

Infrarotspektroskopische Untersuchung organischer Halbleiter

von

Jakob Bernhardt

Masterarbeit der Physik

Vorgelegt der
Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Institut: Kirchhoff-Institut für Physik

Version vom: 11. September 2017

1. Gutachter: Prof. Dr. Annemarie Pucci

2. Gutachter: Prof. Dr. Albrecht Winnacker

Infrarotspektroskopische Untersuchung organischer Halbleiter: In dieser Arbeit wurde das n-Dotieren in den elektronenleitenden organischen Halbleitern PEPTC und ActiveInk N2200 mit den Donatormolekülen der n-DMBI Derivate infrarotspektroskopisch untersucht.

Es wurden quantenchemische Rechnungen und dielektrische Funktionen für alle verwendeten Materialien erstellt und mit den experimentellen Transmissionspektren im Mittelinfrarotenbereich (MIR) verglichen. Im Falle von PEPTC und ActiveInk N2200 konnten Orientierungen im Dünnschicht gemessen werden. Ein Drift der Donatormoleküle in dem Polymer ActiveInk N2200 konnte mit elektrischen Messungen nachgewiesen werden und eine mögliche Immobilisierung der Dotanten mit Hilfe von synthetischen Ankergruppen wurde untersucht.

Darüber hinaus wurde die Aromatisierung von Poly-Para-Phenylene mit einer Polymerlänge von 75 Phenylringen *in-situ* thermisch umgesetzt. Dabei wurde mit Hilfe von Infrarotspektroskopie graduell die Aromatisierung aufgenommen und charakterisiert. Modelle für die dielektrische Funktion des Präkursors und des Polymer Poly-Para-Phenylene erlaubten eine Anpassung der Aromatisierung, sodass ein Umwandlungsfaktor definiert werden konnte. Einflüsse der Atmosphäre und Schichtdicke wurden untersucht. Der Polymer Poly-Para-Phenylene wurde mit MoO₃ erfolgreich an der Grenzfläche dotiert.

Infrared spectroscopic study of organic semiconductors: In this work n-type doping of the electron conducting organic semiconductors PEPTC and ActiveInk N2200 with derivatives of the donor molecule n-DMBI has been investigated with infrared spectroscopy.

Quantum-chemical calculations and dielectric functions for all materials were created and compared with the experimental transmission spectra in the mid-infrared (MIR). An orientation in the thin film was measured and investigated in the case of PEPTC and the ActiveInk N2200. A Drift of donor molecules in the polymer ActiveInk N2200 could be confirmed and a possible immobilization with the use of synthetically created anchor-groups added to the molecule was investigated.

The thermal aromatisation of the Poly-Para-Phenylene with a repetition of 75 phenylrings was investigated *in-situ* in a UHV chamber. Gradual MIR transmission spectra were measured during the aromatisation. Models for the dielectric function were created for the Precursor and the polymer Poly-Para-Phenylene and used to fit the gradual transmission spectra. A scale for the aromatisation was defined and applied to further investigated the influence of different parameters like atmosphere or layerthickness on the aromatisation. The polymer Poly-Para-Phenylene was on the surface successfully doped with the p-type dopant MoO₃.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie	5
2.2. Transmission in dünnen Schichten	7
2.3. Organische Halbleiter	11
2.3.1. Dotierung organischer Halbleiter	14
2.3.2. Drift von Dotanten im elektrischen Feld	17
3. Experimenteller Aufbau	19
3.1. Clustertool	19
3.2. IR-Aufbau	20
3.2.1. UHV-Kammer	20
3.2.2. FTIR-Spektrometer/Spektroskopie	22
3.2.3. Bestimmung der Orientierung durch IR-Spektroskopie	25
4. Materialien und Methoden	29
4.1. Materialien	29
4.1.1. PEPTC	29
4.1.2. N2200	30
4.1.3. Poly-Para-Phenylene (PPP)	31
4.1.4. n-DMBI	32
4.2. Methoden	35
4.2.1. Probenpräparation	35
4.2.2. Aromatisierung	36
4.2.3. in-situ IR-Messung	36
4.2.4. Simulationen in SCOUT	37
5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern	39
5.1. Charakterisierung der Materialien	39
5.1.1. PEPTC	39
5.1.2. N2200	49
5.1.3. n-DMBI Derivate	53
5.2. Dotierung der organischen Halbleiter	58
5.2.1. Dotierung von N2200	58
5.2.2. Dotierung von PEPTC	63
5.3. Drift von Dotanten im elektrischen Feld	65
6. Aromatisierung von PPP	69
6.1. MIR-Spektrum Präkursor	69
6.2. MIR-Spektrum Poly-Para-Phenylene	71
6.3. Vergleich der Aromatisierung von PPP in N ₂ -Atmosphäre und UHV	73

6.4.	Ausheizen von PPP im UHV	75
6.4.1.	Aromatisierungs-Prozess	75
6.4.2.	Temperatur-Abhängigkeit des Siliziumsubstrats	76
6.4.3.	IR in-situ Messung der Aromatisierung	78
6.4.4.	Quantifizierung der Aromatisierung im UHV	80
6.4.5.	Einfluss der Schichtdicke und Zeit auf die Aromatisierung	86
6.5.	Dotierung von PPP mit MoO ₃	88
7.	Zusammenfassung	93
	Literatur	i
A.	Anhang	vii
A.1.	PEPTC	vii
A.1.1.	FIR-Messung PEPTC	vii
A.1.2.	PEPTC Aufdampfen	viii
A.1.3.	Dielektrische Funktion PEPTC	ix
A.1.4.	Optische Mikroskop-Aufnahmen PEPTC	x
A.1.5.	SEM Aufnahmen von PEPTC	x
A.2.	N2200	xi
A.2.1.	Dielektrische Funktion von N2200	xi
A.2.2.	MIR-Spektrum von N2200	xii
A.2.3.	Thermische und UV-Behandlung von N2200	xiii
A.3.	FB79	xiv
A.3.1.	Dielektrische Funktion FB79	xiv
A.3.2.	Thermische und UV-Behandlung von FB79	xv
A.3.3.	Zuordnung der MIR-Banden von FB79	xvi
A.4.	N2200:FB79	xvii
A.4.1.	Thermische und UV-Behandlung von N2200:FB79	xvii
A.5.	Poly-Para-Phenylene	xviii
A.5.1.	Dielektrische Funktion Präkursor	xviii
A.5.2.	Dielektrische Funktion Poly-Para-Phenylene	xix
A.5.3.	TGA-Messung Poly-Para-Phenylene	xx

1. Einleitung

Die Halbleiter Technologie bestimmt seit gut einem Jahrhundert den technologischen Fortschritt unserer Gesellschaft. In nahezu jedem Bereich des alltäglichen Lebens sind Computer, Laptops, Smartphones, Displays und logische Schaltungen unabdingbar geworden. Alle naturwissenschaftlichen Forschungszweige konnten aufgrund dieser Technologien gewaltige Sprünge im Verständnis des Universum machen: Sei es z.B. in der modernen Medizin oder bei der Simulation zur Rekonstruktion historischer Orte.

Die Entwicklung dieser Technologien basiert auf Dioden, Transistoren und optoelektrischen Bauteilen, wie die Lichtemittierende Diode oder auch Solarzellen [1]. Der physikalische Kern dieser Bauteile liegt in ihrem sogenannten p-n-Übergang [2], einem Übergang zwischen einem dotierten Halbleiter mit Löchern (p) oder Elektronen (n) als Majoritätsladungsträger. Um Halbleiter dotieren zu können, ist es essentiell, dass sie einen hohen Reinheitsgrad besitzen. In den 40iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts, wurden Prozesse entwickelt, die die Herstellung hochreiner kristalliner Halbleiter ermöglichten [3]. Durch die Reduzierung von Verunreinigungen, Defekten und Störstellen, können diese kristallinen Halbleiter gezielt, durch die Einbringung von Fremdatomen, dotiert werden. Durch die Dotierung können Ladungsträgerdichten und Leitfähigkeiten erhöht bzw. angepasst werden [1]. Diese aufwendigen und somit teuren Reinigungsprozesse und eine mangelnde Flexibilität der anorganischen Halbleiter, motivierte die Forschung nach neuen Materialien, die diese Beschränkungen überwinden.

Die Antwort wurde in der Entdeckung organischer Halbleiter gefunden, welche sich in der Zwischenzeit in optoelektronischen Anwendungen durchgesetzt haben. Organische Halbleiter können auf große und flexible Oberflächen aufgebracht werden und benötigen durch ihre oft amorphe Struktur keine aufwendigen und kostenintensiven Reinigungsprozesse. Dazu können sie aufgedampft oder nasschemisch gedruckt werden.

Die Synthese organischer Halbleiter erlaubt eine hohe Anpassung in ihren physikalischen Eigenschaften, welche in kontraststarken und farbechten organischen Lichtemittierenden Dioden Displays (OLED-Display) kulminiert. Die optoelektrischen Anwendungen gehen darüber hinaus zur Sensorik und Photovoltaik.

Jedoch lösen die organischen Halbleiter durch ihre Vorteile nicht die anorganischen Halbleiter in allen Bereichen ab. Durch ihre amorphe Struktur sind sie z.B. als Transistoren, welche eine hohe Schaltrate benötigen, deutlich langsamer als anorganische Halbleiter.

Auch organische Halbleiter können in ihren elektronischen Eigenschaften mit Hilfe von Dotierung beeinflusst werden. Organische Halbleiter wurden 1977

von **Shirakawa et al** [4], [5] erstmals erfolgreich dotiert.

Die Dotierung organischer Halbleiter unterscheidet sich gravierend von anorganischen Halbleitern. Wo in anorganischen Halbleitern einzelne Atome in die Gitterstruktur des Halbleiters eingebunden sind, werden in den amorphen Filmen aus organischen Halbleitermolekülen Dotiermoleküle eingebracht. Unter anderem führt die fehlende Gitterstruktur und die physikalische Trennung zwischen Halbleitermolekül und Dotiermolekül zu einem anderen Ladungsträgertransport und anderen Dotiermechanismen. Das Verständnis um diese Prozesse ist stand der Forschung und es sind noch viele weitere Untersuchungen zum Verständnis des Dotierens organischer Halbleiter notwendig. Seit der Entdeckung, dass organische Halbleiter dotiert werden können, wurden unzählige Materialien und Kombinationen untersucht und charakterisiert.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt oft auf p-Halbleitern und Dotanten, da die n-Halbleiter durch die Lage ihrer HOMO-LUMO-Level anfällig und daher in vielen Fällen instabil sind.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Interphase-Projekts [6], das sich mit der Morphologie und der elektronischen Struktur organischer Halbleiter im Volumen und an Grenzflächen beschäftigt [7], wurden in dieser Arbeit mehrere n-Halbleitermoleküle und Dotanten untersucht und charakterisiert. In der Arbeit von **V. Sivanesan** [8] wurde unter anderem ein Drift von den p-Dotanten $\text{Mo}(\text{tfd} - \text{CO}_2\text{Me})_3$ und F_4TCNQ in Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) in einem elektrischen Feld entdeckt. Ein Drift von Dotanten in den herkömmlichen Anwendungen ist unerwünscht, weil er die Leistung reduziert. Es wurde in Zusammenarbeit mit den Chemikern **S. Benneckendorf** und **J. Freudendorf** nach einem Weg gesucht, durch eine synthetische Anpassung der Moleküle eine Immobilisierung zu erreichen, ohne die elektrischen Eigenschaften zu beeinflussen. Die Herausforderung der Synthetisierung einer Ankergruppe für p-Dotanten konnte bis zum momentanen Zeitpunkt nicht bewältigt werden. Die Synthetisierung einer Ankergruppe erwies sich als machbar für Derivate des n-DMBI Dotanten [9].

In dieser Arbeit werden drei Derivate des n-Dotanten n-DMBI in den organischen Halbleitern PEPTC [10] und Polyera ActiveInk N2200 [11] untersucht. Im ersten Schritt werden diese Materialien mit Hilfe von Infrarotspektroskopie einzeln und in dotierten Schichten charakterisiert. Von **L. Müller** wurden an diesen Schichten Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, um einen möglichen Drift von Dotanten auch für n-Halbleiter zu bestätigen. Im zweiten Schritt wurde dann die Funktionalität der Ankergruppe zur Immobilisation untersucht. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit auch die Aromatisierung von dem p-Halbleiter Poly-Para-Phenylen aufbauend auf die Arbeit von **A. Abdulkarim** [12] mit Hilfe von Infrarotspektroskopie in-situ beobachtet und verschiedene Einflüsse darauf untersucht, damit der Prozess der Aromatisierung einerseits verstanden wird und andererseits optimiert wird, um eine kompatible Herstellung mit anderen Materialien in einer Anwendung zu ermöglichen. Poly-Para-Phenylen wurde in-situ mit MoO_3 dotiert.

Diese Arbeit ist folgenderweise aufgeteilt: Kapitel 2 beschäftigt sich mit den physikalische Grundlagen für die Messmethode der Infrarotspektroskopie, sowie organischer Halbleiter und möglicher Dotiermechanismen. In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau, der in dieser Arbeit verwendet wurde, beschrieben. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den verwendeten Materialien und Methoden zur Herstellung, Messung und Analyse. In Kapitel 5 findet sich die Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu den n-Halbleitern. Kapitel 6 behandelt die Aromatisierung von Poly-Para-Phenylen. Kapitel 7 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Entwicklung einer theoretischen Basis zum Verständnis der in dieser Arbeit behandelten Phänomene im Zusammenhang mit organischen Halbleitern. Dazu ist dieses Kapitel in zwei Abschnitte untergliedert. Als Erstes wird das Verständnis der Messmethode entwickelt, welche auf der Wechselwirkung von Licht und Materie aufbaut. Im zweiten Abschnitt werden die Grundlagen des zu untersuchenden Objekts behandelt. Dabei handelt es sich um organische Halbleiter. Besonderes Interesse fällt dabei auf die elektronischen Eigenschaften und den Einfluss von Dotanten. Unterschiedliche Dotiermechanismen werden erörtert und deren Effekte auf die Vibrationseigenschaften des organischen Halbleiters betrachtet.

2.1. Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Maxwell'schen Gleichungen ermöglichen die theoretische Beschreibung von Licht in Materie, oder genauer, von elektromagnetischen Wellen in z.B. Festkörpern. In ihrer differentiellen Form lassen sie sich auf folgende Weise schreiben:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Bei den verwendeten Größen handelt es sich um die dielektrische Verschiebung \vec{D} , die Ladungsträgerdichte ρ , die magnetische Flussdichte \vec{B} , das elektrische Feld \vec{E} , die magnetische Feldstärke \vec{H} und den elektrischen Strom \vec{j} .

Erfüllt das Medium, in dem die elektromagnetische Welle propagiert, die Bedingungen von Linearität, Homogenität und Isotropie, lassen sich die dielektrische Verschiebung und das elektrische Feld, sowie die magnetische Flussdichte mit der magnetischen Feldstärke, verbinden. Dafür werden die elektrische Permittivität ϵ_r und die magnetische Permeabilität μ_r eingeführt. Diese beiden Parameter beschreiben die Stärke der Wechselwirkung zwischen externen Feldern und dem betrachteten Medium. Darüber hinaus werden die beiden Feldkonstanten ϵ_0 und μ_0 benötigt, die sich auf die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Wellen mit dem Vakuum beziehen.

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H} \quad (2.6)$$

Kann man für den Festkörper davon ausgehen, dass er ungeladen und nicht magnetisch ist, so gilt $\rho = 0$ und $\mu_r = 1$. Unter Anwendung des ohmschen Gesetz $j = \sigma E$, mit der elektrische Leitfähigkeit σ , und mit Hilfe einiger weniger Umformungsschritte und unter Bildung der Rotation von Gleichung (2.2), zusammen mit den Maxwellgleichungen (2.1) und (2.4), erhält man die Telegraphengleichung.

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right) = 0 \quad (2.7)$$

Dabei wurde $\frac{1}{c^2} = \epsilon_0 \mu_0$ verwendet. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die Gleichung (2.7) beschreibt die räumliche und zeitliche Propagation der elektromagnetischen Welle im betrachteten Medium. Einer der Lösungsansätze für diese partielle Differenzialgleichung ist die ebene Welle:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\vec{k} \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (2.8)$$

mit der Frequenz ω und dem Wellenvektor \vec{k} . Dieser Ansatz löst die Telegraphengleichung (2.7) und liefert die Dispersionsrelation die ω und \vec{k} in Beziehung stellt.

$$|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \quad (2.9)$$

Die Dispersionrelation kann dann mit Hilfe der dielektrischen Funktion

$$\epsilon(\omega) = \left(\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right), \quad (2.10)$$

umschrieben werden:

$$|\vec{k}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega). \quad (2.11)$$

Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ ist eine komplexe Funktion des Typs

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega), \quad (2.12)$$

und kann mit der komplexen Brechzahl N über

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad (2.13)$$

verbunden werden. Der Brechungsindex n ist der Realteil und der Extinkti-

onskoeffizient k der Imaginärteil:

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad (2.14)$$

$$\epsilon'' = 2nk. \quad (2.15)$$

2.2. Transmission in dünnen Schichten

Die Messmethode dieser Arbeit ist die Infrarot-Spektroskopie (IR- Spektroskopie). Sie wird genauer im Kapitel (3.2.2) beschrieben. Die Wechselwirkung des IR-Lichts mit dünnen Schichten führt zu verschiedenen Effekten. Das einfallende Licht wird transmittiert, reflektiert, gestreut und absorbiert. Die Messung des IR-Lichts, nach der Wechselwirkung mit dem Material, mit dem Detektor basiert letztlich auf der Intensität des Lichtes. Es gilt:

$$I_0 = I_T + I_R + I_S + I_A \quad (2.16)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichts. Diese teilt sich dann in die einzelnen Komponenten auf: die transmittierte Intensität I_T , die reflektierte Intensität I_R , die absorbierte Intensität I_A und die gestreute Intensität I_S . Setzt man nun die einzelnen Intensitäten ins Verhältnis mit der einfallenden Intensität bekommt man gemäß Gleichung (2.16):

$$1 = T + R + S + A. \quad (2.17)$$

Die Gleichung beschreibt damit das Transmissionsvermögen T , das Reflexionsvermögen R , das Streuvermögen S und die Absorption A .

Bei einem Übergang von einem Medium in ein anderes Medium müssen die elektromagnetischen Felder der ebenen Welle Stetigkeitsbedingungen erfüllen. Daraus ergeben sich die Fresnelschen Gleichungen. Diese stellen im einfachsten Fall das Snelliussche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin(\varphi_1)}{\sin(\varphi_2)} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (2.18)$$

dar. Dabei ist φ_1 der Winkel des einfallenden Lichts im Verhältnis zu Flächennormalen des Mediums. Der Winkel φ_2 ist der Ausfallswinkel des transmittierten Lichts zur Flächennormalen der Grenzfläche. Für die beiden Medien gelten die komplexen Brechzahlen $N_1 = n_1 + ik_1$ und $N_2 = n_2 + ik_2$. Die Transmissions-

und Reflexionskoeffizienten folgen aus den Fresnelschen Gleichungen

$$t_p = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_p = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.19)$$

$$r_p = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_p = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2}, \quad (2.20)$$

$$t_s = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_s = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.21)$$

$$r_s = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_s = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}. \quad (2.22)$$

Die Fresnelschen Gleichungen wurden aus den Maxwellschen Gleichung (2.1)-(2.4) hergeleitet. Die Indizes s, p bezeichnen dabei die senkrechte bzw. parallele Polarisation des einfallenden Lichts relativ zur Einfallsebene.

Die IR-Messungen finden in senkrechter Transmission statt, daher gilt $\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$ und es reduzieren sich die Fresnelschen Gleichungen in Bezug zum jeweiligen Medium i, j zu

$$t_{ij} = \left(\frac{E_{0,t}}{E_{0,e}} \right)_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}, \quad (2.23)$$

$$r_{ij} = \left(\frac{E_{0,r}}{E_{0,e}} \right)_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}. \quad (2.24)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich jetzt das Transmissions- und Reflexionsvermögen der Gleichung (2.17) berechnen:

$$T = \left| \frac{N_j}{N_i} \right| \cdot |t_{ij}|^2 = \left| \frac{N_j}{N_i} \right| \cdot \left| \frac{2N_i}{N_i + N_j} \right|^2, \quad (2.25)$$

$$R = |r_{ij}|^2 = \left| \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j} \right|^2. \quad (2.26)$$

Betrachtet man nun ein System aus zwei Medien, so ergeben sich das Reflexion- bzw. Transmissionsvermögen, wie in der Abbildung (2.1) im linken Schema gezeigt zu:

$$T = \left| \frac{N_3}{N_1} \right| \cdot |t_{13}|^2,$$

$$R = |r_{13}|^2.$$

Wird ein weiteres Medium in den Schichtstapel eingebracht, so erhöht sich die Anzahl der Grenzschichten von einer zu zwei. Wie im rechten Schema in Abbildung (2.1) skizziert, vervielfältigt sich die Anzahl möglicher Strahlengänge deutlich. An jeder Grenzschicht, kann der Strahl entweder transmittieren oder reflektieren. Mit jeder Strahlteilung in Transmissions- bzw. Reflexionsanteil verringert sich die Intensität der jeweiligen Strahlteile um die Hälfte.

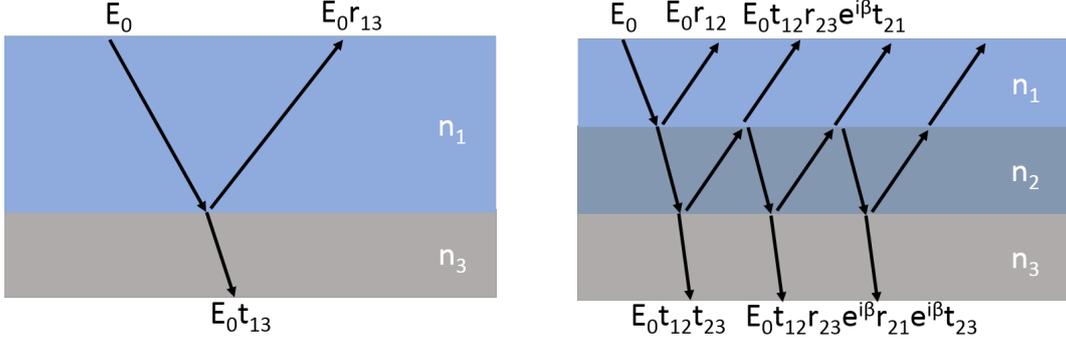


Abbildung 2.1.: Schematische Zeichnung des Strahlengangs in dünnen Schichten aus zwei, im linken Schema, bzw. drei, im rechten Schema, Medien. Die verschiedenen Medien sind über ihren Brechungsindex n charakterisiert.

Die Messungen in dieser Arbeit beschränken sich auf den Transmissionsteil des Lichtes. Berücksichtigt man alle Transmissionsanteile des Lichtes, wie im rechten Schema der Abbildung (2.1) beispielhaft für drei Transmissionsanteile gezeigt, so ergibt sich für den Fresnel-Koeffizienten:

$$t_{123} = t_{12}t_{23} + t_{12}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + t_{12}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}t_{23} + \dots \quad (2.27)$$

$$= t_{12}t_{23} \cdot \left[1 + r_{23}r_{21}e^{i2\beta} + \left(r_{23}r_{21}e^{i2\beta} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.28)$$

$$= \frac{t_{12}t_{23}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i2\beta}}. \quad (2.29)$$

Für die Umformung wurde die geometrische Reihe verwendet.

Der Faktor $e^{i\beta}$ beschreibt die Phasenverschiebung, die sich aus dem Gangunterschied der einzelnen Transmissionsteilstrahlen zusammensetzt. Der Gangunterschied ist der zusätzliche Weg, den der Strahl durch Reflexionen innerhalb des mittleren oder auch zweiten Mediums geht. Der Phasenunterschied β setzt sich zusammen aus der Schichtdicke des zweiten Mediums d , der Wellenlänge des Lichtes λ und dem komplexen Brechungsindex des zweiten Mediums N_2 .

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_2. \quad (2.30)$$

Werden nun die Gleichungen (2.23), (2.24) und (2.29) unter der Annahme, dass das erste Medium Vakuum ($N_1 = 1$) sei und das dritte Medium Transparent ($N_3 = n_3$, da $Im(N_3) = 0$) eingeführt, erhält man zusammen:

$$t_{123} = \frac{2N_2}{(N_2 + N_2n_3)\cos(\beta) - i(N_2^2 + n_3)\sin(\beta)}. \quad (2.31)$$

Weiterhin wird angenommen, dass die Schichtdicke d des zweiten Mediums klein gegen die Wellenlänge λ des einfallenden Lichts ist, kann die Gleichung

weiter vereinfacht werden, gemäß:

$$\cos(\beta) = \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda} N_2\right) \approx 1, \quad (2.32)$$

$$\sin(\beta) = \sin\left(\frac{2\pi d}{\lambda} N_2\right) \approx \frac{2\pi d}{\lambda} N_2, \quad (2.33)$$

und man erhält

$$t_{123} \approx \frac{2}{(1 + n_3) - i(N_2^2 + n_3) \frac{2\pi d}{\lambda}}. \quad (2.34)$$

Reduziert man das Transmissionsvermögen um alle quadratischen Anteile von $\frac{d}{\lambda}$ erhält man:

$$T_{123} = |n_3 \cdot t_{123}^2| \approx \frac{4n_3}{(1 + n_3) \left(1 + n_3 + 2\epsilon_2'' \frac{2\pi d}{\lambda}\right)}. \quad (2.35)$$

In einer IR-Messung wird ein relatives Spektrum betrachtet. Um nur die Informationen der dünnen organischen Schicht zu erhalten, werden die Spektren des Substrats und des Schichtstapels durcheinander geteilt. Für das reine Substrat wird angenommen, dass für das zweite Medium $d = 0$ gilt. Das Transmissionsvermögen T_{13} des Substrats lautet dann:

$$T_{13} = \frac{4n_3}{(1 + n_3)^2}. \quad (2.36)$$

Teilt man nun T_{123} durch T_{13} erhält man das relative Transmissionsvermögen T_{rel} :

$$T_{rel} = \frac{T_{123}}{T_{13}} \approx \frac{1}{1 + \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1 + n_3}} \quad (2.37)$$

$$\approx 1 - \frac{4\pi \frac{d}{\lambda} \epsilon_2''}{1 + n_3}. \quad (2.38)$$

Führt man die Größe Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ ein, erhält man die relative Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl $[\nu] = cm^{-1}$:

$$T_{rel} \approx 1 - \frac{4\pi d \nu}{1 + n_{\text{substrate}}} \epsilon_{\text{film}}'' \quad (2.39)$$

Das relative Transmissionsvermögen ist somit von zwei wichtigen Größen abhängig, dem Brechungsindex des Substrats und dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion des organischen Films.

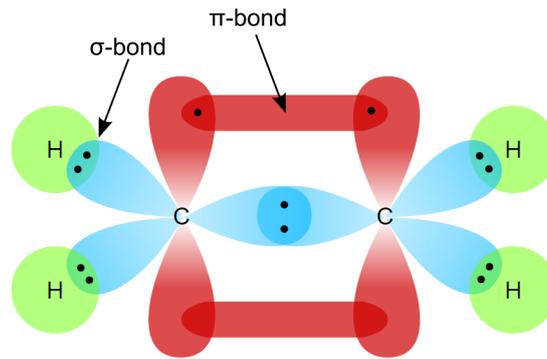


Abbildung 2.2.: Orbitalsystem von Ethen [13]. Kohlenstoffatome sind mit *C* und Wasserstoffatome sind mit *H* gekennzeichnet. In Blau sind die sp^2 -Orbitale, in Rot die p_z -Orbitale und in Grün die s -Orbitale markiert. Die schwarzen Punkte stehen für die Valenzelektronen.

2.3. Organische Halbleiter

Organische Halbleiter basieren auf Molekülen mit Kohlenstoffatomen. Ihre elektrischen Eigenschaften werden vor allem durch die Bindungen und Sorte der Atome im Molekül bestimmt.

Kohlenstoffatome besitzen vier Valenzelektronen die zunächst das $2s$ -Orbital und zwei der drei $2p$ -Orbitale besetzen. Besteht nun die Möglichkeit einer Bindung mit einem anderen Kohlenstoffatom, so ergibt sich eine energetisch günstigere Option, indem sich aus einer linearen Kombination der Atomorbitale sogenannte Hybridorbitale bilden. Aus dem $2s$ -Orbital und zwei der $2p$ -Orbitale bilden sich drei sogenannte sp^2 -Orbitale, die unter einem Winkel von 120° zueinander eine Ebene aufspannen. Das übrige $2p$ -Orbital steht senkrecht zu dieser Ebene. Jedes dieser vier Orbitale ist einfach mit einem Elektron besetzt.

Betrachtet man die Bindung zweier Kohlenstoffatome in Ethen, wie in Abbildung (2.2) schematisch gezeichnet, so ergeben sich zwei Bindungen, eine σ -Bindung und eine π -Bindung. Die räumliche Überlagerung der beiden sp^2 -Orbitale ermöglicht die Koppelung beider Orbitale, was zu einer starken Aufspaltung der Energieniveaus führt. Die Koppelung resultiert in einen bindenden und einen antibindenden Zustand. Der bindende Zustand ist das sogenannte σ -Orbital und der antibindende Zustand das σ^* -Orbital. In dem Ethen-Molekül wird dieses Orbital als Molekülorbital bezeichnet.

Auch die beiden p -Orbitale können miteinander koppeln, wobei der kleine räumliche Überlapp in der schwachen π -Bindung deutlich wird. Wieder gibt es einen bindenden π und einen antibindenden π^* Zustand. Die schwächere Kopplung beider $2p$ -Orbitale führt auch zu einer geringeren Aufspaltung der Energieniveaus.

Entsteht eine Kette aus mehreren Kohlenstoffatomen so kann nur jedes zweite Paar eine π -Bindung ausbilden. Diesen Wechsel aus Doppel- und Einfachbin-

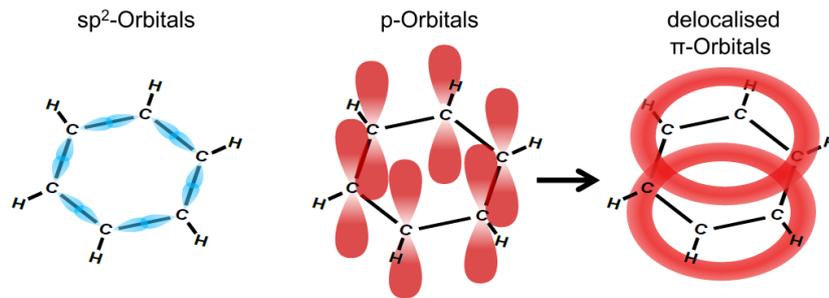


Abbildung 2.3.: Orbitalensystem von Benzol mit delokalisiertem π -System [13]. In Blau sind die sp^2 -Orbitale gefärbt. In Rot sind sowohl die p -Orbitale als auch das delokalisierte π -Orbital gekennzeichnet.

dungen bezeichnet man als konjugiertes System. In dem gesamten konjugierten Bereich sind die Elektronen der π -Orbitale delokalisiert, wie in dem Beispiel von Benzol (C_6H_6) in Abbildung (2.3) gezeigt.

Innerhalb eines Moleküls werden nun die Energiezustände, vom energetisch niedrigsten Zustand angefangen, mit Elektronen besetzt. Das energetisch höchste Molekülorbital, das vollständig besetzt ist, wird als HOMO (highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet.

Man unterscheidet zwei Klassen von organischen Halbleitern. "Kleine Moleküle" und konjugierte Polymere. Die größten Unterschiede beider Klassen liegen in der Molekülmasse und räumlichen Ausdehnung. Beispielsweise PEPTC (siehe Kapitel (4.1.1)) hat eine aromatische Verbindung (konjugierte Doppelbindungen) und gehört zur Klasse der elektronleitenden "kleinen Moleküle". Polymere sind langkettige Moleküle, die sich aus wiederholenden Einheiten (sog. Monomere) zusammensetzen, wie zum Beispiel N2200 (siehe Kapitel (4.1.2)). Bilden diese Monomere konjugierte Doppelbindungen mit dem nächsten Monomer, so entstehen Ketten mit sehr großen Konjugationslängen. Kleine Moleküle können im Gegensatz zu den nur flüssigprozessierbaren Polymeren auch thermisch aufgedampft werden.

Betrachtet man nun eine größere Anzahl von organischen Molekülen, so kann deren Wechselwirkung untereinander zu festkörperähnlichen Strukturen führen. Diese besitzen jedoch keine kovalenten Bindungen, sondern sind nur schwach durch die Van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden. Dies führt nur zu lokalen periodischen Strukturen, sodass sich kein, für anorganische Festkörper, typisches Bändermodell ausbildet. Die Höhe der Ordnung in dem System ist dabei proportional zur Stärke der Wechselwirkung der Moleküle zueinander. Daher bilden organische Materialien in der Regel keine reinen Kristalle, sondern nur kristalline Regionen in einem amorphen Film.

Die Energieniveaus im Energiediagramm in Abbildung (2.4) sind für ein Molekül (links), ein amorphes System aus Molekülen (mitte) und die Verteilung der

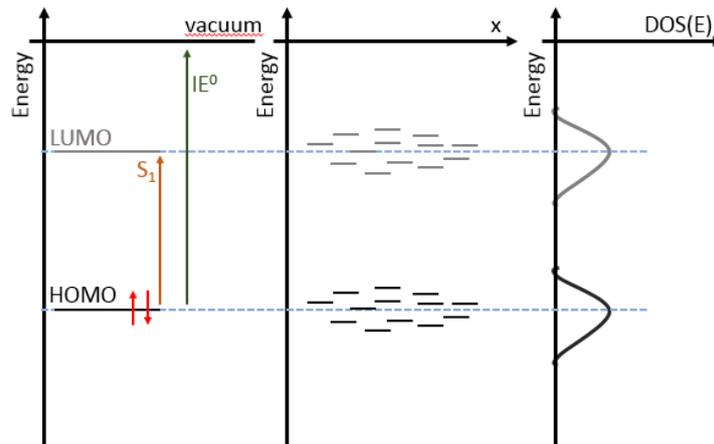


Abbildung 2.4.: Energiediagramm für ein einzelnes Molekül (links) und ein amorphes System von Molekülen (mitte). Außerdem ist die Dichteverteilung der HOMO/LUMO-Zustände schematisch dargestellt (rechts). Dabei ist der grüne Pfeil das Ionisationspotential (IE^0), die Energie um ein Elektron aus HOMO ins Vakuum zu ionisieren. Der orange Pfeil stellt den S_1 -Übergang von einem Elektron aus dem HOMO- ins LUMO-Level dar.

Energieniveaus (rechts) skizziert. In der linken Abbildung werden das HOMO und LUMO in Referenz zum Vakuumlevel dargestellt. Das HOMO ist von zwei Elektronen, eines mit Spin-up und das Andere mit Spin-down, besetzt. Regt man nun eines der Elektronen vom HOMO in das LUMO an, so bezeichnet man diesen Übergang als S_1 . Wird ein Elektron darüber hinaus in das Vakuum angeregt, so bezeichnet man das als Ionisation und die dafür aufgewendete Energie als Ionisationspotential IE^0 .

Führt man nun mehrere Moleküle dieser Sorte zusammen, so bilden sie, durch ihre Wechselwirkung miteinander eine Verteilung von HOMO- und LUMO-Leveln, die mit Hilfe der Density-Of-State (DOS(E)) beschrieben werden. Da die DOS(E) nicht unendlich schmal ist, liegt an der mangelnden Periodizität der gesamten Ansammlung von Molekülen. Dieser amorphe Film behält dabei im Mittel die ursprünglichen HOMO- und LUMO-Level des einzelnen Moleküls bei, was durch die gestrichelte blaue Linie hervorgehoben wird.

Die Zustandsdichteverteilungen der einzelnen Energieniveaus im LUMO- bzw. HOMO-Bereich ähnelt der Bandstruktur aus Leitungs- bzw. Valenzband eines anorganischen Halbleiters. Das Bild des Ladungstransports von Ladungsträgern im Bändermodell ist jedoch nicht anwendbar, da die Verschiebung der Energieniveaus innerhalb der Verteilung keinen unbehinderten Ladungstransport zulässt. Statt der Bewegung freier Ladungsträger [14] kann man sich ein "Hüpfen" der Ladungsträger von Molekül zu Molekül vorstellen [15] (engl. *hopping transport*). Die Rate k_{ET} , mit der die Ladungsträger von Molekül zu Molekül hüpfen, wird näherungsweise durch:

$$k_{ET} = \frac{4\pi}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right), \quad (2.40)$$

beschrieben [16]. Die Temperatur T , das Transfer-Integral t und die Reorganisationsenergie λ bestimmen somit die Leitfähigkeit σ . Das Transfer-Integral t beschreibt den Überlapp der beteiligten Molekülorbitale. Die Reorganisationsenergie λ ist die Energie, welche für die strukturelle Änderung des Moleküls und seiner Umgebung beim Übergang des Ladungsträgers von einem Molekül auf das Nächste benötigt wird. Somit wird für eine hohe Rate k_{ET} eine möglichst kleine Reorganisationsenergie und ein großer Überlapp der Molekülorbitale benötigt. Dieses Modell zur Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern leitet sich aus der **Marcus-Theorie** ab [17], [18].

Organische Halbleiter haben in der Regel eine um mehrere Größenordnungen kleinere Mobilität μ und Leitfähigkeit σ als anorganische Halbleiter. Für die Leitfähigkeit von Ladungsträgern gilt:

$$\sigma = e \cdot \mu(n, E, T) \cdot n(E, T) \quad (2.41)$$

Dabei ist n die Ladungsträgerdichte, E die Energie und T die Temperatur. Aus dieser Gleichung folgt, dass sowohl die Mobilität als auch die Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte abhängig sind. In vielen Fällen ist die Leistung von typischen Anwendungen, wie **organischen Licht emittierenden Dioden (OLED)**, **organischen Photovoltaik Zellen (OPV)** oder **organischen-Feld-Effekt-Transistoren (OFET)**, durch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte zu verbessern. Die Ladungsträgerdichte wird in der Regel durch die Einführung von Fremdmolekülen künstlich erhöht. Dieser Effekt wird als **Dotierung** bezeichnet. Im Folgenden wird der Vorgang des Dotierens anhand verschiedener Modelle genauer erläutert.

2.3.1. Dotierung organischer Halbleiter

Anorganische Halbleiter werden durch das Einführen von Fremdatomen in die Gitterstruktur des Halbleiters dotiert. Dabei wird der Halbleiter je nach Art der Fremdatome mit freien Elektronen (negative Ladung) bzw. Defektelektro-nen (positive Ladung, Löcher) angereichert.

Im Falle organischer Halbleiter werden geeignete Fremdmoleküle in das System bzw. die Matrix aus Halbleitermolekülen eingeführt. Durch die Wechselwirkung zwischen Dotant und Matrixmolekül kommt es zu einem Ladungstransfer. Dabei gibt das Donatormolekül ein Elektron an das Matrixmolekül ab. Das entstehende Loch am Donatormolekül bleibt vorerst Coulomb gebunden an das Elektron auf dem Matrixmolekül und bildet so ein Exziton. Dieses Exziton wird in einem zweiten Schritt durch thermische Energie aufgebrochen und das Elektron trägt danach zum Ladungstransport bei. Die Energie des Exzitons lässt sich durch das Wasserstoffmodell näherungsweise berechnen. Für die Bindungsenergie gilt:

$$E_B = -\frac{1}{2} \frac{m_e^* c^4}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 \hbar^2}. \quad (2.42)$$

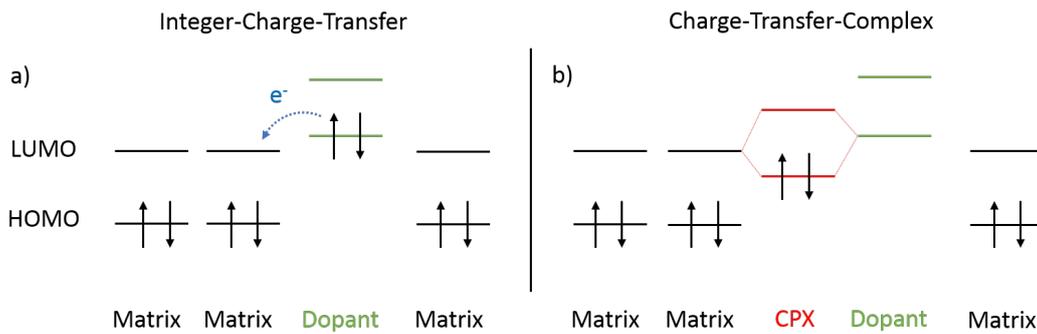


Abbildung 2.5.: Energiediagramm für den Vorgang des ganzzahligen Ladungstransfermodell (ICT) im linken Bereich und für den Vorgang des intermolekularen Hybridisierungsmodell (CPX) im rechten Bereich. Die Pfeile stehen für Elektronen mit jeweiliger Spinorientierung (Spin-up oder Spin-down).

Die Lösung für das Wasserstoffatom verwendet die Elektronenmasse, welche hier durch die effektive Masse des Elektrons m_e^* im dotierten Material ersetzt wurde. Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums wurde durch die des Materials ersetzt. Somit ist die Bindungsenergie für organische Halbleiter mit Dielektrizitätskonstante im Bereich von $\epsilon_r \approx 3 - 5$ deutlich höher als bei beispielsweise Silizium mit Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 11.7$ [14].

Trotz der Parallelen in der Dotierung organischer und anorganischer Halbleiter, ist der Mechanismus verschieden. Dies liegt hauptsächlich an der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Dotant und Matrixmolekül, welche schon in den unterschiedlichen Ladungstransportmechanismen deutlich wird.

