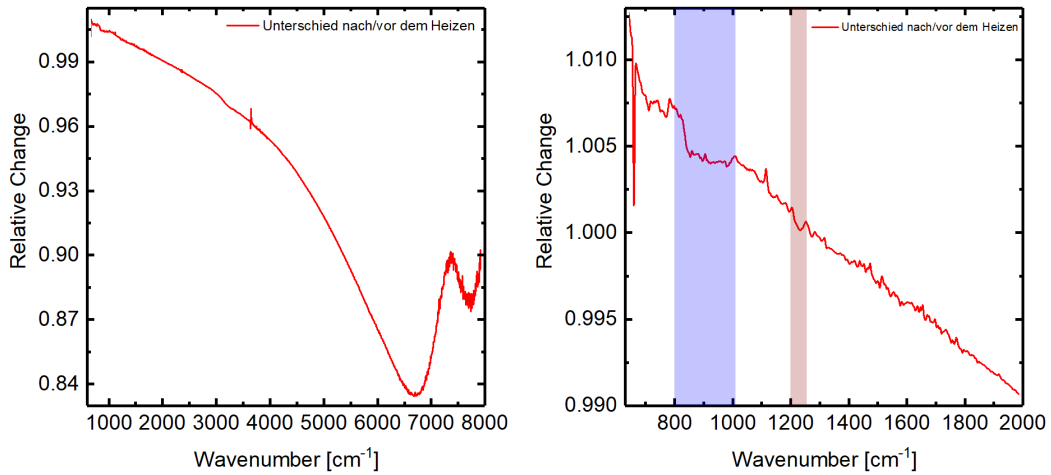


Abbildung 6.20: Darstellung der relativen Änderung der relativen Transmissionen der Spektren nach und vor dem Heizen im gesamten Wellenzahlbereich (**links**) und im uns interessierenden Wellenzahlbereich (**rechts**). Da mehrere Spektren sowohl vor dem Anfang als auch nach dem Ende des Heizvorgangs aufgenommen wurden, wurde über diese gemittelt. In blau ist der Bereich der möglichen Veränderung von MoO_3 zwischen 800 und 1010 cm^{-1} markiert dargestellt. Der rot markierte Bereich zwischen 1200 und 1255 cm^{-1} stellt die mögliche Bande der TAPP-Br-Kationen dar. Es wird auf das starke Rauschen in der Darstellung hingewiesen, welches durch den Detektor zustande kommt.

wurde die relative Änderung der Transmissionsspektren nach und vor dem Heizen in ihrer Stärke, Breite und Peakposition mit ähnlichen Untersuchungen in Arbeiten der Arbeitsgruppe verglichen [14, 53]. In diesen Arbeiten wurden solche Anregungen wie in Abbildung 6.20 links zu sehen ist, nicht festgestellt. Desweiteren würde man nach der Korrektur des Basisliniendrifts kaum was sehen, was ebenfalls gegen das Vorliegen einer polaronischen Anregung spricht. Die Abbildung 6.20 rechts stellt die relative Änderung im Fingerprintbereich vergrößert dar. Es ist auffallend, dass es keine signifikanten Banden oder andere Veränderungen gibt. Trotzdem gibt es Indizien für eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Materialien sowie eine Dotierung. Das Erste ist der Bereich zwischen 800 und 1010 cm^{-1} . Es fällt eine Veränderung auf, welche sich eindeutig von der Basislinie unterscheidet. Es könnte möglicherweise eine Veränderung des MoO_3 sein [15]. Das Zweite ist die schwache aber recht breite Bande bei ca. 1230 cm^{-1} , welche sich leicht aus dem Rauschen hervorhebt. Anhand deren Position lässt sich vermuten, dass diese Bande durch TAPP-Br-Kationen zustande kommt. Dies wird mit der Betrachtung der Abbildung 6.14 bekräftigt, da die Wellenzahlen mit der breiten Bande bei TAPP-Br-Kationen übereinstimmen. Beides sind Anzeichen dessen, dass durch die Diffusion es Dotierung erreicht werden kann. Möglicherweise werden entweder höhere Temperaturen oder längere Zeit für ein solches Experiment benötigt, um größere Veränderungen in Spektren zu sehen, welche ausreichend sind, um diese genauer zu untersuchen.

Damit lässt sich abschließend sagen, dass im Rahmen der beiden durchgeführten Experimente kein Ladungsaustausch bei der $\text{MoO}_3/\text{TAPP-Br}$ Grenzfläche zwischen den beiden Materialien direkt nachgewiesen werden konnte. Eine sichtbare elektronische Anregung wurde nicht beobachtet. Erst beim nachträglichen Heizen der präparierten Probe war es möglich, Anzeichen für eine Dotierung durch die begünstigte Diffusion festzustellen. Diese waren jedoch nicht ausreichend, um die Ergebnisse genauer zu untersuchen. Es gibt jedoch weitere Methoden für eine mögliche Verbesserung der Messung. Zum einen könnten weitere analoge Messungen durchgeführt werden, bei welchen die Heiztemperatur sowie -zeit variiert werden. Damit könnte eine Temperatur- beziehungsweise Zeitabhängigkeit des Dotierverhaltens festgestellt werden. Zum anderen könnten Messungen während dem Heizen der Probe durchgeführt werden. Dazu

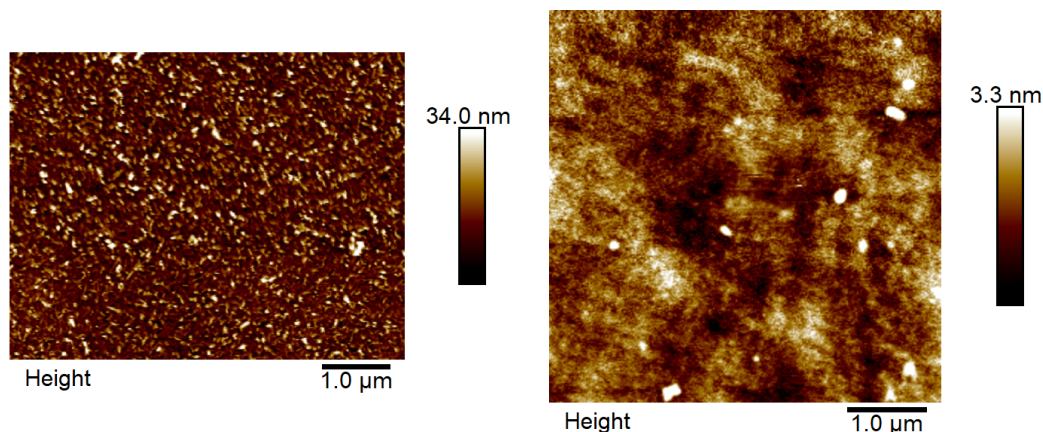


Abbildung 6.21: **Links:** AFM-Aufnahme von 34 nm reinen TAPP-Br auf Silizium. Es ist die Bildung von Kristalliten beobachtbar. Die Rauigkeit ergab sich zu $R_q = (5.8 \pm 0.3)$ nm. **Rechts:** AFM-Aufnahme von 30 nm reinen MoO_3 auf Silizium. Es ist eine einheitliche, flache und glatte Oberfläche ohne Strukturen zu sehen. Die Rauigkeit von MoO_3 ergab sich zu $R_q = (0.5 \pm 0.1)$ nm. Die zu beobachteten weißen Partikeln sind Verunreinigungen auf der Probenoberfläche.

wird jedoch ein Siliziumsubstrat, welcher genauso erhitzt und anschließend abgekühlt wird, als Referenz benötigt. Der Grund dafür ist, dass Silizium stark temperaturabhängige Absorptionsbanden aufweist, welche einen großen Einfluss auf die aufgenommenen Spektren besitzen. In dem vorhandenen Aufbau ist es jedoch möglich, ein solches Experiment durchzuführen.