Für organische Halbleiter gibt es zwei weitverbreitete Modelle um den Prozess der Dotierung zu beschreiben.

Für einen erfolgreichen Ladungstransfer müssen die Energieniveaus von HOMO und LUMO beider beteiligten Moleküle kompatibel sein. Um eine n-Dotierung zu erreichen, muss das HOMO des Dotanten in der Nähe des LUMO des Matrixmoleküls liegen. Dies gilt für beide Modelle. Der Ladungstransfer beider Modelle unterscheidet sich jedoch. Die beiden Modelle sind das **"Integer-Charge-Transfer"-Modell (ICT)** [19], [20] und das **"Charge-Transfer-Complex"-Modell (CPX)** [21], [19]. In den beiden nächsten Abschnitten werden beide Modelle näher erklärt.

Das "Integer-Charge-Transfer"-Modell (ICT)

In Abbildung (2.5.a) wird das ganzzahlige Ladungstransfermodell (ICT) schematisch dargestellt. Liegt das HOMO des Dotanten energetisch höher als das LUMO der Matrix, so findet ein Elektronenübertrag vom HOMO in das energetisch günstigere LUMO statt. Es entsteht ein Loch im Dotanten und ein Elektron in der Matrix, welche dadurch n-dotiert ist. Für die p-Dotierung verläuft der Vorgang analog mit Elektronenübertrag von HOMO der Matrix in das LUMO des Dotanten. Der Ladungstransfer ist in beiden Fällen ganzzahlig.

Das "Charge-Transfer-Complex"-Modell (CPX)

In Abbildung (2.5.b) wird das intermolekulare Hybridisierungsmodell (CPX) schematisch dargestellt. Hier führt der Überlapp von Molekülorbitalen zu einer Hybridisierung der Energieniveaus in ein antibindendes und ein bindendes Hybridorbital. Der Energieunterschied beider Hybridorbitale gibt die charakteristische Energielücke ΔE . Voraussetzung für eine Hybridisierung sind dabei die energetische Nähe beider Molekülorbitale, die überlappen. Durch die Hybridisierung verteilt sich die Ladung über Halbleitermolekül und Dotant. Dieser Ladungstransferkomplex (CT-Komplex) erhöht im Falle von n-Dotierung die Elektronenladung auf der Matrix. Jedoch handelt es sich hier um einen Teilübertrag. Die effektive Ladung trägt dabei erst zur elektrischen Leitfähigkeit bei, wenn ein Elektron aus dem bindenden Hybridorbital in das LUMO eines benachbarten Matrixmoleküls angeregt und ein freier Ladungsträger erzeugt wird.

2.3.2. Drift von Dotanten im elektrischen Feld

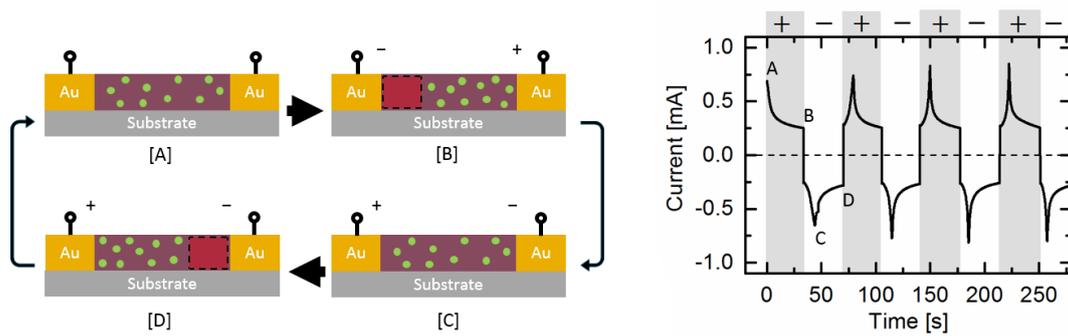


Abbildung 2.6.: Links: Vorstellung des Dotantendriffs bei verschiedenen Spannungspolungen. Rechts: Repräsentative Strom-Zeit-Kurven der links gezeigten Leitfähigkeitsmessung. (L. Müller)

L. Müller et al hat in seiner Arbeit die Dotierung von Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) mit elektrischen Messungen untersucht und dabei einen Drift der Dotanten in der Matrix beobachtet, wenn diese einem elektrischen Feld ausgesetzt werden [22]. Die infrarotspektroskopischen Messungen kommen von **V. Sivanesan**¹ [8]. Da eine homogene Dotierung für die typischen Anwendungen von organischer Halbleiter, wie zum Beispiel bei einer LED, für die Leistung essentiell ist, wurde nach einer Möglichkeit gesucht die Dotanten zu immobilisieren. In Zusammenarbeit mit **S. Benneckendorf**² und **J. Freudenberg**³ wurde an einer chemischen Anker-Gruppe gearbeitet. Diese sollte den Dotanten erweitern ohne seine elektrischen Eigenschaften zu beeinflussen. Wenn die Anker-Gruppe aktiviert wird, soll sie chemisch an ein Halbleitermolekül binden. Dadurch sollten die Dotanten immobilisiert werden. Jedoch hat sich die Synthesisierung im Falle der verwendeten p-Dotanten, F4TCNQ und MoCOMe, als sehr schwierig gestaltet [8].

In der Arbeit mit den p-Dotanten, wie zum Beispiel MoCOMe in P3HT, ist eine charakteristische Kurvenform der I-t-Kennlinien beobachtet worden, welche nur auftritt, wenn die Dotanten in einem elektrischen Feld driften.

In Abbildung (2.6) sind die einzelnen Schritte vom Drift der Dotanten in unserem Messaufbau und die dazugehörigen Zeitpunkte in der Strom-Zeit-Kennlinie gezeigt. Im Punkt (A) befinden sich die Dotanten homogen im Film verteilt. Wird nun eine Spannung angelegt, so entsteht ein Strom, der zeitlich exponentiell durch die Bewegung der Dotanten und dem dadurch entstehenden Widerstand in der dotantenfreien Zone im Punkt (B) abfällt. Bei Umpolung der Spannung gibt es wieder einen Anstieg des maximalen Stromes, weil die Dotanten in ihrem nun umgekehrten Drift den Widerstand verringern. Im Punkt (C) ist die Dotantenverteilung wieder einigermaßen homogen verteilt.

¹M.Sc. Vipilan Sivanesan, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

²M.Sc. Simon Benneckendorf, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

³Dr. Jan Freudenberg, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

Dort kommt es dann zu einer Wende und der Dotantendrift verursacht nun einen Widerstand beim anderen Kontakt, wie im Punkt (D) zu sehen. Diese Bewegung besitzt eine Schwellenspannung, ab der die Dotanten anfangen im elektrischen Feld zu driften. Der Vorgang der Umpolung kann über mehrere Zyklen wiederholt werden, ohne dass der Film beschädigt wird. Werden jedoch zu hohe Spannungen zum Driften verwendet, so wird der Film unter dem elektrischen Stress beschädigt.

3. Experimenteller Aufbau

Die Materialien in dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Infrarotspektroskopie untersucht. Darüber hinaus wurden auch noch ergänzende Messmethoden verwendet, die im Abschnitt (4.2) erläutert werden. In diesem Kapitel wird der Messaufbau für die Infrarotspektroskopie beschrieben und die Messmethode im Detail erklärt.

3.1. Clustertool

Das Clustertool ist ein komplexer Messaufbau, bei dem es sich um UHV-System handelt, in dem dünne Schichten aus Metallen und/oder organischen Materialien präpariert und, ohne Unterbrechung des Vakuums, mit verschiedenen Messmethoden untersucht werden können. Dabei komplementieren sich die Messmethoden. Die dünnen Schichten können entweder nasschemisch in der in Abbildung (3.1) dargestellten, Handschuhbox (engl. *Glovebox*) präpariert oder in den Depositionskammern im Vakuum thermisch aufgedampft werden. Die Proben werden dann über das Verteilersystem zu den Messstationen transferiert und dort analysiert. Da in dieser Arbeit die Materialien mit Hilfe der Infrarotspektroskopie untersucht wurden, werde ich mich im Folgenden auf den IR-Messaufbau beschränken.

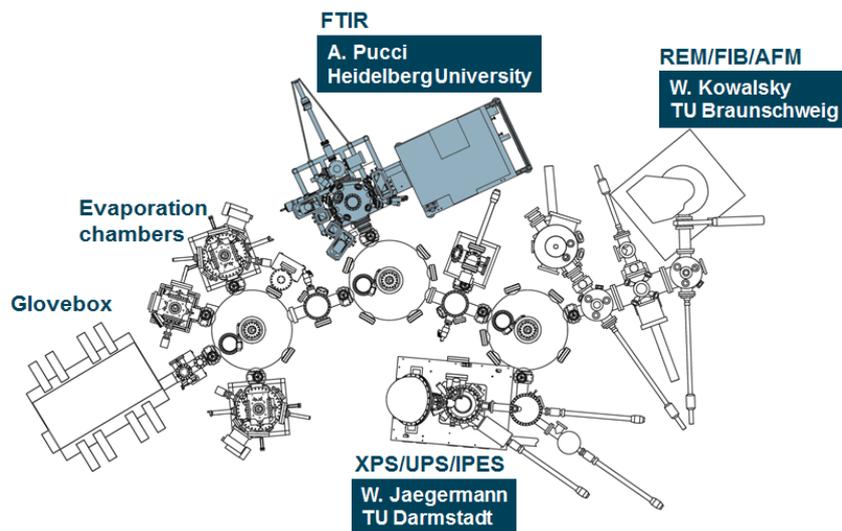


Abbildung 3.1.: Schematische Draufsicht auf den Clustertool-Aufbau, sowie Zuordnung der Messmethoden zu den einzelnen Arbeitsgruppen. In blau wurde der Infrarotspektroskopische Aufbau hervorgehoben, welcher für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde. [13]

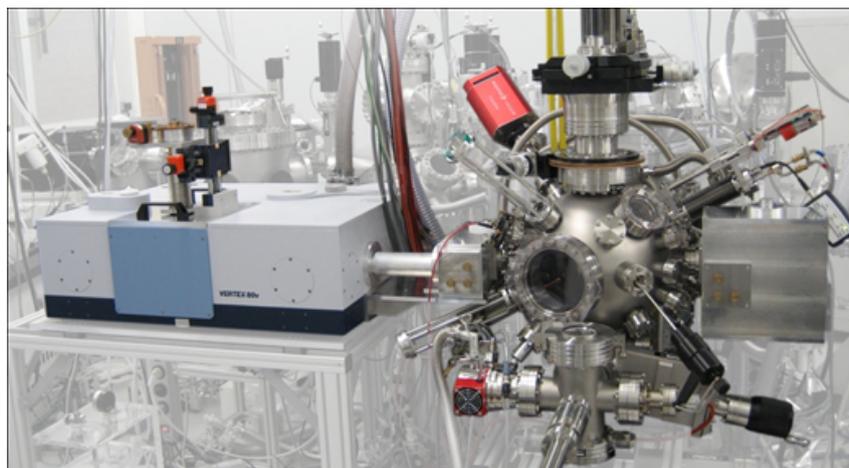


Abbildung 3.2.: IR-Messaufbau. Links befindet sich das FTIR-Spektrometer von Bruker. Rechts befindet sich die UHV-Kammer.

3.2. IR-Aufbau

Der IR-Aufbau basiert auf dem kommerziellen FTIR-Spektrometer von Bruker, welches an eine UHV-Kammer gekoppelt ist, wie in Abbildung (3.2) zu erkennen. Die Messung der Proben kann in der UHV-Kammer durchgeführt werden. Dafür wird das IR-Licht über Spiegel in die UHV-Kammer eingekoppelt. Alternativ kann die Probe auch in die Probenkammer (engl. *sample compartment*) des FTIR-Spektrometers eingebaut werden.

Beide Möglichkeiten erlauben sowohl eine Transmissions-, als auch eine Reflexionsgeometrie der Messung. Die Messungen in dieser Arbeit wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Im weiteren Verlauf werden die UHV-Kammer und das FTIR-Spektrometer genauer beschrieben.

3.2.1. UHV-Kammer

In Abbildung (3.3) ist der Strahlengang des IR-Lichts in Transmissionsgeometrie dargestellt. Indem ein Spiegel in der optischen Bank des FTIR-Spektrometers in den Strahlengang des IR-Lichts verfahren wird, wird das Licht über eine Einkoppelkammer mit einem weiteren Spiegelsystem in die UHV-Kammer eingekoppelt. Bei dem Fenster im Strahlengang handelt es sich um ein KBr-Fenster, welches für das MIR-Licht bis 400 cm^{-1} transparent ist.

Um eine hohe Dichtigkeit zwischen dem Spektrometer und der UHV-Kammer, trotz des hohen Druckgradienten, zu gewährleisten, werden die Fenster über eine Turbopumpe differentiell gepumpt. Der Druck in der Vakuummkammer liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Vakuum wird über ein System aus Vorpumpe und Turbomolekularpumpe (TMP) erzeugt. Um den Druck stabil zu halten, werden Proben über ein Transfersystem in die UHV-Kammer eingebracht. Dieses wird in der Regel beim Einführen von Proben mit Stickstoff geflutet, damit das Transfersystem durch die Umgebungsluft nicht verschmutzt wird. Anschließend wird es über eine Vorpumpe und eine weitere TMP wieder auf einen Druck von

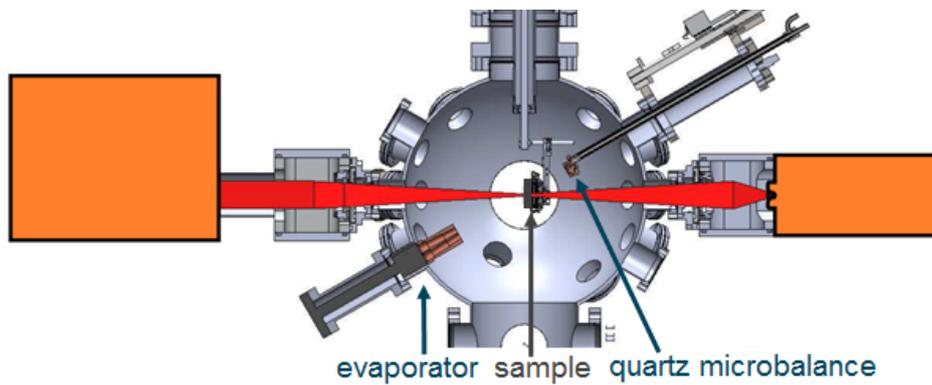


Abbildung 3.3.: Seitenansicht der UHV-Kammer mit eingezeichneten Strahlengang in Transmissionsgeometrie. Dabei steht der linke orange Kasten für das FTIR-Spektrometer und der rechte orange Kasten für die Detektorkammer mit dem MCT-Detektor. Unten links ist einer der beiden Transmissionsverdampfer eingezeichnet und oben rechts die Transmissionsquarzwage. Im Zentrum befindet sich der Probenhalter, welcher ein eingebautes Heizfilament besitzt. [13]

bis zu $1 \cdot 10^{-8}$ mbar gebracht. Das Transfersystem ist von der UHV-Kammer mit einem Plattenventil abgetrennt.

Die Probe befindet sich für die Messung im Strahlengang im Zentrum der Kammer. Materialien können kontrolliert auf das Substrat aufgedampft werden. Dazu ist die Kammer mit wassergekühlten Zwei-Tiegel-Verdampfern der Firma MBE KOMPONENTEN ausgestattet. Das Material befindet sich in Quarztiegeln. Mit Hilfe eines wassergekühlten Kupferaufsatzes wird ausschließlich die Probe gerichtet bedampft. Eine bewegliche Blende ermöglicht dabei zeitlich definiertes Aufdampfen auf das Substrat. Die Aufdampftrate wird mit Hilfe einer Quarzwaage bestimmt.

Mit den Verdampfern können dünne Schichten, während einer fortlaufenden Messung von IR-Spektren, auf das Substrat aufgebracht werden. Dies erlaubt eine genaue Untersuchung des Wachstums der dünnen Schicht. Dabei können sowohl Änderungen der Orientierung als auch, sich auf die Grenzfläche beschränkter Ladungstransfer, beobachtet werden.

Über ein Quadrupolmassenspektrometer ist die Analyse des Restgases in der Kammer möglich. Eine detaillierte Beschreibung der Geräte findet sich in der Referenz [23] und für den aktuellen Aufbau in [13]. Der Probenhalter kann über ein Filament bis zu 270°C erhitzt und mit Hilfe von flüssigem Stickstoff bis auf -150°C runtergekühlt werden. Die Temperatur des Probenhalters wird mit Thermoelementen gemessen. Die Abweichung von Substrattemperatur und Probenhaltertemperatur wurde in einem Experiment gemessen und als Korrekturfaktor verwendet. Genaueres dazu findet sich in Abschnitt 6.4.2.

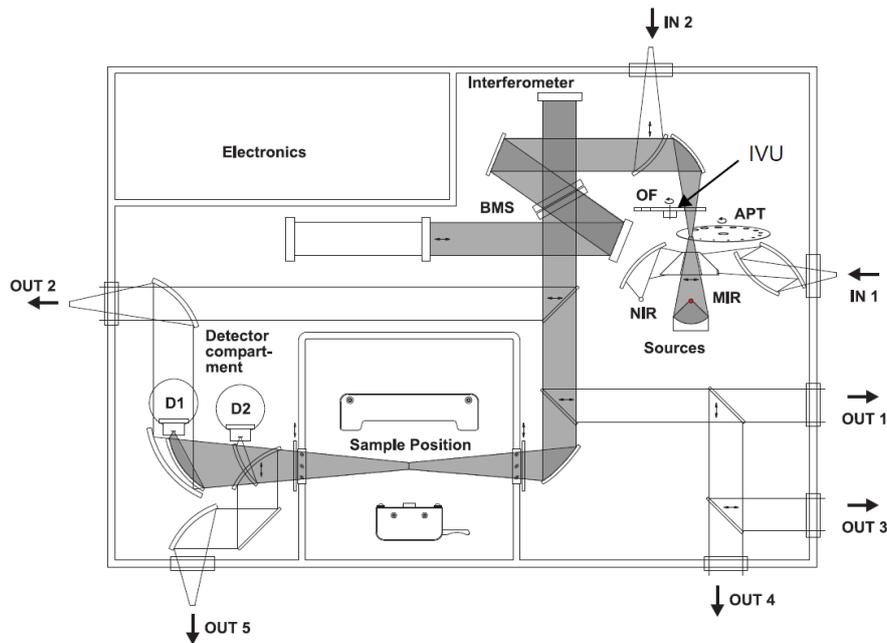


Abbildung 3.4.: Schematische Zeichnung des FTIR-Spektrometers Vertex 80v mit den verschiedenen möglichen Strahlengängen. [24]. Oben rechts befindet sich verschiedene Strahlungsquellen für den MIR- und FIR-Bereich. Das Licht wird dann über ein Spiegelsystem in das Michelson-Interferometer eingekoppelt. Im Zentrum des Interferometers ist mit BMS der Strahlteiler gekennzeichnet. Oben links befindet sich der bewegliche Spiegel, um mit Hilfe eines Gangunterschieds der beiden Teilstrahlen, die Phase der beiden Teilstrahlen zueinander verschieben zu können. Das Licht wird dann weiter in die Probenkammer unten in der Mitte gelenkt und auf die Probe fokussiert. Unten links wird über einen weiteren Spiegel das Licht auf den gewünschten Detektor auf Position D1 oder D2 reflektiert. Der Detektor an Position D2 kann verwendet werden, indem ein Spiegel in den Strahlengang gefahren wird. Der Ausgang OUT 1 auf der rechten Seite wird verwendet, um das Licht in die UHV-Kammer zu lenken.

3.2.2. FTIR-Spektrometer/Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde das FTIR-Spektrometer VERTEX 80v von Bruker verwendet (siehe Abbildung (3.4)). Die Proben werden in einen Probenraum (engl. *sample compartment*) eingebracht und können dort sowohl in Reflexions- als auch Transmissionsgeometrie vermessen werden. Der Probenraum kann für die Messung entweder mit Gasen wie z.B. Stickstoff gespült werden oder mit Hilfe einer Vakuumpumpe auf ein Vakuum von $p = 3$ mbar evakuiert werden.

Da alle Messung immer relativ zu einer Referenz stattfinden, ist eine stabile Atmosphäre essenziell, um störende Banden von Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid zu reduzieren. Würde direkt nach Beginn des Abpumpvorgangs die Referenz und dann die Probe vermessen werden, so würde aufgrund des Zeitverzugs sich die Atmosphäre noch stark ändern und nicht über eine Referenzierung minimiert werden. Daher ist es erforderlich nach dem Einbauen von

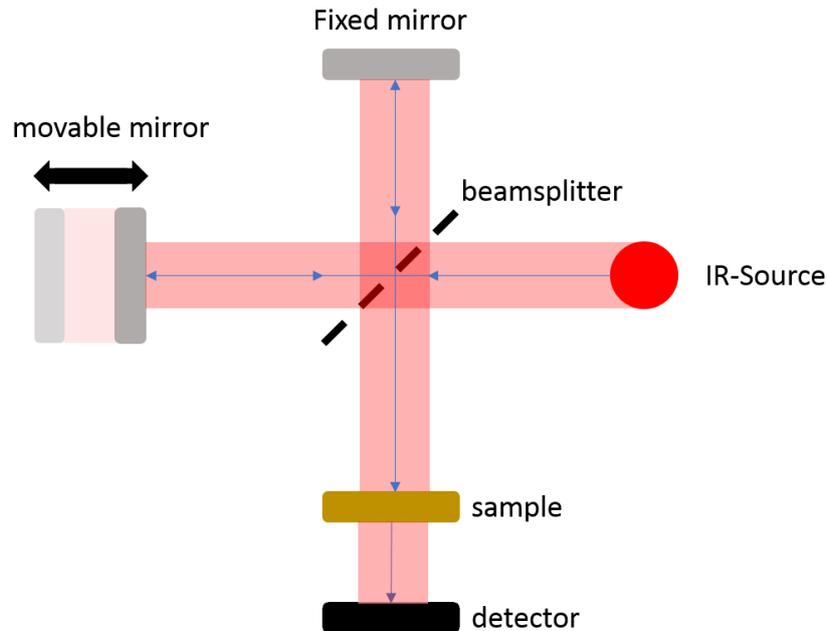


Abbildung 3.5.: Zeigt den Strahlengang in einem Michelson-Interferometer. Der breite rote Lichtstrahl stellt infrarotes Licht dar und der blaue Pfeil zeigt den Weg des Laserlichtes.

Proben bis zu eine Stunde zu warten, um eine stabile Atmosphäre sicherzustellen. Desweiteren kann eine Atmosphäre aus Stickstoff oder Vakuum weitere chemische Anlagerungen oder Veränderungen des Films reduzieren.

Das Interferometer besitzt einen beweglichen Spiegel um das Interferogramm messen zu können. Dieser Spiegel hat ein stickstoffbetriebenes Gaslager, welches ein schnelles Verfahren erlaubt. Jedoch wird durch den Stickstoff der minimale Druck im Spektrometer auf $p = 3 \text{ mbar}$ begrenzt.

Das Licht wird über den inneren photoelektrischen Effekt detektiert. Dafür wird ein Halbleiterdetektor aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid (HgCdTe , engl. *mercury cadmium telluride*, MCT) verwendet. Seine Bandlücke von 70 meV erlaubt thermische Anregungen von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband bei Raumtemperatur. Das Rauschen durch diese thermischen Anregungen wird durch eine Kühlung des MCT mit Hilfe von flüssigem Stickstoff minimiert und es kann ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden.

Funktionsweise des FTIR-Spektrometers

Das Fourier-Transform Infrarotspektrometer basiert auf einem Michelson-Interferometer. Dieses beruht auf einem Aufbau aus einem Strahlteiler (z.B. KBr für MIR) und zwei Spiegeln, wovon einer beweglich ist. Licht aus einer Infrarotlicht-Quelle trifft auf den Strahlteiler und wird dort in zwei Hälften geteilt. Beide Teilstrahlen werden von dem jeweiligen Spiegel reflektiert. In Abbildung (3.5) ist der Aufbau eines Michelson-Interferometers schematisch skizziert. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels relativ zur Nullposi-

tion, entsteht ein Gangunterschied Δx zwischen den beiden Teilstrahlen. Sobald die beiden Strahlen beim Strahlenteiler wieder aufeinander treffen, interferieren sie miteinander. Der Gesamtstrahl wird dann weiter in Transmission- oder Reflexiongeometrie auf die Probe und anschließend auf den Detektor gelenkt. Der exakte Gangunterschied wird über die Position des beweglichen Spiegels bestimmt, dessen Position über einen Helium-Neon-Laser (633nm) ermittelt wird. Das Laserlicht geht dafür auch durch das Interferometer und aus der Interferenz und dem Nulldurchgang der Intensität des Laser kann die Spiegelposition ermittelt werden.

Das Interferogramm stellt somit die Abhängigkeit der Intensität $I_D(\Delta x)$ des IR-Lichts vom Gangunterschied dar.

$$I_D(\Delta x) = I_D(\Delta x, \nu) = I(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\Delta x)) \quad (3.1)$$

Das polychromatische Licht der Strahlungsquelle erfordert eine Integration der Intensität über die gesamte Breite des Spektrums.

$$I_D(\Delta x) = \int_0^\infty I_D(\Delta x, \nu) d\nu = \int_0^\infty I_D(\nu)(1 + \cos(2\pi\nu\Delta x)) d\nu \quad (3.2)$$

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

Somit ist die Definition des Interferogramms die Fourier-Transformation des Spektrums der Intensitäten $I(\nu)$ in Abhängigkeit zur Wellenzahl. Die Fourier-transformierte von $I(\nu)$ ist daher $I_D(\Delta x) - \text{const.}$. Um nun $I(\nu)$ zu erhalten muss die Rücktransformation durchgeführt werden. Dafür gilt:

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

Das Frequenzspektrum $I(\nu)$ wird als Einkanalspektrum bezeichnet. Das Spektrum kann von verschiedenen Einflüssen, wie Lichtquelle, Strahlenteiler, Detektor und Verunreinigungen im Strahlengang, verändert werden. Um diese äußeren Einflüsse zu minimieren, werden nur die relativen Änderungen des Spektrums betrachtet. Dafür werden zwei Spektren aufgenommen: Eine Messung mit einer Referenz im Strahlengang (z.B. Silizium-Substrat) und eine Messung von der Probe (z.B. dünner Film auf Silizium-Substrat). Wird nun das Spektrum der Probe durch das Referenzspektrum dividiert, so erhält man ein Relativspektrum:

$$T_{\text{relativ}} = \frac{T_{\text{Probe}}}{T_{\text{Referenz}}}. \quad (3.5)$$

In Abbildung (3.6.a) sind die Einkanalspektren von N2200 auf Silizium und Silizium dargestellt. In der Abbildung (3.6.b) sieht man das relative Transmissionsspektrum. In dem relativen Transmissionsspektrum sind Schwingungsbanden des Polymers zu sehen, welche charakteristisch für die einzelnen Bindungen innerhalb des Moleküls sind. Die Auswertung solcher relativer Transmissionsspektren wird in Kapitel (5.1) beschrieben. Weitere Informationen zu

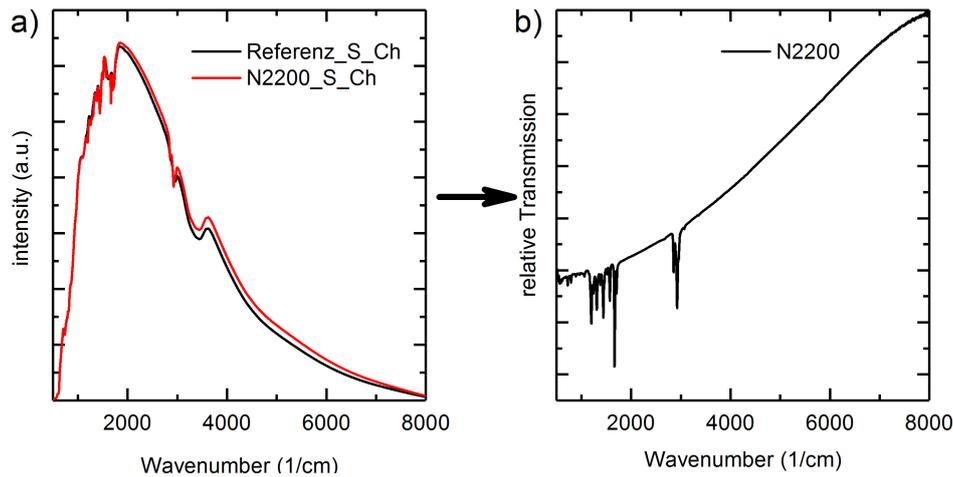


Abbildung 3.6.: (a) Einkanalspektren von N2200 in Rot und der Silizium Referenz in Schwarz. (b) Relatives Transmissionsspektrum von N2200 im MIR-Bereich.

Infrarot-Spektroskopie können in Arbeiten wie [23] und [13] gefunden werden.

3.2.3. Bestimmung der Orientierung durch IR-Spektroskopie

Das Infrarotspektrum von Molekülen besitzt Informationen über die Orientierung des Moleküls, da nur Schwingungen angeregt werden können, die ein Dipolmoment besitzen, das Parallel zum elektrischen Feld des eingehenden Lichtes steht. Misst man Spektren unter verschiedenen Einfallswinkel, so kann, im Falle einer Orientierung, eine Änderungen der relativen Intensitäten in den einzelnen Spektren beobachtet werden, wenn die Änderung des Einfallswinkels den projizierten Anteil des Dipolmoments erhöht oder verringert. Alternativ kann auch das Spektrum von unorientierten Molekülen mit einem Spektrum von orientierten Molekülen verglichen werden. Um aus diesen beiden Spektren einen Orientierungswinkel bestimmen zu können ist auch die Richtung des Übergangdipolmoments nötig, was aus quantenchemischen Rechnungen für die einzelnen Moleküle ermittelt wurde. Dieses Prinzip kann nur angewendet werden, wenn es sich um ein planares Molekül mit gewissen Symmetrieeigenschaften handelt. Die Methode basiert auf der Arbeit von **T. Hasegawa** [25]. In der dielektrische Funktion eines Moleküls gehen sowohl Informationen der Struktur als auch der Richtung des Übergangdipolmoments in die einzelnen Molekülsschwingungen ein. Die dielektrische Funktion ist daher ein Tensor, dessen Diagonalelemente im Infraroten durch die folgende Funktion dargestellt werden [26]:

$$\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega) = \epsilon_{\infty,\alpha\alpha} + \sum_k \frac{f_{\alpha}^{(k)}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k}. \quad (3.6)$$

Die elektronischen Anregungen gehen über $\epsilon_{\infty, \alpha\alpha}$ ein. ω_{tk} und γ_k stellen die verschobene Resonanzfrequenz und die Dämpfung der k -ten Molekülschwingung dar. Die Oszillatorstärke der k -ten Molekülschwingung projiziert auf eine der Molekülsachsen $\alpha \in x, y, z$ wird durch $f_{\alpha}^{(k)}$ eingebracht.

Möchte man nun die dielektrische Funktion für eine bestimmte Richtung bestimmen, müssen die Oszillatorstärken $f_{\alpha}^{(k)}$ auf die entsprechende durchschnittliche Orientierung projiziert werden. Für die Intensität einer Anregung gilt allgemein:

$$I \propto |\vec{E} \cdot \vec{M}|^2 \propto \cos^2\theta. \quad (3.7)$$

Dabei ist \vec{E} das elektrische Feld und \vec{M} das Übergangsdipolmoment. Der Winkel θ beschreibt den Winkel zwischen diesen beiden Vektoren. Aus den beiden Gleichung (3.6) und (3.7) folgt die anisotrope dielektrische Funktion [26]:

$$\epsilon(\omega) = \sum_{\alpha} \langle \cos^2\beta_{\alpha} \rangle \epsilon_{\infty, \alpha\alpha} + \sum_k \frac{g^{(k)}}{\omega_{tk}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k}. \quad (3.8)$$

In dieser Funktion sind die elektronischen Beiträge entlang der Molekülachse auf die betrachtete Richtung projiziert. Der Winkel zwischen der betrachteten Richtung und der α -Achse des Moleküls ist β_{α} . Die Kopplungsstärke einer Schwingungsmode ist $g^{(k)}$. Die Kopplungsstärke wird aus der Summe der Projektionen der Oszillatorstärken $f_{\alpha}^{(k)}$ auf die betrachtete Richtung berechnet:

$$g^{(k)} = \sum_{\alpha} \langle \cos^2\beta_{\alpha} \rangle f_{\alpha}^{(k)}. \quad (3.9)$$

Die spitzen Klammern stehen für eine Mittelung über alle Moleküle. Die betrachtete Richtung muss immer als Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts gewählt werden, da die Molekülschwingungen in dieser Richtung mit dem Licht koppeln.

Geht man von einem planaren Molekül aus, welches flach mit beliebiger azimuthaler Orientierung auf dem Substrat liegt, so ergeben sich für den durchschnittlichen Orientierungswinkel der Molekülachsen relativ zu betrachteten Richtung, welche parallel zur Substratoberfläche ist, Werte von:

$$\langle \cos^2\beta_x \rangle = \langle \cos^2\beta_y \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos^2\beta_z \rangle = 0. \quad (3.10)$$

Rotiert man nun das Molekül um die x-Achse, um den Winkel δ so ändern sich die Werte zu:

$$\langle \cos^2\beta_x \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos^2\beta_y \rangle = \frac{\cos^2\delta}{2}, \langle \cos^2\beta_z \rangle = \frac{\sin^2\delta}{2}. \quad (3.11)$$

Die Oszillatorbeiträge ändern sich durch die Rotation somit nur für die y- und z-Richtung und bleiben für die x-Richtung erhalten. Die Kopplungsstärke für eine Molekülschwingung k bezüglich zur Substratebene ergibt sich bei einer

Rotation um die x-Achse zu:

$$g_o^{(k)} = \frac{1}{2} \left(f_x^{(k)} + f_y^{(k)} \cos^2 \delta \right) + \frac{f_z^{(k)} \sin^2 \delta}{2}. \quad (3.12)$$

Würde das Molekül isotrop orientiert sein, so reduziert sich der dielektrische Tensor auf:

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha}(\omega). \quad (3.13)$$

Die Kopplungsstärke in einem isotropen Film vereinfacht sich für eine einzelne Schwingung zu:

$$g_{iso}^{(k)} = \frac{1}{3} \left(f_x^{(k)} + f_y^{(k)} + f_z^{(k)} \right). \quad (3.14)$$

Betrachtet man nun zwei Schwingungen, wovon eine Schwingung in der Molekülebene schwingt (ip), also $f_z = 0$, und eine zweite Schwingung orthogonal zu Molekülebene (op), also $f_x = f_y = 0$, so kann man die beiden Schwingungen in ein Verhältnis setzen und man erhält:

$$\zeta = \frac{g_o^{op}}{g_o^{ip}} \cdot \frac{g_{iso}^{ip}}{g_{iso}^{op}} = \frac{(f_x + f_y) \sin^2 \delta}{f_x + f_y \cos^2 \delta}. \quad (3.15)$$

Im Fall von PEPTC gibt es drei zu betrachtene Vektoren, siehe Abbildung (5.3). Man kann immer zwei der Vektoren in ein Verhältnis setzen und man erhält:

$$\zeta = \frac{g_o^{op}}{g_{iso}^{ipL}} \cdot \frac{g_o^{ipL}}{g_{iso}^{op}} = \tan^2 \delta, \quad (3.16)$$

$$\zeta = \frac{g_o^{op}}{g_{iso}^{ipS}} \cdot \frac{g_o^{ipS}}{g_{iso}^{op}} = \sin^2 \delta, \quad (3.17)$$

$$\zeta = \frac{g_o^{ipS}}{g_{iso}^{ipL}} \cdot \frac{g_o^{ipL}}{g_{iso}^{ipS}} = \cos^2 \delta. \quad (3.18)$$

Es wurde angenommen, dass $f_x = f_z = 0$ für die ipL-Achse, $f_y = f_z = 0$ für die ipS-Achse und $f_x = f_y = 0$ für die op-Achse. Um die Kopplungsstärken in einem isotropen Film ermitteln zu können, wurde ein KBr-Pellet mit PEPTC vermessen [27]. Es wurde ein reiner KBr-Pellet als Referenz verwendet.

4. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien kurz beschrieben und die Methoden, die für die Experimente genutzt wurden, erläutert.

4.1. Materialien

Bei den beschriebenen Materialien handelt es sich um organische Halbleiter. Sie werden im Folgenden in ihren grundlegenden Eigenschaften und ihrer Präparation beschrieben.

4.1.1. PEPTC

PEPTC ist ein elektronenleitender organischer Halbleiter, der der Gruppe der kleinen Moleküle zugeordnet wird. Er erreicht Beweglichkeiten von bis zu $2,1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [28]. Durch eine Dotierung passiviert sich PEPTC gegen äußere Einflüsse der Luft [29]. PEPTC wird in Transistoren verwendet. Darüber hinaus hat er durch seine photooptischen Eigenschaften auch Verwendung als Phototransistor [10].

Die Versuche geschlossene PEPTC-Filme rotationszubeschichten war, trotz einer ausführlichen Versuchsreihe, nicht möglich. **L. Müller**¹ hat dafür verschiedene Lösemittel und Spin-Coating Parameter variiert. Die mangelnde Verarbeitung zu geschlossenen flüssigprozessierten Filmen von PEPTC, macht es für gedruckte Anwendungen vorerst unbrauchbar. Um dennoch die Eigenschaften von PEPTC und dessen Kompatibilität mit den, in dieser Arbeit verwendeten, Dotanten zu überprüfen, wurde es in einen Organikverdampfer in der UHV-Kammer in Transmission eingebaut. Anschließend wurden aufgedampfte Schichten gemessen. Ab einer Temperatur von $T \geq 300^\circ\text{C}$ wurde PEPTC auf ein gereinigtes Siliziumsubstrat aufgedampft. Es wurden Schichtdicken von 7 nm bis 40 nm aufgedampft. Die Filme wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop auf ihre Oberflächen untersucht. Die Abbildung dazu findet sich im Anhang unter (A.6). Mit dieser Messung wurde bestätigt, dass beim Aufdampfen von PEPTC geschlossene Filme entstehen.

¹M.Sc. Lars Müller, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

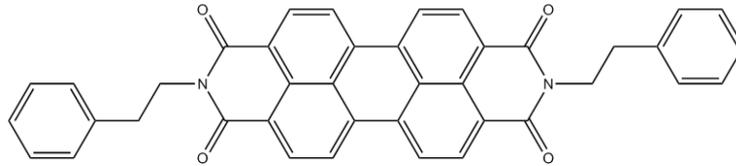


Abbildung 4.1.: Strukturformel von PEPTC [29]

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: 3,7 eV [29]

Dichte: $1,428 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ²

Molare Masse: $598,65 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ³

Dielektrischer Hintergrund: $3,55$ ⁴

4.1.2. N2200

P(NDI2OD-T2) oder auch ActivInk N2200 ist ein elektronenleitender organischer Halbleiter, der der Gruppe der Polymere zugeordnet wird. Durch seine Seitengruppen besitzt er eine hohe Löslichkeit von $60 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ in Lösemitteln wie Xylene oder Dichlorbenzol [30]. Die gute Löslichkeit ermöglicht, dass der Polymer rotationsbeschichtet oder gedruckt werden kann.

In dieser Arbeit wurde N2200 in Chloroform gelöst. Die Konzentration lag bei $3,45 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und unter den Rotationsbeschichtungsparameter von 4000 rpm, $2000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ und $t = 30 \text{ s}$, werden Schichtdicken von 20 nm bis 30 nm erreicht.

In technischen Anwendungen erlaubt die Stabilität an Luft und auch eine niedrige Prozessierungstemperatur eine hohe Kompatibilität mit anderen Materialien [31]. Als Elektronleiter in Dünnschichttransistoren (TFT) erreicht er Elektronenbeweglichkeiten von $0,45 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bis zu $0,85 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ [30].

Weitere Eigenschaften:

Elektronenaffinität: 4,0 eV [32]

Ionisationspotential: 5,5 eV [32]

Dichte: $1,58 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ⁵

Molare Masse: $16\,300 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [31]

Dielektrischer Hintergrund: $3,12$ ⁶

²Berechnet von Scifinder

³Berechnet von Scifinder

⁴Ellipsometrie-Messung im Innovationlab

⁵Datenblatt: Ultraform® N2200 G53 - POM-GF25 - BASF

⁶Ellipsometrie-Messung im Innovationlab

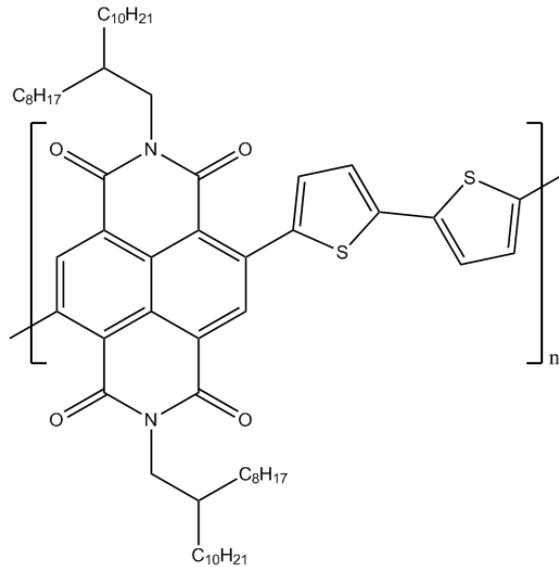


Abbildung 4.2.: Strukturformel von N2200 [32]

4.1.3. Poly-Para-Phenylene (PPP)

Poly-Para-Phenylene ist ein im neutralen Zustand Isolator. Er weist eine hohe Stabilität gegen äußere Einflüsse von Luft, Wasser und Temperatur auf. Durch seine große Bandlücke absorbiert er Licht im blauen Wellenlängenbereich von 254 nm bis 365 nm [12]. Somit eignet er sich gut als Emissionsschicht und kann unter Dotierung mit AsF_5 eine hohe Leitfähigkeit von $\sigma = 1,45 \cdot 10^4 \frac{S}{m}$ erreichen [33], welche mehrere Größenordnungen über der Leitfähigkeit von P3HT, dotiert mit F4TCNQ, liegt [34]. In dieser Arbeit wurde der Präkursor aus Abbildung (4.3) verwendet, der eine Wiederholung der Einheitszelle von $n = 25$ besitzt [12]. Die Aromatisierung des Präkursors zum Poly-Para-Phenylene wird in Kapitel 6 ausführlich erklärt.

Die Schichten wurden rotationsbeschichtet. Dafür wurde eine Konzentration von maximal $c = 7,0 \frac{g}{l}$ verwendet. Die Lösung wurde auf einer Heizplatte bei etwa $T = 60^\circ C$ gerührt, bis sich der Präkursor vollständig gelöst hat. Anschließend wurde die Schicht unter einer Beschleunigung von $500 \frac{rpm}{s}$ und einer maximal Geschwindigkeit von 1000 rpm rotationsbeschichtet. Die Zeit beträgt 40 s. Durch Anpassung der Konzentration wurden Schichtdicken von 10 nm bis 73 nm erreicht.

Weitere Eigenschaften:

Dichte: $1,21 \frac{g}{cm^3}$ [12]

Molare Masse: $760 \frac{g}{mol}$ ⁷

Dielektrischer Hintergrund: $3,1$ ⁸

⁷Angenommen für 10 Phenylringe

⁸Ellipsometrie-Messung im Innovationlab

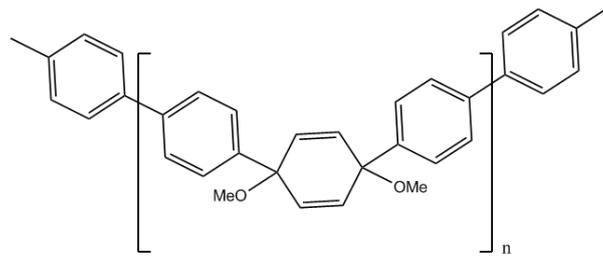


Abbildung 4.3.: Strukturformel des PPP Präkursors [12]

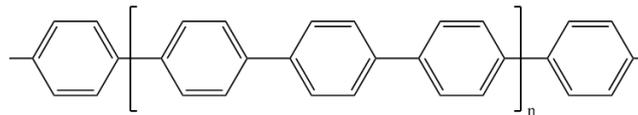


Abbildung 4.4.: Strukturformel von PPP [12]

4.1.4. n-DMBI

DMBI-Ableitungen (FB48, FB67, FB79) sind n-Dotanten. Sie geben ein Wasserstoffatom ab und bilden so ein hochreaktives organisches Radikal. Das entstehende einfach besetzte Orbital (SUMO), kann dann ein Elektron an eine Halbleitermatrix abgeben [35]. In dieser Arbeit wurden vor allem die Diffusions- und Drift-Eigenschaften untersucht.

Um strukturelle Einflüsse auf die Beweglichkeit der Dotanten im Film zu untersuchen, wurden neben n-DMBI, auch zwei weitere Derivate synthetisiert. Die Struktur von FB67 ist die grundlegende Struktur. Beim Derivat FB48 wurde ein Benzolring hinzugefügt und letztlich beim Derivat FB79 noch eine zusätzliche Acid-Gruppe ($-N_3$). Einerseits wurde ein möglicher sterischer Einfluss des Benzolrings betrachtet und andererseits die Reaktivität der Acid-Gruppe als Anker zur Immobilisation der Dotanten. Unter Zuführung von thermischer oder photonischer Energie kann die Acid-Gruppe aktiviert werden und im Optimalfall mit dem organischen Halbleiter eine chemische Bindung eingehen. Genauer dazu wird im Kapitel 5.1 untersucht.

Die Materialien wurden in dieser Arbeit rotationsbeschichtet. Dazu wurden sie in Chloroform gelöst. Die Konzentration lag bei $3,45 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und unter den Rotationsbeschichtungsparameter von 4000 rpm, $2000 \frac{\text{rpm}}{\text{s}}$ und $t = 30 \text{ s}$, wurden Schichtdicken von 20 nm bis 30 nm erreicht. Das Derivat FB79 wurde nicht auf der Heizplatte gerührt und die Lösung der Matrix N2200 erst wieder abgekühlt, damit die Acid-Gruppe nicht frühzeitig aktiviert wird. Der Dotant und Halbleiter wurden in Lösung gemischt und anschließend rotationsbeschichtet.

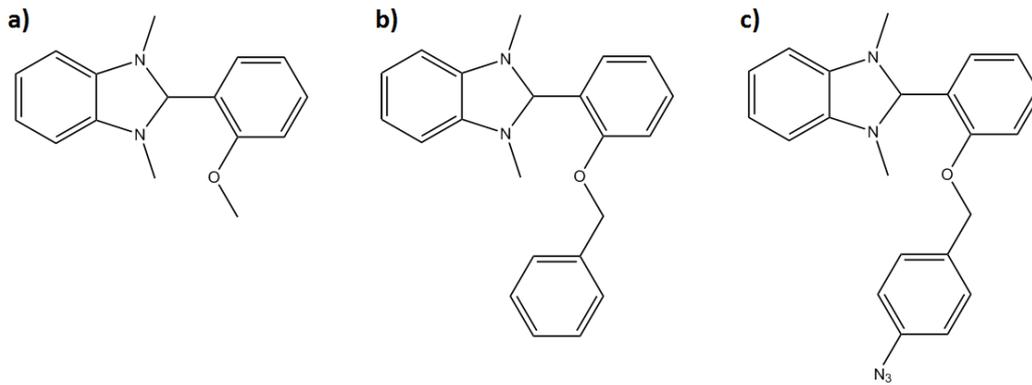


Abbildung 4.5.: Strukturformel der DMBI Derivate. a) Derivat FB67. b) Derivat FB48. c) Derivat FB79. [35]

Weitere Eigenschaften:

n-DMBI	LUMO-Level	HOMO-Level	Dichte	Molare Masse	ϵ_{∞}
FB48	0,90 eV	4,78 eV	$1,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$330,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	3,45
FB67	0,76 eV	4,81 eV	$1,111 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$254,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	3,28
FB79	1,57 eV	4,85 eV	$1,259 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$371,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	2,25

Tabelle 4.1.: Auflistung der LUMO-, HOMO-Level, sowie der Dichte, molaren Masse und des dielektrischen Hintergrunds von DMBI-Derivaten. Die LUMO- und HOMO-Level wurden von **S. Benneckendorf** theoretisch berechnet (DFT, B3LYP, 6 – 311 + G**). Die Dichte und molare Masse wurde von **S. Benneckendorf** gemessen und der dielektrische Hintergrund mit Hilfe einer Ellipsometriemessung bestimmt.

4.2. Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben. Es werden die verschiedenen Bereiche der experimentellen Vorbereitung, also der Probenpräparation, das Experiment und die verwendeten Analysemethoden betrachtet.

4.2.1. Probenpräparation

Alle Proben wurden in dieser Arbeit rotationsbeschichtet oder aufgedampft. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Probenherstellung erläutert.

Substrat-Präparation

Als Substrat wurde Silizium von dem Hersteller **Siltronix** verwendet. Die Wafer wurden mit Hilfe eines Diamantschneiders auf eine Substratgröße von 12,5 mm x 12,5 mm bis zu 15,0 mm x 15,0 mm zugeschnitten. Um die Substrate zu reinigen und eine gute Filmqualität zu ermöglichen, wurden die Substrate jeweils 10 min mit Aceton und Isopropanol in einem beheizten Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff abgeblasen, um Lösemittelrückstände zu beseitigen.

Spin-coating

L. Müller⁹ hat alle Filme der Materialien N2200, FB48, FB67, FB79 und Mischungen in der Handschuhbox des Clustertool rotationsbeschichtet. Die Poly-Para-Phenylen Filme wurden in Zusammenarbeit mit **K. Strunk**¹⁰ hergestellt.

Alle Materialien wurden in Pulverform in Stickstoff-Atmosphäre gelagert. Die Materialien wurden abgewogen und in verschiedenen Lösemitteln (Dichlorbenzol, Chloroform oder Toluol) gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf einer Heizplatte bei Temperaturen leicht über RT ($T \approx 40^\circ\text{C}$ bis 60°C) gerührt, um ein vollständiges Lösen der Materialien sicherzustellen. Die Schichtdicke der resultierenden Filme war dabei unter anderem von den Parametern für die Rotationsbeschichtung und der Konzentration der Lösung abhängig.

Die Substrate wurden dann mit einer definierten Menge der Lösung benetzt und danach rotiert. Während der Rotation verdampft das Lösemittel und lässt eine in der Regel homogene Schicht des verwendeten Materials zurück.

Aufdampfen

Die gereinigten Substrate wurden in der UHV-Kammer bedampft. Dazu wurden die Substrate auf einem Puk (Halterung für das Substrat, welcher mit der Probenhalterung kompatibel ist.) befestigt und über das Transfersystem

⁹M.Sc. Lars Müller, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

¹⁰M.Sc. Karl-Philipp Strunk, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

in die UHV-Kammer eingeschleust. Die Probe wurde im Strahlengang des IR-Lichts und dem Fokus des Verdampfers positioniert. Dies geschah mit Hilfe von Lasern und Markierungen, welche eine genaue Positionierung der Probe ermöglichen. Die Verdampfer besitzen bewegliche Blenden, die durch ein Öffnen oder Schließen der Blenden, ein Aufdampfen zeitlich eingrenzen können. Der Aufdampfvorgang verläuft in mehreren Schritten. Zuerst wurde die Quarzwaage in den Fokus des Verdampfers gebracht. Mit Hilfe von Thermoelementen kann die Temperatur der Tiegel im Verdampfer beobachtet werden. Eine Erhöhung der Leistung für das Heizfilament erhöht die Temperatur im Tiegel. Erreicht die Temperatur im Tiegel die benötigte Temperatur zum Verdampfen des Materials, wurde eine Aufdampfrate auf der Quarzwaage durch die Massenzunahme auf dem Schwingquarz ermittelt. Während dieses Vorgangs ist der Kammerdruck zu beachten, damit die Kammer bei zu hohen Temperaturen nicht verdreht. Nach Erreichen der gewünschten Aufdampfrate, wurde die Blende geschlossen und die Quarzwaage aus dem Fokus und die Probe in den Fokus gebracht. Anschließend wurde je nach gewünschter Schichtdicke die Blende für den benötigten Zeitraum geöffnet und danach wieder geschlossen. Sobald die Probe wieder aus dem Fokus gebracht worden war, wurde die Aufdampfrate erneut mit der Quarzwaage gemessen, um mögliche Änderungen der Rate in der anschließenden Analyse berücksichtigen und korrigieren zu können.

Die Schichtdicke der resultierende Schicht wurde mit UV-VIS-Ellipsometrie oder einer Höhenmessung mit einem Profilometer bestimmt. Aus der Diskrepanz zwischen gemessener Schichtdicke und erwarteter Schichtdicke wurde ein Kalibrierungsfaktor (*engl. tooling factor*) berechnet und für weitere Aufdampfexperimente angenommen. Dieser Faktor muss für jedes Material und jede neue Tiegelfüllung ermittelt werden.

4.2.2. Aromatisierung

Der Präkursor des Polymers Poly-Para-Phenylene wurde in dieser Arbeit durch Zugabe von thermischer Energie umgewandelt bzw. genauer aromatisiert. Die Aromatisierung wird in Kapitel (6.4.1) beschrieben. Hier wird nur die Messmethode erklärt.

Die Halterung für den Probenhalter besitzt ein Filament, um der Probe thermische Energie zu zuführen. Die Temperatur der Probe wird über zwei Thermoelemente ermittelt, welche an zwei Positionen an der Halterung befestigt sind. Durch die Erhöhung der Spannung und effektiv der Leistung für das Filament wurden Temperaturen von bis zu 270 °C erreicht.

4.2.3. in-situ IR-Messung

Bei der in-situ IR-Messung wurde ein IR-Spektrum der Probe als Referenz gemessen. Alle weiteren Spektren wurden als relative Änderungen zu dieser Referenz bestimmt. Somit wurden nur die Einflüsse in den Spektren sicht-

bar, die durch die Schichtzunahme beim Aufdampfen oder die Änderungen durch die Umwandlung beim Ausheizen hinzukommen. Es wurden so auch die Zwischenzustände beobachtet und nicht nur der Anfangs- und Endzustand. Änderungen der Orientierung während des Aufdampfens wurden zum Beispiel beobachtet. Sowohl während des Aufdampfens als auch während der Aromatisierung wurden IR-Spektren gemessen. Bei Langzeitmessungen kann z.B. eine Änderung des Wassergehalts im Strahlengang in den IR-Spektren gemessen werden. Um diese äußeren Einflüsse auf die IR-Spektren zu reduzieren, wurde eine Messung gegen Leerkanal vor und nach dem Aufdampfen oder der Aromatisierung durchgeführt. Teilt man beide Messungen durcheinander, so war nur die Änderung des Films durch das Experiment im Spektrum zu beobachten. Äußere Einflüsse sind in diesem Spektrum eliminiert worden.

Die Messungen wurden im UHV bei etwa $p = 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Es wurde der MCT-Detektor mit dem KBr-Strahlteiler und dem Globar verwendet. Der Messfleck auf der Probe beträgt etwa 3 mm. Die Auflösung der Spektren liegt bei 4 cm^{-1} . Es wurden 200 Scans durchgeführt und anschließend zu einem Spektrum gemittelt. Für 200 Scans und damit pro Spektrum beträgt die Messzeit 86 s.

4.2.4. Simulationen in SCOUT

Es wurden in dieser Arbeit Modelle für die dielektrische Funktion der verwendeten Materialien im Bereich von 650 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} erstellt. Dazu wurde das kommerzielle Softwarepaket SCOUT verwendet. Anpassungen der experimentell gemessenen IR-Spektren erlauben die Simulation der dielektrischen Funktion. Dafür wurde in SCOUT ein Schichtstapel definiert und über die Transfer-Matrix-Methode sowohl Transmissions- als auch Reflexionsspektren simuliert. Die einzelnen Materialien wurden jeweils durch ein Modell der dielektrischen Funktion des Materials beschrieben und die Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen zwischen den verschiedenen Materialien berücksichtigt. Die dielektrische Funktion setzt sich aus einem Wert für den dielektrischen Hintergrund und einer Anzahl von Brendel-Oszillatoren, für die verschiedenen Schwingungsbanden, zusammen. Für den Brendel-Oszillator ergeben sich die Anpassungsparameter der Frequenz und der Intensität, auch Werte für die Lorentz- und Gauß-Verbreiterung wurden angepasst.

Quantenchemische Rechnungen

Die experimentell bestimmten dielektrischen Funktion wurden unter anderem auch mit quantenchemischen Rechnungen verglichen. Aus diesem Vergleich lassen sich Rückschlüsse auf die experimentellen Messergebnisse schließen. Darüber hinaus wurde die Güte der Rechnungen mit den experimentellen Messergebnissen verglichen. Dies erlaubt auch eine Zuordnung der Schwingungsbanden mit den daran beteiligten Atomen im Molekül. Über das Dipolmoment der berechneten Schwingungen wurden dann auch zum Teil die Orientierung der Moleküle im Film bestimmt. Dazu wurden von **S.Beck** Dichte-Funktional-

Theorie (DFT) Rechnungen mit dem Programm **Gaussian** auf Grundlage der Theorie B3LYP [36], [37], [38], [39] mit dem Basis-Satz 6-31G(d) gemacht. Es wurden auch DFT-Rechnungen von **W. Liu**¹¹ mit dem Programm **Turbomole 7.0.1** auf Grundlage der Theorie B3LYP mit dem Basis-Satz TZVP [40] durchgeführt. In diesen Rechnungen werden die Moleküle in der Gasphase angenommen, sodass sich die Position der Schwingungsbanden im Film verschieben kann, da die Wechselwirkung in der Gasphase zu unterscheiden ist von der Wechselwirkung der Moleküle im Film. Dafür wurden die Schwingungsbandenfrequenzen mit einem Faktor skaliert, der sich für die verschiedenen Materialien leicht unterscheidet. Die berechneten Schwingungsfrequenzen und -intensitäten wurden in **SCOUT** dazu verwendet ein Modell für die dielektrische Funktion zu simulieren.

Die verwendeten Brendel-Oszillatoren benötigen neben der Frequenz und der Intensität auch Angaben für die Lorentz- und Gauß-Verbreiterung. Dafür wurden 4 cm^{-1} und 5 cm^{-1} angenommen. So ergibt sich eine Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} , die Vergleichbar mit der Halbwertsbreite der experimentellen Banden ist. Der dielektrische Hintergrund wurde als identisch für Simulation und DFT-Rechnung benutzt. Die aus den DFT-Rechnungen simulierten relativen Transmissionsspektren können nun mit den experimentellen Spektren verglichen werden.

¹¹Wenlan Liu, Innovationlab GmbH Heidelberg

5. Ladungstransfer in dotierten organischen Halbleitern

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen verglichen und ausgewertet. Dazu werden zunächst die IR-Spektren der reinen Materialien charakterisiert. Anschließend werden verschiedene Kombinationen von Dotanten und Halbleitern untersucht.

5.1. Charakterisierung der Materialien

Zunächst werden alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien mit Hilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu Molekülschwingungen wird mit Hilfe von DFT-Rechnungen gemacht und mögliche Orientierungen des Films auf dem Substrat werden betrachtet.

5.1.1. PEPTC

MIR-Spektrum PEPTC

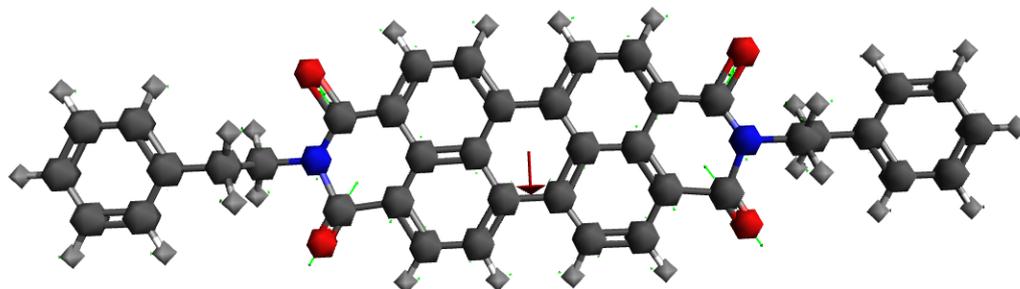


Abbildung 5.1.: In der Strukturformel sind die Kohlenstoffatome grau, die Sauerstoffatome rot und die Stickstoffatome blau gefärbt. Die grünen Pfeile markieren die Richtungen der Schwingungen. Mit dem roten Pfeil ist das Dipolmoment der Schwingung gekennzeichnet. Es handelt sich hier um die Anregung um 1656 cm^{-1}

Für die Messung von PEPTC im MIR wurde der MCT-Detektor zusammen mit dem KBr-Strahlteiler verwendet. Es wurde eine Auflösung von 4 cm^{-1} und 200 Scans pro Spektrum benutzt. Die Schicht wurde in der UHV-Kammer

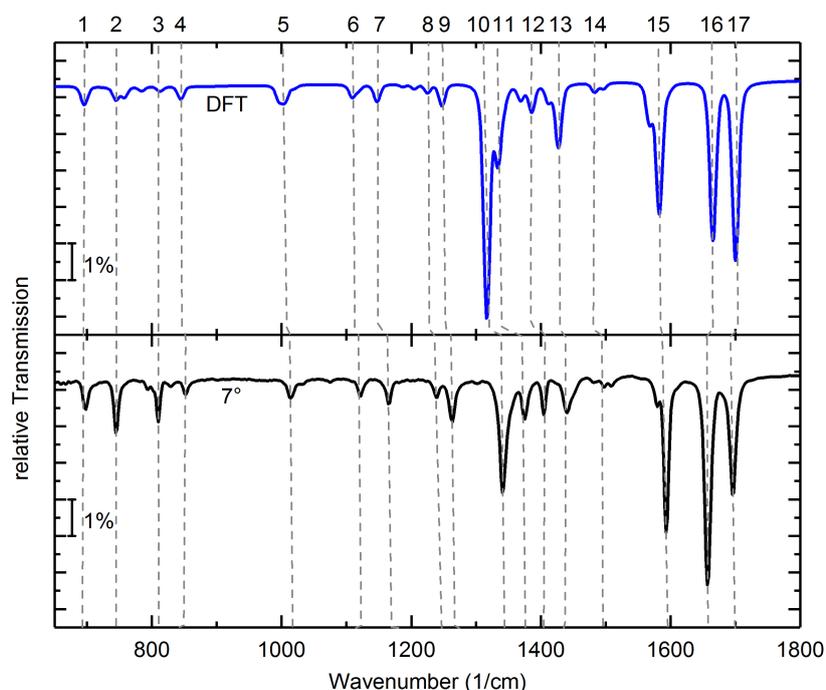


Abbildung 5.2.: In blau ist im oberen Graphen das DFT berechnete Transmissionsspektrum von PEPTC (berechnet von **W. Liu**) dargestellt. Unten ist in schwarz das experimentelle Transmissionsspektrum von PEPTC unter einem Einfallswinkel von 7° . Die Zuordnung der Nummerierung der Absorptionsbanden ist in der Tabelle (5.1) zu finden

aufgedampft, wie in Kapitel 4.1.1 angeführt, und anschließend im Spektrometer gemessen. In Abbildung (5.2) wird das experimentelle Transmissionsspektrum mit dem theoretischen DFT Transmissionsspektrum verglichen. Das DFT Spektrum basiert auf quantenchemischen Rechnungen, wie in Kapitel 4.2.4 erklärt. Für die Rechnung wird ein einzelnes gasförmiges Molekül angenommen. Die errechneten Intensitäten und Positionen der Absorptionsbanden werden mit Hilfe von SCOUT in ein Transmissionsspektrum transferiert. Dazu wurden auch Werte für die Dämpfung und Verbreiterung angenommen, welche eine natürliche Bandenbreite liefern (siehe Kapitel 4.2.4).

Da das experimentelle Spektrum von einem Film gemessen wurde, ist eine Wechselwirkung der Moleküle im Film zu erwarten. Die vereinfachte Annahme eines einzelnen Moleküls in DFT-Rechnungen liefert oft höhere Intensitäten und eine Verschiebung der Absorptionsbanden. Durch die Wechselwirkung der Moleküle, kann es zu einer Änderung der Bindungslänge der Atome zueinander kommen. Da die Energie der Schwingung unter anderem von der Bindungslänge abhängig ist, kommt es zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden. Um einen Vergleich mit dem experimentellen Transmissionsspektrum machen zu können, wurden sowohl die Intensitäten als auch die Positionen der Absorptionsbanden jeweils einheitlich skaliert. Daher ist die genaue Position und absolute Intensität der einzelnen Banden nicht mit dem experimentellen Trans-

Nr.	Schwingungsbande	Dipolmoment	ν_{exp} [cm^{-1}]	ν_{theo} [cm^{-1}]
1	δ (C-H)	op	698	716
2	δ (C-H)	op	744	768
3	ν (C-H)	op	809	838
4	δ (C-H)	op	852	871
5	δ (C-H)	ipS	1014	1036
6	δ (C-H)	ipL	1120	1153
7	δ (C-H)	ipS	1164	1183
8	δ (C-H)	ipS	1238	1263
9	δ (N-C)	ipS	1263	1286
10	ν (N-C)	ipL	1340	1357
11	ν (N-C)	ipL	1374	1374
12	δ (Core C-C)	ipL	1403	1428
13	δ (C-H)	N/A	1438	1470
14	δ (Core C-C)	ipS	1494	1542
15	δ (Core C-C)	ipL	1592	1631
16	ν (C=O)	ipS	1656	1716
17	ν (C=O)	ipL	1695	1752

Tabelle 5.1.: Zuordnung der Schwingungsbanden von PEPTC im MIR. Die Bezeichnungen der Banden δ und ν stehen für Beuge- bzw. Streck-schwingungen. Für die Orientierung des Dipolmoments siehe Abbildung (5.3).

missionsspektrum zu vergleichen.

Die Banden um 1656 cm^{-1} und 1695 cm^{-1} gehören zu (C=O)-Bindungen. In Abbildung (5.1) ist beispielhaft die Absorptionsbande um 1656 cm^{-1} skizziert. Das ist die symmetrische Schwingung der Sauerstoffatome gegen die Kohlenstoffatome. Die asymmetrische Schwingung ist eine Schwingung der Sauerstoffatome, wo beide Sauerstoffe sich an dem selben Phenylring gleichzeitig an ihrer maximalen bzw. minimalen Schwingungsposition befinden.

Die relativen Intensitäten dieser beiden (C=O)-Banden zueinander unterscheiden sich zwischen der DFT-Rechnung und der experimentellen Messung. Der Unterschied dieser beiden Banden liegt vor allem in der Orientierung des Dipolmoments. Im folgenden Abschnitt zur Orientierung von PEPTC wird dieser Punkt weiter erörtert.

Die Absorptionsbande um 1357 cm^{-1} gehört zur Schwingung der Stickstoffatome gegen die damit gebundenen Kohlenstoffatome. Diese Absorptionsbande ist deutlich reduziert gegenüber der relativen Intensitäten der DFT-Rechnung. Diese Bande hat die gleiche Orientierung des Dipolmoments wie die deutlich schwächere Bande um 1717 cm^{-1} . Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Orientierung der PEPTC Moleküle im Film. Die Banden unterhalb von 800 cm^{-1} gehören zu (C-H)-Streck- und Beugeschwingungen, die auf den beiden äußeren Phenylringen liegen. Insgesamt gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen der DFT-Rechnung und dem experimentellen Spektrum.

Im Anhang finden sich die Abbildungen (A.1) und (A.2), welche die FIR-Transmissionsspektren für die Winkel 10° und 60° zeigen.

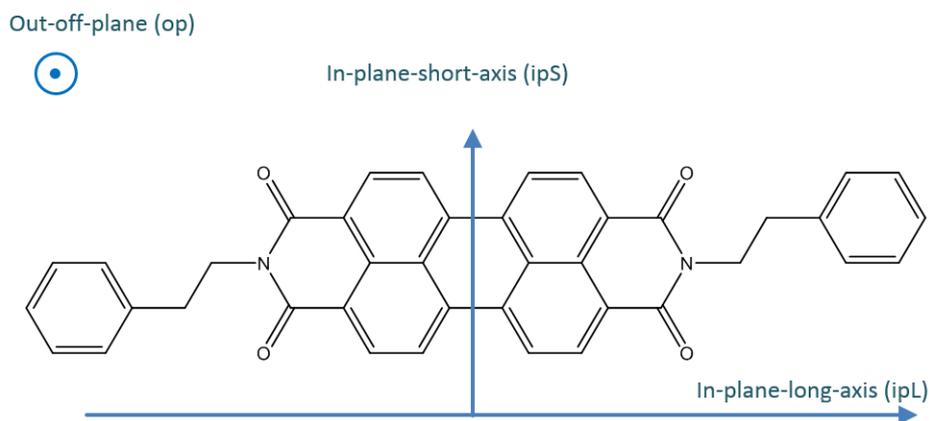


Abbildung 5.3.: Strukturformel von PEPTC. Die Vektoren kennzeichnen die verschiedenen Ebenen und Richtungen im Molekül

Orientierung im Film

Um die Banden im MIR zu verschiedenen Orientierungen des Moleküls zuordnen zu können, müssen dem Molekül drei Vektoren definiert werden. In Abbildung (5.3) sieht man die Definition der out-off-plane (op) und der beiden in-plane (ip) Vektoren, einmal über die kurze Achse (ipS) und über die lange Achse (ipL).

Durch die Zuordnung der Absorptionsbanden zu verschiedenen Schwingungen der Atome mit Hilfe von DFT-Rechnungen, kann ein Dipolmoment zu den einzelnen Schwingungen zugeordnet werden. Mit SCOUT kann ein dielektrisches Modell über das relative Transmissionsspektrum erstellt werden. Es wird für eine isotrope Schicht erstellt. Simuliert man nun ein relatives Transmissionsspektrum für höhere Winkel, so wird davon ausgegangen, dass die Moleküle eine isotrope Ausrichtung besitzen. Gibt es Abweichungen der relativen Intensitäten zwischen Simulation und Experiment, so kann das auf eine Orientierung des Films hindeuten. Es können nur Vibrationen angeregt werden, deren Dipolmoment parallel zum elektrischen Feld des p-polarisierten IR-Lichts liegen. Sind die Moleküle isotrop angeordnet, so können alle Vibrationen angeregt werden. Werden einzelne Vibrationen jedoch geschwächt oder verstärkt angeregt, kann eine Anisotropie im Film beobachtet werden.

Durch die Definition der Achsen des Moleküls kann, über die Ausrichtung des Dipolmoments, eine Vorzugsorientierung der Moleküle im Film quantifiziert werden.

Im Folgenden soll nur auf zwei Banden eingegangen werden. Die beiden Schwingungen der (C=O)-Bindungen bei 1752 cm^{-1} und 1716 cm^{-1} . Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass die Bande 1716 cm^{-1} über die kurze Achse innerhalb der Ebene des Moleküls schwingt und die Bande bei 1752 cm^{-1} über die lange Achse innerhalb der Ebene des Moleküls. Daraus lassen sich einige Aussagen über die Orientierung von PEPTC auf Silizium treffen. In Abbildung (5.4)

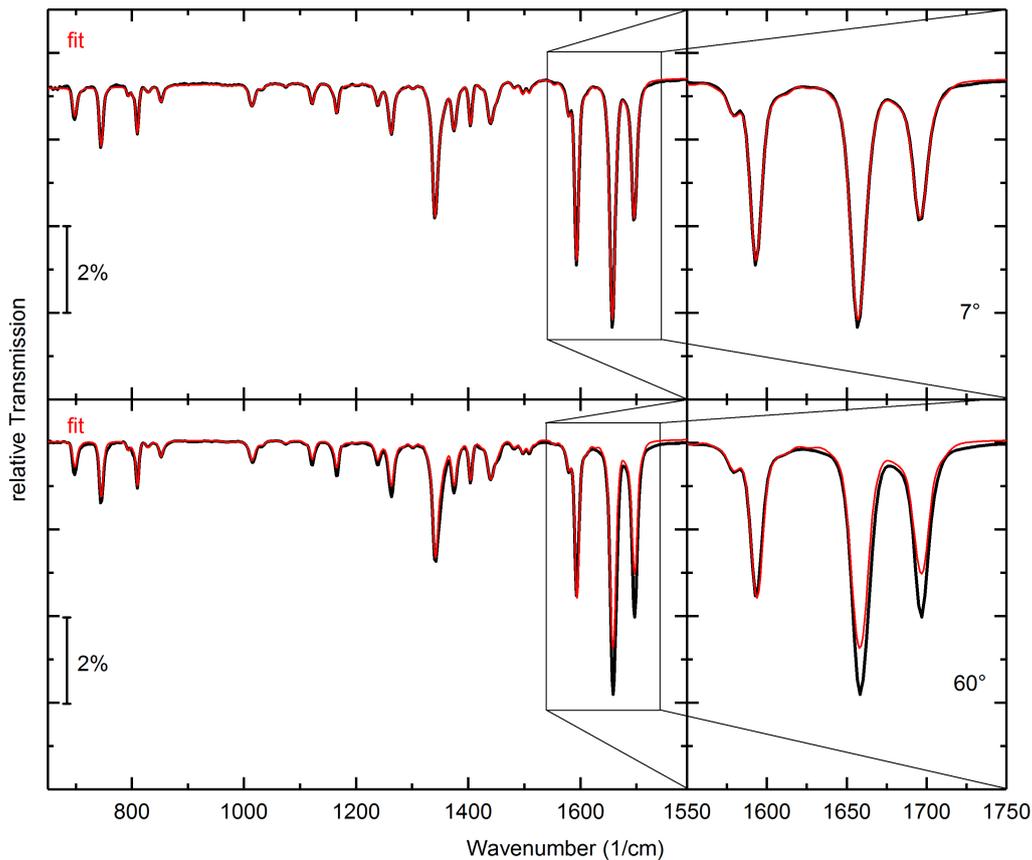


Abbildung 5.4.: Spektrum von PEPTC unter verschiedenen Einfallswinkeln. Oben ist das relative Transmissionsspektrum in Schwarz unter einem Einfallswinkel von 7° . Darüber liegt das mit SCOUT simulierte Transmissionsspektrum eines dielektrischen Modells von PEPTC in rot. Unten ist das relative Transmissionsspektrum unter einem Einfallswinkel von 60° . Darüber liegt das simulierte Transmissionsspektrum für eine isotrope Ausrichtung der Moleküle im Film.

sind experimentelle Spektren von PEPTC unter verschiedenen Einfallswinkeln dargestellt. An das Spektrum von 7° wurde mit Hilfe von SCOUT ein Modell für die dielektrische Funktion angepasst. Die dielektrische Funktion wurde im Anhang in Abbildung (A.4) dargestellt. Dafür wurde ein dielektrischer Hintergrund von 3,55 verwendet. Zur Beschreibung der Schwingungsbanden wurden 55 Brendel-Oszillatoren angepasst. Das simulierte relative Transmissionsspektrum wurde in der Abbildung in rot über das experimentelle Spektrum gelegt. Werden ausgehend von diesem isotropen Modell nun Transmissionsspektren für höhere Einfallswinkel simuliert, so können Abweichungen zwischen dem experimentellen Spektrum und der Simulation auf eine Orientierung des Moleküls auf dem Substrat hindeuten. Auffällig sind vor allem die Abweichungen der Schwingungsbanden der (C=O)-Bindungen, welche mit zunehmenden Winkel

größer werden.

Das p-polarisierte elektrische Feld des einfallenden IR-Lichts kann nur Banden mit zu ihm parallelen Dipolmoment anregen. Eine Zunahme der Schwingungen in der Ebene (ip), spricht für eine Ausrichtung auf einer der Kanten des Moleküls. Durch eine Erhöhung des Winkels steigt der projizierte Anteil der parallelen Komponente dieser Schwingungen und somit auch die Intensität dieser Banden. Das isotrope Verhalten des restlichen Spektrums spricht für eine radial-symmetrische Ausrichtung der auf der Kante stehenden Moleküle.

Um den Winkel zu bestimmen, wurde gemäß Abschnitt 3.2.3, ein KBr-Pellet gemacht. Dazu wurden zwei Pellets von je 0,2 g mit einer Schichtdicke von etwa 1 mm. Zur Herstellung wurden entsprechende Mengen abgewogen von KBr und PEPTC. Der Referenz-Pellet besteht nur aus KBr und der Proben-Pellet hat 1 % PEPTC beigemischt. Die Materialien werden pro Pellet für 45 min gemörsert und anschließend mit einer Kraft von 10 Tonnen zu einem Pellet gepresst. Die Pellet wurden dann im IR-Spektrometer vermessen. Aus dem relativen Transmissionsspektrum wurde ein Absorbancespektrum berechnet, indem der negative 10ner Logarithmus von der Transmission genommen wurde. Die Kopplungsstärke in den Formeln (3.16) bis (3.18) sind die Absorbancemaxima der verwendeten Schwingungen. Es wurde auch eine entsprechende Basiskorrektur abgezogen. Es ergab sich, dass das Molekül mit einem Winkel von 48° zur Substratoberfläche auf der langen Kante des Moleküls steht. Dafür wurden die Absorptionsbanden um 744 cm^{-1} und 1695 cm^{-1} verwendet. Aus der Arbeit von **S. Liu et al** ergab sich aus Röntgenbeugungsexperimenten ein Winkel von 47° in bezug auf die lange Kante des Moleküls zur Substratoberfläche [41]. Für den Winkel zur Substratoberfläche ergab sich über die kurze Kante ein Winkel von 40° . Die Absorptionsbanden waren in diesem Fall um 744 cm^{-1} und 1656 cm^{-1} . Aus der Arbeit von **A. Mäkinen et al** geht hervor, dass eine aufgedampfte unbehandelte Schicht aus PEPTC amorph mit kleinen Kristalliten ist [42]. Die Kristallite wären eine mögliche Erklärung der Änderungen in Abbildung (5.4). Eine isotrope Verteilung der Orientierung der Kristallite würde außerdem die fehlende bzw. nur schwache Änderung der op-Moden erklären.

Orientierung von PEPTC beim Aufdampfen

Für die Messung wurde der MCT-Detektor in Kombination mit dem KBr-Strahlteiler verwendet. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} und es wurde 200 Scans pro Spektrum gemessen. Mit Hilfe der Aufdampftrate wurden den einzelnen Spektren nominelle Schichtdicken zugeordnet. Besonders auffällig ist die starke Zunahme der Bande bei 1656 cm^{-1} relativ gesehen zur Bande bei 1695 cm^{-1} . Im Bereich unterhalb von 3 nm ist die Bande bei 1695 cm^{-1} stärker oder wenigstens ähnlich stark wie die Bande bei 1656 cm^{-1} (siehe Abbildung im Anhang (A.3)).

Um diese Änderung genauer untersuchen zu können, wurde eine weitere Schicht

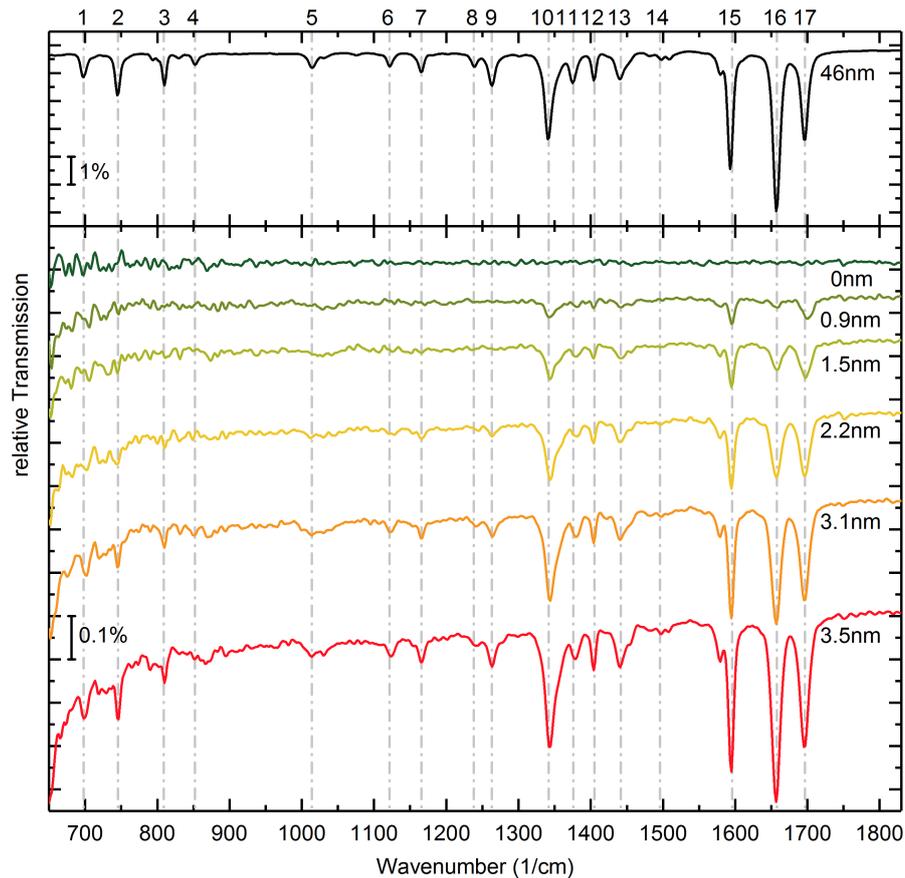


Abbildung 5.5.: in-situ Messung bei niedriger Aufdampftrate. Im oberen Bereich ist ein relatives Transmissionsspektrum für eine Schichtdicke von 46 nm dargestellt. Unten sind relative Transmissionsspektren für verschiedene Schichtdicken gezeigt. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle (5.1) im vorherigen Abschnitt zu finden.

PEPTC auf ein neues Silizium Substrat aufgedampft. Da die Änderung in der Orientierung in den ersten Nanometern zu geschehen scheint, wurde die Aufdampftrate auf $0,07 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ reduziert. In Abbildung (5.5) sind die in-situ gemessenen Spektren für die Messung bei kleiner Aufdampftrate gezeigt. Nun ist die relative Änderung des Wachstums der beiden Banden zueinander deutlich zu erkennen. Um eine qualitative Aussage treffen zu können wurden die beiden Flächen der Absorptionsbanden mit Hilfe von *OriginPro 2017G* integriert. Es wurde eine lineare Basiskorrektur und ein Fehler auf die Fläche der Absorptionsbanden von 5% angenommen.