6.3 Oberflächenuntersuchung mit Hilfe des Raster-Kraft-Mikroskops

Alle in dieser Arbeit vorgestellten präparierten Proben wurden ebenfalls mit dem AFM untersucht. Für seine Funktionsweise beziehungsweise die Vorgehensweise bei Messungen wird auf dem Abschnitt 3.3 verwiesen. Im Folgenden werden die Aufnahmen der Probenoberflächen vorgestellt, verglichen und diskutiert. Dabei wird versucht, auf die Ergebnisse der oben beschriebenen Experimente im Bezug auf die jeweiligen Oberflächenbeschaffenheiten einzugehen. Alle Aufnahmen erfolgten bei einer Auflösung von 512×512 Pixel.

6.3.1 Reine Materialien

Zum Vergleich sind in Abbildung 6.21 die AFM-Aufnahmen vom reinen TAPP-Br und MoO_3 dargestellt. Diese wurden im Projektpraktikum und in [13] untersucht. Dabei weist TAPP-Br eine Rauigkeit von $R_q = (5.8 \pm 0.3)$ nm auf. Dieser Wert gibt an, welche Höhenabweichungen es auf der Oberfläche gibt, unter der Annahme, dass es eine flache Oberfläche ist. Ebenfalls sind Kleinkörnerstrukturen in Abbildung 6.21 links zu sehen. Diese lassen sich auf eine geordnete Struktur von TAPP-Br schlussfolgern. In der Tat hat TAPP-Br auf glatte Oberflächen aufgedampft, eine geordnete Struktur [13]. Bei näherer Untersuchung ergibt sich, dass die Kristallite bis ca. 30 nm aus der ca. 34 nm dicken TAPP-Br-Oberfläche herausragen. Die vorliegende MoO_3 -Oberfläche besitzt eine Rauigkeit von $R_q = (0.5 \pm 0.1)$ nm. Desweiteren bilden sich bei MoO_3 keine sichtbaren Strukturen. Die zu beobachteten weißen Partikeln sind Verunreinigungen auf der Probenoberfläche. Somit liegt bei MoO_3 eine sehr flache und einheitliche Oberfläche vor.

6.3.2 Mischsysteme

Bei Dotierexperimenten sind Veränderungen in den Oberflächenstrukturen zu sehen. Dies fällt vor allem beim Vergleich mit reinen Materialien auf. Im Folgenden werden die Oberflächen aller drei Experimente dargestellt. Dabei wird links immer der größerer Maßstab und rechts der kleinerer Maßstab dargestellt. Die

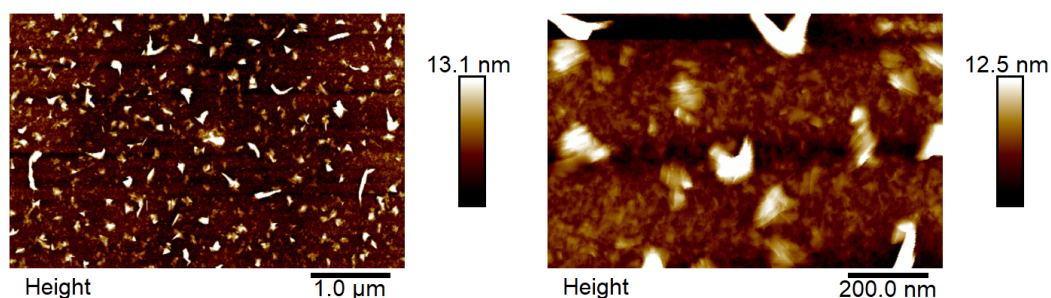


Abbildung 6.22: AFM-Aufnahmen des Dotierexperiments mit 65 mol% MoO₃ in TAPP-Br. Die Gesamtschichtdicke ist 21.3 nm. Die Rauigkeit der Gesamtoberfläche wurde mit $R_q = (3.9 \pm 0.2)$ nm bestimmt. **Links:** Aufnahme einer $5 \times 3.2 \mu\text{m}^2$ Oberfläche. **Rechts:** Aufnahme einer $1 \times 0.64 \mu\text{m}^2$ Oberfläche.

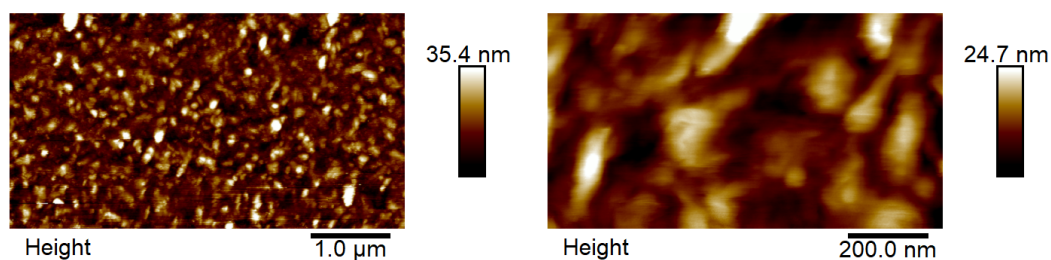


Abbildung 6.23: AFM-Aufnahmen des Dotierexperiments mit 46 mol% MoO₃ in TAPP-Br. Die Gesamtschichtdicke ist mit 20.6 nm und die Rauigkeit der Gesamtoberfläche ist mit $R_q = (4.0 \pm 0.3)$ nm gegeben. **Links:** Aufnahme einer $5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche. **Rechts:** Aufnahme einer $1 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche.

AFM-Aufnahmen sind in Abbildungen 6.22, 6.23 und 6.24 dargestellt. Die Rauigkeiten aller Materialien sind zusammengefasst in Tabelle 1 zu finden. Es ist auffallend, dass die Oberflächen weniger rau als bei TAPP-Br sind. Dabei ist die Rauigkeit der Oberfläche bei 8 mol% MoO₃ in TAPP-Br sehr nah an der von TAPP-Br. Damit kann geschlossen werden, dass bei Dotierung von TAPP-Br mit MoO₃ die Oberfläche glatter wird. Dies ist ebenfalls anhand der ähnlich wie bei TAPP-Br ausgebildeten Kristalliten zu sehen. Diese sind ungeordnet und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Es fällt jedoch auf, dass mit zunehmender Dotierung es immer weniger Kristallite gebildet werden, was auch einen Einfluss auf die Rauigkeit der Oberfläche hat. Damit liegt die Vermutung nahe, dass alle beobachteten Kristallite von TAPP-Br kommen und MoO₃ dessen Bildung verhindert. Jedoch muss dieser Sachverhalt genauer untersucht werden, da es keinen Beweis dazu gibt. Damit wird es in dieser Arbeit als Vermutung gelassen. Dies könnte beispielsweise näher mit einem in der Gruppe vorhandenen optischen Rasternahfeldmikroskop (SNOM¹¹) untersucht werden, mit welchem orts aufgelöste IR-Spektroskopie einzelner Cluster möglich ist. Dadurch können einzelne Körner untersucht und deren Material bestimmt werden.

¹¹Engl.: Scanning Nearfield Optical Microscope

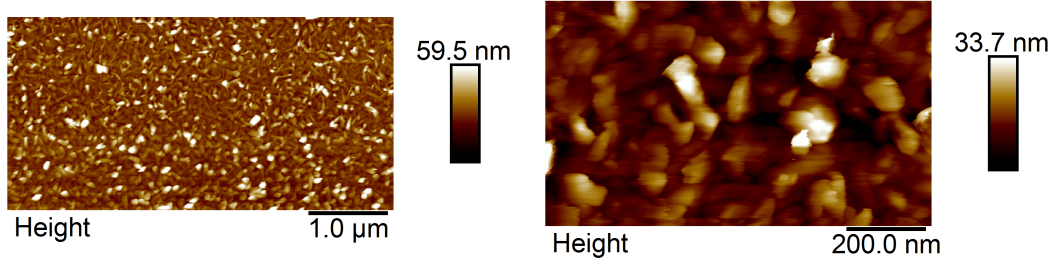


Abbildung 6.24: AFM-Aufnahmen des Dotierexperiments mit 8 mol% MoO₃ in TAPP-Br. Die Gesamtschichtdicke ist 30.3 nm. Die Rauigkeit der Gesamtoberfläche wurde mit $R_q = (5.4 \pm 0.5)$ nm bestimmt. **Links:** Aufnahme einer $5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche. **Rechts:** Aufnahme einer $1 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Rauigkeiten aller reinen sowie bei Dotierexperimenten untersuchten Oberflächenstrukturen. Die Fehler der Rauigkeiten schwanken je nach Qualität der Oberflächenaufnahmen.

Material	MoO ₃ -Anteil		Rauigkeit R_q [nm]
	mol%	vol%	
Reines TAPP-Br auf Siliziumsubstrat	0	0	5.8 ± 0.3
MoO ₃ in TAPP-Br auf Siliziumsubstrat	8	2	5.4 ± 0.5
MoO ₃ in TAPP-Br auf Siliziumsubstrat	46	15	4.0 ± 0.3
MoO ₃ in TAPP-Br auf Siliziumsubstrat	65	27	3.9 ± 0.2
Reines MoO ₃ auf Siliziumsubstrat	100	100	0.5 ± 0.1

6.3.3 Schichtexperimente

In diesem Abschnitt wird die Oberflächenbeschaffenheit bei Schichtexperimenten untersucht. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf die Ausbildung einer homogenen Grenzfläche zwischen zwei Materialien besitzt [14]. Während die Oberfläche der reinen MoO₃-Schicht sehr homogen und glatt ist, hat die TAPP-Br-Oberfläche eine hohe Rauigkeit und weist Kristallite auf. Damit ist es möglich, dass es verschiedene Wechselwirkungen zwischen den beiden Materialien vorliegen, je nachdem, wie der Schichtstapel ist. Dieser Sachverhalt ist sehr gut in den experimentellen Ergebnissen im Kapitel 6.2.2 zu sehen. Im Folgenden wird daraufhin näher eingegangen.

Die AFM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 6.25 und 6.26 dargestellt. Die Oberflächen zeigen auf den ersten Blick größere Ähnlichkeiten. Bei beiden $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen sind vielen kleine Kristallite zu sehen, welche zufällig und ungeordnet gebildet zu sein scheinen. Nach Abschnitt 6.3.1 wird vermutet, dass diese aus TAPP-Br bestehen. Das ist bei der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche, bei welcher 23.8 nm TAPP-Br auf 21.5 nm MoO₃ aufgedampft wurde, ein erwartetes Ergebnis. Bei der MoO₃/TAPP-Br Grenzfläche bedeutet es aber, dass trotz der auf 16.6 nm TAPP-Br aufgedampften 21.3 nm dicken MoO₃-Schicht die TAPP-Br-Kristallite durch die MoO₃-Oberfläche sichtbar sind. Da beim reinen TAPP-Br festgestellt wur-

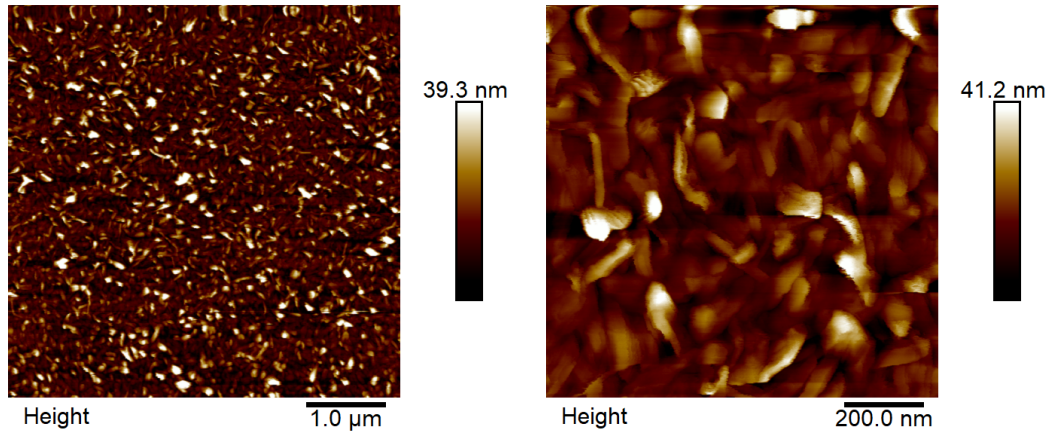


Abbildung 6.25: AFM-Aufnahmen des Schichtexperiments mit der TAPP-Br/MoO₃ Grenzfläche (TAPP-Br auf MoO₃). Es wurde 23.8 nm TAPP-Br auf 21.5 nm MoO₃ auf einem Siliziumsubstrat aufgedampft. Die Rauigkeit der Gesamtoberfläche wurde mit $Rq = (4.4 \pm 0.4)$ nm bestimmt. **Links:** Aufnahme einer $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche. **Rechts:** Aufnahme einer $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Oberfläche.

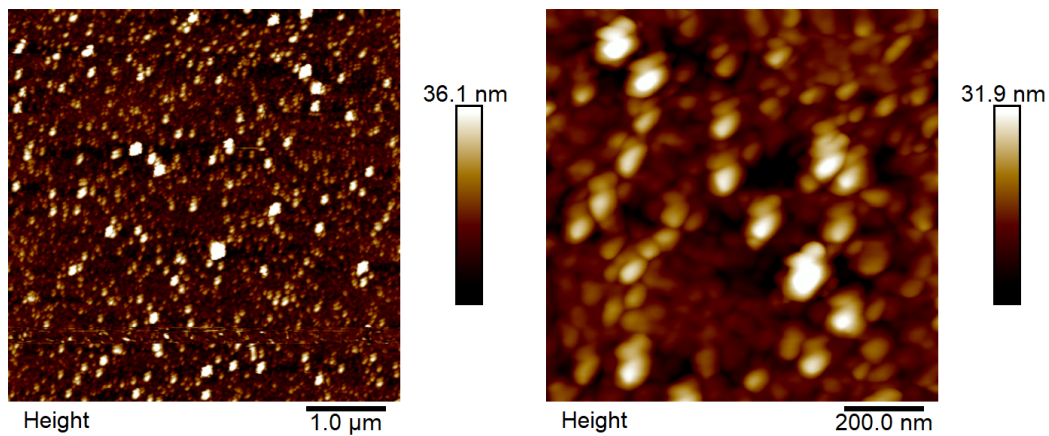


Abbildung 6.26: AFM-Aufnahmen des Schichtexperiments mit der MoO₃/TAPP-Br Grenzfläche (MoO₃ auf TAPP-Br) ohne nachträgliches Heizen. Es wurde 21.3 nm MoO₃ auf 16.6 nm TAPP-Br auf einem Siliziumsubstrat aufgetragen. Die Rauigkeit der Gesamtoberfläche wurde mit $Rq = (5.5 \pm 0.4)$ nm bestimmt. **Links:** Aufnahme einer $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Oberfläche. **Rechts:** Aufnahme einer $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Oberfläche.