In Abbildung (5.6) sind die integrierten Flächen der beiden Absorptionsbanden 1656 cm^{-1} und 1695 cm^{-1} gegen die normierte Schichtdicke dargestellt. Dabei ist nicht die absolute Fläche wichtig, sondern die Änderung der Fläche. Bei einer Schichtdicke von etwa 1,5 nm nimmt die Intensität der 1656 cm^{-1} -Bande

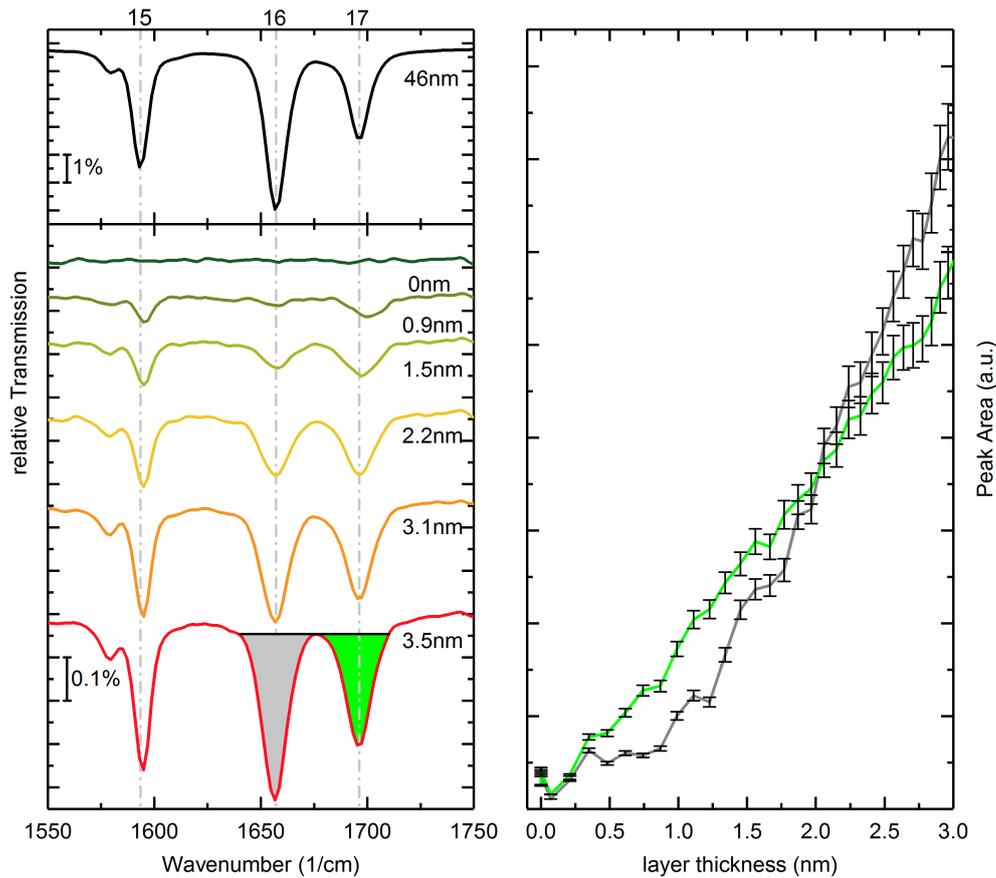


Abbildung 5.6.: Oben links ist das Transmissionsspektrum für Banden 15, 16 und 17 dargestellt. Unten links für verschiedene Schichtdicken. Die grau und grün markierten Bereiche definieren die integrierten Fläche der Absorptionsbanden von 1716 cm^{-1} und 1752 cm^{-1} . Rechts sind die integrierten Flächen für den Bereich von 0 nm bis 3 nm Schichtdicke gezeigt.

stärker zu als die 1695 cm^{-1} -Bande.

Betrachtet man eine Änderung der Flächenzunahme der beiden Absorptionsbande zueinander so entspricht dies einer Änderung der Orientierung des Moleküls im Film. Da die Bande über die kurze Achse gegen die Bande über die lange Achse hinauswächst so scheint sich das Molekül von seiner Position auf der langen Kante auf eine kurze Kante abzusenken, sodass das Dipolmoment über die kurze Achse parallel zum elektrischen Feld steht und so verstärkt angeregt wird. Es konnte mit den Formel (3.16) bis (3.18) ein Winkel in Abhängigkeit zur Schichtdicke berechnet werden. Demnach hat das Molekül bei einer Schichtdicke von 0,9 nm einen Winkel von um 60° zur Substratoberfläche über die kurze Kante. Mit wachsender Schichtdicke senkt sich dieser Winkel auf bis zu 40° ab.

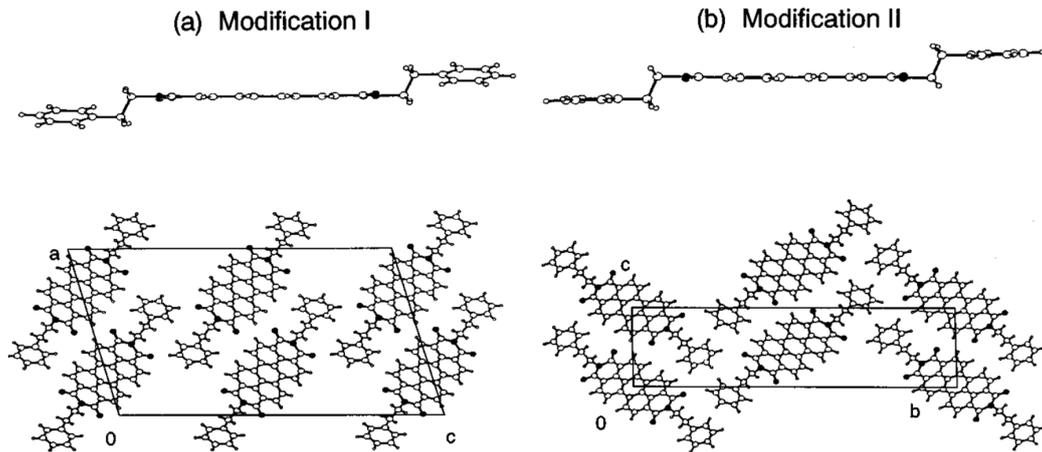


Abbildung 5.7.: Zeigt die amorphe (Modification I) und kristalline Phase (Modification II) von PEPTC. [43]

Kristallisierung

Aus der Arbeit von **J. Mizuguch** [43] geht hervor, dass PEPTC eine Umstrukturierung bzw. Kristallisierung beim Erhitzen auf 100° oder durch Kontakt mit gasförmigen Aceton erfährt. Die Kristallisierung geht auch mit einer Farbänderung einher. Die amorphe Phase ist rötlich und die kristalline Phase ist schwarz. In der Arbeit von **J. Mizuguch** [43] wurde diese Kristallisierung mit Hilfe von Reflexionsspektren untersucht. Es ergaben sich zwei Absorptionen bei 473 nm und bei 610 nm . Die Absorption bei 473 nm ist einer individuellen molekularen Anregung zugeordnet worden und die Absorption bei 610 nm gekoppelten Exziton Effekten. Die gekoppelte Anregung findet sich nur in der kristallinen Phase und führt in Zusammenhang mit der individuellen Anregung zu einer schwarzen Filmfarbe. In Abbildung (5.7) sind die amorphe und kristalline Struktur schematisch gezeichnet.

In dieser Arbeit wird die Kristallisierung mit Hilfe einer in-situ Messung im IR charakterisiert und die Temperaturabhängigkeit beschrieben. Es wurde eine Schicht aus PEPTC in der UHV-Kammer auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Die Schichtdicke beträgt 17 nm^1 . Anschließend wurde die Schicht mit Hilfe der Probenhalterheizung auf eine Temperatur von knapp über 100°C ausgeheizt. Parallel wurden fortlaufend IR-Spektren aufgenommen. Die IR-Spektren beschreiben die relative Änderung zur Schicht bei Raumtemperatur. In der unteren Abbildung von (5.8) ist das relative Transmissionsspektrum von PEPTC im Bereich von 1550 cm^{-1} bis 1720 cm^{-1} dargestellt.

Im oberen Bereich ist eine PEPTC-Schicht bei 7° gezeigt und im unteren Bereich die relativen Änderungen beim Ausheizen. Aus der Form der Änderung ist auf eine Verschiebung der Bande um 1592 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen zu schließen und eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen für die Bande um 1656 cm^{-1} ((C=O)-Bindung). Es gibt auch eine leichte Verschiebung zu nied-

¹Durch eine Ellipsometrie-Messung bestimmt.

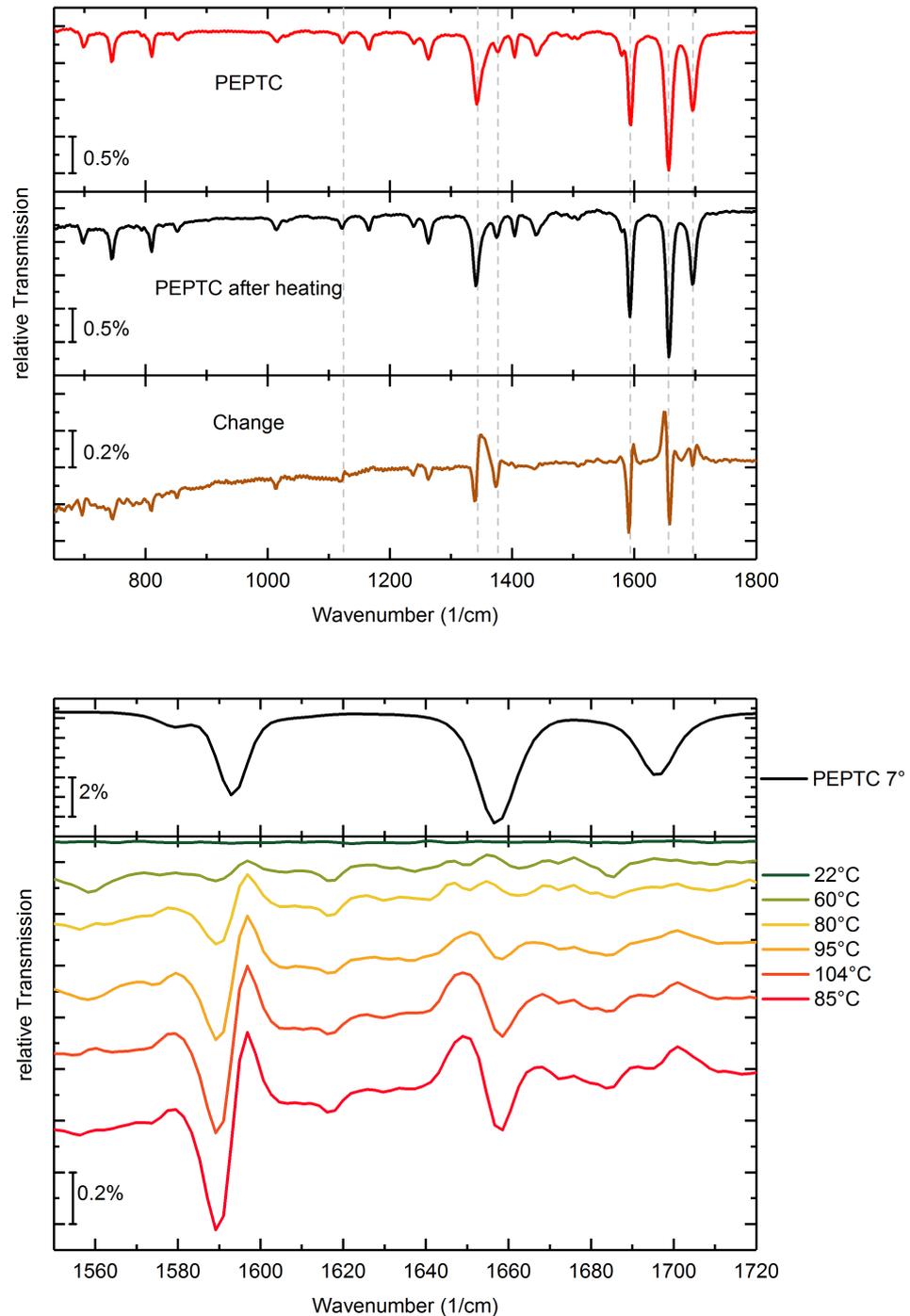


Abbildung 5.8.: Obere Abbildung: Transmissionsspektren von PEPTC vor und nach dem Ausheizen. Das untere Spektrum stellt die relative Änderung bei der Kristallisierung dar. Untere Abbildung: Unten: Zeigt die relativen Änderungen des Transmissionsspektrum von PEPTC in Abhängigkeit zur Temperatur. Oben: Relatives Transmissionsspektrum der einer unbehandelten PEPTC-Schicht. Dabei stellt der Farbverlauf den zeitlichen Verlauf da.

rigeren Wellenzahlen für die Bande um 1695 cm^{-1} . Die stärkste Änderung bei 1592 cm^{-1} beruht auf der Vibration von (C-C)-Bindungen auf dem zentralen Körper von PEPTC. Durch die Umformung zur kristallinen Phase, bildet der zentrale Körper von PEPTC ein periodisches System. Durch die Periodizität verringert sich die Anregungsenergie für diese Vibrations.

In der oberen Abbildung von (5.8) sind Spektren sowohl vor und nach dem Aufdampfen und nach dem Ausheizen gegen Leerkanal aufgenommen worden. Diese Spektren wurden durcheinander geteilt, so dass der Leerkanal als Referenz durch das Siliziumsubstrat ersetzt wurden. Somit stellen die Spektren den gesamten MIR-Bereich von PEPTC dar. Da alle Spektren gegen Leerkanal bei Raumtemperatur gemessen wurden, sind die temperaturabhängigen Einflüsse von Silizium (vergleichbar mit der Aromatisierung von PPP siehe Kapitel 6.4.2), eliminiert. Dies erlaubt die Betrachtung des gesamten Spektrums und nicht nur der Banden im Bereich von 1550 cm^{-1} bis 1720 cm^{-1} . Auffällig ist, dass durch die Kristallisierung die (C-C)-Schwingungen des Hauptkörpers von PEPTC verstärkt und leicht verschoben werden. Durch die kristalline Phase scheint sich die Wechselwirkung dieser Anregung zwischen den einzelnen Molekülen zu verstärken, was eine höhere Intensität und auch eine leichte Verschiebung der Absorptionsbande erklären würde. Vergleicht man die Position der (C=O)-Doppelbindungen in der Strukturformel in der amorphen Phase (siehe Abbildung (5.7)), mit der Position in der kristallinen Phase, so scheint die Wechselwirkung in der kristallinen Phase die asymmetrischen Anregungen der (C=O)-Doppelbindungen zu verstärken. Die Änderung im Winkel ist mit 48° auf der langen Kante zu 49° minimal.

5.1.2. N2200

MIR-Spektrum N2200

Der elektronenleitende Polymer N2200 wurde in Abschnitt 4.1.2 eingeführt. In Abbildung (5.9) ist das MIR-Spektrum von N2200 zusammen mit dem DFT berechneten Transmissionsspektrum dargestellt. Betrachtet man das Spektrum als ganzes, so erkennt man einen starken Anstieg der Basislinie hin zu größeren Wellenzahlen. Das gesamte Transmissionsspektrum ist im Anhang in Abbildung (A.8) gezeigt. Der Anstieg der Basislinie kann auf die hohe Schichtdicke von etwa 151 nm zurückgeführt werden, die aufgrund von Dünnschichtoszillationen zu einem Anti-Reflexions-Effekt führt.

Die DFT-Rechnung wurde auf der Basis einer Monomereinheit von N2200 berechnet. Aufgrund begrenzter Rechenleistung, wurden die Kohlenstoffseitenketten gekürzt. Das verwendete Monomer findet sich schematisch in der Abbildung (5.10). Der Monomer wurde als gasförmiges Molekül simuliert. Das simulierte Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung wurde sowohl in ihrer Intensität als auch in der Wellenzahl der Banden skaliert, um einen Vergleich mit dem experimentellen Spektrum zu ermöglichen. Die Skalierung ist physikalisch sinnvoll, da in der DFT-Rechnung ein einzelnes gasförmiges Molekül/Monomer angenommen wurde und das experimentelle Spektrum auf einem

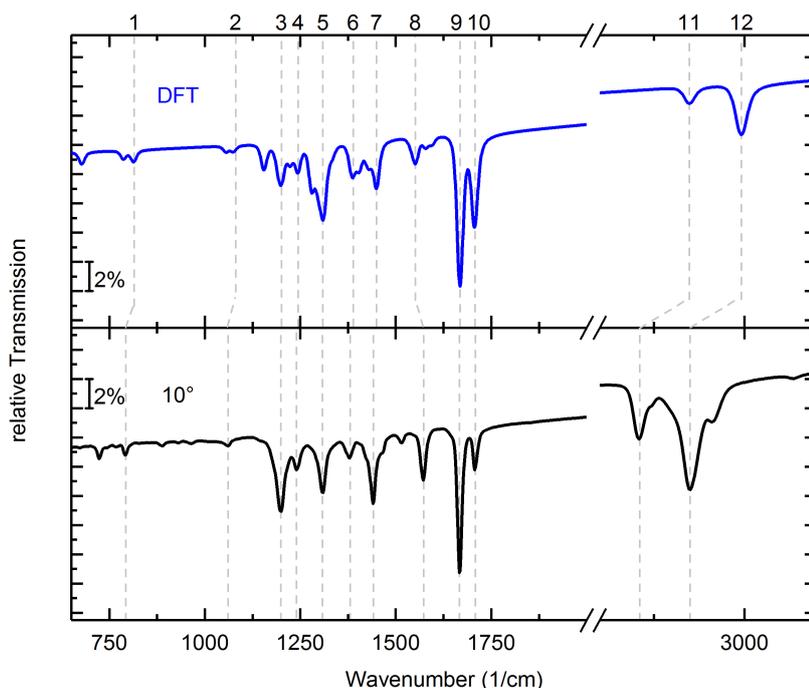


Abbildung 5.9.: Oben: Simuliertes Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung von N2200 unter einem Einfallswinkel von 10° in blau. Unten: MIR-Spektrum von N2200 unter einem Einfallswinkel von 10° in schwarz. Die Schichtdicke von dieser Schicht N2200 beträgt 151 nm, welche mit einem Profilometer vermessen wurde. Das Spektrum wurde im FTIR-Spektrometer aufgenommen.

geschlossenen Film des Polymers basiert.

Vergleicht man das theoretische Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung mit dem experimentellen Transmissionsspektrum in Abbildung (5.9), können einige der Absorptionsbanden ihren Schwingungen zugeordnet werden. Die Nummerierung findet sich in Tabelle (5.2). Im Gesamten ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Auffällig ist die relativ gesehen höhere Intensität der Bande um 1707 cm^{-1} . Die höhere Intensität im Vergleich zu dem experimentellen Spektrum lässt sich dadurch erklären, dass es hier um zwei Anregungen handelt, die einen Abstand von 5 cm^{-1} haben. Durch die energetische Nähe beider Banden, bilden sie gemeinsam eine Absorptionsbande. Die Annahme für die Dämpfungsparameter kann in diesem Fall zu niedrig angenommen sein, was in der stärkeren Absorption deutlich wird. Die Anregungen gehören zu den (C=O)-Doppelbindungen des Hauptkörpers. Die relative Intensität der Bande um 1707 cm^{-1} verglichen mit der Bande um 1666 cm^{-1} , wird im Folgenden mit der Orientierung des Films erklärt. So kann der Unterschied zwischen Experiment und Theorie gedeutet werden. Auffällig ist im höheren Wellenzahlenbereich die fehlende Schulter der Bande um 2925 cm^{-1} , welche in der Theorie nicht zu finden ist. Da es sich in diesem Bereich um (C-H)-Streckschwingungen handelt, kann das Fehlen der

Nr.	Vibration	Dipolmoment	ν_{exp} [cm^{-1}]	ν_{theo} [cm^{-1}]
1	δ (S-C)	op	791	839
2	ν (C-H)	op	1061	1109
3	ν (C-H)	ip	1199	1241
4	ν (C-H)	ip	1240	1283
5	δ (C-N)	ip	1307	1350
6	δ (C-H)	ip	1379	1434
7	δ (C-C)	ip	1441	1495
8	δ (C-C)	ip	1572	1601
9	δ (C=O)	ip	1666	1721
10	δ (C=O)	ip	1707	1763
11	δ (C-H)	ip	2854	3018
12	δ (C-H)	op	2925	3093

Tabelle 5.2.: Zuordnung der Absorptionsbanden von N2200 im MIR. Teilweise tragen mehrere Anregungen zu einer Bande bei. Die Zuordnung der Absorptionsbande um 1707 cm^{-1} hat zum Beispiel zwei Anregungen um 1758 cm^{-1} und 1763 cm^{-1} . Bei diesen beiden Anregungen handelt es sich um gespiegelte Anregungen der (C=O)-Doppelbindungen. Die Ebene zu der senkrecht bzw parallel angeregt wird entspricht der blauen Ebene in Abbildung (5.10)

Schulter über die verkürzten Kohlenstoffseitenketten in der DFT-Rechnung, erklärt werden. Auch in dem Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} kann ein Einfluss der Seitenketten, die leicht andere Bandenformen erklären, da sich verschiedene Anregungen, durch die verkürzten Kohlenstoffketten, in ihrer Energie verschieben können. In Anhang findet sich die Abbildung (A.9) mit der Umwandlung einer weiteren Schicht aus N2200 sowohl thermisch als auch durch UV-Licht.

Orientierung von N2200

Um das Spektrum auf eine mögliche Orientierung zu analysieren, wurde der Bereich von 700 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} mit Hilfe von SCOUT angepasst. Dazu wurden 45 Brendel-Oszillatoren und ein dielektrischer Hintergrund von 3,11 verwendet. Das Ergebniss des Fitprozesses ist in Abbildung (5.10) in Rot dargestellt. In Abbildung (5.10) sind experimentelle Spektren von N2200 unter den beiden Winkeln 10° und 60° dargestellt. Es wurde aus dem Modell der dielektrischen Funktion für 10° ein relatives Transmissionsspektrum für einen Einfallswinkel von 60° simuliert. Die dielektrische Funktion ist im Anhang in Abbildung (A.7) zu finden. Aus den Abweichungen der drei markierten Absorptionsbanden in Abbildung (5.10) von der isotropen Simulation kann man auf eine Orientierung schließen. Die drei markierten Banden bilden ein System aus Basisvektoren, welches die Ausrichtung des Moleküls, wie in Abbildung (5.10) gezeigt, definiert. Die experimentell stärkere Absorptionsbande bei 791 cm^{-1} , beschreibt die out-off-plane Ebene. Die Bande um 1667 cm^{-1} ist hingegen experimentell schwächer angeregt, als von der Simulation der isotropen dielektrischen Funk-

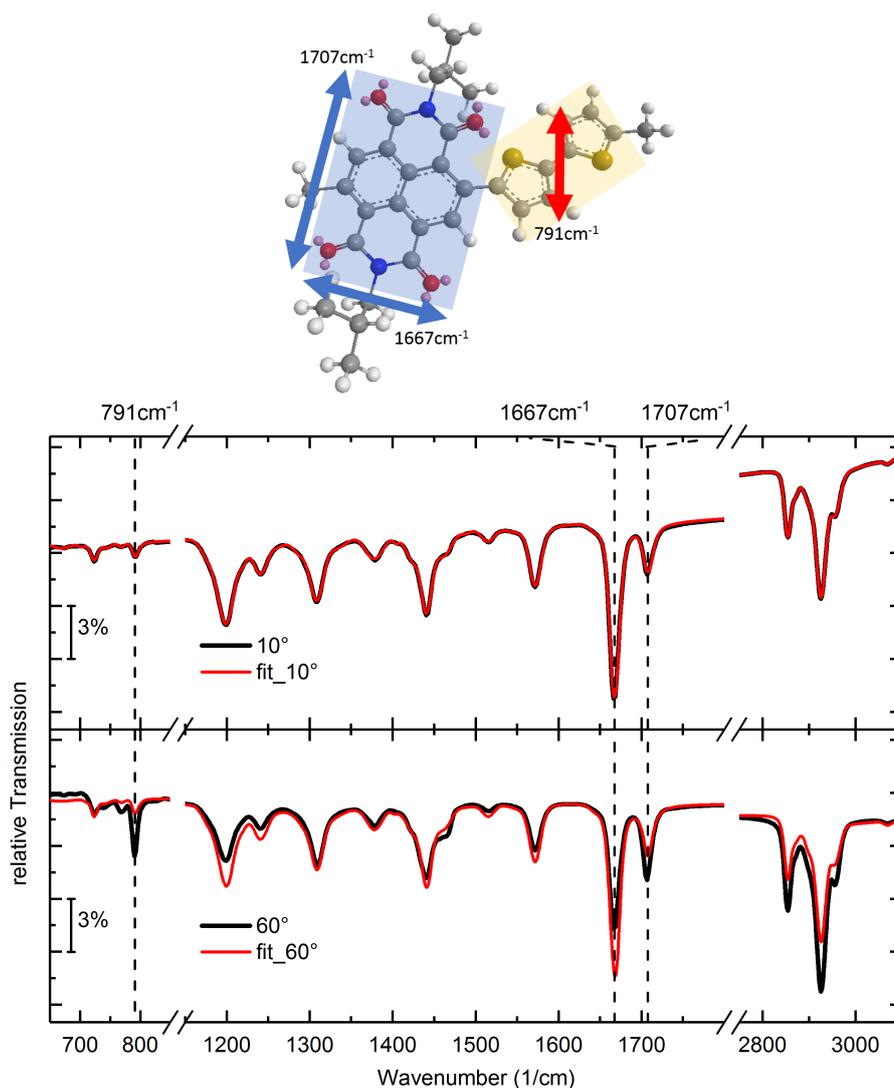


Abbildung 5.10.: Oben ist eine schematische Zeichnung der Einheitszelle von N2200. In rot sind die Sauerstoffatome, in blau die Stickstoffatome und in gelb die Schwefelatome markiert. Die Kohlenstoffatome sind farblich dunkelgrau und die Wasserstoffatome hellgrau gekennzeichnet. Die Orientierung des Dipolmoments von drei Schwingungen, um 791 cm^{-1} , 1667 cm^{-1} und 1707 cm^{-1} ist durch drei beidseitige Pfeile verdeutlicht. Dabei ist das Dipolmoment für die Bande um 791 cm^{-1} rot markiert und für die anderen beiden Banden in blau. Aus diesen Pfeilen lassen sich zwei Ebenen aufspannen, welche farblich gelb und blau hinterlegt wurden [44]. Unten ist das MIR-Spektrum von N2200 unter den beiden Einfallswinkel 10° und 60° in schwarz dargestellt. Darüber wurde in rot das Ergebnis des Fitprozesses für 10° gelegt. Der 60° Winkel wurde aus dem Modell simuliert. Die drei Absorptionsbanden, welche schon in der oberen Abbildung markiert wurden, wurden mit Hilfe von gestrichelten Linien hervorgehoben.

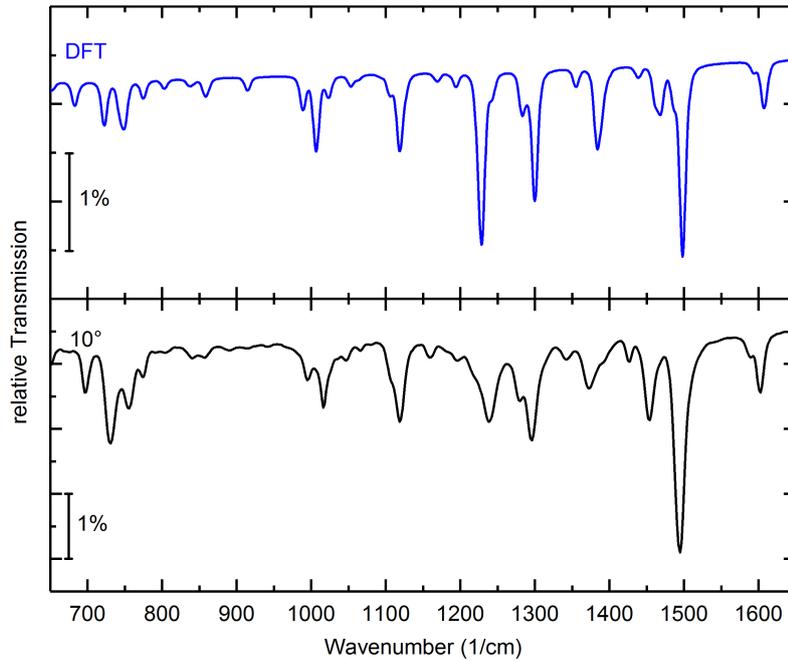


Abbildung 5.11.: Oben: Simuliertes relatives Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung für FB48 in blau. Unten: MIR-Spektrum von einer reinen Schicht FB48 mit einer Schichtdicke von 52 nm in schwarz.

tion erwartet. Die Bande um 1707 cm^{-1} wiederum ist experimentell stärker angeregt als in der Simulation.

Gemeinsam spannen diese beiden (C=O)-Schwingungen die in-plane Ebene des Moleküls auf, wie in Abbildung (5.10) in blau hinterlegt. Die restlichen Abweichung zwischen Simulation und Experiment für höhere Winkel ist nicht aussagekräftig. Die (C-H)-Streckschwingungen um 2900 cm^{-1} sind zum Beispiel durch die langen Kohlenstoffseitenketten dominiert, welche in einem Film durch ihre Länge keine klare steife Ausrichtung haben. Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment für höhere Winkel bestätigt die in der Literatur verzeichneten Erwartungen [44]. Auf einem Siliziumsubstrat hat die blaue in-plane Ebene des Moleküls gemäß [44] einen Winkel von 45° .

5.1.3. n-DMBI Derivate

FB48

In Abbildung (5.11) ist das experimentelle Spektrum von dem Dotanten FB48 unter einem Einfallswinkel von 10° dargestellt. Die Schicht wurde in der Handschuhbox rotationsbeschichtet, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben. Der obere Teil zeigt die Simulation eines relativen Transmissionsspektrum, welches mit der Software SCOUT, aus den Ergebnissen der DFT-Rechnung berechnet wurde. Betrachtet man die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden in der

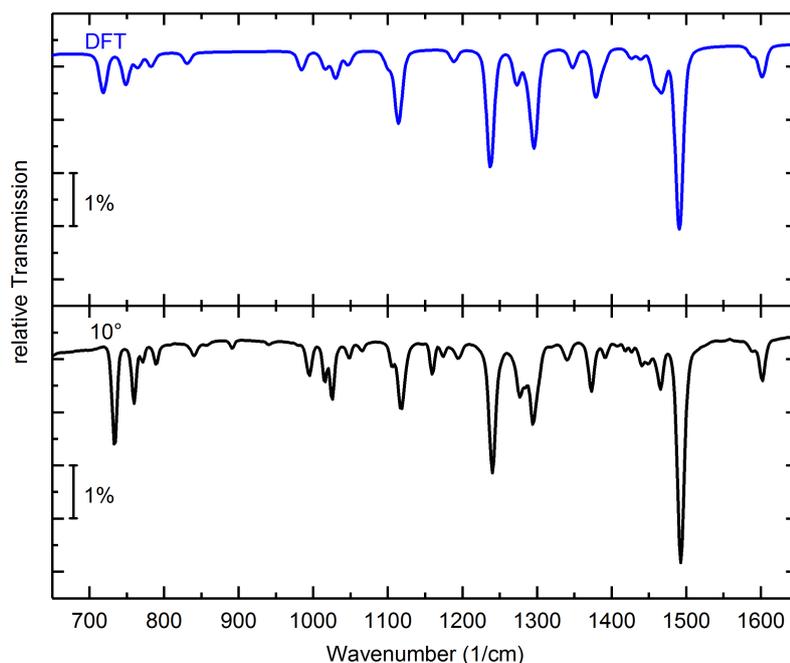


Abbildung 5.12.: Oben: Simuliertes relatives Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung für FB67 in blau. Unten: MIR-Spektrum von einer reinen Schicht FB67 mit einer Schichtdicke von 43 nm in schwarz.

Simulation bzw. dem Experiment jeweils relative zueinander, so fällt auf, dass die Absorptionsbanden unterhalb von 800 cm^{-1} deutlich schwächer in der theoretischen Rechnung sind. Besonders signifikant ist die Absorptionsbande um 1500 cm^{-1} . Diese Bande ist in dem experimentellen Transmissionsspektrum stärker ausgeprägt. Diese Schwingung gehört zu einer (C-H)-Anregung des DMBI-Körpers und ist in allen Derivaten zu finden. Die Absorptionsbande um 1220 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} sind im experimentellen Transmissionsspektrum deutlich schwächer. Auffällig ist dabei die Verbreiterung der Banden im Experiment verglichen mit der Theorie. Der Phenylring könnte eine stärkere Dämpfung der Vibration verursachen, als durch die Dämpfungsparameter bei SCOUT angenommen. Eine höhere Dämpfung würde auch die Absorption bei gleicher Intensität senken, was diese These unterstützt.

Im Vergleich über das gesamte MIR-Spektrum gibt es, abgesehen von den beschriebenen Unterschieden, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der DFT-Rechnung und dem Experiment. Somit kann der Film aus dem Derivat FB48 über das einzelne FB48 Molekül in gasförmiger Form physikalisch beschrieben werden.

FB67

In Abbildung (5.12) ist das experimentelle Transmissionsspektrum von dem Derivat FB67 unter einem Einfallswinkel von 10° dargestellt. Die Schicht wur-

de in der Handschuhbox rotationsbeschichtet, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben. In oberen Teil ist die DFT-Rechnung in blau und unten in schwarz das experimentelle Transmissionsspektrum dargestellt.

Dieses n-DMBI Derivat hat keinen Phenylring, wie das Derivat FB48. Vergleicht man das simulierte Transmissionsspektrum aus der DFT-Rechnung mit dem experimentellen Transmissionsspektrum, so gibt es vereinzelt Abweichungen durch fehlende Absorptionsbanden in der Simulation. Dies ist zum Beispiel der Fall, für die schwache Bande um 900 cm^{-1} . Für die Simulation der DFT-Rechnung werden nur die stärksten Absorptionsbanden verwendet. Daher können vereinzelt Schwingungen in der Simulation fehlen, die in dem experimentellen Spektrum vorhanden sind. Die Banden sind jedoch in der DFT-Rechnung zu finden. Die Abstand zwischen den einzelnen Banden in der DFT-Rechnung stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Die absolute Position der Banden kann nicht verglichen werden, da die Position skaliert wurden, um die fehlende Physik der Wechselwirkung der Moleküle im Film auszugleichen. Im Vergleich zwischen Experiment und Simulation stechen drei Absorptionsbanden heraus. Die Anregungen um 1500 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} und unterhalb von 800 cm^{-1} sind deutlich verstärkt. Dieser Unterschied zur Simulation könnte auf eine mögliche Orientierung von dem Derivat FB67 hindeuten, da die Vibrationen unterhalb von 800 cm^{-1} out-of-plane angeregt werden. Die beiden anderen Anregungen sind in-plane Schwingungen. Das die beiden Banden um 1500 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} relativ betrachtet stärker wirken, kann auch auf eine Abschwächung benachbarter Absorptionen erklärt werden. Um eine genaue Betrachtung der Orientierung ermöglichen zu können, müssten in einer weiteren Untersuchung winkelabhängige Transmissionsspektren der FB67-Schicht aufgenommen und ein Modell für die dielektrische Funktion mit Hilfe von SCOUT erstellt werden. Das geht aber über die Fragestellung dieser Arbeit hinaus und ist nicht zielführend für die Auswertung des möglichen Drifts im Halbleiter.

FB79

In Abbildung (5.13) ist das experimentelle Spektrum von dem Dotanten FB79 unter einem Einfallswinkel von 10° dargestellt. Der obere Teil zeigt die Simulation eines relativen Transmissionsspektrum, welches mit der Software SCOUT, aus den Ergebnissen der DFT-Rechnung berechnet wurde.

Aus dem Vergleich von DFT und Experiment, konnten die verschiedenen Banden Schwingungen zugeordnet werden. In Tabelle (A.1) findet sich eine Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Vibrationen des Moleküls. Es wurden die theoretischen Wellenzahlen der Anregungen ihren experimentellen Wellenzahlen gegenübergestellt. Die Verschiebung zwischen Theorie und Experiment zu höheren Energie in der Theorie, kann über die Wechselwirkung der Moleküle im Film erklärt werden. Für die DFT Rechnung wurde, wie in Abschnitt (4.2) unter den quantenchemischen Rechnungen schon aufgeführt, ein einzelnes gasförmiges Molekül angenommen. Somit sind Wechselwirkungen mit anderen Molekülen vernachlässigt worden. Durch die mögliche kollektive Anregung

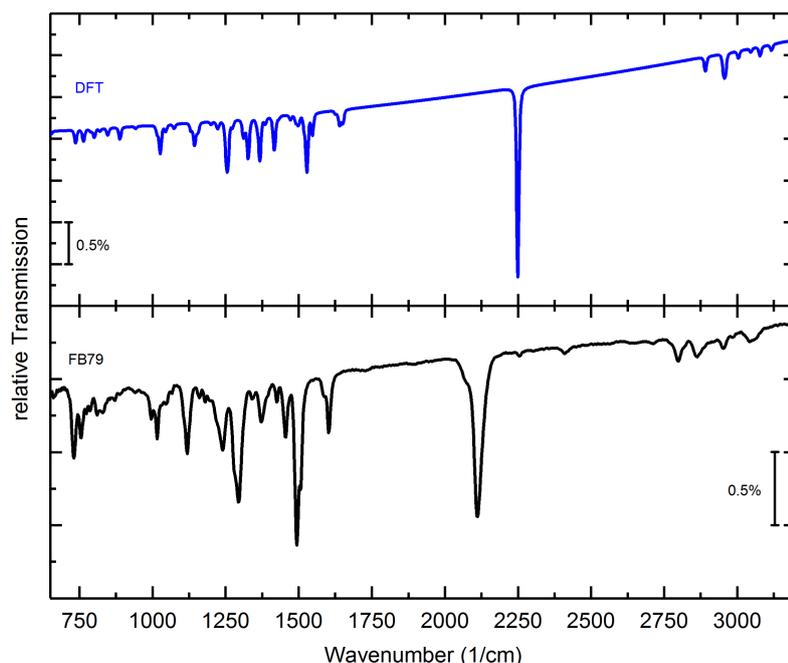


Abbildung 5.13.: Oben: relatives Transmissionsspektrum simuliert aus der DFT-Rechnung für das Derivat FB79 in blau. Unten: MIR-Spektrum von dem Derivat FB79 unter einem Winkel von 10° in schwarz. Die Schichtdicke ergab sich aus einer Profilometer-Messung zu 14 nm

der Moleküle im Film, können manche Schwingungen schon bei niedrigeren Wellenzahlen angeregt werden. Andererseits können Schwingungen durch eine Wechselwirkung mit dem Substrat auch abgeschwächt werden, was sich in der relativen Intensität der einzelnen Bande zueinander ausdrücken kann. Bei der Schwingung der N_3 -Gruppe handelt es sich um eine Streckerschwingung des mittleren Stickstoffatoms in Bezug zu den beiden äußeren Stickstoffatomen. Die Bewegung des mittleren Stickstoffatoms ist dabei asymmetrisch. Die Bande liegt energetisch bei 2111 cm^{-1} . Betrachtet man das Spektrum unterhalb von 1000 cm^{-1} , so gibt es einen starken Kontrast zwischen den vielen einzelnen schwachen Banden aus der DFT-Rechnung und der dazu verglichenen starken Anregung um 740 cm^{-1} im Experiment. Auch für dieses Derivat ist die Intensität der Bande um 1500 cm^{-1} relative betrachtet stärker als die Bande um beispielsweise 1300 cm^{-1} . Besonders fällt die sehr hohe Intensität der Bande um 2111 cm^{-1} auf, welche in der Simulation relativ gesehen zu den anderen simulierten Intensitäten deutlich stärker ist und im Experiment ähnlich stark ist, wie die Bande um 1500 cm^{-1} . Die Abweichungen zwischen DFT-Rechnung und Experiment sind somit bei diesem n-DMBI Derivat FB79 größer als bei den anderen beiden Derivaten von FB48 und FB67. Allgemein gibt es jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen DFT Rechnung und Experiment. In Anhang findet sich die Abbildung (A.11) mit der Umwandlung einer weiteren Schicht aus FB79 sowohl thermisch als auch durch UV-Licht.

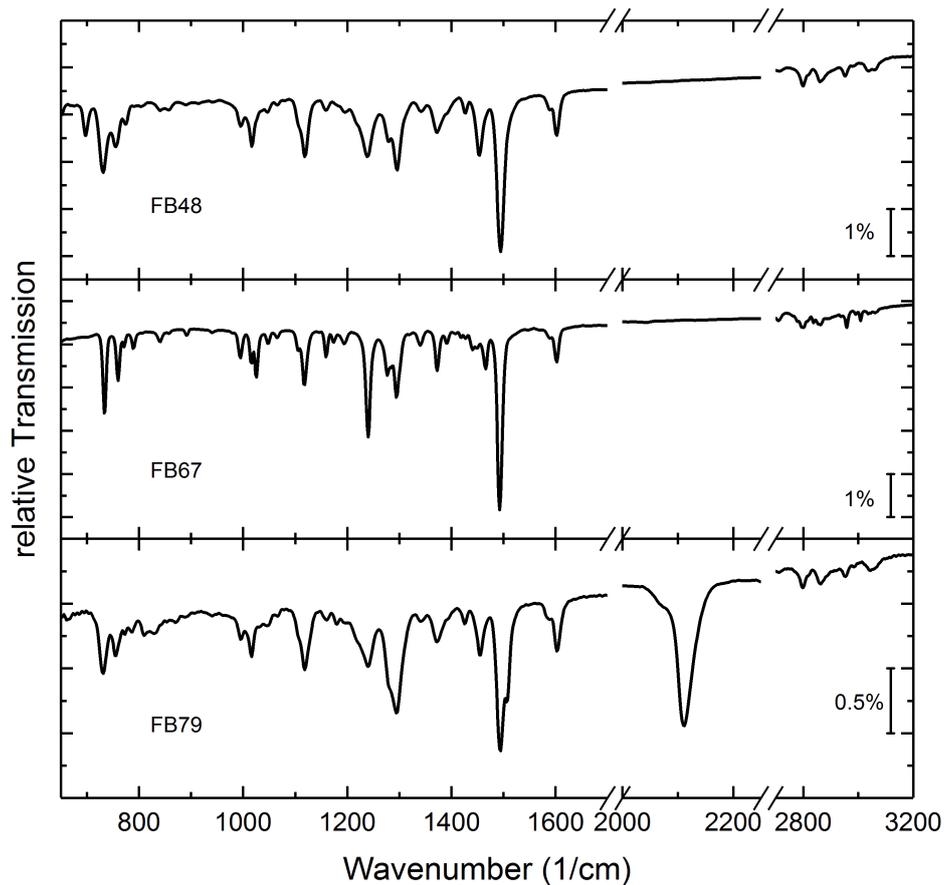


Abbildung 5.14.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum für das Derivat FB48 unter einem Winkel von 10° und einer Schichtdicke von 52 nm. Mitte: Relatives Transmissionsspektrum für das Derivat FB67 unter einem Winkel von 10° und einer Schichtdicke von 43 nm. Unten: Relatives Transmissionsspektrum für das Derivat FB48 unter einem Winkel von 10° und einer Schichtdicke von 14 nm.