de, dass die Kristallite recht weit aus der Oberfläche herausragten, wurde nicht genug MoO_3 aufgedampft, um diese komplett zu überdecken. Damit ragen die Kristallite weit in die MoO_3 -Oberfläche rein, während diese von oben mit MoO_3 überdeckt sind, so dass sich die Struktur von TAPP-Br dadurch zu sehen ist, wie in der Aufnahme sichtbar. Das ist der Grund, warum MoO_3 auf TAPP-Br nicht mehr so glatt ist wie beim reinen MoO_3 auf Silizium ist. Das ist ebenfalls am Wert für die Rauigkeit zu sehen, welcher recht groß ist und an den Wert für reines TAPP-Br reicht (siehe Kapitel 5.2). Bei der Betrachtung von den feineren $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen fällt ebenfalls ein Unterschied auf. In Abb. 6.25 rechts sind Strukturen zu sehen, welche ganz ähnlich zu denen in den Dotierexperimenten sind, während in Abb. 6.26 rechts sehr viele kleine und runde Kristallite zu sehen sind. Diese sind die TAPP-Br-Kristallite, welche durch die Bedeckung mit MoO_3 abgerundet worden sind.

Wie oben beschrieben, gibt es einen großen Unterschied, welcher Schichtstapel bei Schichtexperimenten genommen wird. Der vermutete Grund hierfür ist, dass bei der TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche das Material TAPP-Br auf eine sehr flache, glatte und einheitliche Oberfläche von MoO_3 aufgedampft wird. Damit kann sich eine Grenzfläche ausbilden, über welche beide Materialien miteinander wechselwirken. Genau das wurde bei der Auswertung der Messung festgestellt, was anhand der Wechselwirkung in Form der Bildung von geladenen Molekülen zu sehen ist. Im Vergleich dazu wird bei der MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche zunächst TAPP-Br aufgetragen, welches eine sehr raue Oberfläche mit Kristalliten besitzt. Damit kann das darauf aufgetragene MoO_3 keine einheitliche Oberfläche ausbilden, welche stark genug mit TAPP-Br wechselwirkt, um dies experimentell nachzuweisen. Es ist bekannt, dass je mehr Oberfläche zwischen den Materialien vorhanden ist, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen den Materialien [15]. Damit wäre die Erwartung, dass es eine größere Wechselwirkung zwischen beiden Materialien bei der MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche vorliegt, da durch die Rauigkeit und Kristallite von TAPP-Br es mehr Oberfläche zwischen den Materialien gibt. Das in dieser Arbeit präsentierte Ergebnis ist gerade andersrum. Wie ebenfalls in [14] festgestellt, liegt bei den Schichtexperimenten eine stärkere Wechselwirkung vor, wenn auf die glattere Oberfläche aufgedampft wird.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen am organischen Halbleitermaterial TAPP-Br durchgeführt. Im Mittelpunkt standen dabei die Analyse von Dünnschichtensystemen, bestehend aus TAPP-Br und MoO_3 auf Silizium, welche bauteilrelevant und somit technisch interessant sind. Alle untersuchten Schichten wurden unter vergleichbaren UHV-Bedingungen und kontrollierten Aufdampfpraten hergestellt.

Die meiste Vorarbeit, wie Vorbereitung des experimentellen Aufbaus für die durchgeführten Messungen, Untersuchungen der Stabilität der Messungen sowie die Charakterisierung der untersuchten Materialien wurde im vorangehenden Projektpraktikum durchgeführt. Damit wurde ermöglicht, in dieser Arbeit direkt mit den in Kapitel 6 vorgestellten Messungen an beiden Materialien zusammen zu beginnen.

Zuerst wurden Dotierexperimente auf Siliziumsubstrat durchgeführt, bei welchen TAPP-Br mit drei unterschiedlichen Mengen an MoO_3 dotiert wurde. Es wurden kontinuierlich Spektren während der Aufdampfvorgänge aufgenommen. Die Untersuchungen der Spektren ergaben, dass diese Veränderungen enthielten, welche sich nicht auf reine Materialien zurückführen ließen. Damit wurde die Bildung vom geladenen TAPP-Br festgestellt, wobei angenommen wurde, dass es sich um TAPP-Br-Kationen handelt. Bei allen drei Messungen wurden Modelle für die TAPP-Br-Kationen erstellt und die dielektrischen Funktionen der Kationen bestimmt. Es stellte sich raus, dass die Beschreibung der Kationen abhängig von der Dotantenkonzentration von TAPP-Br mit MoO_3 ist.

Im zweiten Teil wurden die Schichtexperimente mit TAPP-Br und MoO_3 vorgestellt. Zuerst wurde die TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche (TAPP-Br auf MoO_3) betrachtet. Die Untersuchung der Spektren ergab zum einen, dass sich das Spektrum von MoO_3 bei dünnen Schichten von TAPP-Br auf MoO_3 veränderte, so dass auf die Bildung von geladenem MoO_3 geschlossen werden konnte. Zum anderen wurde festgestellt, dass sich das TAPP-Br-Spektrum signifikant ändert. Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, dass sich an der Grenzfläche Grenzflächenkationen ausbilden, welche anders beschrieben werden als die freien TAPP-Br-Kationen. Damit wurde ein Modell für die Grenzflächenkationen auf MoO_3 erstellt und mit diesem die gemessenen Spektren gefittet. Das Ergebnis war, dass die Ausbildung einer ca. 5 nm dicken Raumladungszone beobachtet werden konnte. Dieses Fitergebnis konnte mit der beobachteten Sättigung des MoO_3 -Spektrums in Einklang gebracht werden. Das Fitten der experimentell ermittelten Spektren mit den Modellen der freien Kationen konnte die Ergebnisse der Grenzflächenkationen nicht reproduzieren. Es wurde festgestellt, dass diese Modelle das Schichtexperiment nicht beschreiben konnten. Der zweite Teil bestand aus der Untersuchung der MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche (MoO_3 auf TAPP-Br). Hierzu wurden zwei Messungen durchgeführt. Die erste Messung erfolgte analog zur TAPP-Br/ MoO_3 Grenzfläche mit invertierten Schichtstapel. Es konnten keine Anzeichen für eine Dotierung oder Bildung von geladenem Material festgestellt werden. Daher wurde eine zweite Messung durchgeführt, bei welcher die präparierte Probe nachträglich bei 120°C für 45 min erhitzt wurde. Das Ergebnis war, dass Indizien für eine Dotierung durch die begünstigte Diffusion beobachtet wurden. Da diese jedoch sehr schwach waren, wurde geschlossen, dass in diesem Fall die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien ebenfalls sehr schwach ist und somit gegebenenfalls entweder die Heiztemperatur oder die -zeit erhöht werden müssen.

Zuletzt wurden die vorgestellten Proben unter einem AFM untersucht. Damit konnten die experimentellen Ergebnisse aus den aufgenommenen Spektren mit der Oberflächenbeschaffenheit der Proben verknüpft werden. Es wurde festgestellt, dass bei Dotierexperimenten ein höherer Anteil an MoO_3 in TAPP-Br die Schicht weniger rau macht. Es bilden sich weniger TAPP-Br-Kristallite und die Oberfläche wird einheitlicher. Die Proben der Schichtexperimente wurden ebenfalls untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei beiden Oberflächen die TAPP-Br-Kristallite gut zu sehen sind. Damit konnten diese durch eine aufgedampfte MoO_3 -Schicht nicht komplett überdeckt werden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die MoO_3 /TAPP-Br-Oberfläche rauer als die TAPP-Br/ MoO_3 -Oberfläche ist. Letztendlich wurde festgestellt,

dass bei Schichtexperimenten auf die glattere Oberfläche gedampft werden soll, um stärkere Wechselwirkungen zwischen den Materialien an der Grenzfläche zu erhalten, was mit früheren Überlegungen in der Arbeitsgruppe übereinstimmt [14].

Auf dieser Arbeit aufbauend können weitere Messungen und damit Untersuchungen an den in dieser Arbeit verwendeten Materialien erfolgen. Zum einen können bei Dotierexperimenten weitere Messungen mit unterschiedlichen Dotantenkonzentrationen durchgeführt werden. Interessant wäre hierbei die Untersuchung, wann TAPP-Br genug mit MoO_3 dotiert ist, damit das geladene TAPP-Br nachweisbar ist. Bei den Schichtexperimenten wären vor allem weitere Untersuchung der MoO_3 /TAPP-Br Grenzfläche (MoO_3 auf TAPP-Br) interessant. Zum einen könnte das Experiment analog mit variierbaren Heiztemperaturen und -zeiten durchgeführt werden. Zum anderen könnten die Messungen während dem Heizen der Probe erfolgen. Damit sollte es möglich sein, die Wechselwirkung zwischen beide Materialien an der Grenzschicht zu fördern.

Des Weiteren könnten winkelaufgelöste Messungen der Proben analysiert werden. Diese dienen vor allem zur Untersuchung der Orientierung von Molekülen. Außerhalb dieser Bachelorarbeit wurden zusätzlich die winkelaufgelösten Messungen aller Proben aufgenommen. Die Messung des reinen TAPP-Br auf Siliziumsubstrat wurde analog zu [13] untersucht (siehe Anhang A.4). Anhand der durchgeführten Untersuchungen lässt sich das Ergebnis, dass das TAPP-Br eine bevorzugte Richtung besitzt und damit die winkelaufgelöste Messung nur durch eine anisotrope dielektrische Funktion beschreibbar ist, bestätigen. Dieses stimmt mit dem aus [13] überein. Damit wäre es vom großen Interesse, die restlichen Proben der Dotier- und Schichtexperimente analog zu untersuchen und die Ergebnisse zu vergleichen. Für genauere Untersuchungen könnten die Winkel, wie beispielsweise in [54] durchgeführt wurde, berechnet werden. Damit wären alle während dieser Arbeit angefangenen Untersuchungen zum Schluss gebracht.

Literatur

- [1] A. Pochettino. *Sul comportamento foto-elettrico dell antracene*. Acad. Lincei Rend, S. 355, 1906.
- [2] C. J. Brabec. *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. 2011.
- [3] S. B. Darling und F. You. *The case for organic photovoltaics*. Bd. 3. Royal Society of Chemistry Advances, S. 17633-17648, 2013.
- [4] M. A. Green u. a. *Solar cell efficiency tables*. Bd. 25. 7, S. 668-676, 2017.
- [5] H. Bässler und A. Köhler. *Charge Transport in Organic Semiconductors*. In: *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1-65, 2017.
- [6] Michael Saliba u. a. *Perowskit-Solarzellen: atomare Ebene, Schichtqualität und Leistungsfähigkeit der Zellen*. Angewandte Chemie 130.10, S. 2582–2598, 2018.
- [7] *Homepage of SFB-1249. N-Heteropolyzyklen als Funktionsmaterialien*.
<https://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/aci/gade/sfb1249/pages/>,
accessed on August 7 2018.
- [8] *Homepage of SFB-1249. Project C03: Characterization of Molecular Interaction in the Condensed Phase and at interfaces by IR Spectroscopy*.
https://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/aci/gade/sfb1249/pages/material/project_c03_html.html, accessed on August 7 2018.
- [9] *Homepage of Kirchhof-Institute. AG Pucci information*.
http://www.kip.uni-heidelberg.de/ag_pucci/, accessed on August 7 2018.
- [10] *Homepage of InnovationLab. KIP information*.
<https://www.innovationlab.de/en/research/analytics/kip/>, accessed on August 14 2018.
- [11] H. Klauk. *Organic Thin-Film Transistors*. Bd. 39. Chemical Society Reviews, S. 2643-2666, 2010.
- [12] C. Nastruzzi u. a. *Production and in vitro evaluation of gelatin microspheres containing an antitumour tetra-amidine*. Journal of microencapsulation, 11(3), S. 249-260, 1994.
- [13] C Ulrich. *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dem organischen Halbleitermaterial TAPP-Br*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [14] S. Beck. *Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [15] T. Glaser. *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [16] F. Hötzel. *Infrarotspektroskopie an quasieindimensionalen Goldatomketten auf vizinalen Siliziumoberflächen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, p. 176, 2017.
- [17] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. 5. Auflage de Gruyter, Lehrbuch, 2018.
- [18] Kenjiro Oura u. a. *Surface Science: An Introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [19] M. Sendner. *Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Methylammonium-Blei-Halogenid-Perowskiten*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [20] R. Brendel und D. Bormann. *An infrared dielectric function model for amorphous solids*. Bd. 71. Journal of Applied Physics, S.1-6, 1992.
- [21] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organic molecular solids*. Physics textbook. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

- [22] R. A. Marcus. *On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer*. I. Bd. 24. The Journal of Chemical Physics, S. 966, 1956.
- [23] R. A. Marcus. *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment*. Bd. 438. Reviews of Modern Physics, S. 251-259, 1997.
- [24] H. Bässler. *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. A Monte Carlo Simulation Study*. Bd. 175. Physica status solidi (b), S. 15-56, 1993.
- [25] Weiyang Gao und Antoine Kahn. *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*. Applied Physics Letters, 79(24), S. 4040-4042, 2001.
- [26] Weiyang Gao und Antoine Kahn. *Controlled p doping of the hole-transport molecular material N, N'-diphenyl-N, N'-bis (1-naphthyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane*. Journal of Applied Physics, 94(1), S. 359-366, 2003.
- [27] Slawomir Braun und William R Salaneck. *Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): The role of integer charge transfer states*. Chemical physics letters, 438(4-6), S. 259-262, 2007.
- [28] K Walzer u. a. *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*. Chemical reviews, 107(4), S. 1233-1271, 2007.
- [29] Kentaro Harada u. a. *Pentacene homojunctions: Electron and hole transport properties and related photovoltaic responses*. Physical Review B, 77(19), S. 195212, 2008.
- [30] Slawomir Braun, William R Salaneck und Mats Fahlman. *Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*. Advanced materials, 21(14-15), S. 1450-1472, 2009.
- [31] Emad F Aziz u. a. *Localized charge transfer in a molecularly doped conducting polymer*. Advanced Materials, 19(20), S. 3257-3260, 2007.
- [32] Ingo Salzmann u. a. *Intermolecular hybridization governs molecular electrical doping*. Physical Review Letters, 108(3), S. 035502, 2012.
- [33] Henry Méndez u. a. *Doping of organic semiconductors: impact of dopant strength and electronic coupling*. Angewandte Chemie, 124(30), S. 7905-7909, 2013.
- [34] Markus Schwoerer und Hans Christoph Wolf. *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*. John Wiley & Sons, 2012.
- [35] P. R. Griffiths und J. A. De Haeth. *Fourier Transform infrared spectrometry*. Bd. 171. John Wiley und Sons, 2007.
- [36] F. J. Harris. „*On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform*“. Bd. 66. Proceedings of the IEEE, S. 51-83, 1978.
- [37] Vogt J. *Atomic Force Microscopy - Instructions to the Advanced lab course*. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [38] S. Kaemmer. *Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology*. Bruker, Application Note 133, 2011.
- [39] Lena Hahn u. a. *Core Halogenation as a Construction Principle in Tuning the Material Properties of Tetraazaperopyrenes*. Bd. 21. Chemistry - A European Journal, S. 17691-17700, 2015.
- [40] O. KRAUT. *Untersuchung der oberflächenverstärkten Infrarotabsorption am System Kohlenmonoxid auf dünnen Eisenfilmen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1999.
- [41] W. Theiss. *Scout 3.77 Hard- and Software*. Aachen, Germany, 2014.
- [42] T. Glaser und S. Beck u. a. *Infrared study of the MoO3 doping efficiency in CBP*. Bd. 14. Organic Electronics, S. 575-583, 2013.