Vergleich der n-DMBI Derivate

In Abbildung (5.14) sind die drei experimentellen Transmissionsspektren der Derivate FB48, FB67 und FB79, von oben nach unten dargestellt. Der Einfallswinkel beträgt jeweils 10° . Um die verschiedenen Bereiche im Spektrum hervorzuheben, wurde zwei Segmente im Spektrum herausgeschnitten. Im Bereich der (C-H)-Streckschwingungen (2800 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1}) gibt es zwischen den beiden Derivaten FB48 und FB79 keine Unterschiede. Hingegen hat das Derivat FB67 ein schwächere Absorption in diesem Bereich. Die starke Absorption in diesem Bereich ist durch den zusätzlichen Phenylring bei den beiden Derivaten FB48 und FB79 zu erklären, den das Derivat FB67 nicht besitzt. Im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} findet sich nur für das Derivat FB79 eine Anregung. Wie schon vorher angeführt, wird diese Bande der Absorption

der N_3 -Gruppe zugeordnet, welche nur das FB79 Derivat besitzt. Diese Bande bekommt besondere Bedeutung durch ihre Zuordnung zu der hoch reaktiven N_3 -Gruppe. Wie in Abschnitt (5.2.1) erklärt wird, soll diese Gruppe als Anker zur Immobilisierung des Dotanten in der Matrix aus dem N2200-Polymer dienen.

Im Bereich bis 1650 cm^{-1} sind die drei Derivate sehr vergleichbar. Auffällig ist die Schulter in der Absorption um 1500 cm^{-1} , die nur bei dem Derivat FB79 zu finden ist. Diese Anregung wurde über die DFT-Rechnungen dem Phenylring zugeordnet. Erstaunlicherweise ist diese Schulter nicht bei dem Derivat FB48 zu finden, welches auch diesen Phenylring besitzt. Da die beiden Anregungen um 1500 cm^{-1} nur etwa 14 cm^{-1} voneinander getrennt sind, könnte eine Erklärung für die mangelnde Schulter beim Derivat FB48 dadurch erklärt werden, dass die zusätzliche N_3 -Gruppe am Phenylring beim FB79 Derivat eine Verschiebung der Anregung verursacht und deshalb nicht beim Derivat FB48 zu finden ist, weil sie dort durch die Anregung um 1500 cm^{-1} überlagert ist.

Betrachtet man die Anregung um 1230 cm^{-1} , so gibt es eine Verbreiterung der Bande beim Derivat FB48 und FB79, jedoch nicht beim Derivat FB67. Wieder spielt in diese (C-H)-Vibration der zusätzliche Phenylring rein. Allgemein betrachtet scheinen eine Mehrzahl der Absorptionsbanden der Derivate FB48 und FB79 deutlich verbreitert zu sein. Daher ist ein Einfluss auf die Dämpfung der Anregungen durch den Phenylring erklärbar.

Im Vergleich der Banden unterhalb von 800 cm^{-1} ist eine zusätzliche Anregung beim Derivat FB48 zu finden, welche weder beim Derivat FB67 noch beim Derivat FB79 zu finden ist.

5.2. Dotierung der organischen Halbleiter

In diesem Kapitel wird der Polymer N2200 mit den Dotanten FB48, FB67 und FB79 dotiert. Wie schon im Kapitel (4.1) angeführt ist das Derivat FB79 mit einer N_3 -Gruppe als Anker versehen. Zur weiteren Untersuchung des Driftverhaltens von Dotanten, siehe Kapitel 2.3.2, wurde N2200 (Polymer) als neues Matrix bzw. Halbleitermaterial verwendet. Im Abschnitt (5.1) wurde dieser organische Halbleiter grundlegend mit Hilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Dotierungseffekte werden nun charakterisiert und der Drift der Dotanten im Film untersucht. Darüber hinaus wurde auch das kleine Molekül PEPTC mit den Dotanten FB48 und FB67 dotiert und auf einen möglichen Drift untersucht.

5.2.1. Dotierung von N2200

In diesem Abschnitt wird die Dotierung von N2200 infrarotspektroskopisch untersucht. Es wurden die beiden Dotanten FB48 und FB79 verwendet.

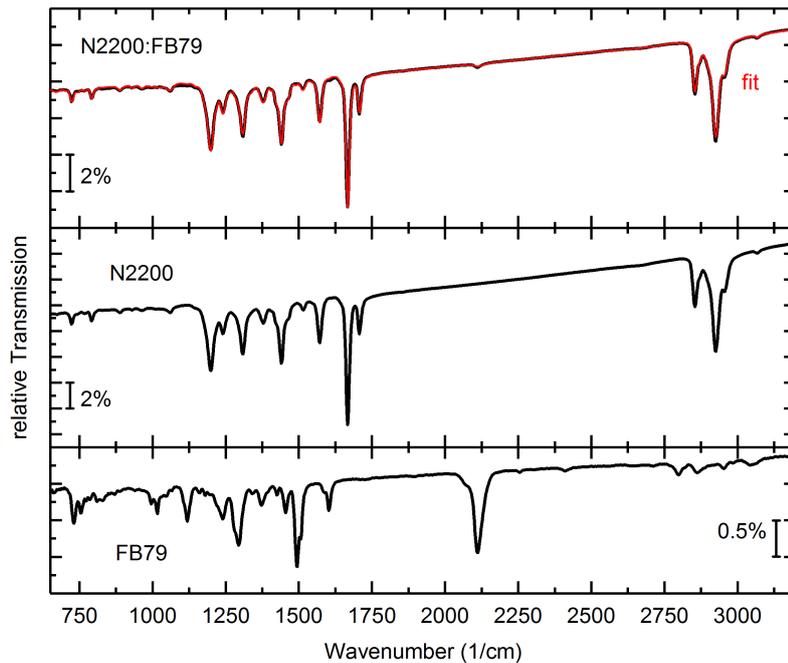


Abbildung 5.15.: Unten: relatives Transmissionsspektrum von FB79. Mitte: relatives Transmissionsspektrum von N2200. Oben: relatives Transmissionsspektrum von mit FB79 dotierten N2200. Zusätzlich wurde über das Spektrum des dotierten Materials eine Simulation von einem SCOUT-Modell drübergelegt.

N2200:FB79

Die Schichten aus dotierten N2200:FB79 wurden rotationsbeschichtet. Dazu wurde ein molares Verhältnis von 10 : 1 abgewogen und in Chloroform gelöst. Die Dotierung fand somit in Lösung statt. Der Film wurde dann rotationsbeschichtet und mit Hilfe eines Höhenprofilometers vermessen. Es ergab sich eine Schichtdicke von $d = (137 \pm 7)$ nm.

In Abbildung (5.15) sieht man das relative Transmissionsspektrum von mit FB79 dotierten N2200. Im unteren Teil der Abbildung ist zum Vergleich das relative Transmissionsspektrum von FB79 gezeigt. In Abbildung (5.15) sieht man im mittleren Bereich zusätzlich noch das relative Transmissionsspektrum von reinem N2200 zum Vergleich. Betrachtet man nun die Änderungen von dotierten und undotierten N2200 so ist die Absorptionsbande bei 2110 cm^{-1} als signifikante Änderung zu finden. Diese Bande kann dem Dotanten FB79 zugeordnet werden. Aus den DFT-Rechnungen für FB79 geht hervor, dass es sich hier um eine (N-N-N) Streckschwingung handelt. Damit lässt sich sicher Aussagen, dass FB79 in dem N2200 Film vorhanden ist.

Es wurde mit SCOUT ein Modell für die dielektrische Funktion von FB79 erstellt. Es wurde ein dielektrischer Hintergrund von 2,25 angenommen und 77 Brendel-Oszillatoren verwendet. Mit diesem Modell wurde ein relatives Trans-

missionsspektrum simuliert, welches im Anhang in Abbildung (A.10) über das experimentelle Spektrum gelegt wurde. In dieser Abbildung ist auch die dielektrische Funktion graphisch dargestellt.

Um den genauen Anteil zu bestimmen, wurden die beiden SCOUT Modelle für FB79 und N2200 verwendet. Dazu wurde ein Schichtstapel mit Hilfe von SCOUT definiert, wo die Materialschicht aus einer Mischung aus den Schichtstapeln von FB79 und N2200 und einem weiteren Modell für zusätzliche Änderungen gebaut wurde. Die zusätzlichen Änderungen müssen in Betracht gezogen werden, da es sich bei den Modellen von FB79 und N2200 nur um die neutralen Materialien handelt. In der gemischten Schicht wird eine Dotierung von N2200 durch das FB79 erwartet, welches zu einem geladenen Zustand für beide Materialien führen würde. Durch die zusätzliche Ladung auf dem Dotanten bzw. dem Polymer können sich einige der kovalenten Bindungen in ihrer Länge ändern. Dies kann zum Beispiel zu einer Verschiebung der Schwingungsbanden führen. Somit werden mit diesem gemischten Schichtstapel alle vier Materialien, FB79 neutral und geladen, sowie N2200 neutral und geladen, beschrieben. Dieses Modell wird nun an das experimentelle Spektrum von N2200:FB79 angepasst. Dazu werden Basislinienkorrekturen erlaubt und zwei Verhältnisparameter, welche die Anteile der drei Modelle, FB79, N2200 und zusätzliche Änderungen, angeben.

Aus der von SCOUT durchgeführten Anpassung ergab sich für N2200 ein Anteil von 80% für FB79 von 1% und von den zusätzlichen Änderungen von 19%.

Da die Absorptionsbande bei 2110 cm^{-1} sowohl im neutralen als auch geladenen Dotanten zu erwarten ist, ergibt sich eine starke Diskrepanz zwischen dem molaren Verhältnis aus der Probenpräparation von 10 : 1 zu dem nur 1% Anteil des Dotanten in der gemessenen Schicht.

Mögliche Erklärungen für diese Abweichung wären zum Beispiel ein Fehler beim Abwiegen der Materialien oder eine vorzeitige stellenweise Aktivierung der N_3 -Gruppe während der Probenpräparation. Da der Fehler beim Abwiegen in der Größenordnung von 900% liegen muss, um eine solche große Abweichung zu erklären, ist die vorzeitige Aktivierung der N_3 -Gruppe deutlich plausibler. Aus der Veröffentlichung von [45] geht hervor, dass Derivate von DMBI sich auf der Oberfläche des N2200 anhäufen. Somit scheint nur ein Teil des Dotanten in oder auf der Schicht von N2200 zu verbleiben und der Rest geht während der Rotationsbeschichtung verloren.

Um die Einflüsse der thermischen Aktivierung der N_3 -Gruppe auf die relativen Transmissionsspektren zu untersuchen wurde eine Schicht von N2200:FB79 präpariert und auf einer Heizplatte in der Handschuhbox in Stickstoffatmosphäre für 10 min bei 115 °C ausgeheizt. Laut Angaben von **S. Benneckendorf**² sollte die Aktivierung bei einer Temperatur von 110 °C möglich sein. In Abbildung (5.16) sieht man im oberen Teil das relative Transmissionsspektrum von N2200:FB79. In der Mitte ist das relative Transmissionsspektrum von der aktivierten bzw. ausgeheizten N200:FB79 Schicht. Im unteren Teil findet sich die relative Änderung von der N2200:FB79 Schicht zur aktivierten Schicht. Dabei deuten Absorptionsbanden nach oben auf eine Abnahme der Bande im

²M.Sc. Simon Benneckendorf, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

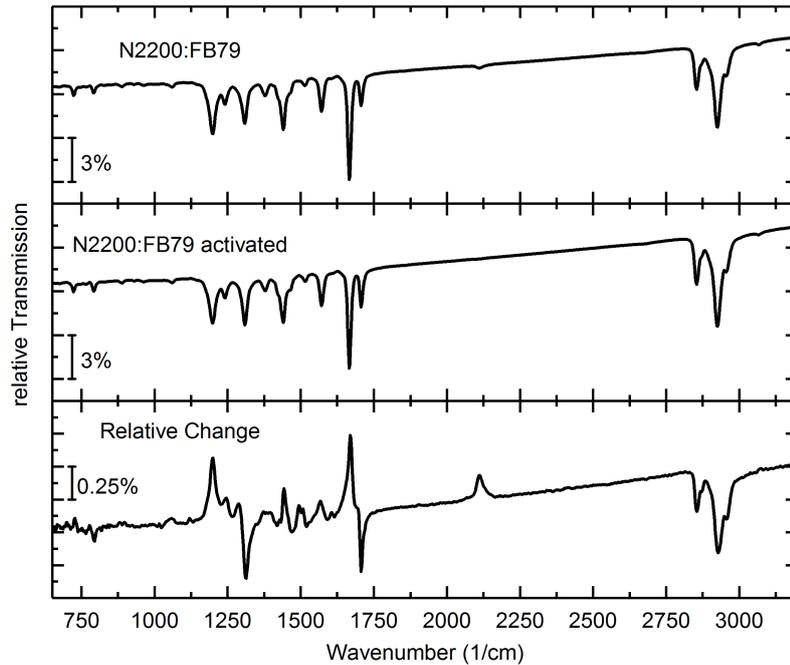


Abbildung 5.16.: Oben: relatives Transmissionsspektrum von mit FB79 dotierten N2200. Mitte: relatives Transmissionsspektrum von mit FB79 dotierten N2200, nachdem es für 10 min bei 115 °C in Stickstoffatomssphäre ausgeheizt wurde. Unten: Zeigt die relativen Änderungen durch die thermische Behandlung.

aktivierten Film hin und Banden nach unten auf eine Zunahme. Die Abbildung der relativen Änderungen ist kleiner skaliert als die anderen beiden Graphen. Die Abnahme der Bande um 2111 cm^{-1} entspricht dabei genau den Erwartungen im Falle einer Aktivierung des Dotanten.

Die N_3 -Gruppe soll theoretisch neue chemische Bindungen mit dem Polymer eingehen und so den Dotanten in der Matrix verankern. Dadurch verschwindet die Bande bei 2111 cm^{-1} . Die restlichen Änderungen sind mit Vorsicht zu betrachten. Dadurch, dass es sich hier um zwei unterschiedliche Filme handelt, können Abweichungen in ihrer Schichtdicke eine Zunahme bzw. Abnahme der typischen N2200 Absorptionsbanden erklären. Jedoch sind dabei keine asymmetrischen Änderungen zu erwarten. Die Änderungen um 1700 cm^{-1} und um 1200 cm^{-1} sprechen für eine Änderung der N2200-Schicht, was durchaus zu erwarten ist. Da sich die N_3 -Gruppe chemisch an das Polymer bindet sind kleine Änderungen in der Polymerstruktur zu erwarten, welche die kleinen Änderungen in dem Relativspektrum erklären. In Anhang findet sich die Abbildung (A.12) mit der Umwandlung einer weiteren Schicht aus N2200:FB79 sowohl thermisch als auch durch UV-Licht.

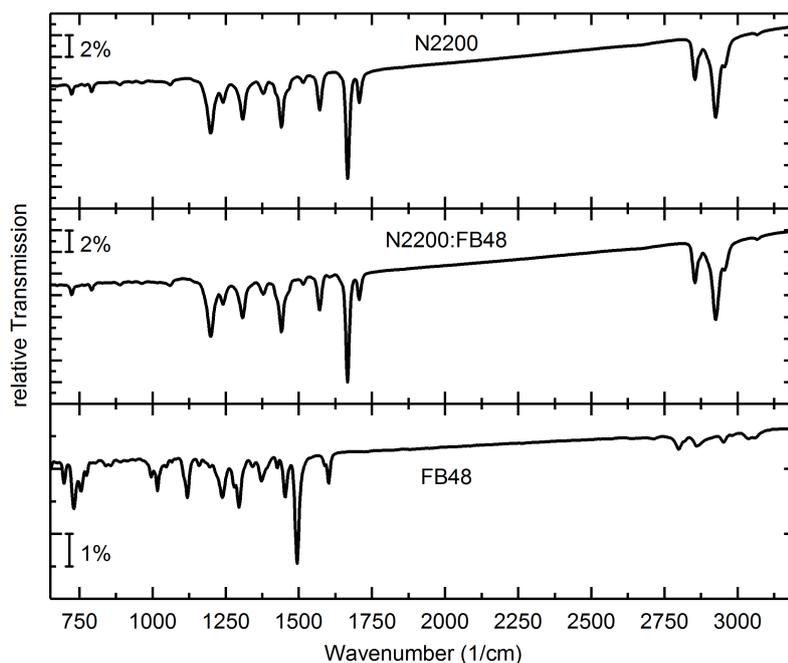


Abbildung 5.17.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum von N2200 unter einem Winkel von 10° . Mitte: Relatives Transmissionsspektrum von mit FB48 dotiertem N2200. Unten: Relatives Transmissionsspektrum von FB48 unter einem Winkel von 10° .

N2200:FB48

In Abbildung (5.17) sind relative Transmissionsspektren von N2200, N2200 dotiert mit FB48 und von dem Derivat FB48 gezeigt. Vergleicht man die Transmissionsspektren von N2200 und N2200:FB48, so ergeben sich in der Betrachtung der Transmissionsspektren keine Unterschiede. Um die erwarteten Änderungen zu verdeutlichen, wurde im unteren Teil des Graphen ein Transmissionsspektrum von einer Schicht mit dem Derivat FB48 hinzugefügt. Die stärkste Absorptionsbande von FB48 liegt bei 1500 cm^{-1} . Diese Bande ist jedoch nicht in der Schicht von N2200:FB48 zu erkennen. Die dotierte Schicht wurde in der Ausgangslösung in einem molaren Verhältnis von 10:1 gemischt. Dies entspricht einer erwarteten Konzentration von Dotanten im Film von etwa 9%. Dieser Anteil ist signifikant genug, um Absorptionsbanden des Dotanten im Spektrum von N2200:FB48 zu erwarten.

Aus dem Transmissionsspektrum kann also nicht auf eine Anwesenheit des Dotanten im Film geschlossen werden. Um dennoch eine mögliche Dotierung sicherstellen zu können, wurden von **L. Müller** Leitfähigkeitsmessungen an einer Schicht aus N2200:FB48 vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung (5.20) zu finden. Die Leitfähigkeit ist im Vergleich zur N2200 Schicht um etwa vier Größenordnungen höher. Somit ist eine erfolgreiche Dotierung über die elektrische Messung bestätigt worden.

Die mangelnden FB48 Absorptionsbanden in der dotierten Schicht können auf

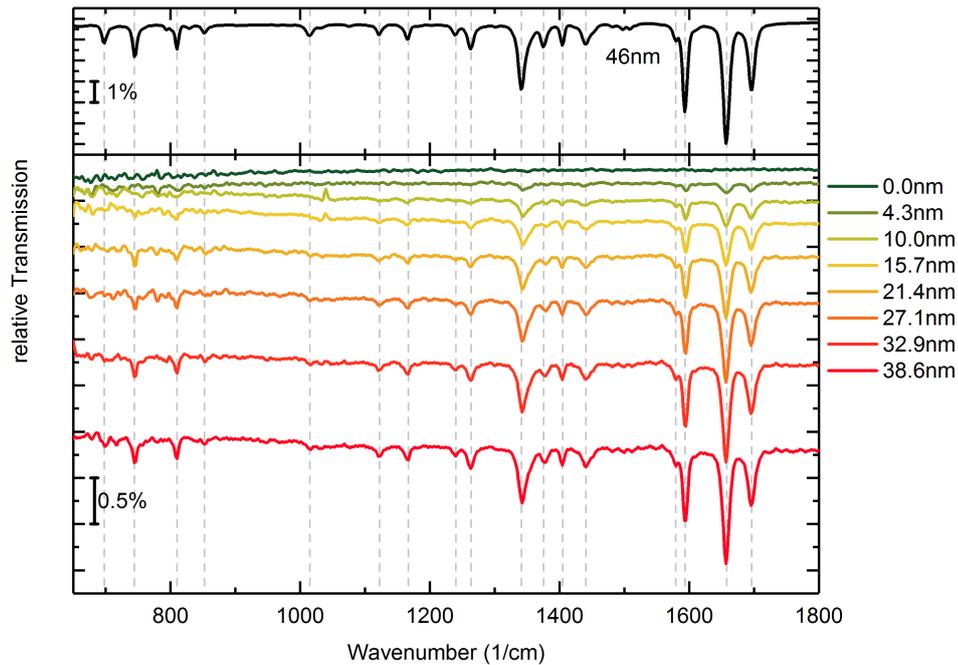


Abbildung 5.18.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum von mit PEPTC mit einer Schichtdicke von 46 nm. Unten: Relatives Transmissionsspektrum von PEPTC auf dem Derivat FB67. PEPTC wurde auf eine Schicht aus FB67 aufgedampft. Zu sehen sind die relativen Änderungen, durch das Aufdampfen. Grau gestrichelte Linien deuten die Absorptionsbanden aus dem reinen PEPTC-Film an.

mehrere Effekte hindeuten. Einerseits ist eine Änderung im Transmissionsspektrum zwischen dem neutralen FB48 und dem geladenen FB48 zu erwarten, dieser Effekt würde aber kein völliges Fehlen von Absorptionsbanden, die nicht zu N2200 gehören, erklären. Wie schon für die Schicht aus N2200:FB79 angedeutet, geht aus der Veröffentlichung von [45] hervor, dass Derivate von DMBI sich auf der Oberfläche des N2200 anhäufen. Somit scheint nur ein Teil des Dotanten in oder auf der Schicht von N2200 zu verbleiben und der Rest geht während der Rotationsbeschichtung verloren.

Die deutlich geringere Konzentration des Dotanten, würde ein Fehlen der Absorptionsbanden erklären. Eine geringere Konzentration des Dotanten spricht dann gleichzeitig für eine sehr gute Effizienz der Dotierung.

5.2.2. Dotierung von PEPTC

In Abschnitt 4.1.1 wurde bereits auf die Probleme beim Flüssigprozessieren von PEPTC eingegangen. Da bei der Flüssigprozessierung keine geschlossenen PEPTC-Filme erreicht werden konnten, wurden PEPTC-Filme im UHV aufgedampft. In der Abbildung (A.5) im Anhang sind mikroskopische Aufnahmen einer flüssigprozessierten Schicht dargestellt.

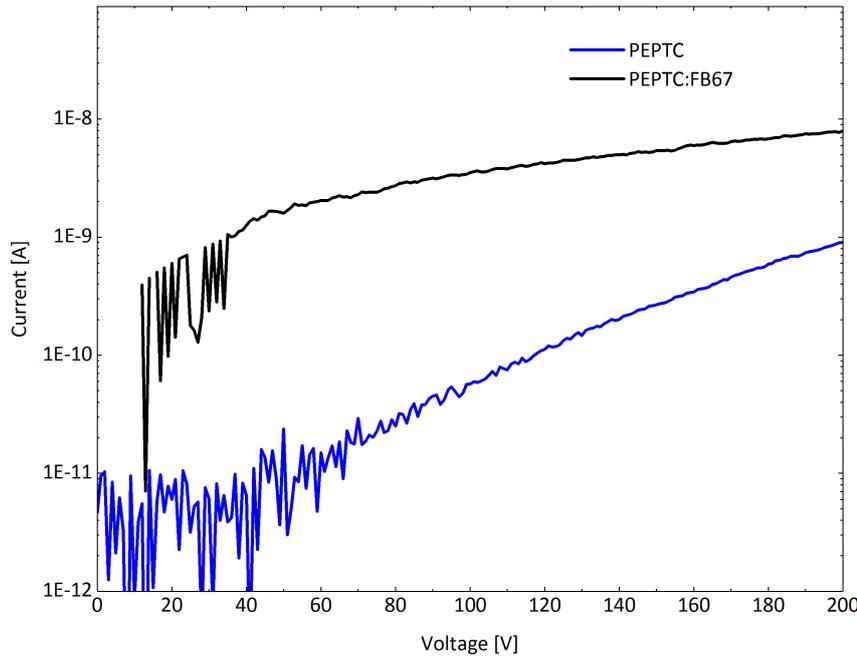


Abbildung 5.19.: In schwarz ist die IV-Kurve einer reinen PEPTC-Schicht dargestellt und in blau die IV-Kurve der Schicht aus PEPTC und dem Derivat FB67.

Um PEPTC mit den n-DMBI Derivaten zu dotieren, wurde eine Schicht FB67 rotationsbeschichtet und anschließend eine Schicht PEPTC aufgedampft. Um eine mögliche Dotierung zu untersuchen, wurden elektrische Messungen von **L. Müller** vorgenommen. Die Abbildung (5.19) zeigt das Strom-Spannungs Verhalten für eine Dotierung von PEPTC mit dem Derivat FB67. Vergleicht man die reine PEPTC-Schicht mit der dotierten Schicht, so ist eine Erhöhung des Stroms von knapp zwei Größenordnungen zu registrieren. Die Erhöhung des Stroms, lässt sich nicht nur durch eine erfolgreiche Dotierung erklären, da der Unterschied im Vergleich zu anderen Dotierungen relativ klein anzusehen ist. Eine mögliche Erklärung für die Erhöhung des Stroms ist die Ausbildung eines leitenden Kanals an der Grenzschicht zwischen dem Derivat FB67 und PEPTC. Für eine Dotierung wäre eine Diffusion der Dotanten notwendig. Um eine mögliche Diffusion zu untersuchen, müssen die in-situ Spektren während dem Aufdampfen in Betracht gezogen werden.

In Abbildung (5.18) ist oben das relative Transmissionsspektrum von PEPTC mit einer Schichtdicke von 46 nm dargestellt. Unten in der Abbildung sind die Transmissionsspektren während der in-situ Messung für verschiedene nominelle Schichtdicken gezeigt. Diese Spektren zeigen die Änderung durch das Aufdampfen von PEPTC. Daher sind auch keine Absorptionsbanden von dem Dotanten FB67 zu erkennen. Aus dem Vergleich zu dem PEPTC Spektrum sind keine Unterschiede zu der in-situ Messungen zu beobachten, die auf eine Dotierung des Film schließen würden. Anschließend zum Aufdampfen von

PEPTC, wurde weiterführend eine in-situ Messung vorgenommen, um eine mögliche Diffusion zu beobachten. Es wurden jedoch keine Änderungen in einem Zeitraum von mehreren Stunden gemessen, was gegen eine Diffusion des Dotanten in den Film aus PEPTC spricht.

5.3. Drift von Dotanten im elektrischen Feld

Um die Frage nach einer erfolgreichen Dotierung mit den Dotanten von dem Polymer N2200 zu beantworten, wurden elektrische Leitfähigkeitsmessungen von **L. Müller**³ durchgeführt. Dazu wurden in Lösung dotierte Filme von N2200 rotationsbeschichtet. Es wurden dotierte Filme mit allen drei Derivaten FB48, FB67 und FB79 prozessiert. Die Leitfähigkeiten der einzelnen Schichten sind in Abbildung (5.20) dargestellt.

Für alle Messungen der selbsthergestellten dotierten N2200 Filme sind vier bis fünf Größenordnungen größere Leitfähigkeiten gemessen worden. Darüber hinaus gab es auch einen Effekt auf die Leitfähigkeit durch die Schichtdicke. Für die Messung vom 23.05.2017 wurde eine Leitfähigkeit von $10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für eine Schichtdicke von 140 nm gemessen. Am 28.07.2017 wurde eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für eine Schichtdicke von etwa 20 nm bestimmt. Die deutlich höhere Leitfähigkeit für die dünnere Schicht ist erstaunlich. Es wäre möglich, dass das Derivat FB48 und N2200, bei einer geringeren Menge an Material in der Lösung besser, gemischt wurden und keine bzw. eine kleinere Phasenseparation bei der dünnen Schicht, als bei der dicken Schicht, aufgetreten ist. Aus den Leitfähigkeiten geht allgemein hervor, dass N2200 erfolgreich mit den von uns verwendeten n-DMBI Derivaten dotiert werden konnte.

Nachdem eine erfolgreiche Dotierung gemessen werden konnte, stellt sich die Frage, ob auch ein Drift der Dotanten in dem Polymer N2200 beobachtet werden kann. In den Grundlagen wurde die entwickelte These für einen Drift der Dotanten beschrieben (siehe Kapitel 2.3.2). Es ergab sich eine Charakteristik in den Strom-Zeit-Kennlinien der Strom-Spannungs-Messungen, die für einen Drift der Dotanten steht. Diese Charakteristik wurde auch für die Dotanten FB48, FB67 und FB79 in dem Polymer N2200 gemessen. In Abbildung (5.21) sieht man die Strom-Zeit-Kennlinien von mit FB48 dotierten N2200 und in Abbildung (5.22) mit FB67 dotiert. Dabei wurden für die Messung verschiedene elektrische Feldstärken angelegt. Es wurde ein Rechteckimpuls an den Kanal gegeben. Die Kanalbreite beträgt in dieser Messung $10 \mu\text{m}$. Die Feldstärken lagen zwischen $4,1 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$ und $9,0 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$. Aus der Messung geht hervor, dass ein elektrische Feld von mindestens $8,6 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$ benötigt wird, um die Dotanten FB48 und FB67 in N2200 zum Driften zu bringen. Diese Spannung ist deutlich höher als p-Halbleiter Fall, wo P3HT mit MoCOMe dotiert wurde. Dort wurde für eine Kanalbreite von $120 \mu\text{m}$ eine Spannung von 200 V benötigt, was einer Feldstärke von $0,6 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$. Damit ist das elektrische Feld um einen Faktor 14 höher für die Kombination aus N2200 und FB48. In diesem Fall wäre also der

³M.Sc. Lars Müller, Ruprechts-Karl-Universität Heidelberg

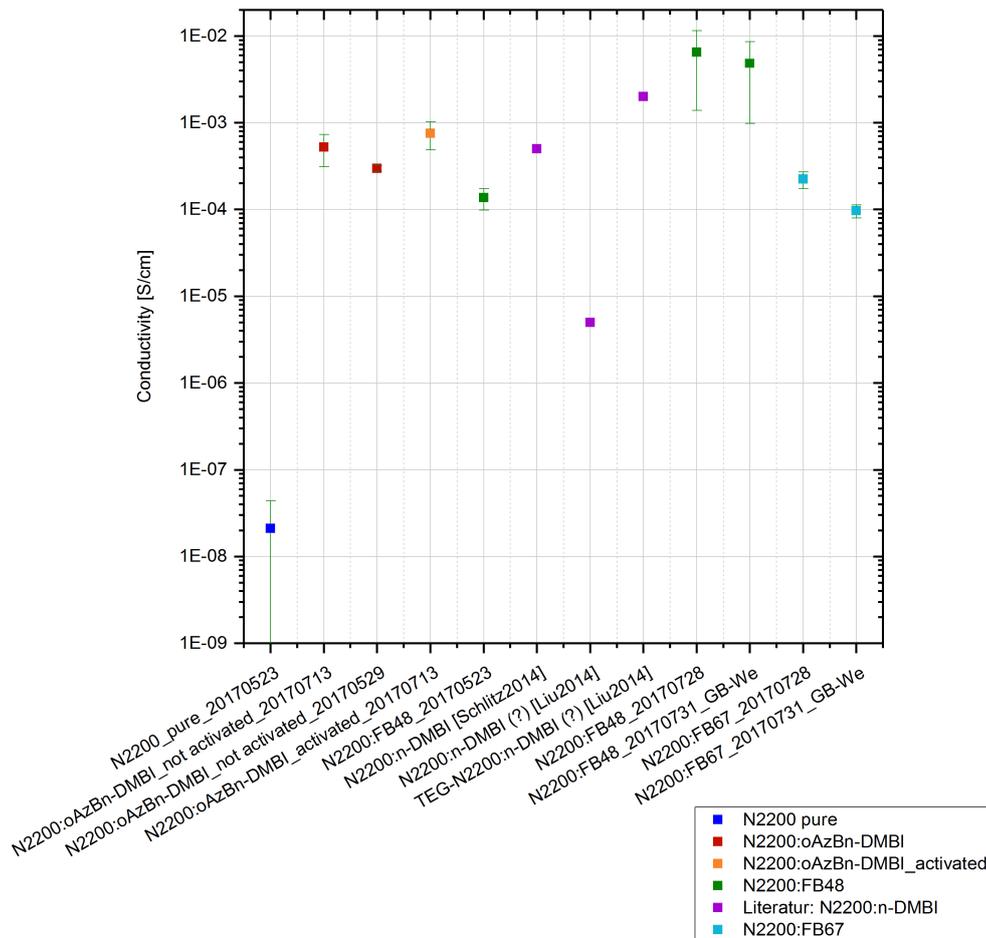


Abbildung 5.20.: Zeigt die Leitfähigkeiten von reinem N2200 und dotierten N2200 Filme. Zum Vergleich sind auch drei Literaturwerte eingetragen. Leitfähigkeiten von links nach rechts: Reine N2200 Schicht, N2200:FB79 nicht aktiviert, N2200:FB79 nicht aktiviert, N2200:FB79 aktiviert, N2200:FB48, N2200 mit n-DMBI Derivat siehe [45], N2200 mit n-DMBI Derivat siehe (???), N2200 mit n-DMBI Derivat siehe (???), N2200:FB48, N2200:FB48 nach Wochenende in Stickstoffatmosphäre, N2200:FB67, N2200:FB67 nach Wochenende in Stickstoffatmosphäre. (L. Müller)

Drift der Dotanten für herkömmliche elektrische Felder in zum Beispiel Transistoren nicht bemerkbar und daher für die Leistung der Anwendung nicht zu berücksichtigen.

Für die Strom-Zeit-Kennlinien ergab sich für mit dem Derivat FB79 dotierten N2200 auch eine Charakteristik, die für einen Drift der Dotanten spricht. In Abbildung (5.23) ist die Strom-Zeit-Kennlinie von FB79 in N2200 dargestellt. Die Stromspitzen deuten auf einen Drift der Dotanten hin, was zu einem größeren Widerstand an den Kontakt führt und in einem Stromabfall an den Kontakten resultiert. Es wurden viele unterschiedliche Kanäle ausgemessen und diese Charakteristik wurde nur vereinzelt gemessen. Die Spannung für einen Drift der Dotanten ist wiederum sehr hoch bzw. sogar höher als bei FB48.

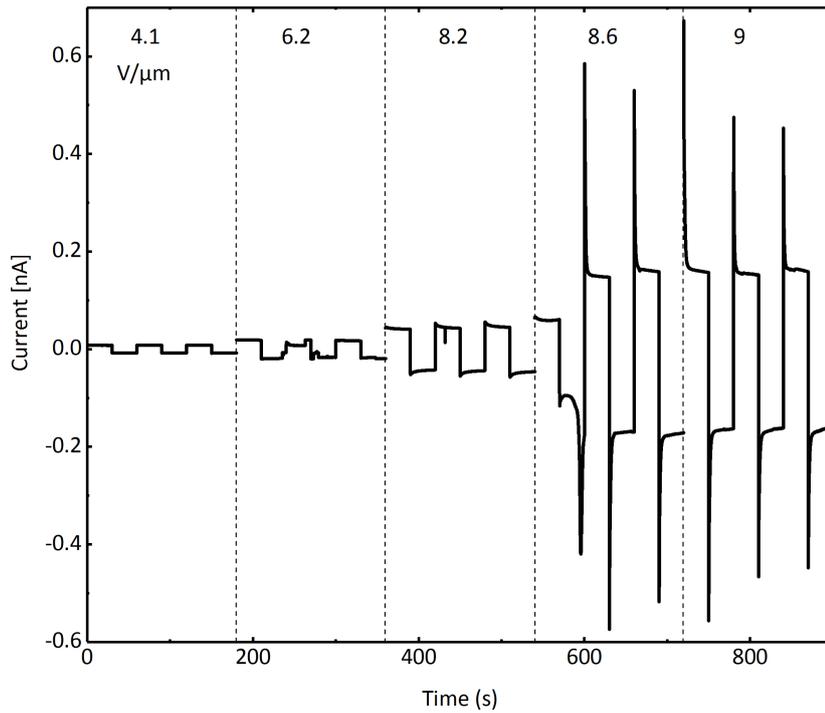


Abbildung 5.21.: Zeigt die Strom-Zeit-Kennlinien für verschiedene elektrische Feldstärken. (L. Müller) Gemessen wurden die Daten an einer Schicht aus N2200 dotiert mit dem Derivat FB48.

Die dotierte Schicht aus N2200 und FB79 wurde auch mit Hilfe einer UV-Lampe von 254 nm aktiviert. Leider haben weitere Messungen keine Reduzierung des Driftverhaltens und damit eine Immobilisierung erbracht. Die drei Dotanten FB48, FB67 und FB79 stellen ein gutes System dar, um Einflüsse auf die Schwellspannung zu untersuchen. Jedes der Moleküle hat strukturelle Unterschiede, die die Beweglichkeit der Dotanten beeinflussen können. Mit neuem Material könnte man eine weiterführende Studie durchführen, um die Statistik zu verbessern und dadurch eine bessere Charakterisierung der Einflüsse struktureller Unterschiede zu ermöglichen. Darüberhinaus ist auch eine Untersuchung weiterer möglicher Ankergruppen von Interesse, da die Acid-Gruppe nicht die gewünschte Immobilisierung bei Aktivierung lieferte.

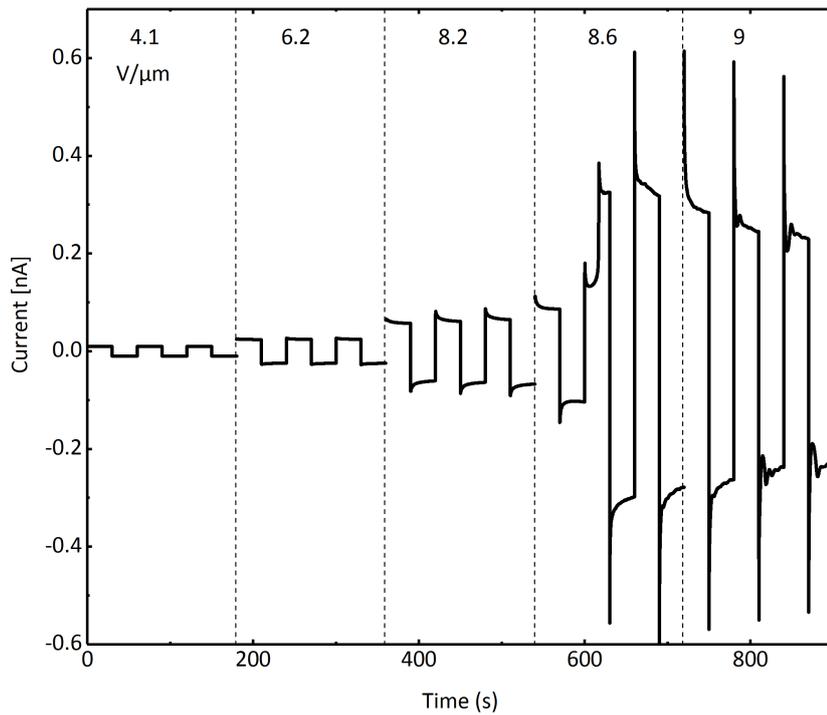


Abbildung 5.22.: Zeigt die Strom-Zeit-Kennlinien für verschiedene elektrische Feldstärken. (L. Müller) Gemessen wurden die Daten an einer Schicht aus N2200 dotiert mit dem Derivat FB67.

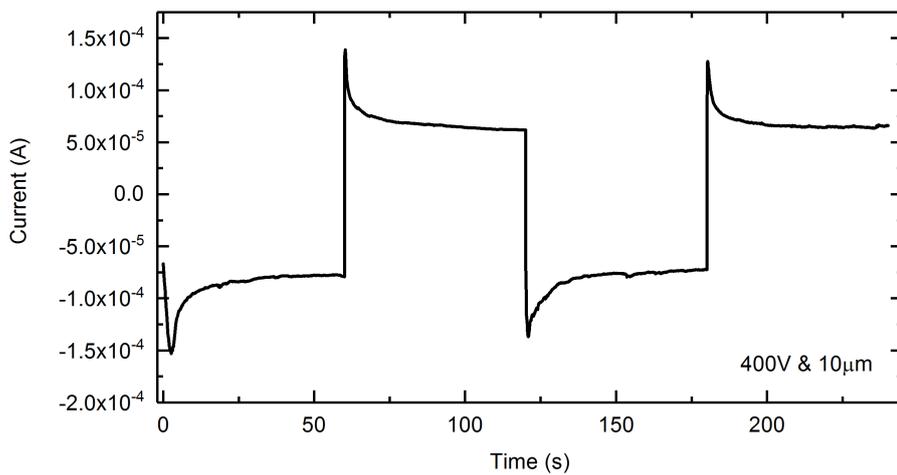


Abbildung 5.23.: Zeigt die Strom-Zeit-Kennlinien für die Maximalspannung von 400 V (schwarz). (L. Müller) Gemessen wurden die Daten an einer Schicht aus N2200 dotiert mit dem Derivat FB79.

6. Aromatisierung von PPP

In diesem Kapitel wird die Umwandlung des Präkursors zu Poly-Para-Phenylen (PPP), siehe Abschnitt 4.1.3, untersucht. Dabei werden experimentelle Schwierigkeiten, wie die temperaturabhängige Referenzierung des Substrats behandelt. Die Aromatisierung zu PPP wird anschließend in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Schichtdicke, Atmosphäre und Ausheiztemperatur untersucht.

6.1. MIR-Spektrum Präkursor

In diesem Abschnitt wird das experimentelle Transmissionsspektrum vom Präkursor von Poly-Para-Phenylen mit einer reduzierten DFT-Rechnung verglichen, da der Präkursor ein Polymer mit 25 Wiederholungen der Einheitszelle, siehe Abbildung (4.3), ist. Um mit der begrenzten zur Verfügung stehenden Rechenleistung dennoch eine DFT-Rechnung machen zu können, wurde nur ein Monomer berechnet. Der Monomer bestand aus drei Phenylringen, zwei Methylendgruppen und den beiden Methoxygruppen an den beiden Kohlenstoffatomen am mittleren Phenylring, die mit den benachbarten Phenylringen verbunden sind. Somit ist dieser Monomer um zwei Phenylringe kürzer als der Monomer in Abbildung (4.3) im Abschnitt 4.1.3. Dieses Monomer wurde als gasförmiges Molekül berechnet. Das resultierende simulierte Transmissionsspektrum vom Präkursor ist durch diese Annahmen nur als möglicher Richtwert zu sehen.

In Abbildung (6.1) ist oben das simulierte Transmissionsspektrum des Präkursors aus der DFT-Rechnung in blau gezeigt. Unten ist das relative Transmissionsspektrum vom Präkursor mit einer Schichtdicke von 73 nm. Im Gesamten stimmt das theoretische Spektrum sehr gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Abweichungen sind hauptsächlich im Bereich der (C-H)-Streckschwingungen von 2750 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} zu sehen. Dieser Unterschied ist durch den höheren Anteil der Endgruppen im Monomer verglichen mit dem Polymer zurückzuführen.

Die Absorptionsbande Nr. 2 ist im experimentellen Spektrum deutlich stärker ausgeprägt. Die Zuordnung der Banden findet sich in Tabelle (6.1). Diese Bande ist eine (C-H)-Beugeschwingung auf den Phenylringen und wird im Polymer, durch die deutlich höhere Anzahl von Phenylringen, stärker. Bei der Bande Nr. 3 handelt es sich um eine (C-O)-Streckschwingung die auf die Methoxygruppen zurückzuführen ist. Wieder ist im Polymer durch die höhere Wiederholungszahl eine stärkere Ausprägung zu erwarten, wie im experimentellen Spektrum bestätigt wird.

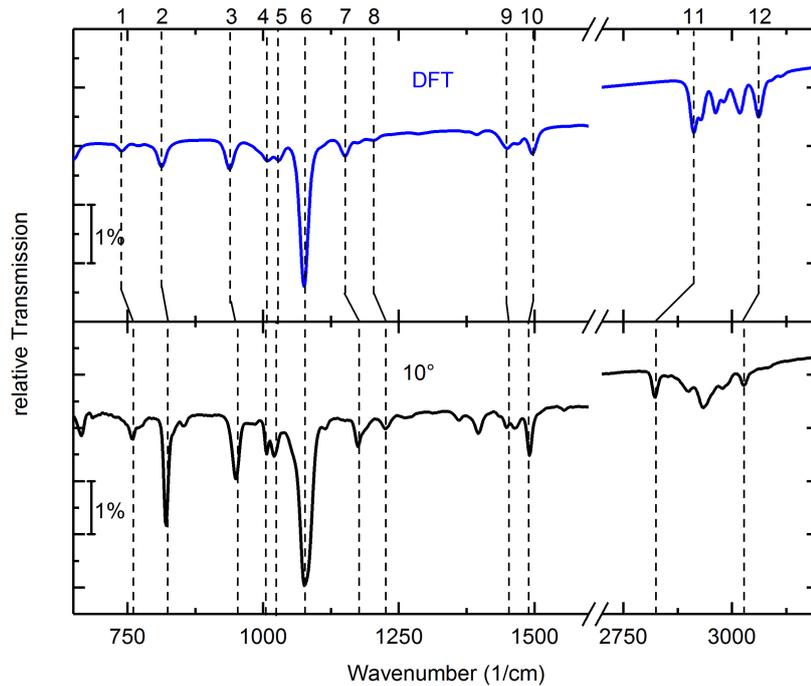


Abbildung 6.1.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung von dem Präkursor von Poly-Para-Phenylen in blau. Unten: Relatives Transmissionsspektrum von dem Präkursor von Poly-Para-Phenylen unter einem Winkel von 10° in schwarz. Zuordnung siehe Tabelle (6.1)

Nr.	Vibration	$\nu_{exp} [cm^{-1}]$	$\nu_{theo} [cm^{-1}]$
1	$\delta(C-H)$	758	763
2	$\delta(C-H)$	821	838
3	$\nu(C-O)_{sym}$	950	966
4	$\delta(C-C)$	1007	1039
5	$\delta(C-H)$	1020	1061
6	$\nu(C-O)_{asym}$	1076	1109
7	$\nu(C-C)$	1174	1187
8	$\delta(C-H)$	1226	1243
9	$\delta(C-H)_M$	1448	1492
10	$\delta(C-H)$	1490	1542
11	$\nu(C-H)_M$	2823	3002
12	$\nu(C-H)$	3027	3156

Tabelle 6.1.: Zuordnung der Absorptionsbanden vom Präkursor von Poly-Para-Phenylen. δ und ν stehen für Beuge- bzw. Streckschwingungen. Mit dem Index M ist die Methylendgruppe als Ort der Schwingung gekennzeichnet.

6.2. MIR-Spektrum Poly-Para-Phenylene

In diesem Abschnitt wird das experimentelle Transmissionsspektrum von Poly-Para-Phenylene (PPP) mit einer reduzierten DFT-Rechnung verglichen. Analog zur DFT-Rechnung vom Präkursor wurde eine reduzierte Monomereinheit angenommen. Die Einheitszelle von PPP ist in Abbildung (4.4) im Abschnitt 4.1.3 zu finden. Darüber hinaus wurde die Monomereinheit als gasförmiges Molekül simuliert. Aus der DFT-Rechnung wurde mit Hilfe von SCOUT ein relatives Transmissionsspektrum simuliert. Zur Vergleichbarkeit der Theorie und dem Experiment, wurde das simulierte Spektrum in Intensität und Wellenzahl skaliert. Daher sind nur die relativen Intensität innerhalb eines Spektrums mit den relativen Intensitäten innerhalb eines anderen Spektrums zu vergleichen. Die theoretischen Wellenzahlen in allen Tabellen sind die unskalierten berechneten Wellenzahlen.

In Abbildung (6.2) ist oben das simulierte Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung dargestellt. Unten ist das experimentelle Transmissionsspektrum unter einem Winkel von 10° mit einer Schichtdicke von 55 nm. Abgesehen von dem Bereich der (C-H)-Streckschwingungen um 2750 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} , ist wieder eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu sehen. Die meisten (C-H)-Streckschwingungen finden sich auf den Methylengruppen. Diese sind in dem Monomer anteilig viel höher vertreten und daher im experimentellen Spektrum mit einer deutlich reduzierten Intensität zu finden.

Die Anregung Nr. 7 ist im Experiment deutlich stärker als in der DFT-Rechnung. Bei dieser Anregung handelt es sich um eine (C=C)-Streckschwingung an den Phenylringen. Die höhere Absorption kann über den höheren Anteil an Phenylringen im Polymer erklärt werden. Die Zuordnung der Banden findet sich in Tabelle (6.2). Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass alle Banden mit dem Index M für die Methylgruppe schwächer und mit dem Index P für die Phenylringe stärker absorbieren.

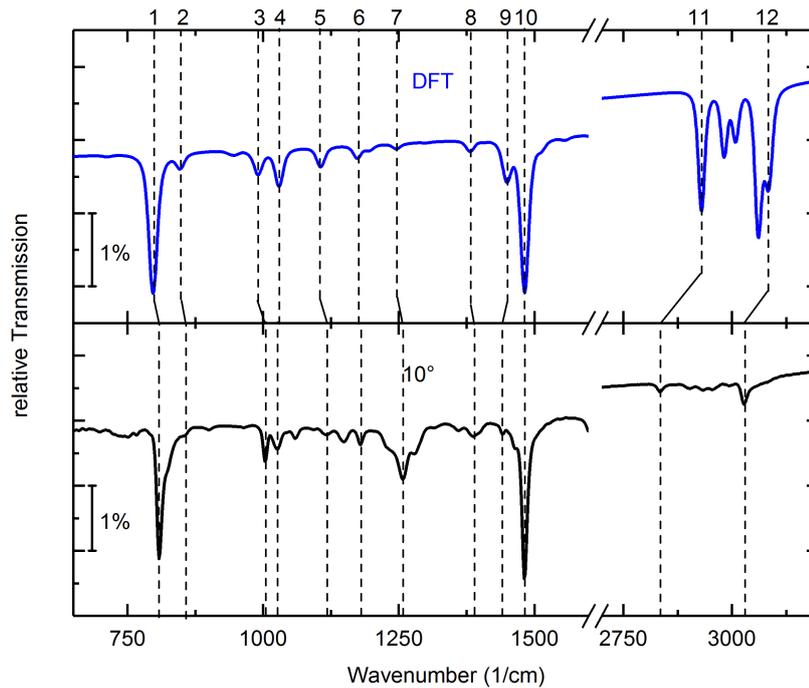


Abbildung 6.2.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum der DFT-Rechnung von Poly-Para-Phenylene in blau. Unten: Relatives Transmissionsspektrum von Poly-Para-Phenylene unter einem Winkel von 10° in schwarz. Zuordnung siehe Tabelle (6.2)

Nr.	Vibration	$\nu_{exp} [cm^{-1}]$	$\nu_{theo} [cm^{-1}]$
1	$\delta(C-H)_{sym}$	808	821
2	$\delta(C-H)_{asym}$	856	873
3	$\delta(C=C)_P$	1002	1021
4	$\delta(C-H)_M$	1025	1061
5	$\delta(C-H)_P$	1116	1139
6	$\delta(C-H)_P$	1178	1210
7	$\nu(C=C)_P$	1257	1284
8	$\nu(C-C)_P$	1386	1424
9	$\delta(C-H)_M$	1440	1495
10	$\delta(C=C)_P$	1481	1527
11	$\nu(C-H)_M$	2834	3020
12	$\nu(C-H)$	3027	3178

Tabelle 6.2.: Zuordnung der Absorptionsbanden von Poly-Para-Phenylene. δ und ν stehen für Beuge- bzw. Streck-schwingungen. Mit dem Index M oder P ist die Methylendgruppe bzw. die Phenylringe als Ort der Schwingung gekennzeichnet.

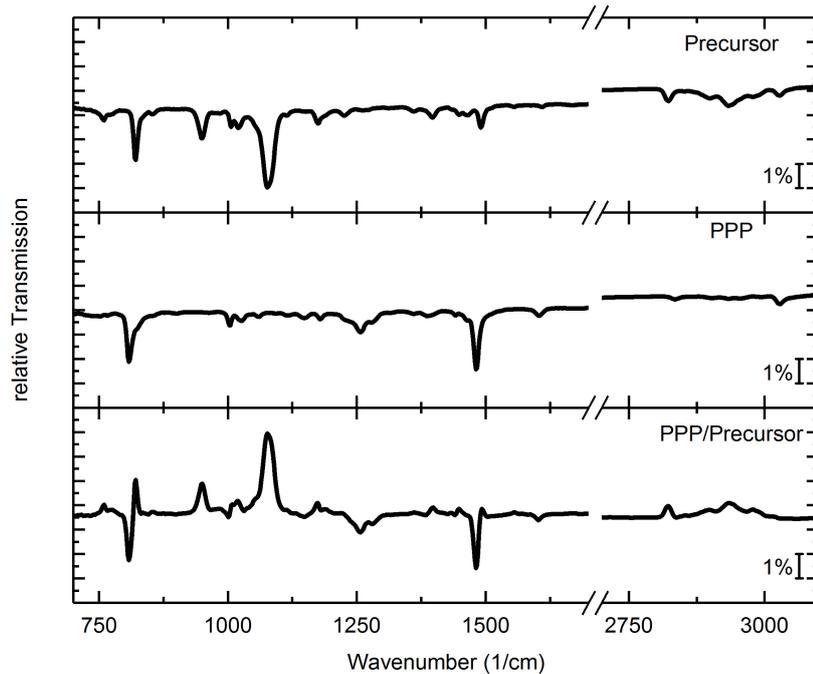


Abbildung 6.3.: Umwandlung vom Präkursor zu PPP in N_2 . Oben: Relatives Transmissionsspektrum einer Präkursor-Schicht mit einer Schichtdicke von 73 nm. Mitte: Relatives Transmissionsspektrum einer PPP-Schicht mit einer Schichtdicke von 55 nm. Unten: Relatives Transmissionsspektrum aus dem von PPP durch den Präkursor geteilten Transmissionsspektrum.

6.3. Vergleich der Aromatisierung von PPP in N_2 -Atmosphäre und UHV

In der Arbeit von A. Abdulkarim [12] wurden die Präkursor-Schichten in Stickstoff-Atmosphäre umgewandelt. Da die Messungen in dieser Arbeit im Hochvakuum durchgeführt wurden, wurden Messungen durchgeführt, um eventuelle Abweichungen zwischen einer Umwandlung in Stickstoff-Atmosphäre und im UHV auszuschließen. In Abbildung (6.3) und (6.4) sind die relativen Transmissionsspektren beider Umwandlungen dargestellt. Die Abspaltung der ($O-CH_3$)-Gruppe oder Methoxy-Gruppe bei der Aromatisierung des Präkursors zum PPP ist vor allem durch die Abnahme der (C-H)-Streckschwingungen im Bereich um 2900 cm^{-1} und der beiden (C-O)-Schwingungen um 950 cm^{-1} und 1076 cm^{-1} sichtbar. In der Abbildung (6.3) ist oben das Transmissionsspektrum des Präkursors, in der Mitte das Transmissionsspektrum von PPP und unten die relative Änderung von Präkursor zu PPP gezeigt.

Alle Banden, die im unteren Spektrum nach oben zeigen, stehen für eine Abnahme der Bande und die Banden, die nach unten zeigen, für eine Zunahme der Banden. Die Bande bei 950 cm^{-1} ist durch ihr vollständiges Verschwinden in der reinen PPP-Schicht ein guter Maßstab für die Umwandlung des Präkursors, da diese als (C-O)-Streckschwingung nur im Präkursor angeregt

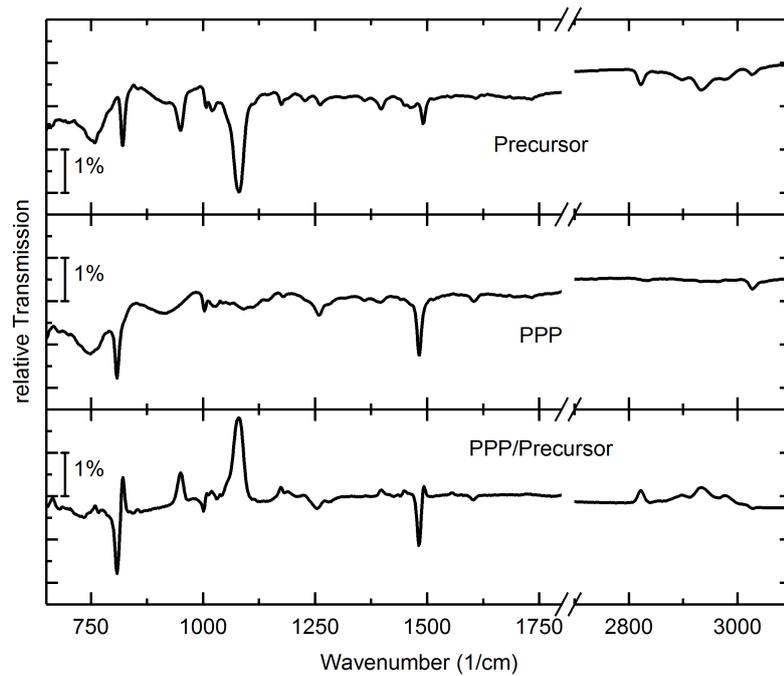


Abbildung 6.4.: Umwandlung vom Präkursor zu PPP im UHV. Oben: Relatives Transmissionsspektrum einer Präkursor-Schicht mit einer Schichtdicke von 50 nm. Mitte: Relatives Transmissionsspektrum einer PPP-Schicht mit einer Schichtdicke von etwa 50 nm. Unten: Relatives Transmissionsspektrum aus dem von PPP durch den Präkursor geteilten Transmissionsspektrum.

werden kann. Vergleicht man diese Spektren mit den UHV-Spektren in Abbildung (6.4), welche symmetrisch zu Abbildung (6.3) aufgebaut ist, so sind die Spektren sehr gut miteinander zu vergleichen. Abweichungen der Intensität liegen vor allem an den unterschiedlichen Schichtdicken der Präkursorfilme. In der Stickstoffatmosphäre wurde ein Film mit einer Schichtdicke von 73 nm und im UHV mit einer Schichtdicke von 50 nm umgewandelt.

Auffällig sind die breiten Absorptionen unterhalb von 1000 cm^{-1} in den relativen Transmissionsspektren des Präkursorfilms und der PPP-Schicht im UHV. Diese Abweichungen stammen vom Silizium. Die Referenzierung des Siliziums in der UHV-Kammer, kann sich als schwierig gestalten, da für die Siliziumreferenz und die Probe, die Kammer jeweils justiert werden muss. Dabei können sich leichte Abweichungen ergeben. In diesem Fall lag zwischen den beiden Messungen 24 Stunden. Daher musste zum Beispiel auch der Detektor neu eingekühlt werden. Vergleicht man die beiden Änderungsspektren im jeweils unteren Teil der Abbildungen, so sind keine Unterschiede bei der Umwandlung in Stickstoffatmosphäre oder UHV zu erkennen. Somit beeinflusst das UHV die Umwandlung des Präkursors nicht messbar.

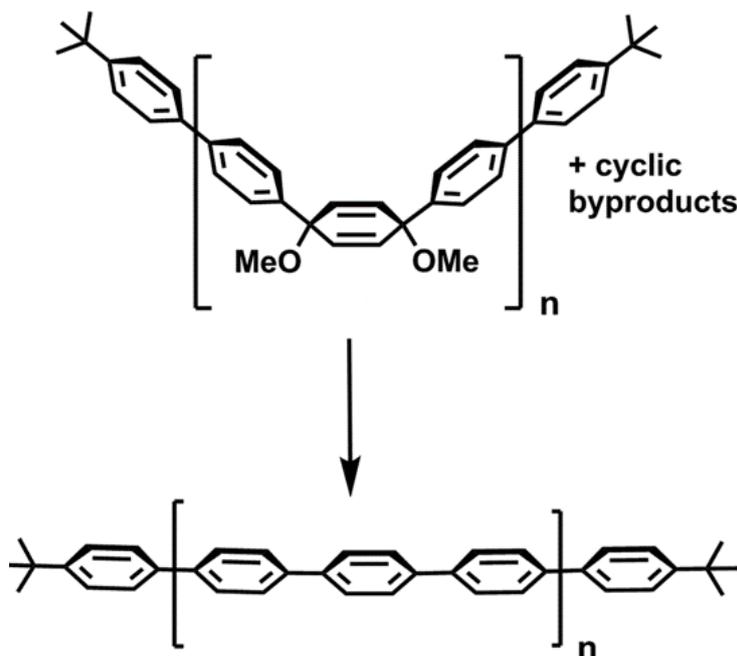


Abbildung 6.5.: Zeigt die Strukturformel des Ausgangsprodukts (*engl. Precursor*) und die Strukturformel des Endprodukts (Poly-Para-Phenylene). [12]

6.4. Ausheizen von PPP im UHV

In diesem Abschnitt wird die in-situ Messung der Aromatisierung genauer untersucht.

6.4.1. Aromatisierungs-Prozess

Um die Änderungen im Transmissionsspektrum zu verstehen, werden zunächst die Schritte der Aromatisierung erklärt. In Abbildung (6.5) ist der Präkursor des Poly-Para-Phenylens (PPP) schematisch dargestellt. Er besteht aus den beiden Randgruppen aus einem Phenylring und einer Methylendgruppe, sowie der Wiederholungszelle aus drei Phenylringen, welche durch die beiden Methoxygruppen (MeO) voneinander getrennt sind. Das heißt, das konjugierte System aus π -Elektronen wird durch die sp^3 -Hybridisierung der beiden Kohlenstoffatome unterbrochen, die den mittleren Phenylring mit den beiden anderen verbinden und jeweils noch an eine Methoxy-Gruppe gebunden sind.

Wird nun dem Präkursor thermische Energie zugeführt, so wird die Bindung mit den Methoxygruppen energetisch nicht mehr favorisiert. Diese werden abgespalten und die beiden Kohlenstoffatome ändern ihre Hybridisierung von sp^3 zu sp^2 . Durch die Veränderung der Orbitale entsteht nun jeweils ein p-Orbital, wodurch das System aus π -Elektronen geschlossen wird. Das Fehlen der Methoxygruppen und der neue energetische Zustand erlaubt eine Änderung der Ausrichtung der Phenylringe, was zu einer Streckung des Polymers führt. Die Aromatisierung von PPP wird von verschiedenen Größen beeinflusst.

Es werden im Folgenden die möglichen Abhängigkeiten zur Temperatur, der Zeit und der Schichtdicke untersucht. Um die benötigte Temperatur für die Aromatisierung zu bestimmen, wurde an dem Präkursor von **A. Abdulkarim** eine thermogravistische Messung vorgenommen (*engl. thermogravimetric Analysis (TGA)*). Die Messung basiert auf der Massenänderung während eines Ausheizprozesses. Man erhält einen Massenverlust in Abhängigkeit zur Temperatur. Im Anhang in Abbildung (A.15) ist die TGA-Messung des Präkursors zu finden. Aus dieser Messung geht hervor, dass der Massenverlust bei einer Temperatur von etwa 180 °C beginnt und bis zu einer Temperatur von 300 °C abgeschlossen ist. Die Messung wurde in Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Daraus ergaben sich für die Aromatisierung in der Arbeit von A. Abdulkarim [12] folgende Parameter: Die Umwandlung wurde bei einer Temperatur von 300 °C für einen Zeitraum von 2 h in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Filme konnten in von A. Abdulkarim nur bis zu einer Schichtdicke von 20 nm vollständig umgewandelt werden.

6.4.2. Temperatur-Abhängigkeit des Siliziumsubstrats

Die untersuchte Aromatisierung von dem Präkursor zu Poly-Para-Phenylen wird durch ein Ausheizen der Probe erreicht. Dazu wird die Probenhalterheizung verwendet, die schon in Kapitel 3.2.1 angeführt wurde.

Bei dieser Messung sind nur die Änderungen in der Präkursor-Schicht von Interesse. Da die Temperatur jedoch auch einen Einfluss auf das Siliziumsubstrat hat, müssen die beobachteten Änderungen des Präkursors und die des Siliziumsubstrats getrennt werden. Um diese Einflüsse vom Silizium zu minimieren, wurde ein Siliziumsubstrat ausgeheizt und die relativen Änderungen gemessen. Einzelne, der in-situ gemessenen Transmissionsspektren zu der Messung in Abbildung (6.6), finden sich repräsentativ in Abbildung (6.7). Um die Messungen der Siliziumreferenz als Referenz für die Präkursor-Messungen verwenden zu können, wurde für die Referenz und den Präkursor jeweils das gleiche Messprotokoll benutzt. Die Messung verlief dabei in mehreren Schritten.

Als Erstes wurde eine Messung gegen Leerkanal durchgeführt. Dann wurde eine Messung gegen sich selbst referenziert durchgeführt und fortlaufend in-situ weitergemessen. Die Leistung der Heizfilamente wurde über die Spannung geregelt. Dazu wurde die Spannung im zweiten Schritt auf 3 V und dann in 1 V pro 5 min Schritten bis 7 V erhöht. Mit einer Spannung von 7 V konnte eine Temperatur von etwa 270 °C erreicht werden. Dieses Messprotokoll wurde nur für die Eichung der Thermoelemente verwendet. Für die eigentliche Messung der Aromatisierung wird im Kontext ein weiteres Messprotokoll eingeführt. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung (6.6) aufgezeichnet. Für jede Spannungserhöhung wurde auch der Kammerdruck P_C , die Temperaturen der beiden Thermoelemente T_T und T_B , die Spannung U und der Strom I vermerkt. Der Kammerdruck hat bei diesen Messungen einen Druck von $P_C \leq 3 \cdot 10^{-8}$ mbar nicht überschritten.

In den Umwandlung in der UHV-Kammer wurde immer die Temperatur des

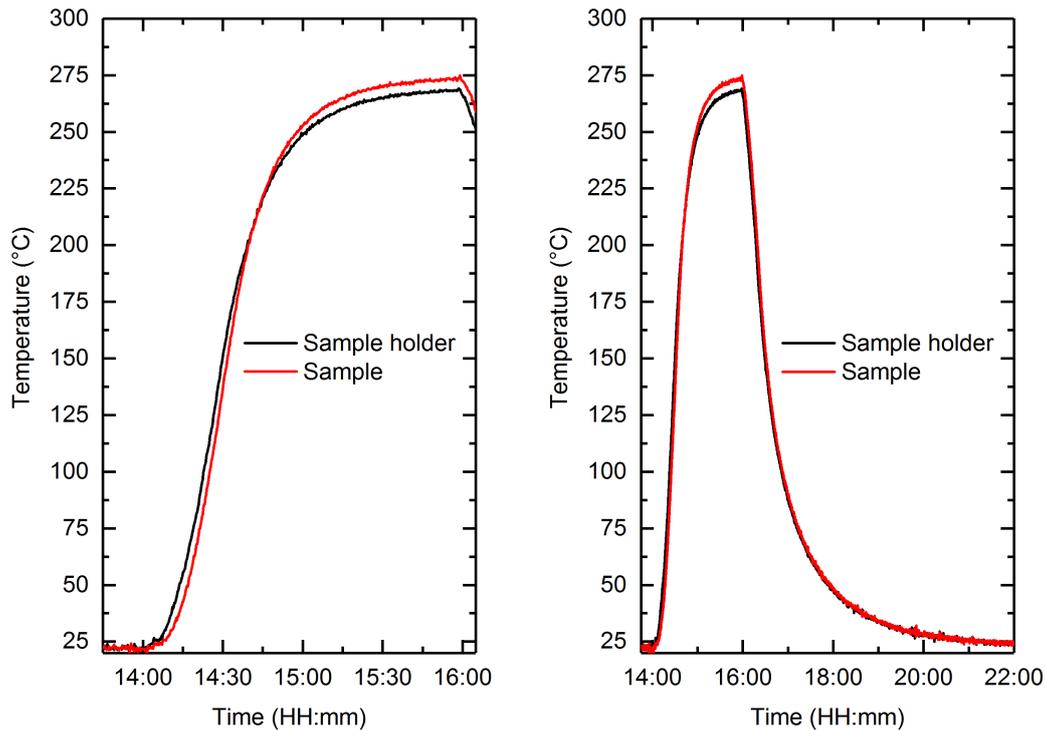


Abbildung 6.6.: Links: Temperaturverlauf des Probenhalters in schwarz und der Probe in rot beim Ausheizen über das Heizfilament. Rechts: Gesamter Temperaturverlauf über das Ausheizen und Abkühlen, gleiche farbliche Kodierung wie in der linken Abbildung.

Probenhalters T_T benutzt, welche die höhere der beiden Temperaturen T_T und T_B war. Um die möglichst exakte Temperatur des Substrats zu bestimmen, wurde eine Eichmessung durchgeführt, bei der das Thermoelement T_B an dem Substrat befestigt wurde. Diese Messung ist in Abbildung (6.6) dargestellt. Man erkennt aus dieser Messung, dass die Temperatur des Substrats bis etwa 210°C unterhalb der Temperatur des Probenhalters liegt. Danach liegt die Temperatur des Substrats höher als die des Probenhalters. Diese systematischen Abweichungen liegen dabei unter einer Abweichung von $\mp 5^\circ\text{C}$. Der angenommene statistische Messfehler der Thermoelemente wurde mit einem Fehler von 1% berücksichtigt.

Die aufgenommenen relativen Transmissionsspektren können nun als Referenz für die Präkursor-Schichten verwendet werden. Dabei ist es wichtig, dass beide Siliziumsubstrate vom gleichen Wafer kommen, um zusätzliche Abweichungen, durch Unterschiede in Rauheit, Dicke der Oxid-Schicht und Reinheit des Wafers, ausschließen zu können. Betrachtet man die Unterschiede in Abbildung (6.7), so sind mehrere Änderungen zu beobachten. Die Banden unterhalb von 1600 cm^{-1} gehören einerseits zu Phononen im Silizium und im Siliziumoxid. Durch die höhere Temperatur verschiebt sich der Wirkungsquerschnitt zu hö-

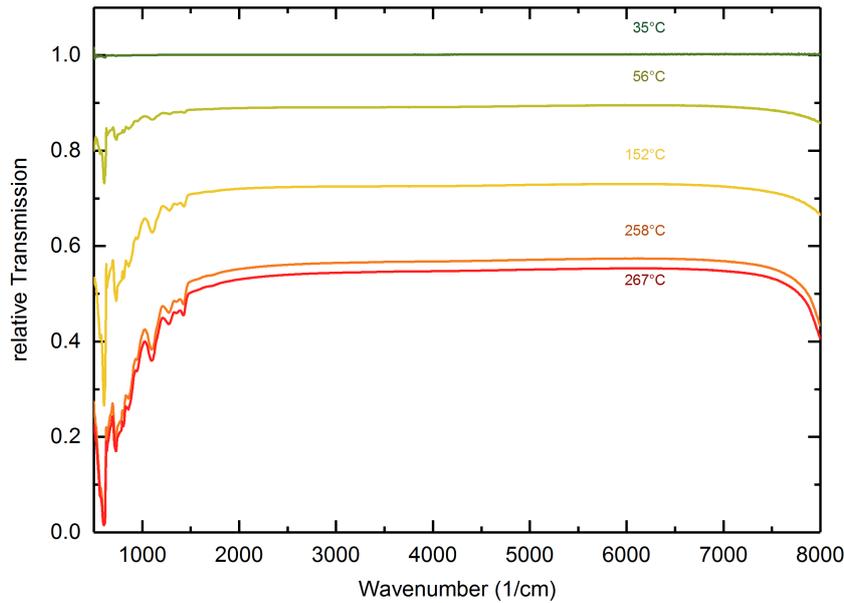


Abbildung 6.7.: Zeigt die relative Transmissionsspektren von Silizium bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren wurden während der Temperaturmessung von Abbildung (6.6) in-situ aufgenommen. Die relativen Transmissionsspektren sind gegen das Silizium bei Raumtemperatur referenziert. Somit sind die Änderungen thermischen Anregungen zuzuordnen.

heren Wellenzahlen. Dies resultiert in einer höheren Absorption der Anregungen. Durch die höhere Temperatur werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Da es sich um eine indirekte Bandlücke handelt, werden zusätzliche Phononen angeregt. Außerdem wird, gemäß dem Drude-Modell für freie Elektronen, Licht vermehrt gestreut, was die Basislinie absenkt. [46]

6.4.3. IR in-situ Messung der Aromatisierung

Die in-situ Messung wurde in der UHV-Kammer vorgenommen. Für die Messung selbst wurde der Globar, der KBr-Strahlteiler und der MCT-Detektor in Transmissionsgeometrie verwendet. Die Auflösung bei dieser Messung beträgt 4 cm^{-1} . Eine Blende von 1 mm und 200 Scans pro Spektrum wurden eingestellt. Die Probe befand sich in einem Winkel von 5° zum IR-Strahl, was einem nahezu senkrechten Einfall entspricht. IR-Spektren wurden fortlaufend gemessen und gegen das Spektrum der Probe zu Beginn der Messung, referenziert. So ergab sich für das erste Spektrum eine 100%-Linie. Aus Abbildung (6.8) geht die Temperatur des Probenhalters, während der in-situ Umwandlung, hervor.

Zu Beginn der Messung wird eine Spannung von 3 V angelegt. Diese werden dann in zeitlichen Abständen von 5 min bis 60 min um je 0,5 V erhöht.

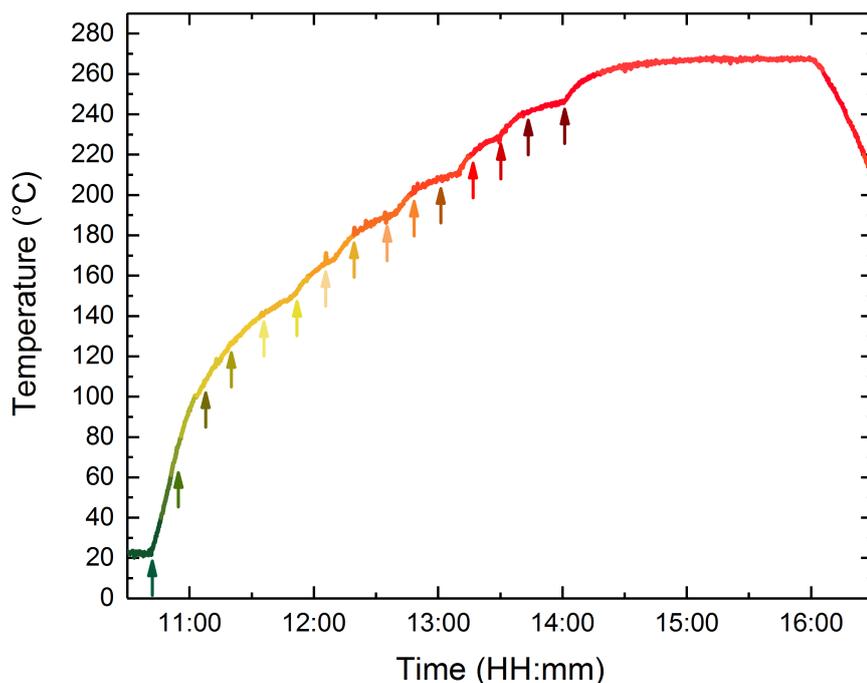


Abbildung 6.8.: Zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf, der in Abbildung (6.9) dargestellten Aromatisierung. Die Pfeile markieren die Zuordnung der einzelnen Transmissionsspektren in Abbildung (6.9).

Diese Messung unterscheidet sich zu der Eichmessung für die Temperatur am Probenhalter und der Probe. Es wurde für die Umwandlung eine weitere Referenzmessung durchgeführt, welche diesem Messprotokoll entspricht. Die zeitlichen Abstände ermöglichen einen langsameren Anstieg der Temperatur und somit mehr Spektren für die verschiedenen Temperaturen. Darüber hinaus verhindern die zeitlichen Abstände einen zu schnellen Anstieg des Druckes innerhalb der UHV-Kammer. Die Temperatur steigt in einem Zeitraum von etwa 4 Stunden von Raumtemperatur (RT) bis zu 273 °C. Es ist zu beachten, dass diese Temperatur noch um die Eichmessung aus Abschnitt 6.4.2 korrigiert werden muss. Es ergibt sich eine maximale Temperatur von $(278 \pm 3)^\circ\text{C}$. Es wurde ein Fehler des Thermoelements von 1% angenommen.

Es wurden kontinuierlich alle 86 s neue Spektren aufgenommen. In Abbildung (6.9) wurde jedes zehnte Spektrum dargestellt. Wie im vorherigen Abschnitt schon erklärt, wurden diese Siliziumeinflüsse über eine zusätzliche Referenzmessung reduziert. Leider konnten kein perfekter Abgleich zwischen Probe und Referenz bei erhöhter Temperatur erreicht werden. Um die Einflüsse zu minimieren, wurden Referenz aus einem Temperaturbereich mit der Probe abgeglichen und die Referenz mit der besten resultierenden Basislinien verwendet, sodass sich in Abbildung (6.9) nur bei den beiden Banden um 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} eine asymmetrische Bandenform ausbildet.

In Abbildung (6.9) gibt es zwei signifikante Bereiche. Der Bereich um 2700 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} wird von den (C-H) Streckschwingungen der Methoxygruppe

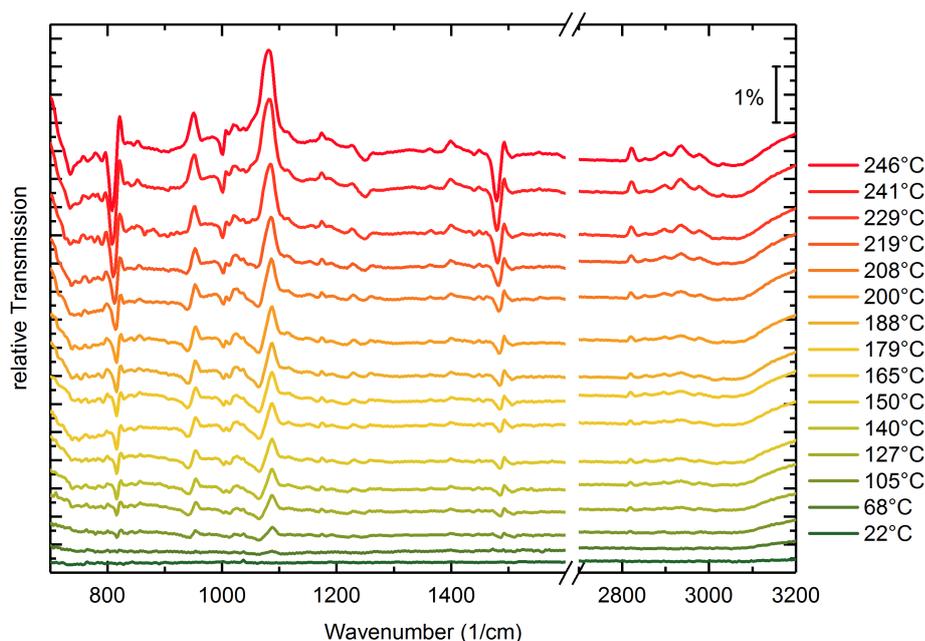


Abbildung 6.9.: Transmissionsspektren der relativen Änderung des Präkursors während dem Aromatisierungsvorgang. Der zeitliche Verlauf der Temperatur ist in Abbildung (6.8) einzusehen.

dominiert. Durch die Abspaltung der Methoxygruppen während der Aromatisierung werden diese Banden reduziert. Diese Abnahme wird schon ab einer Temperatur von 105 °C beobachtet.

Im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} sind verschiedene Abnahmen der Schwingungen zu erkennen. Diese kommen zum Teil aus der Ausrichtung des Polymers während der Umwandlung. Die Abnahme der (C-O)-Schwingung um 950 cm^{-1} ist zu erkennen. Auch diese Abnahme ist schon bei Temperaturen ab 105 °C messbar. Um die Änderungen den einzelnen Temperaturen besser zuzuordnen, wurde in Abbildung (6.10) die relative Änderung von einem Temperaturschritt zum Nächsten abgebildet. Auf den ersten Blick bilden sich zwei Bereiche aus. Ein Bereich bis 140 °C und ein Bereich ab 189 °C. Der erste Bereich ist durch die asymmetrische Bandenform deutlich hervorgehoben. Reduziert man die ersten Änderungen um die Asymmetrie von dem Siliziumsubstrat, wird ein fortlaufender Anstieg der Änderung beobachtet. Eine starke Zunahme der Änderung ist ab 200 °C zu erkennen. Die reduzierte Änderung im Bereich zwischen 241 °C und 246 °C deutet auf eine Sättigung der Umwandlung hin.

6.4.4. Quantifizierung der Aromatisierung im UHV

Um die im vorherigen Abschnitt beobachtete Umwandlung quantifizieren zu können, wurden mit Hilfe von SCOUT ein dielektrisches Modell für den Präkursor und für PPP erstellt. Es wurde ein dielektrischer Hintergrund von 2,7 und

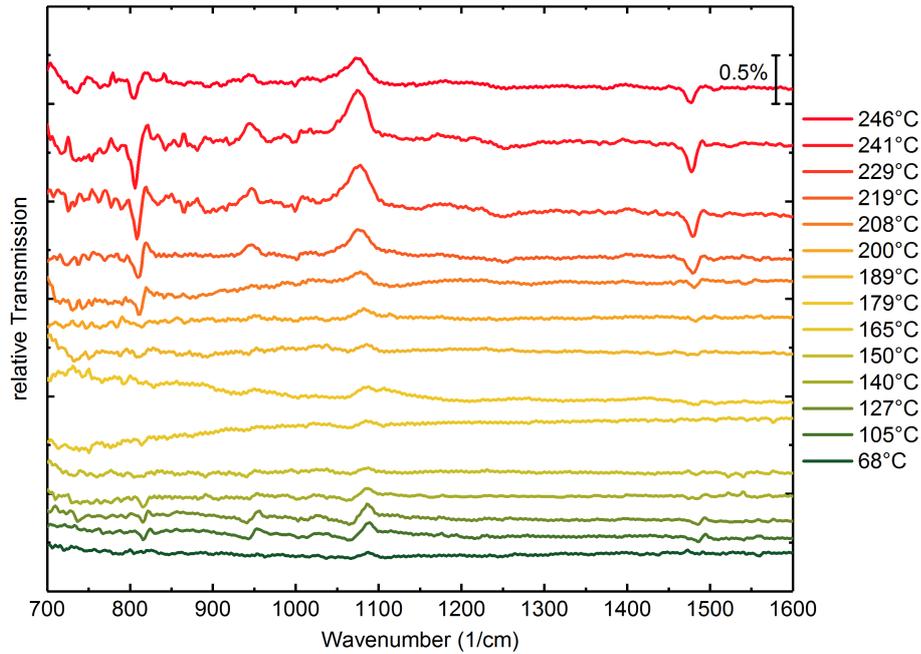


Abbildung 6.10.: Transmissionsspektren der relativen Änderung des Präkursors während dem Aromatisierungsvorgang. Es wurden die Transmissionsspektren von jedem Temperaturwert durch das Spektrum der vorherigen Temperatur dividiert.