- [43] W. Wetzel. *Infrarotspektroskopische Untersuchung von Siliziumoxiden, Silikaten, deren Wechselwirkung mit Metallinseln sowie Dampfdruckmessungen an Siliziummonoxid*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2012.
- [44] M. L. Tang. *Halogenated materials as organic semiconductors*. Bd. 23. Chemistry of Materials, S. 446-455, 2011.
- [45] Susanne C Martens u. a. *Tetrachlorinated Tetraazaperopyrenes (TAPPs): Highly Fluorescent Dyes and Semiconductors for Air-Stable Organic n-Channel Transistors and Complementary Circuits*. Bd. 18. Chemistry - A European Journal, S. 3498-3509, 2012.
- [46] Michael Kröger u. a. *P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide*. Organic Electronics, 10(5), S. 932-938, 2009.
- [47] J. Berkowitz, Mark G. Inghram und WA Chupka. *Polymeric gaseous species in the sublimation of molybdenum trioxide*. The Journal of Chemical Physics, 26(4), S. 842-846, 1957.
- [48] Sebastian Beck u. a. *Charge transfer at organic/inorganic interfaces and the formation of space charge regions studied with infrared light*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(22), S. 12545-12550, 2015.
- [49] Christoph Reimann. *Quantenmechanische Untersuchung metastabiler Phasen von Übergangsmetalloxiden und -oxidnitriden*. Doktorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2014.
- [50] M. Born und W. Gerlach. *Elektronenaffinität und Gittertheorie*. Zeitschrift ü Physik, 5(5-6), S. 433-441, 1921.
- [51] Joseph E Mayer und Margaret McC Maltbie. *Die Gitterenergien der Erdalkalioxyde und-Sulfide und die Elektronenaffinität des Sauerstoffs und des Schwefels*. Zeitschrift ü Physik, 75(11-12), S. 748-752, 19232.
- [52] Marcus Ahles. *Einfluss der Dotierung organischer Halbleiter auf den Feldeffekt*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [53] V. Sivanesan. *Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung von Poly(3-hexylthiophen)*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [54] J. Zimmermann. *Eine infrarotspektroskopische Studie an organischen Materialien bezüglich molekularer Orientierung und dem Nachweis chemischer Reaktionen*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.

Anhang

A.1 Detektorstabilität

In Abbildung 7.1 ist die Detektorstabilität der IRRAS-Kammer dargestellt. Es ist die normierte Intensität einer Leerlaufmessung in Abhängigkeit von den Wellenzahlen gegen die Zeit aufgetragen dargestellt. Eine Leerlaufmessung ist dabei eine Leerkanalmessung auf Leerkanalmessung referenziert. Wie zu sehen ist, ist der Detektor nicht während der gesamten Messzeit stabil. Wir interessieren uns vor allem für Messungen unter 2000 Wellenzahlen. Der Detektor ist in diesem Wellenzahlbereich für die erste Stunde sowie ab ca. 10 Stunden sehr instabil, welches es uns erlaubt, nach ca. einer Stunde Warten nach der Detektorkühlung stabile Messungen über mehrere Stunden durchzuführen. Die Instabilität hat aber Auswirkungen vor allem auf die Basislinien der Messungen, welche sich über mehrere Stunden deutlich in den Spektren verschieben können. Das ist vor allem in den in dieser Arbeit dargestellten Spektren zu sehen.

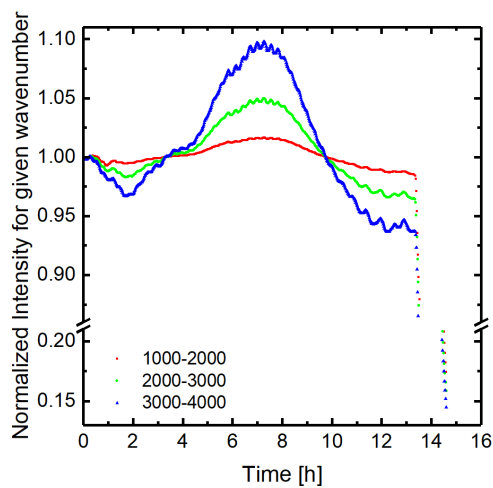


Abbildung 7.1: Detektorstabilität der IRRAS-Kammer. Dargestellt ist die normierte Intensität einer Leerlaufmessung in Abhängigkeit von den Wellenzahlen gegen die Zeit aufgetragen.

A.2 Modelle der dielektrischen Funktionen

Im folgenden werden die über die Scout-Fits zustande gekommenen und in dieser Arbeit verwendeten Brendel-Oszillatoren der betrachteten Materialien tabellarisch dargestellt.

Brendel-Oszillator	Resonanzfrequenz [cm^{-1}]	Oszillatorstärke	Dämpfung [cm^{-1}]	Oszillatorbreite [cm^{-1}]
1	527.1	9	4	62.852
2	565.7	5.8	4	0.057
3	601.8	4.9	4	7.391
4	611.9	5.9	4	6.99
5	622.4	3.7	4	3.852
6	656.8	6.4	4	64.237
7	691	0.8	4	8.056
8	734.2	4.9	4	14.375
9	774.3	5.9	4	23.306
10	792.3	0.8	4	7.327
11	818.1	4.1	4	7.267
12	881.3	7.6	4	34.416
13	909.1	1.5	4	11.322
14	965.2	7	4	15.346
15	1120.5	6.6	4	25.876
16	1184.3	0.9	4	11.89
17	1286	2.7	4	27.313
18	1309.5	1.5	4	18.898
19	1380.7	2.9	4	38.659
20	1449	2.9	4	12.974

Abbildung 7.2: Brendel-Oszillatoren von Silizium. Das Modell der dielektrischen Funktion von Silizium besteht aus 20 Brendel-Oszillatoren und besitzt einen dielektrischen Hintergrund von $\varepsilon_\infty = 11.69$.