48 Brendeloszillatoren für den Präkursor verwendet. Die dielektrische Funktion ist im Anhang in Abbildung (A.13) dargestellt. Für die Simulation des relativen Transmissionsspektrums wird ein Schichtstapel angenommen, der von unten nach oben aus einer Vakuumschicht, einer Siliziumschicht mit einer Schichtdicke von $1000\ \mu\text{m}$, der Präkursorschicht und einer weiteren Vakuumschicht besteht. Für Poly-Para-Phenylen wurde ein dielektrischer Hintergrund von 3,1 und 45 Brendeloszillatoren verwendet. Die dielektrische Funktion ist im Anhang in Abbildung (A.14) zu finden. Der Schichtstapel für PPP ist analog aufgebaut. Mit Hilfe von Ellipsometrie-Messungen vor und nach dem Ausheizen wurde ein Schichtdickenverlust beobachtet. Für den Präkursor wurde eine Schichtdicke von 73 nm und für das PPP eine Schichtdicke von 55 nm gemessen. Passend zum Schichtdickenverlust ist auch ein Anstieg des dielektrischen Hintergrunds gemessen worden. Dies entspricht genau den Erwartungen, da der Schichtdickenverlust zu einem optisch dichteren Medium führt, was durch den erhöhten dielektrischen Hintergrund bestätigt wird. Die beiden Modelle wurden an die Transmissionsspektren in Abbildung (6.11) angepasst.

In Abbildung (6.11) sind die jeweiligen angepassten relativen Transmissionsspektren über die experimentellen relativen Transmissionsspektren gelegt. Die Übereinstimmung von Anpassung und Experiment erlaubt eine weitere Nutzung der dielektrischen Modelle für eine Quantifizierung der Aromatisierung. In der in-situ Messung wurden die relativen Änderungen bei der Umwand-

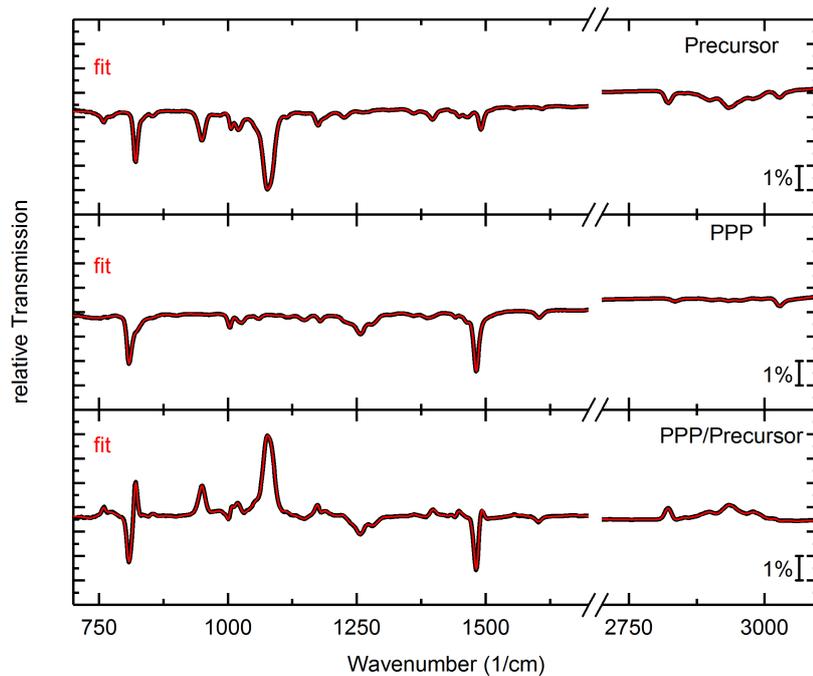


Abbildung 6.11.: Oben: Transmissionsspektrum des Präkursors in schwarz überlagert mit der Anpassung von SCOUT in rot. Mitte: Transmissionsspektrum von PPP in schwarz überlagert mit der Anpassung von SCOUT in rot. Unten: relative Änderung vom Präkursor zu PPP in schwarz überlagert mit dem Fit aus dem gemischten Schichtstapel in rot.

lung gemessen. Um die resultierenden Transmissionsspektren auf den Grad der Umwandlung vom Präkursor zu PPP quantifizieren zu können, wurde ein theoretisches Modell erstellt. In diesem Modell wird angenommen, dass sich der Präkursor direkt in PPP umwandelt. Wenn man die beiden simulierten Transmissionsspektren durcheinander teilt, erhält man ein simuliertes Spektrum für eine vollständige Umwandlung. Definiert man nun einen Verhältnissfaktor c zwischen den beiden Anteilen aus Präkursor und PPP, so gibt dieser an, wieviel von dem Präkursor schon in PPP umgewandelt wurde. In der Simulation wird dafür eine gemischte Schicht (engl. *Layermix*) definiert. Das resultierende Spektrum aus der Teilung des simulierten PPP Transmissionsspektrums durch das Präkursor Transmissionsspektrum, kann mit Hilfe dieses Verhältnissfaktors eine anteilige Umwandlung simulieren. Somit können die relativen Transmissionsspektren aus der in-situ Messung mit diesem Modell direkt angepasst werden und es resultiert ein Verhältnissfaktor, der das Maß der Umwandlung während der Aromatisierung angibt.

Die gemessenen Spektren, der in-situ Messungen werden nun mit Hilfe des Modells für die gemischte Schicht analysiert. Für die Anpassung der relativen Transmissionsspektren während der Umwandlung gibt es den Verhältnissfaktor c als Anpassungsparameter und zusätzlich drei weitere Parameter für die Basis-

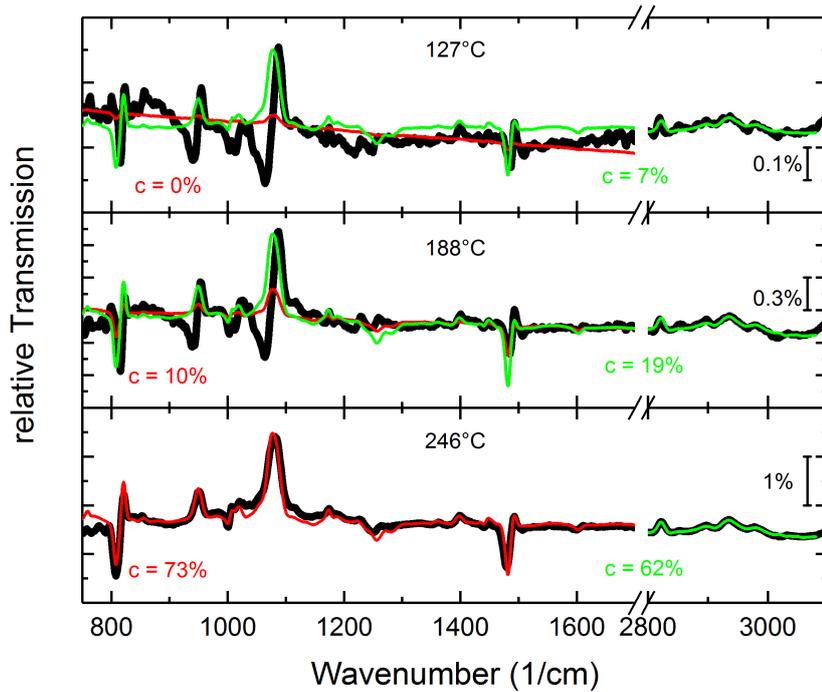


Abbildung 6.12.: Zeigt die relativen Transmissionsspektren der Umwandlung von Präkursor zum PPP in schwarz. Es wurden die Änderungen für 127 °C, 188 °C und 246 °C mit den Anpassungen aus dem Modell überlagert. Für jede der Temperaturen, wurde der Bereich von 700 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} und der Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3080 cm^{-1} , jeweils einzeln angepasst. Die Anpassung des vorderen Bereiches wurde in rot und des hinteren Bereichs in grün überlagert.

linienkorrektur. Die Basislinienkorrektur ist ein Polynom zweiter Ordnung, der an das Spektrum multipliziert wird. Darüber hinaus wurde die Schichtdicke für die Präkursor-Schicht konstant gehalten und für die PPP-Schicht angefitzt, da die momentane PPP-Schichtdicke während der in-situ Messung nicht bestimmt werden kann. In Abbildung (6.12) sind für drei Beispiele Anpassungen dargestellt. Das Transmissionsspektrum wurde dabei nur auf den Bereich von 700 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} angepasst. Die Anpassung für diesen vorderen Bereich wurde in der Abbildung (6.12) in rot eingetragen. Betrachtet man das untere Transmissionsspektrum, so stimmt das Modell sehr gut mit der Messung überein. Vergleicht man jedoch das mittlere und das obere Transmissionsspektrum mit der Simulation, so ist die Simulation im mittleren Fall fragwürdig und im oberen Fall falsch. Die Abweichungen von dem Modell sind im Bereich unterhalb von 1400 cm^{-1} sichtbar. Auffällig ist vor allem die Abweichung bei den beiden Banden um 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . Durch die asymmetrische Bandenform kann das Modell über den Verhältnissfaktor nicht sinnvoll angepasst werden.

Da das Siliziumsubstrat keinen Einfluss auf die Form des Transmissionsspektrums im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3080 cm^{-1} hat, wurde dieser Bereich auch

mit dem gemischten Schichtstapel Modell angepasst. Das Ergebnis wurde in der Abbildung (6.12) in grün eingetragen. Aus dem resultierenden Verhältnisfaktor für den hinteren Bereich, wurde das Modell für den vorderen Bereich extrapoliert. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment, wenn man die Asymmetrie bei den beiden Banden um 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} vernachlässigt.

Werden alle Transmissionsspektren mit Hilfe von diesem Modell angepasst, so ergibt sich ein Verlauf der Konzentration von PPP während der Umwandlung gegen die Temperatur. Aus dem Verlauf können verschiedene Schlüsse gezogen werden. In Abbildung (6.13) ist dieser Verlauf graphisch dargestellt. Der resultierende Verhältnisfaktor der Anpassung für den vorderen bzw. hinteren Bereich wurde über die Schichtdicke korregiert. Da sich die Schichtdicke während der Umwandlung verkleinert, wurde ein korregiertes Verhältnis entwickelt gemäß:

$$c_{\text{korrr}} = \frac{c_{\text{fit}} \cdot d_{\text{PPP}}}{(1 - c_{\text{fit}}) \cdot d_{\text{Präkursor}} + c_{\text{fit}} \cdot d_{\text{PPP}}}. \quad (6.1)$$

Die Schichtdicke in dieser Gleichung wurde für den Präkursor mit $d_{\text{Präkursor}}$ und für PPP mit d_{PPP} eingebracht. Der Verhältnisfaktor aus der Anpassung wurde mit c_{fit} bezeichnet. Die resultierende korregierte Konzentration von PPP im Film ergab sich zu dem Parameter c_{korrr} . Insgesamt scheint sich für alle Verläufe ein angedeuteter exponentieller Anstieg der Konzentration von PPP gegen die Temperatur zu ergeben. Betrachtet man den Verlauf jedoch kleinschrittiger, so wirkt der Temperaturbereich zwischen 140 °C und 189 °C für den hinteren Wellenzahlenbereich saturiert. Der Messfehler auf die Temperatur ergibt sich aus den vorherigen Annahmen für die Thermolemente, sowie der Korrektur zwischen Probenhalter und Probe. Der Messfehler auf die Konzentration aus dem Fit, wurde mit 5% eingetragen.

Wie schon in Abbildung (6.10) angedeutet, gibt es Hinweise auf zwei unterschiedliche Änderungen. Dabei werden die Abweichungen der Änderung im unteren Temperaturbereich auf das Siliziumsubstrat zurückgeführt. Um diese These zu belegen, wurde eine Präkursorschicht von 32 nm auf 150 °C im UHV ausgeheizt und auf dieser Temperatur für 80 min gehalten. Die Schicht wurde sowohl vorher als auch nachher im Spektrometer, jeweils bei Raumtemperatur, gemessen. In Abbildung (6.14) ist die Änderung im Transmissionsspektrum gezeigt. Das Modell für die gemischte Schicht wurde an dieses Transmissionsspektrum angepasst. Es ergab sich eine Konzentration von PPP von $c = 5\%$ für den vorderen Bereich und von $c = 27\%$ für den hinteren Bereich. Normiert man wiederum die Konzentration auf die Schichtdicke, so ergibt sich eine Konzentration von PPP von $c = 3\%$ für den vorderen Bereich und von $c = 15\%$ für den hinteren Bereich. Die Asymmetrie der Banden ist nun nicht mehr zu beobachten, was die These unterstützt, dass die Asymmetrie von dem Siliziumsubstrat herkommt. Jedoch ist der große Unterschied zwischen den Konzentrationen im vorderen und hinteren Wellenzahlenbereich unterwartet. Es fällt auch auf, dass im hinteren Wellenzahlenbereich um 2800 cm^{-1} eine Abnahme einer Ban-

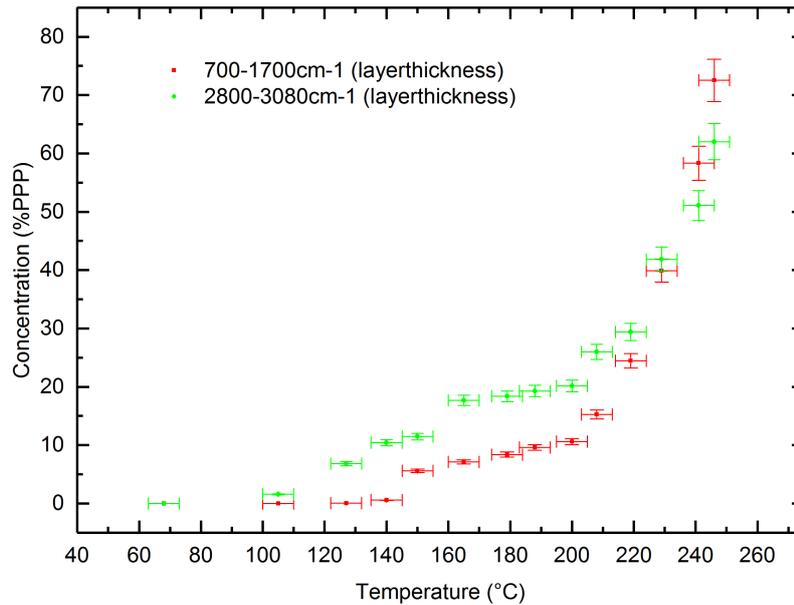


Abbildung 6.13.: Zeigt die Änderung der Konzentration von PPP im Präkursor-Film in Abhängigkeit zur Temperatur. Für jede der Temperatur wurde der Bereich von 700 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} und der Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3080 cm^{-1} jeweils einzeln angepasst. Die Konzentration aus dem vorderen Bereich wurden in rot und des hinteren Bereichs in grün gekennzeichnet. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen wurden die Konzentrationen aus beiden Bereich in Abhängigkeit zur Schichtdicke normiert.

de durch das Modell erwartet wird, welche in dem experimentellen Spektrum nicht beobachtet wird. Diese Anregung gehört zu den Methylendgruppen und sollte sowohl im Präkursor- als auch im PPP-Film vorhanden sein. Darüber hinaus passt diese Abnahme aber zum unteren Transmissionsspektrum in Abbildung (6.14). Das könnte darauf hindeuten, dass die These einer direkten Umwandlung vom Präkursor zum PPP, ohne Zwischenstufe, nicht ausreicht. Um diese Frage zu klären, wäre eine umfangreiche Studie der Aromatisierung von unterschiedlichen Temperaturen bei hohen Zeiten hilfreich. Da die verwendete These jedoch die gesamte Umwandlung gut beschreibt, wäre diese Studie im Rahmen der Fragestellung dieser Arbeit nicht weiterführend. Die eindeutige Aromatisierung vom Präkursor beginnt in Abbildung (6.9) gegen 200 °C . Es stellt sich die Frage, ob eine vollständige Umwandlung des Präkursor durch eine Erhöhung der Ausheizzeit ermöglicht werden kann, oder ob eine Temperatur von 300 °C für 2 h notwendig ist. In Abbildung (6.14) befindet sich im unteren Teil das Transmissionsspektrum von der Umwandlung von einer 50 nm Präkursor-Schicht. Diese wurde auf 200 °C für 3 h im UHV ausgeheizt. Die resultierende Konzentration ergibt für den vorderen Bereich von PPP von $c = 19\%$ und für den hinteren Bereich von von $c = 31\%$. Normiert man diese

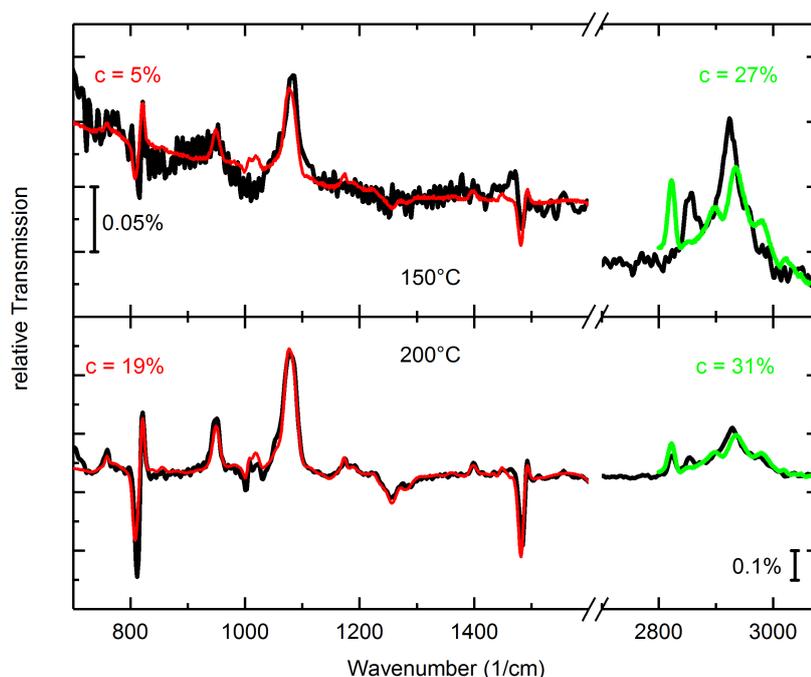


Abbildung 6.14.: Zeigt die Änderung der Transmissionspektren beim Ausheizen im UHV für eine Präkursor-Schicht von 32 nm bei 150 °C für 80 min (Oben) und für eine Präkursor-Schicht von 50 nm bei 200 °C für 180 min (Unten). Für jede Temperatur wurde der Bereich von 700 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} und der Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3080 cm^{-1} jeweils einzeln angepasst. Die Konzentration aus dem vorderen Bereich wurden in rot und des hinteren Bereichs in grün gekennzeichnet.

Konzentrationen wieder auf die Schichtdicke, so ergibt sich $c = 15\%$ für den vorderen Bereich und von $c = 24\%$ für den hinteren Bereich. Vergleicht man diese Werte mit den Werten aus der Abbildung (6.13), so hat die Erhöhung der Zeit auf 3 h nicht zu einer deutlichen Erhöhung der Konzentration von PPP geführt. Auch Einflüsse der Schichtdicke könnten die notwendige Energie zur Umwandlung erhöhen. Um diese verschiedenen Einflüsse von Ausheizzeit, Temperatur und Schichtdicke getrennt untersuchen zu können, wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen jeweils nur einer der Parameter verändert wird.

6.4.5. Einfluss der Schichtdicke und Zeit auf die Aromatisierung

Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Aromatisierung zu untersuchen wurden drei Präkursor-Schichten rotationsbeschichtet. Zwei dicke Schichten mit einer Schichtdicke von 68 nm und 73 nm und eine dünne Schicht mit einer Schichtdicke von 30 nm. Die beiden Schichten mit 68 nm und 30 nm wurden für 26 h auf einer Temperatur von 200 °C in Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Die

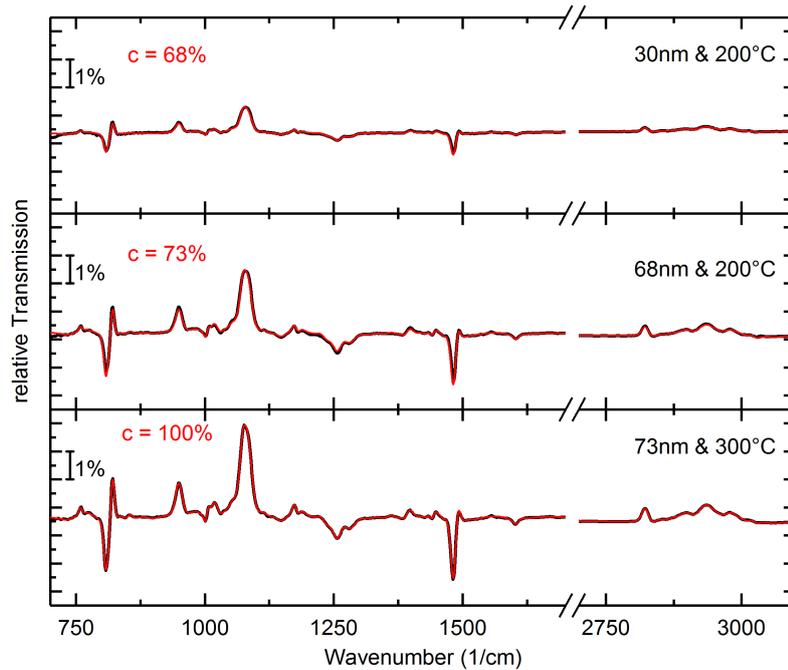


Abbildung 6.15.: Oben: Relatives Transmissionspektrum von der Änderung vom Präkursor zu PPP in schwarz. Die 30 nm Schicht wurde für 26 h auf 200 °C ausgeheizt. In rot ist die Anpassung aus dem gemischten Schicht Modell gefärbt. Mitte: Relatives Transmissionspektrum von der Änderung vom Präkursor zu PPP in schwarz. Die 68 nm Schicht wurde für 26 h auf 200 °C ausgeheizt. In rot ist die Anpassung aus dem gemischten Schicht Modell gefärbt. Unten: Relatives Transmissionspektrum von der Änderung vom Präkursor zu PPP in schwarz. Die 73 nm Schicht wurde für 26 h auf 300 °C ausgeheizt. In rot ist die Anpassung aus dem gemischten Schicht Modell gefärbt.

Schicht mit 73 nm wurde auf einer Temperatur von 300 °C für 26 h ausgeheizt. Die Schicht mit 73 nm wurde für die dielektrischen Modelle des Präkursors und des PPP verwendet, weil die hohe Schichtdicke zu einem guten Signal zu Rausch Verhältnis der Absorptionsbanden führt und somit die Modelle genauer angepasst werden konnten, als zum Beispiel bei einer Schicht mit 12,5 nm. In Abbildung (6.15) werden die relativen Änderungen durch die Aromatisierung für alle drei Schichten dargestellt. Über die schwarzen experimentellen Transmissionspektren wurden in rot die Anpassungen mit SCOUT gelegt. In diesen Fällen wurde die Schichtdicke von PPP nicht mit angepasst, da die Schichtdicken vor und nach dem Ausheizen mit Hilfe von Ellipsometrie gemessen wurden. Aus dieser Messung geht hervor, dass eine Erhöhung der Zeit von 3 h auf 26 h zu einer Erhöhung der Konzentration von $c = 15\%$ - $c = 24\%$ zu $c = 73\%$ führt. Vergleicht man den Einfluss der Schichtdicke, so ist der Unterschied von 5% zwischen dem oberen und mittleren Transmissionspektrum sehr klein und unerwartet. Man würde eine niedrigere Konzentration für die höhere Schichtdicke erwarten und umgekehrt. Lässt man jedoch die Schichtdicke von PPP als

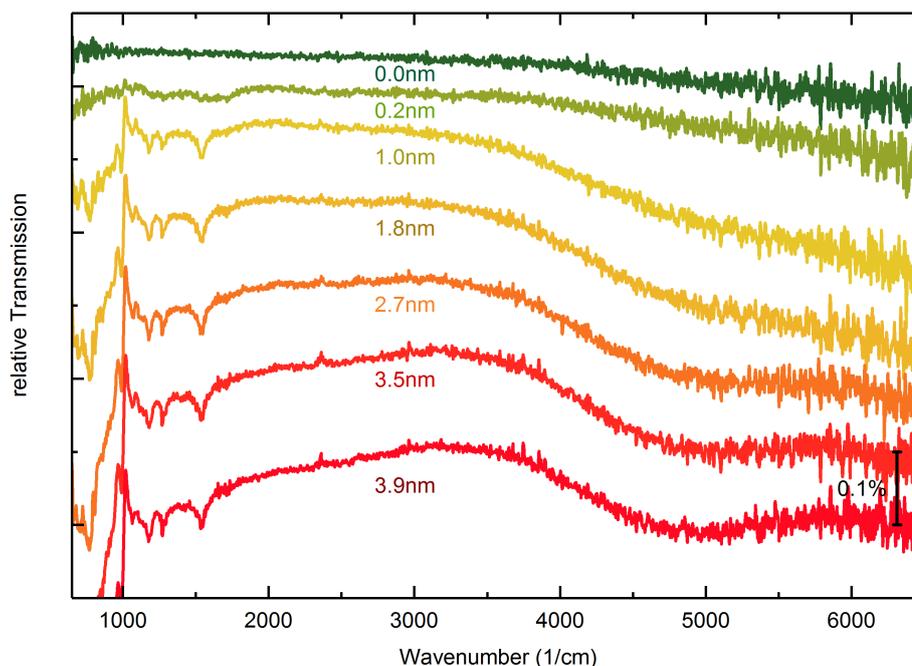


Abbildung 6.16.: Zeigt die relativen Transmissionsspektren der in-situ Messung. Während der Messung wurde MoO₃ aufgedampft. Die nominelle Schichtdicke von MoO₃ ist für das jeweilige Transmissionsspektrum gekennzeichnet.

Fitparameter zu, so ergeben sich für die beiden Schichten vergleichbare Werte um $c = 70\%$. Für eine Zeit von 26 h scheint somit die Schichtdicke keinen Einfluss auf die Umwandlung mehr zu haben. Um doch noch einen möglichen Einfluss der Schichtdicke zu untersuchen müssten in einer weiterführenden Arbeit zwei unterschiedlich dicke Schichten bei etwa 200 °C für weitere Zeiten im Zeitraum zwischen 3 h und 26 h vermessen werden.

6.5. Dotierung von PPP mit MoO₃

In dieser Arbeit haben wir Poly-Para-Phenylen mit MoO₃ dotiert. Dazu haben wir eine vollständig umgewandelte Schicht von PPP in die UHV-Kammer eingeschleust. Die Schicht hatte eine Dicke von 50 nm. In Transmissionsgeometrie wurde dann in-situ MoO₃ aufgedampft. Dazu wurde der Verdampfertiegel auf eine Temperatur von 536 °C aufgeheizt und mit der Quarzwaage eine stabile Aufdampftrate von $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ erreicht. Die Verdampferblende wurde anschließend geschlossen und die Probe im Strahlengang positioniert. Es wurde eine Messung der Probe gegen Leerkanal bei einem Winkel von 5 ° durchgeführt. Es wurde der KBr-Strahlteiler und eine Auflösung von 4 cm^{-1} verwendet. Die Blende hatte einen Durchmesser von 1 mm. Die Spektren wurden mit 200 Scans pro Spektrum aufgenommen. Nach der Messung gegen Leerkanal, wurde eine sich wiederholende Messung der Probe gegen sich selbst gestartet. Damit ergibt sich für das erste Transmissionsspektrum eine 100 %-Linie. Anschließend

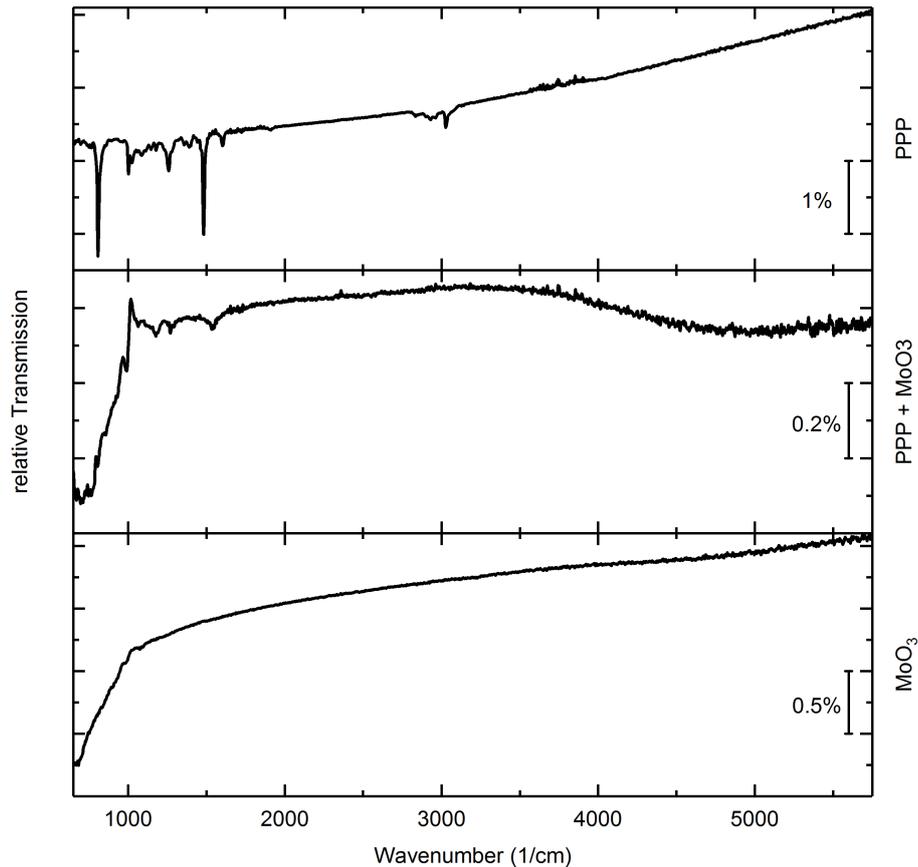


Abbildung 6.17.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum einer reinen Schicht aus PPP. Mitte: Relatives Transmissionsspektrum der mit etwa 4,0 nm MoO₃ bedampften PPP-Schicht. Unten: Relatives Transmissionsspektrum einer reinen Schicht aus MoO₃.

wurde die Verdampferblende geöffnet und es wurden gleichzeitig weitere Transmissionsspektren aufgenommen.

In Abbildung (6.16) sind die relativen Transmissionsspektren der in-situ Messung dargestellt. Für eine Schichtdicke von 0,0 nm MoO₃, also bevor die Verdampferblende geöffnet wird, ergibt sich eine 100 %-Linie. Schon bei einer Schichtdicke von 0,2 nm MoO₃ erscheinen zusätzlichen Absorptionen im Transmissionsspektrum. Diese Absorptionen sind schwache breite Anregungen im Bereich zwischen 1000 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹. Mit Erhöhung der normierten Schichtdicke zu 1,0 nm MoO₃, ergeben sich schon klare Absorptionsbanden in diesem Bereich, sowie eine sehr breite Anregung unterhalb von 1000 cm⁻¹. Zu hohen Wellenzahlen senkt sich die Basislinie eindeutig ab. Betrachtet man den weiteren Verlauf bis zu einer Schichtdicke von 3,9 nm MoO₃, verstärkt sich die breite Absorption unterhalb von 1000 cm⁻¹ beständig. Die Absenkung der Basislinie zu hohen Wellenzahlen hin, prägt sich zu einer sehr breiten Absorption aus, mit einem Maximum um etwa 4900 cm⁻¹. Die Zunahme der Absorptions-

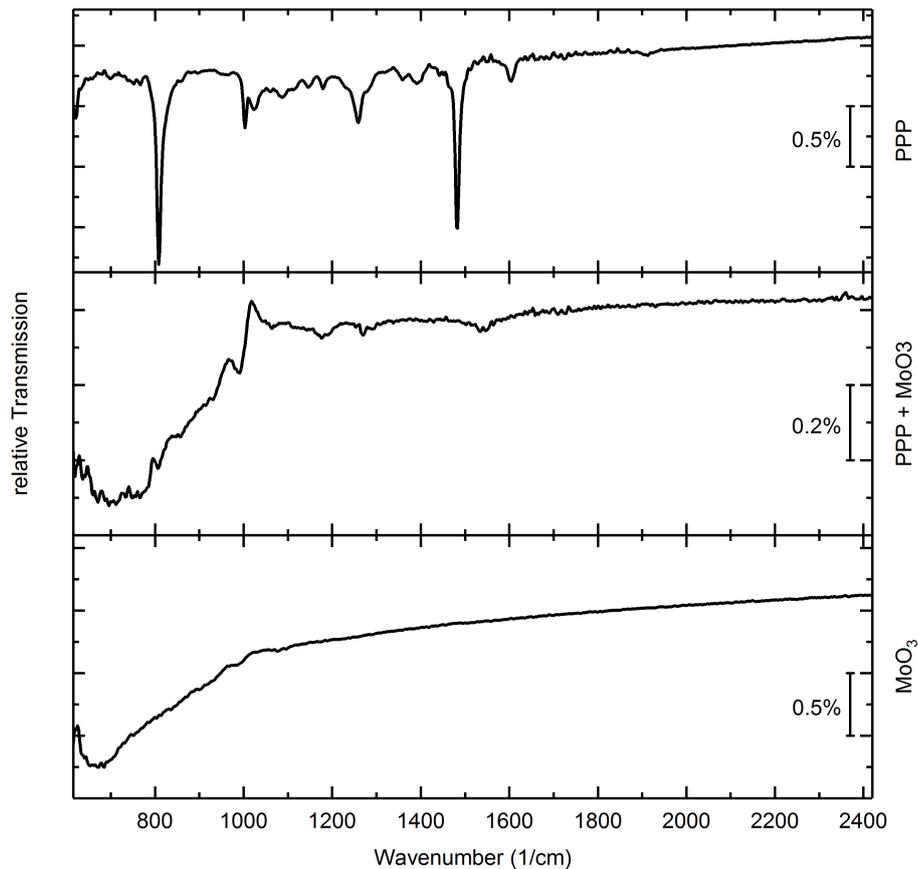


Abbildung 6.18.: Oben: Relatives Transmissionsspektrum einer reinen Schicht aus PPP. Mitte: Relatives Transmissionsspektrum der mit etwa 4,0 nm MoO_3 bedampften PPP-Schicht. Unten: Relatives Transmissionsspektrum einer reinen Schicht aus MoO_3 auf Silizium.

banden im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} scheint sich schon nach wenigen Nanometern zu sättigen.

Um die Änderungen im Spektrum zuordnen zu können, muss das Transmissionsspektrum der PPP-Schicht, die mit MoO_3 bedampft wurde, mit den einzelnen Materialien verglichen werden. Dazu wurden in Abbildung (6.17) die Transmissionsspektren von PPP, MoO_3 und der mit MoO_3 bedampften PPP-Schicht dargestellt. Vergleicht man alle drei Transmissionsspektren im Bereich oberhalb von 3500 cm^{-1} , so sind weder in der reinen PPP-Schicht, noch in der reinen MoO_3 -Schicht Absorptionen zu beobachten. Somit scheint diese Anregung aus der Wechselwirkung zwischen PPP und MoO_3 in der bedampften PPP-Schicht zu resultieren. Die Form der Anregung und die Position bei hohen Wellenzahlen spricht dafür, dass diese Anregung auf einem Polaron basieren könnte. Ein Polaron ist ein fermionisches Quasiteilchen aus einem Ladungsträger und der durch den Ladungsträger polarisierten Umgebung. Die freien Ladungsträger würden in diesem Fall durch die Dotierung von PPP mit dem

Dotanten MoO₃ entstehen und auf eine erfolgreiche Dotierung hindeuten. Betrachtet man nun die Anregung unterhalb von 1000 cm⁻¹, so kann aus einem Vergleich der Transmissionsspektren eine ähnliche Anregung für das reine MoO₃ gefunden werden, womit diese Anregung der wachsenden reinen MoO₃-Schicht zuzuordnen ist. Die zusätzlichen Anregungen im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹, sind nicht in der reinen MoO₃-Schicht zu beobachten (siehe Abbildung (6.18)). Da das mittlere Transmissionsspektrum nur die Änderungen zur reinen PPP-Schicht zeigt sind keine Anregung von PPP zu erwarten. Vergleicht man die Position der Anregungen in dem Änderungsspektrum mit den Anregungen im PPP-Spektrum, so scheinen zusätzliche Anregungen entstanden zu sein. Das wäre ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Dotierung, da die zusätzlichen Ladungsträger die Bindungslänge von Bindungen verändern können, was in einer Verschiebung von Energien resultieren kann. Darüber hinaus ermöglichen zusätzliche Ladungsträger auch zusätzliche Anregungen, was sich in den zusätzlichen Banden zeigt.

Aus dem Vergleich der reinen Materialien mit der bedampften Schicht, kann auf eine Dotierung von PPP mit MoO₃ geschlossen werden. Berücksichtigt man jedoch die Entwicklung der Änderungen im Transmissionsspektrum in Abhängigkeit zu der normierten Schichtdicke von MoO₃ in Abbildung (6.16), so ist die Sättigung sowohl des Polarons, als auch der Absorptionsbanden, im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹ ein Zeichen für einen begrenzten Prozess. Es scheint eine Wechselwirkung des Dotanten mit dem Halbleiter an der Grenzfläche stattzufinden. Um diese Aussage zu prüfen, wurde die dotierte Schicht, im Anschluss zu der Dotierung, noch für weitere Stunden beobachtet. Es gab jedoch keine Änderungen in der Schicht mit der Zeit, was gegen eine Diffusion der Dotanten in den Halbleiter spricht.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden organische Halbleiter infrarotspektroskopisch untersucht. Der elektronenleitende organische Halbleiter PEPTC wurde aufgrund seiner schlechten Flüssigprozessierbarkeit im UHV verdampft. Die quantenchemische Rechnung für das Molekül PEPTC, erstellt von **S. Beck**, ermöglichte eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu den dazugehörigen Schwingungen im Molekül im mittelinfraroten Bereich (MIR). Die relativen Transmissionspektren wurden zur Erstellung einer dielektrischen Funktion mit SCOUT verwendet. Auf der Grundlage der dielektrischen Funktion wurden höhere Einfallswinkel für eine isotrope PEPTC Dünnschicht simuliert und mit experimentellen Daten verglichen. Die Unterschiede erlaubten eine Analyse der Orientierung des Moleküls im Film. Während dem Aufdampfen wurden *in-situ* Transmissionspektren aufgenommen. Das Wachstum der Absorptionsbanden relativ zueinander, gab Hinweise auf eine Änderung der Orientierung während der ersten Nanometer. Die literaturbekannte Phasenänderung von amorph zu kristalline konnte *in-situ* im UHV thermisch durchgeführt und infrarotspektroskopisch beobachtet werden. Die Dotierung von PEPTC mit Derivaten von n-DMBI wurde sowohl mit IR-Spektren als auch mit Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Der elektronenleitende organische Halbleiter Polymer ActiveInk N2200 wurde in dieser Arbeit rotationsbeschichtet. Die resultierenden Dünnschichten wurden infrarotspektroskopisch untersucht und mit Hilfe einer quantenchemischen Rechnung wurden die Absorptionsbanden zu den dazugehörigen Schwingungen im Monomer im MIR zugeordnet. Mit der erstellten dielektrischen Funktion von ActiveInk N2200 wurden höhere Einfallswinkel simuliert. Über das nominelle Dipolmoment aus den quantenchemischen Rechnung und den Unterschieden zwischen Simulation und Experiment wurden drei literaturbekannte Anregungen bestätigt, die die Bestimmung der Orientierung der Monomereinheit auf Silizium ermöglichen. Der Polymer ActiveInk N2200 wurde erfolgreich mit drei Derivaten des Donatormoleküls n-DMBI dotiert. Die Leitfähigkeitsmessungen am dotierten und undotierten Film lieferten eine Verbesserung von vier Größenordnungen. In einem äußeren elektrischen Feld konnte ein Drift der Dotanten im Polymerfilm nachgewiesen werden, sodass der Drift von Dotanten in seiner Gültigkeit von p-Dotanten zu n-Dotanten erweitert werden konnte. Synthetische Erweiterungen des n-DMBI Dotanten erlaubten bis jetzt keine Erhöhung der Schwellspannung und benötigen daher einen weiteren Schritt in Richtung der Immobilisierung der Dotanten in äußeren elektrischen Feldern. Insbesondere wurde eine Acid-Gruppe als mögliche Ankergruppe untersucht und die thermische Aktivierung infrarotspektroskopisch charakterisiert.

Die drei Derivate FB48, FB67 und FB79 von n-DMBI wurden in dieser Arbeit im MIR charakterisiert. Dazu wurden für alle drei Moleküle quantenchemischen Rechnungen von **W. Liu** erstellt. Die Derivate wurden im MIR miteinander verglichen und Änderungen im Transmissionsspektrum mit Änderungen in der Molekülstruktur abgeglichen. Die Absorptionsbanden wurden für das Derivat FB79 Schwingungen im Molekül zugeordnet. Darüber hinaus wurde für das Derivat FB79 eine dielektrische Funktion mit SCOUT erstellt. Mit Hilfe der dielektrischen Funktion von FB79 und N2200 konnten in der dotierten Schicht die jeweiligen Anteile bestimmt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Aromatisierung des lochleitenden Polymers Poly-Para-Phenylen untersucht. Die Umwandlung wurde über eine Probenhalterheizung thermisch im UHV vorgenommen. Dabei wurden *in-situ* Transmissionsspektren gemessen. Über quantenchemische Rechnungen von **S. Beck** wurden sowohl der Präkursor als auch Poly-Para-Phenylen im MIR charakterisiert. Es konnten Absorptionsbanden der Methoxy-Gruppe zugeordnet werden. Die Methoxy-Gruppe wird als Teil der Aromatisierung abgespalten, wodurch die Abnahme der zugehörigen Absorptionsbanden ein Maß für die Umwandlung geben. Auf der Grundlage der erstellten dielektrischen Funktionen für den Präkursor und Poly-Para-Phenylen wurde ein Modell entwickelt, um die Transmissionsspektren im MIR anpassen zu können. Die Anpassung liefert so auf einfache Weise die prozentuale Umwandlung. Es wurden Einflüsse von Schichtdicke, Atmosphäre, Temperatur und Zeit beurteilt. Aus den Ergebnissen konnten die Parameter für die Aromatisierung optimiert und die Kompatibilität mit anderen Materialien in der Herstellung eines Schichtstapels verbessert werden.