Brendel-Oszillator	Resonanzfrequenz [cm ⁻¹]	Oszillatorstärke	Oszillatordämpfung [cm ⁻¹]	Oszillatorbreite [cm ⁻¹]
1	658.8	40.1	4	0.275
2	673	8.1	4	2.003
3	678.4	11.7	4	1.978
4	687	22.7	4	1.375
5	692.6	10	4	3.002
6	700.7	34.3	4	8.78
7	715.4	70.5	4	1.803
8	718.8	9.7	4	0.804
9	724.5	56.4	4	5.48
10	744.3	31.9	4	7.973
11	756.3	45.5	4	1.942
12	766.3	10	4	2.97
13	775	30.4	4	7.872
14	775.4	4.9	4	0.678
15	779.1	64.8	4	1.788
16	796.2	29.8	4	3.62
17	806.4	14.8	4	3.002
18	818.3	14.7	4	1.82
19	832.2	48.7	4	1.41
20	837.5	25	4	6.063
21	859.7	77.5	4	2.718
22	869.6	21.6	4	5.05
23	881.6	73.3	4	3.253
24	903.9	90.1	4	3.015
25	915.9	40.7	4	2.595
26	931.9	24	4	5.807
27	947.2	23	4	2.381
28	957.2	19.1	4	4.001
29	972.2	62	4	2.48
30	980.2	42.8	4	3.44
31	994.9	16.5	4	8.829
32	1003.8	15.9	4	5.679
33	1020.5	16.4	4	5.066
34	1035.5	11	4	6.018
35	1046.9	25.2	4	5.91
36	1068.5	44.5	4	3.299
37	1094.9	41.7	4	5.02
38	1115.5	118.3	4	2.555
39	1128	42.9	4	5.89
40	1149.6	97.2	4	4.996
41	1175.4	63.9	4	10.107
42	1185.3	108	4	6.046
43	1201.4	126.7	4	4.414
44	1215.5	91.5	4	7.264
45	1233.9	70.2	4	5.785
46	1247.1	122.8	4	5.884
47	1270.7	72.3	4	8.981
48	1279.6	65.2	4	4.582
49	1298.4	24.9	4	7.909
50	1314.1	87.9	4	4.03
51	1348.9	65.2	4	7.263
52	1374.6	25.8	4	10.613
53	1378.7	59.7	4	3.247
54	1401.1	24.4	4	6.561
55	1419.9	24.8	4	2.332
56	1452.3	70	4	3.62
57	1460	91.3	4	12.563
58	1486.1	1.1	4	1.098
59	1496.9	29.8	4	2.399
60	1502.5	45.8	4	10.9
61	1521.5	101.9	4	4.244
62	1541.3	28.2	4	7.179
63	1575.7	22.5	4	7.271
64	1599.1	23.9	4	3.375
65	1618.1	17.9	4	5.658

Abbildung 7.3: Brendel-Oszillatoren von TAPP-Br. Das Modell der dielektrischen Funktion von TAPP-Br wurde mit einem Schichtstapel von 34 nm TAPP-Br auf Silizium erstellt. Es besteht aus 65 Brendel-Oszillatoren und besitzt einen dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_{\infty} = 2.35$.

Brendel-Oszillator	Resonanzfrequenz [cm ⁻¹]	Oszillatorstärke	Oszillatordämpfung [cm ⁻¹]	Oszillatorbreite [cm ⁻¹]
1	1183.9	20.2	4	32.365
2	1157.9	16.8	4	3.195
3	1134.5	6.4	4	1.476
4	1116.3	30.3	4	15.554
5	1097	8.7	4	1.914
6	1076.9	32.8	4	19.386
7	1072.9	10.5	4	6.502
8	1058	21.4	4	11.59
9	1017.3	15.6	4	10.074
10	994.6	80.9	4	9.953
11	975.9	68.1	4	10.579
12	953.5	66.7	4	13.51
13	920.2	215.9	4	22.615
14	893.5	129.9	4	14.444
15	870.8	179.1	4	14.437
16	845.9	210	4	14.547
17	832.3	108.7	4	8.67
18	812.2	222.5	4	11.744
19	800.5	61.3	4	4.869
20	787	202	4	9.619
21	772.8	130.9	4	6.964
22	761.9	131.8	4	7.657
23	749.1	222.2	4	12.228
24	728	223.6	4	13.05
25	702.1	292.8	4	15.573
26	687.6	41.8	4	8.375
27	668.4	308.4	4	16.295
28	645.8	135.4	4	8.616

Abbildung 7.4: Brendel-Oszillatoren von MoO₃. Das Modell der dielektrischen Funktion von MoO₃ wurde mit einem Schichtstapel von 30 nm MoO₃ auf Silizium erstellt. Es besteht aus 28 Brendel-Oszillatoren und besitzt einen dielektrischen Hintergrund von $\epsilon_{\infty} = 3.10$.

A.3 Fehlerabschätzung

Wie oben erwähnt gibt es einige Fehlerquellen, welche die Genauigkeit der Messungen und deren Auswertung beeinflussen. Hier werden drei Fehlerquellen betrachtet:

- Die Ungenauigkeit der angenommenen Schichtdicken aus der Bestimmung mit der Quarzwaage von 5%:
Es wird angenommen, dass die Aufdampfraten sich linear verhalten. Da diese in Wirklichkeit stets leicht schwanken, ist das nur eine Näherung, welche sich jedoch als gut erwies. Somit wird die Rate vor und nach der Messung gemessen und diese zwei Werte als Fitpunkte für eine lineare Funktion genommen. Die in dieser Arbeit angegebenen Aufdampfraten ergeben sich als die mittlere Rate. Offensichtlicherweise ist dieses Verfahren ungenau, vor allem wenn es zwischendurch zu stärkeren Schwankungen der Aufdampfrate kommt. Damit wird die Ungenauigkeit auf 5% eingeschätzt, analog wie in [14].
- Die Ungenauigkeit der angenommenen Schichtdicken aus der Bestimmung mit einem AFM von 10%:
Über das AFM wurden die Schichtdicken aller Proben bestimmt, welche zur Bestimmung der Tooling-Faktoren gebraucht wurden. Jedoch ist die Genauigkeit dieser Bestimmung begrenzt (siehe Kapitel 3.3). Die anschauliche Begrenzung ist durch die Rauigkeit der Probe im Vergleich zur aufgedampften Schichtdicke gegeben. Angesichts der Dicken der präparierten Proben sowie der Rauigkeiten deren Oberflächen ist die Abschätzung des Fehlers der Gesamtschichtdicke mit 10% realistisch. Da für alle Angaben der Schichtdicken der Tooling-Faktor zur deren Umrechnung verwendet wurde, pflanzt sich dieser Fehler somit auf alle in dieser Arbeit angegebenen Schichtdicken fort. Dabei soll noch erwähnt werden, dass je dicker die untersuchten Proben sind, desto kleiner der Relativfehler ist.
- Die Ungenauigkeit der Oszillatorstärken in der dielektrischen Funktion von 5%:
Wie oben angedeutet, sind die Scoutfits vor allem wegen der Basislinienbestimmung nicht eindeutig. Dasselbe Spektrum kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden, in denen die Basislinie Einfluss auf die Oszillatorstärken und -breiten und sogar auf Anzahl der Oszillatoren hat. Dabei wird stets versucht, die Anzahl an Oszillatoren minimal zu halten. Die Überprüfung, ob die gewählte Anzahl an Oszillatoren sinnvoll ist, erfolgt mit einer DFT-Rechnung, aus welcher die ungefähre Anzahl an Schwingungen folgt. Damit wird der Fehler der Oszillatorstärken auf 5% analog wie in [14] abgeschätzt. Natürlicherweise haben die Fitparameter Resonanzfrequenz, Oszillatorstärke und Oszillatorbreite alle einen Fehler, jedoch sollte dieser bei der Resonanzfrequenz nur sehr klein sein sowie lässt sich der Fehler auf die Oszillatorbreite nicht so gut abschätzen.

Die einzelnen Fehler lassen sich über eine quadratische Fehlerfortpflanzung (Gaußsche Fehlerfortpflanzung) zum Gesamtfehler zusammenfassen, wenn mehrere Fehler in eine betrachtete Größe einfließen.

A.4 Winkelaufgelöste Transmissionsmessungen

Nach dem Vermessen der Probe in der UHV-Kammer besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, diese mit einem unbedampften Siliziumwafer als Referenz in einem Spektrometer winkelabhängig zu vermessen. Dort können Transmissionspektren bei verschiedenen Winkeln aufgenommen werden. Dies ist zwar auch in der UHV-Kammer möglich, jedoch treten hier häufig Schwankungen in der Basislinie auf, da die Referenzspektren für alle die zu vermessenen Winkel vor dem Aufdampfen aufgenommen werden sollten. Da die Probe nach dem Aufnehmen der Referenz jedoch bewegt wird, führt die Veränderung der Probenposition zu Basislinienschwankungen. Dahingegen werden im Spektrometer die jeweiligen Winkeln eingestellt und anschließend abwechselnd der bedampfte Wafer und der Referenzwafer vermessen werden. Mit Hilfe der Referenzwafern werden, wie schon beschrieben, Relativspektren gebildet. Die Messungen erfolgen bei p-polarisiertem Licht, bei welchem die Anregung der zur Oberflächennormalen senkrecht stehenden Dipolmomenten mit größeren Winkeln zunimmt. Dies liegt daran, dass das elektrische Feld E_p des einfallenden p-polarisierten Lichts bei größer werdenden Winkeln einen zunehmenden Anteil hat, welcher parallel zur Oberflächennormalen steht. Die zugehörige geometrische Überlegung ist in Abbildung 7.5 graphisch dargestellt. Falls die aufgedampften Moleküle flach auf der Probe liegen beziehungsweise die Molekülachse senkrecht zur Oberflächennormalen liegt, so sind bei höheren Winkeln die Schwingungsbanden senkrecht zur Molekülachse verstärkt messbar, welches über die Geometrie gegebene ist. Über die Veränderungen der Bandenintensitäten lassen sich Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle ziehen.

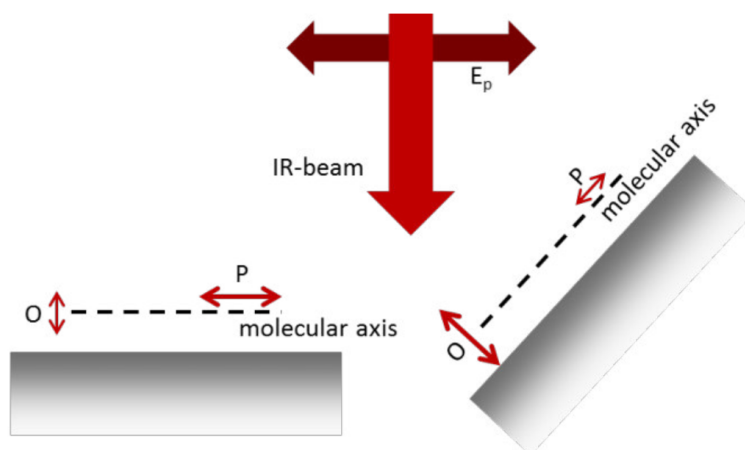


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung einer Transmissionsmessung bei unterschiedlichen Neigungswinkeln der Probe zum IR-Strahl. Die Molekülachse liegt senkrecht zur Oberflächennormalen. O beziehungsweise P bezeichnen die orthogonalen beziehungsweise parallelen Dipolmomente des Moleküls.

Während der Bachelorarbeit wurden winkelaufgelöste Messungen von TAPP-Br aufgenommen. Diese sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Im Folgenden werden zwei TAPP-Br-Banden betrachtet. Es ist zu sehen, dass die starke Bande bei 1250 cm^{-1} mit zunehmenden Winkel immer stärker wird. Dahingegen nimmt die Bande bei 1115 cm^{-1} immer weiter ab. Es könnte ein Indiz für eine bevorzugte Orientierungsrichtung der neutralen TAPP-Br-Moleküle sein, wie in [13] beschrieben wird. Für die genaue Untersuchung wird jedoch eine vollständige Auswertung benötigt.

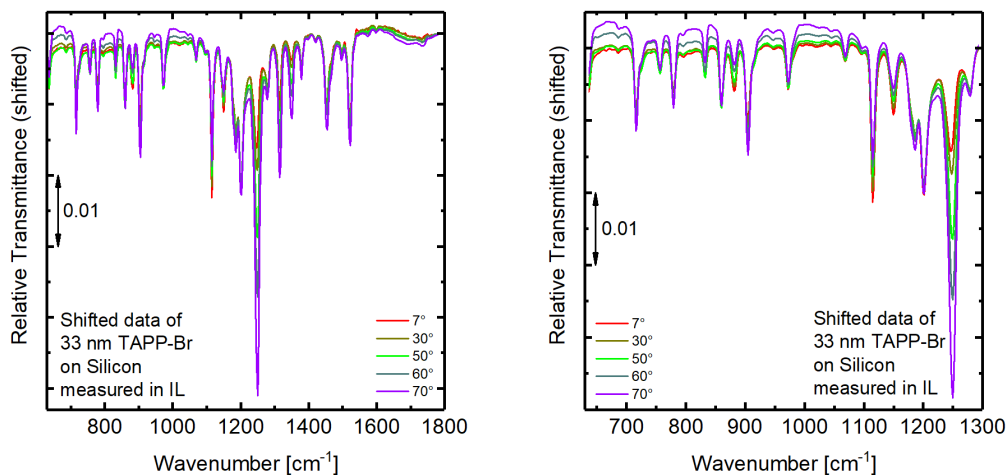


Abbildung 7.6: Darstellung der gemessenen winkelaufgelösten Spektren von TAPP-Br. Die Messungen erfolgten im InnovationLab und es wurden fünf Winkel zwischen 7° und 70° aufgenommen. Es wurde die Probe mit 33 nm TAPP-Br auf Silizium vermessen und die dargestellten Spektren auf Silizium referenziert. Die Spektren sind verschoben dargestellt. **Links:** Es sind die Spektren zwischen 630 und 1800 cm^{-1} dargestellt. Diese wurden so verschoben, dass sie bei 1800 cm^{-1} übereinander liegen. **Rechts:** Darstellung der winkelaufgelösten Spektren zwischen 630 und 1300 cm^{-1} . Die Spektren wurden so verschoben, dass diese bei 1300 cm^{-1} übereinander liegen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Verlauf meines Studiums und insbesondere dieser Bachelorarbeit begleiteteten und unterstützen. Mein besonderer Dank gilt

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Aufnahme in Ihre Arbeitsgruppe, die Ermöglichung dieser Bachelorarbeit sowie Ihr stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Petrich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Michael Tzschoppe für die ausgezeichnete Betreuung, sehr gute Unterstützung bei der Einarbeitung in das Thema und das mehrmalige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern der AG Pucci für die vielen wertvollen Diskussionen und vor allem das familiäre Arbeitsklima. Ebenfalls bedanke ich mich für die großartige Zeit außerhalb des Büros. Insbesondere möchte ich Dr. Christian Huck und Dr. Sebastian Beck für die weiterführenden und hilfreichen Diskussionen hervorheben. Desweiteren bedanke ich mich zusätzlich bei Dr. Christian Huck für das Zweitkorrekturlesen dieser Arbeit.

Den Masterstudenten Rainer Bäuerle für die Betreuung bei winkelaufgelösten Messungen im InnovationLab.

Meinen Kommilitonen und Freunden, welche immer da waren.

Vor allem meiner Familie, durch welche ich erst die Möglichkeit bekam, so weit zu kommen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Bachelorarbeit selbstständig verfasste und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendete.

Heidelberg, den 03. September 2018

.....
Andrey Butkevich