Auf eine Dünnschicht des Polymer Poly-Para-Phenylen wurde das Akzeptormolekül MoO_3 aufgedampft. Es wurden Effekte einer Wechselwirkung zwischen MoO_3 und Poly-Para-Phenylen im MIR beobachtet. Diese Effekte deuten auf eine Dotierung von Poly-Para-Phenylen mit MoO_3 hin. Durch die *in-situ* Messung beim Aufdampfen konnte eine Saturierung der Effekte mit wachsender Schichtdicke gemessen werden, was auf einen Grenzflächenprozess schließen lässt.

Zukünftige Untersuchungen sind für das Polymer ActiveInk N2200 von besonderem Interesse. Durch die begrenzte Menge an Material konnten nur erste Messungen durchgeführt werden, welche den erwarteten Drift des Dotanten n-DMBI in N2200 bestätigen konnten. Leider konnte aber kein tiefergehendes Verständnis über die Immobilisierung der Dotanten entwickelt werden. Umfangreichere Studien könnten eine Quantifizierung der Immobilisierung durch die verschiedenen Endgruppen ermöglichen.

Auch für den Polymer Poly-Para-Phenylen sind weitere Fragestellungen noch zu beantworten. Ein noch ungeklärter Zwischenschritt in der Umwandlung beim Ausheizen unterhalb von 150°C wurde beobachtet. Um diesen Prozess besser zu verstehen, muss die Zeitkomponente für eine Anzahl von Temperaturen im Bereich bis 300°C deutlich erhöht werden. Um die verschiedenen Ein-

flüsse von Schichtdicke, Atmosphäre, Temperatur und Zeit besser in Einklang bringen zu können, ist die Entwicklung eines Modells für die Aromatisierung interessant, wo die zugeführte Energie in die Form eines Parameters gebracht wird, der die Einheit Energie pro Mol besitzt.

Literaturverzeichnis

- [1] Simon M. Sze and Ming-Kwei Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. John Wiley and Sons, 2012.
- [2] W. Shockley. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell Labs Technical Journal*, 28:435–489, 1949.
- [3] K. Walzer, B. Maenning, and M. Pfeiffer und K. Leo. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Chem. Rev.*, 107:1233–1271, 2007.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Physical Review Letters*, 39:1098, 1977.
- [5] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. *Physical Review Letters*, 40:1472, 1978.
- [6] http://www.photonikforschung.de/fileadmin/Verbundsteckbriefe/6._Organische/barrierefreie_Steckbriefe/Interphase_OE-Grundlagen-bf_C1.pdf. [Online; accessed 25-August-2017].
- [7] <https://www.innovationlab.de/en/research/analytics/kip/>. [Online; accessed 25-August-2017].
- [8] V. Sivanesan. Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie. *Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität*, 2016.
- [9] Peng Wei, Joon Hak Oh, Guifang Dong, and Zhenan Bao. Use of a 1H-Benzoimidazole Derivative as an n-Type Dopant and To Enable Air-Stable Solution-Processed n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *J. AM. CHEM. SOC.*, 132:8852–8853, 2010.
- [10] Hojeong Yu, Piljae Joo, Dajeong Lee, Byeong-Su Kim, and Joon Hak Oh. Photoinduced Charge-Carrier Dynamics of Phototransistors Based on Perylene Diimide/Reduced Graphene Oxide Core/Shell p-n Junction Nanowires. *Adv. Optical Mater.*, 3:241–247, 2015.

- [11] Mario Caironi, Matt Bird, Daniele Fazzi, Zhi-Hua Chen, Riccardo Di Pietro, Christopher Newman, Antonio Facchetti, and Henning Sirringhaus. Very Low Degree of Energetic Disorder as the Origin of High Mobility in an n-channel Polymer Semiconductor. *Advanced Functional Materials*, 21:3371–3381, 2011.
- [12] Ali Abdulkarim, Felix Hinkel, Daniel Jaensch, Jan Freudenberg, Florian E. Golling, and Klaus Muellen. A New Solution to an Old Problem: Synthesis of Unsubstituted Poly(para-phenylene). *J. AM. CHEM. SOC.*, 138:16208–16211, 2016.
- [13] S. Beck. Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie. *Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität*, 2014.
- [14] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. München: De Gruyter, 2014.
- [15] J. Hirsch. Hopping transport in disordered aromatic solids: a reinterpretation of mobility measurements on PKV and TNF. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12:321, 1979.
- [16] J.-L. Bredas. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99:5804–5809, 2002.
- [17] R. A. Marcus. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 15:155–196, 1964.
- [18] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65:599, 1993.
- [19] S.-J. Yoo and J.-J. Kim. Charge Transport in Electrically Doped Amorphous Organic Semiconductors. *Macromolecular Rapid Communications*, 36:984–1000, 2015.
- [20] W. Gao and A. Kahn. Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study. *Applied Physics Letters*, 79:4040–4042, 2001.
- [21] I. Salzmann, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B. M. George, A. Schnegg K. Lips, R.-P. Blum, A. Vollmer, and N. Koch. Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping. *Physical Review Letters*, 108, 2012.
- [22] Lars Mueller, Seon-Young Rhim, Vipilan Sivanesan, Donxiang Wang, Sebastian Hietzschold, Patrick Reiser Eric Mankel, Sebastian Beck, Stephen Barlow, Seth R. Marder, Annemarie Pucci, Wolfgang Kowalsky, and Robert Lovrincic. Electric-Field-Controlled Dopand Distribution in Organic Semiconductors. *Adv. Mat.*, 29, 2017.

- [23] T. Glaser. Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden. *Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität*, 2013.
- [24] Bruker. *Vertex 80v Benutzerhandbuch*. 2006.
- [25] Takeshi Hasegawa. A novel measurement technique of pure out-of-plane vibrational modes in thin Films on a nonmetallic material with no polarizer. *J. Phys. Chem*, 106:4112–4115, 2002.
- [26] Reinhard Scholz, Marion Friedrich, Georgeta Salvan, Thorsten U. Kampen, Dietrich R. T. Zahn, and Thomas Frauenheim. Infrared spectroscopic study of the morphology of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride films grown on h-passivated si(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:2647, 2003.
- [27] Johannes Zimmermann. Eine infrarotspektroskopische Studie an organischen Materialien bezüglich molekularer Orientierung und dem Nachweis chemischer Reaktionen. *Masterarbeit*, 2014.
- [28] Shuhei Tatemichi, Musubu Ichikawa, Toshiki Koyama, and Yoshio Taniguchi. High mobility n-type thin-film transistors based on N,N-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments. *Appl. Phys. Lett*, 89:112108, 2006.
- [29] Joon Hak Oh, Peng Wei, and Zhenan Bao. Molecular n-type doping for air-stable electron transport in vacuum-processed n-channel organic transistors. *Applied Physics Letters*, 97:243305, 2010.
- [30] He Yan, Zhihua Chen, Yan Zheng, Christopher Newman, Jordan R. Quinn, Florian Dötz, Marcel Kastler, and Antonio Facchetti. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *NATURE*, 457:679, 2009.
- [31] Hualong Pan, Yuning Li, Yiliang Wu, Ping Liu, Beng S. Ong, Shiping Zhu, and Gu Xu. Low-Temperature, Solution-Processed, High-Mobility Polymer Semiconductors for Thin-Film Transistors. *J. AM. CHEM. SOC.*, 129:4112–4113, 2007.
- [32] Guanqun Ding, Jianyu Yuan, Xiaodong Huang Zeke Liu, Guozheng Shi, Shaohua Shi, Jiexiong Ding, Hai-Qiao Wang, and Wanli Ma. Efficient all polymer solar cells employing donor polymer based on benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene unit. *AIP Advances*, 5:117126, 2015.
- [33] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, and R. H. Baughman. Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene) . *The Journal of Chemical Physics*, 71:1506, 1979.
- [34] P. Pingel and D. Neher. Comprehensive picture of p-type doping of P3HT with the molecular acceptor F4TCNQ. *PHYSICAL REVIEW*, 87:115209, 2013.

- [35] Zhengyang Bin, Jiangwei Li, Liduo Wang, and Lian Duan. Efficient n-type dopants with extremely low doping ratios for high performance inverted perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 9:3424, 2016.
- [36] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98:5648, 1993.
- [37] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200–1211, 1980.
- [39] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 98:11623+11627, 1994.
- [40] Ansgar Schaefer, Christian Huber, and Reinhart Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Phys. Chem.*, 100:5829, 1994.
- [41] Sheng-Gao Liu, Guodong Sui, Russell A. Cormier, Roger M Leblanc, and Brian A. Gregg. Self-Organizing Liquid Crystal Perlyene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity, and Molecular Orientation. *J. Phys. Chem. B*, 106:1307–1315, 2002.
- [42] A. J. Maekinen, A. R. Melnyk, S. Schoemann, R. L. Headrick, and Yongli Gao. Effect of crystalline domain size on the photophysical properties of thin organic molecular films. *Phys. Rev. B*, 60:14683, 1999.
- [43] Jin Mizuguch. Electronic characterization of N,N'-bis (2-phenylethyl) perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide) and its application to optical disks. *J. Appl. Phys.*, 84, 1998.
- [44] Arthur Markus Anton, Robert Steyrleuthner, Wilhelm Kossack, Dieter Neher, and Friedrich Kremer. Infrared Transition Moment Orientational Analysis on the Structural Organization of the Distinct Molecular Subunits in Thin Layers of a High Mobility n-Type Copolymer. *J. AM. CHEM. SOC.*, 137:6034–6043, 2015.
- [45] Ruth A. Schlitz, Fulvio G. Brunetti, Anne M. Glaudell, P. Levi Miller, Michael A. Brady, Christopher J. Takacs, Craig J. Hawker, and Michael L. Chabinyc. Solubility-Limited Extrinsic n-Type Doping of a High Electron Mobility Polymer for Thermoelectric Applications . *Adv. Mater.*, 26:2825–2830, 2014.

- [46] James C. Sturm and Casper M. Reaves. Silicon Temperature Measurement by Infrared Absorption: Fundamental Processes and Doping Effects. *IEEE*, 39, 1992.

A. Anhang

A.1. PEPTC

A.1.1. FIR-Messung PEPTC

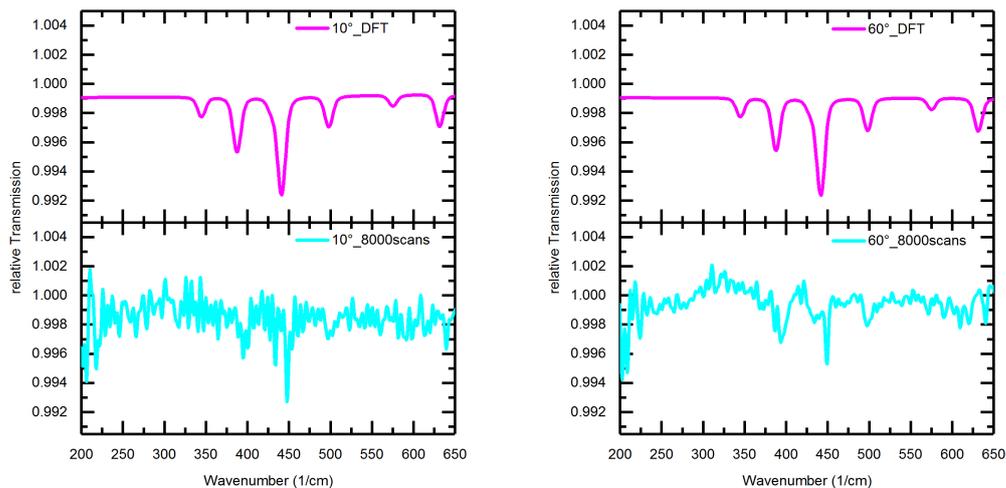


Abbildung A.1.: Spektrum von PEPTC unter Einfallswinkel von 10°

Abbildung A.2.: Spektrum von PEPTC unter Einfallswinkel von 60°

In Abbildung (A.1) sieht man im unteren Bereich die experimentelle Messung von PEPTC im FIR Bereich. Es wurde bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen. Das Spektrum ist ein Mittelwert von zehn Messungen mit je 800 Scans. Der verwendete Detektor ist der FIR-DTGS mit einem Multilayer Strahlteiler. Im oberen Bereich sieht man das simulierte Spektrum der DFT-Rechnung von PEPTC. Trotz der hohen Scanzahl von 8000 ist das Signal der Absorptionsbanden so gering, dass nur die stärkste Bande um rund 454 cm^{-1} zu geordnet werden kann. Diese Bande gehört zu einer aus der Ebene des Moleküls rausschwingenden (engl. *out-of-plane*) (C-C)-Streckschwingung des Kernkörpers von PEPTC. Unter einem höheren Winkel von 60° sieht man in Abbildung (A.2) auch eine weitere Schwingungsbande um 399 cm^{-1} . Diese Bande schwingt innerhalb der Ebene des Moleküls (engl. *in-plane*), in der der innere Körper zwischen den beiden (C=O)-Bindungen auf beiden Seiten hin und her schwingt.

A.1.2. PEPTC Aufdampfen

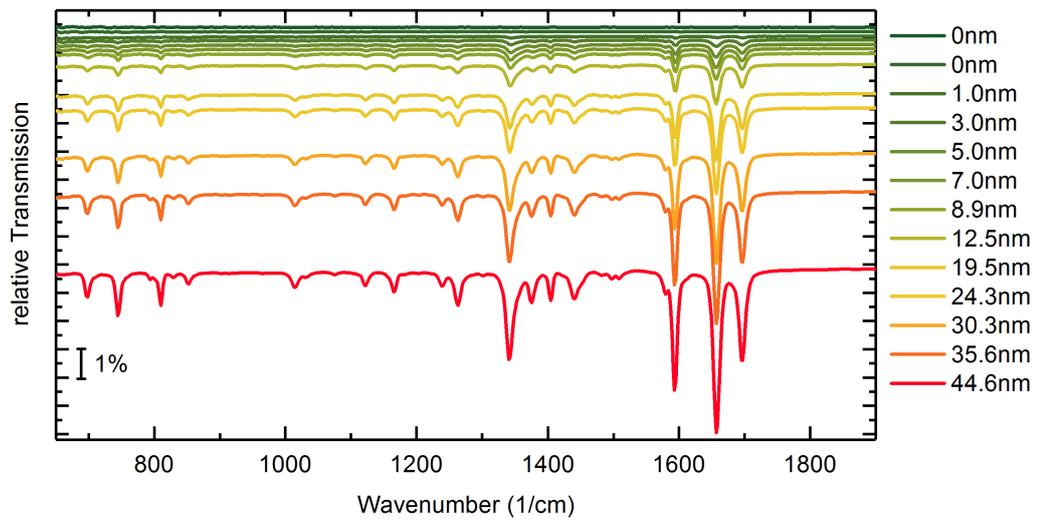


Abbildung A.3.: in-situ Messung beim Aufdampfen von PEPTC am 05.04.2017. Dargestellt ist die relative Änderung in den Transmissionsspektren für verschiedene Schichtdicken.

A.1.3. Dielektrische Funktion PEPTC

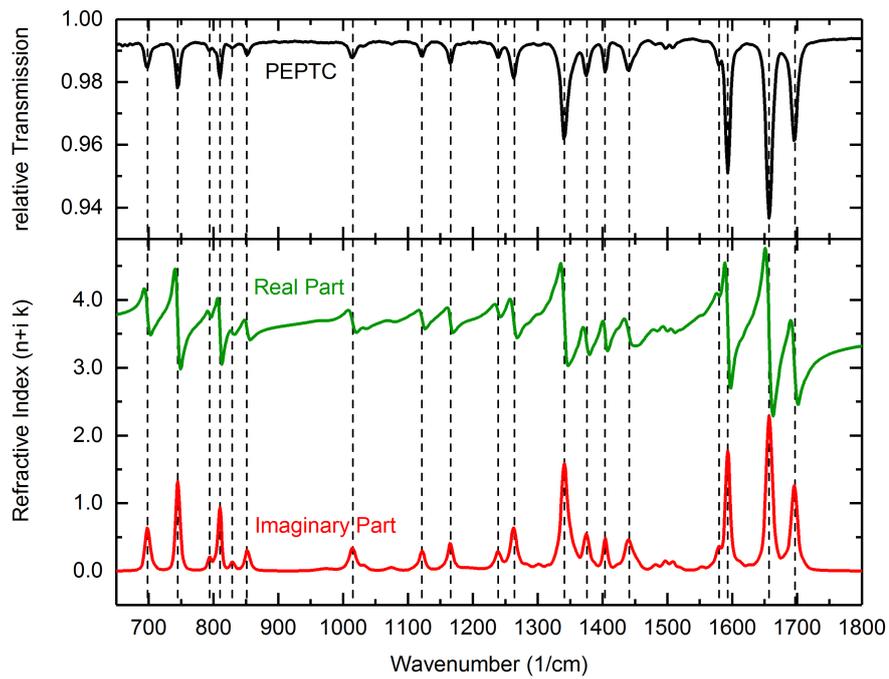


Abbildung A.4.: Oben: Transmissionsspektrum für den MIR-Bereich von PEPTC in schwarz. Unten: Realteil der dielektrischen Funktion von PEPTC in grün und Imaginärteil in rot. Erstellt mit Hilfe von SCOUT.

A.1.4. Optische Mikroskop-Aufnahmen PEPTC

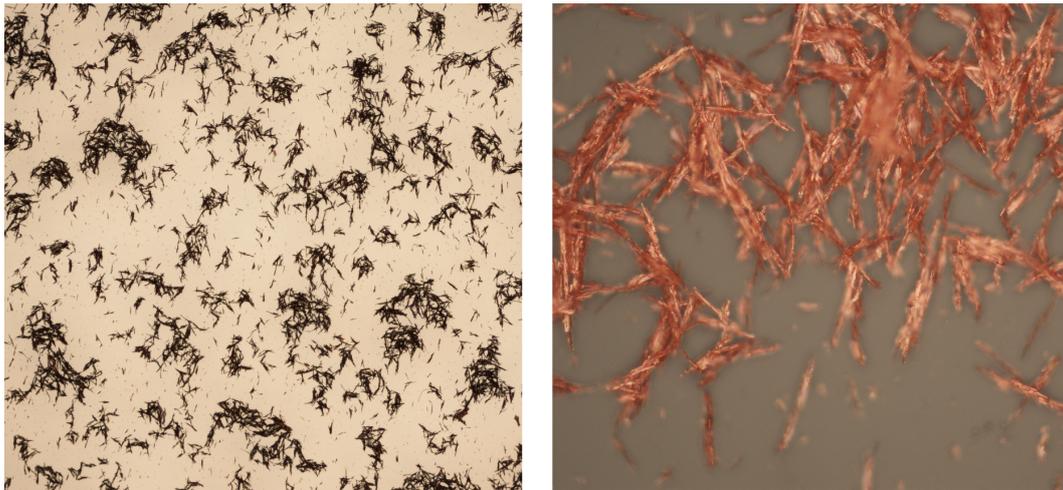


Abbildung A.5.: Flüssigprozessierte PEPTC-Schicht auf einem Glassubstrat. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines optischen Mikroskops erstellt. Links findet sich eine Übersichtsaufnahme, wo Anhäufungen von Material deutlich sichtbar sind. Rechts wurde in einen der Haufen gezoomt.

A.1.5. SEM Aufnahmen von PEPTC

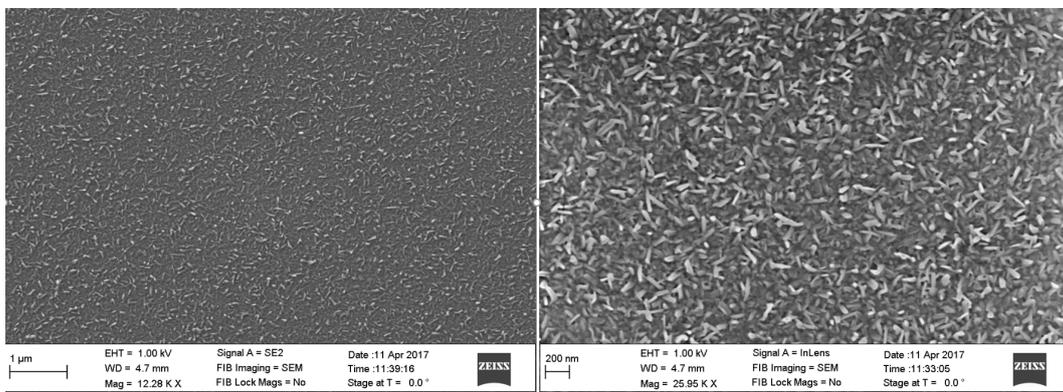


Abbildung A.6.: Aufgedampfte PEPTC-Schicht auf ein Siliziumsubstrat. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronmikroskops erstellt. Links findet sich eine Übersichtsaufnahme. Rechts wurde in einen kleineren Bereich gezoomt.

A.2. N2200

A.2.1. Dielektrische Funktion von N2200

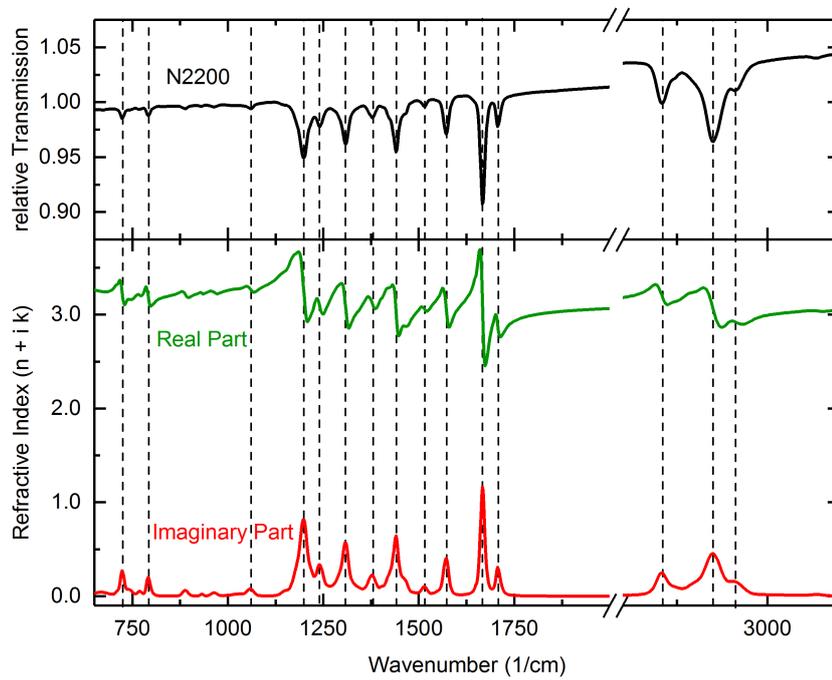


Abbildung A.7.: Oben: Transmissionsspektrum für den MIR-Bereich von N2200 in schwarz. Unten: Realteil der dielektrischen Funktion von N2200 in grün und Imaginärteil in rot. Erstellt mit Hilfe von SCOUT.

A.2.2. MIR-Spektrum von N2200

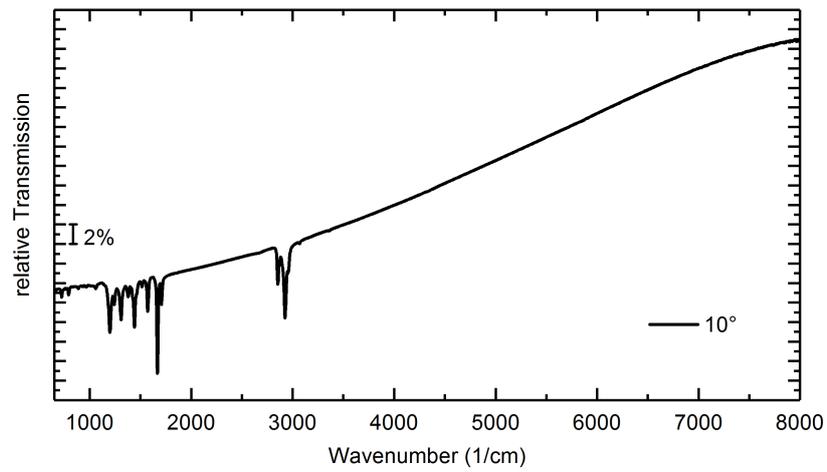


Abbildung A.8.: Zeigt das relative Transmissionsspektrum von dem Polymer N2200 unter einem Winkel von 10° . Die Schichtdicke wurde mit einem Profilometer auf 151 nm bestimmt.

A.2.3. Thermische und UV-Behandlung von N2200

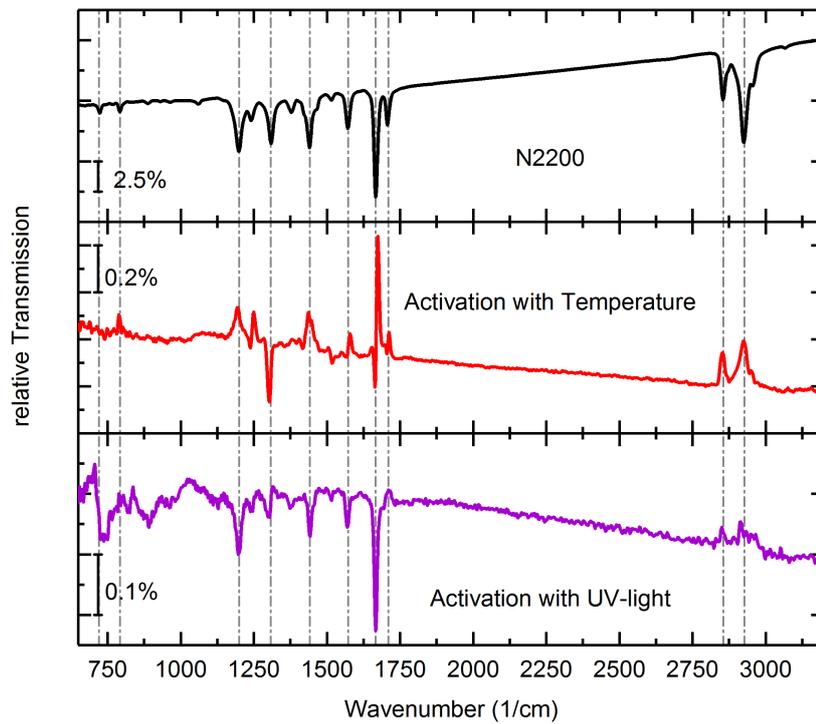


Abbildung A.9.: Oben: Zeigt das relative Transmissionsspektrum von dem Polymer N2200 unter einem Winkel von 10° . Mitte: Zeigt die relative Änderung durch die thermische Behandlung auf einer Heizplatte von 130°C für 10 min. Unten: Zeigt die relative Änderung durch Beleuchtung mit einer 254 nm UV-Lampe.

A.3. FB79

A.3.1. Dielektrische Funktion FB79

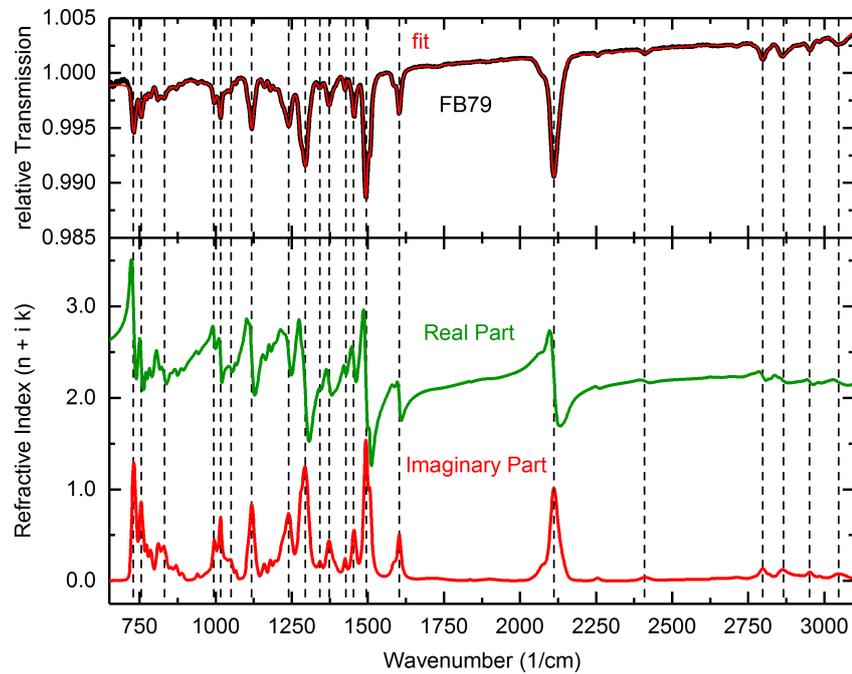


Abbildung A.10.: Oben: Transmissionsspektrum für den MIR-Bereich von FB79 in schwarz. Unten: Realteil der dielektrischen Funktion von FB79 in grün und Imaginärteil in rot. Erstellt mit Hilfe von SCOUT.

A.3.2. Thermische und UV-Behandlung von FB79

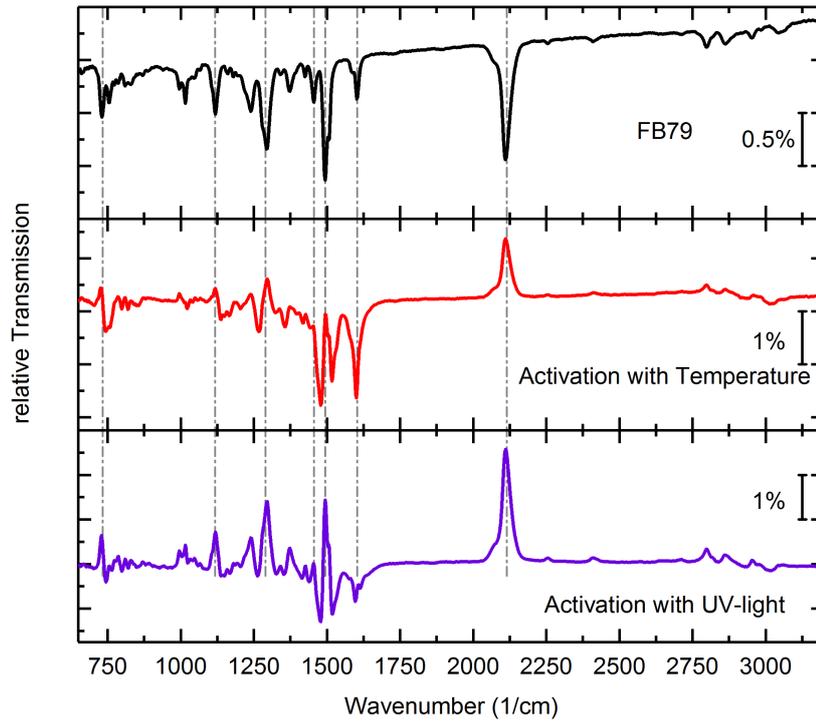


Abbildung A.11.: Oben: Zeigt das relative Transmissionsspektrum von dem Dotanten FB79 unter einem Winkel von 10° . Mitte: Zeigt die relative Änderung durch die thermische Behandlung auf einer Heizplatte von 130°C für 10 min. Unten: Zeigt die relative Änderung durch Beleuchtung mit einer 254 nm UV-Lampe.

A.3.3. Zuordnung der MIR-Banden von FB79

Schwingungsbande	Dipolmoment	ν_{exp} [cm^{-1}]	ν_{theo} [cm^{-1}]
(-C-O)	op/ip	1016	1026
(-C-H)	ip	1118	1142
(-C-N-C)	op	1220	1251
(-C-N-C)	op/ip	1239	1257
DMBI-Körper	ip	1280	1326
(-C-N) N3-Gruppe	op	1293	1367
(-C-H)	op/ip	1373	1415
(-C-H)	ip	1494	1528
(-C ₆ H ₄)	op	1508	1546
(-N-N-N)	N/A	2111	2249
(-C-H)	op	2798	2891
(-C-H)	op	2863	2952
(-C-H)	op	2886	2959

Tabelle A.1.: Zuordnung der Schwingungsbanden von FB79 im MIR. Mit dem Dipolmoment ist die Ausrichtung des Dipolmoments relativ gesehen zur Molekülebene zu verstehen. ip steht für in-der-Ebene und op für aus-der-Ebene. Mit dem Dipolmoment op/ip ist gemeint, dass es sich um eine diagonale Anregung handelt.

A.4. N2200:FB79

A.4.1. Thermische und UV-Behandlung von N2200:FB79

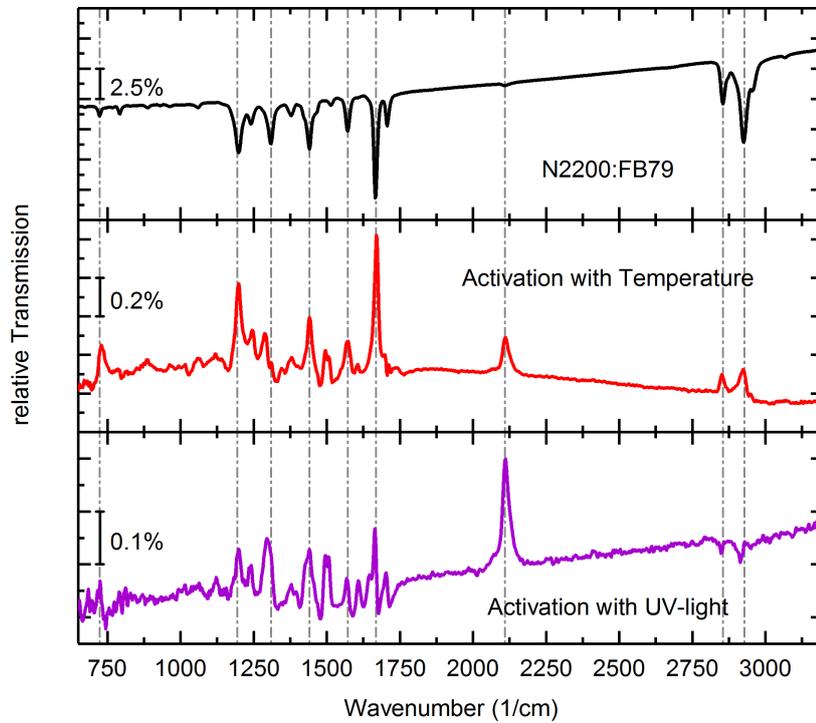


Abbildung A.12.: Oben: Zeigt das relative Transmissionsspektrum von dem Polymer N2200 dotiert mit FB79 unter einem Winkel von 10° . Mitte: Zeigt die relative Änderung durch die thermische Behandlung auf einer Heizplatte von 130°C für 10 min. Unten: Zeigt die relative Änderung durch Beleuchtung mit einer 254 nm UV-Lampe.

A.5. Poly-Para-Phenylene

A.5.1. Dielektrische Funktion Präkursor

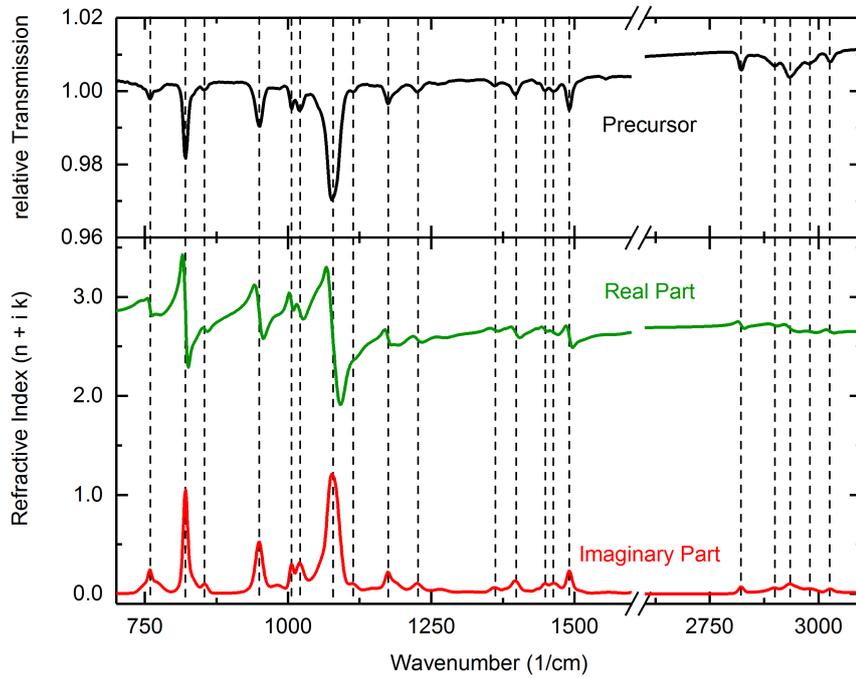


Abbildung A.13.: Oben: Transmissionsspektrum für den MIR-Bereich vom Präkursor in schwarz. Unten: Realteil der dielektrischen Funktion vom Präkursor in grün und Imaginärteil in rot. Erstellt mit Hilfe von SCOUT.

A.5.2. Dielektrische Funktion Poly-Para-Phenylene

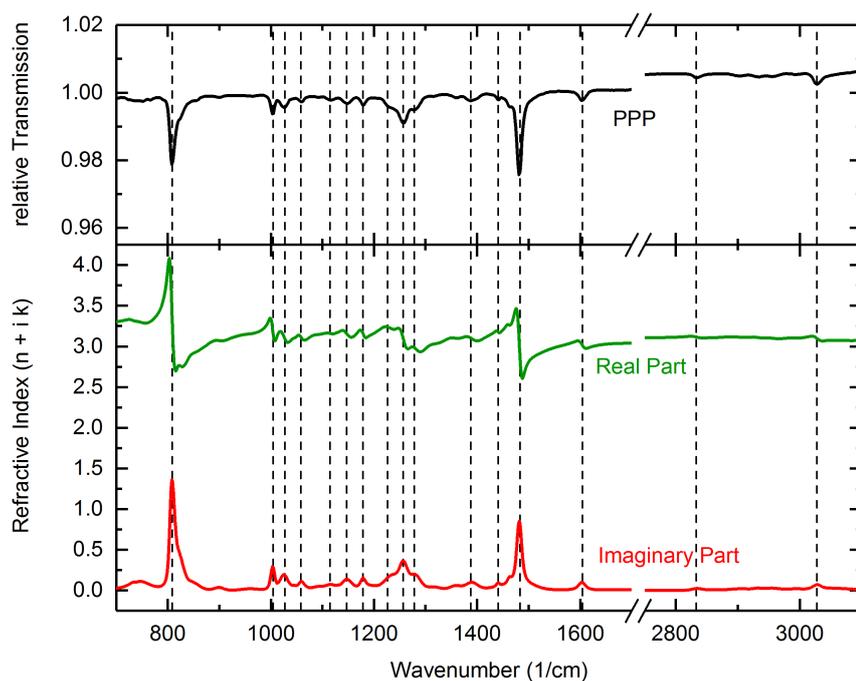


Abbildung A.14.: Oben: Transmissionsspektrum für den MIR-Bereich von PPP in schwarz. Unten: Realteil der dielektrischen Funktion von PPP in grün und Imaginärteil in rot. Erstellt mit Hilfe von SCOUT.

A.5.3. TGA-Messung Poly-Para-Phenylen

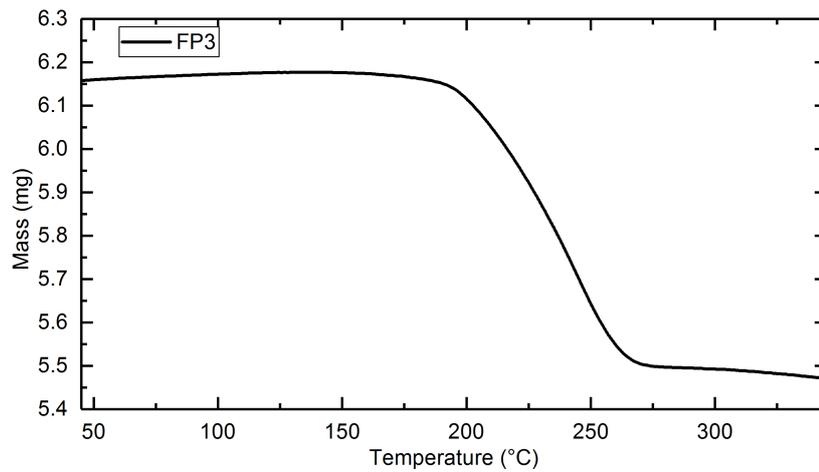


Abbildung A.15.: Zeigt den Massenverlust von dem Präkursor von PPP mit Zunahme der Temperatur. Die Temperatur wurde um 1 V pro 5 min erhöht. [12]. Die Aromatisierung wird in dieser Messung auf einen Temperaturbereich von 180 °C bis 300 °C eingegrenzt.

Danksagung

Erklärung:

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

Heidelberg, den 21.09.2017

Jakob Bernhardt