ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: https://www.researchgate.net/publication/44229673

Optische Eigenschaften ultradünner PTCDA & TiOPc Einzel- und Heteroschichten

Article · January 2006

Source: OAI

CITATIONS
0

READS
59

1 author:

Holger Proehl
VON ARDENNE GmbH

13 PUBLICATIONS **382** CITATIONS

SEE PROFILE

All content following this page was uploaded by Holger Proehl on 07 February 2017.

The user has requested enhancement of the downloaded file.

Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Optische Eigenschaften ultradünner PTCDA & TiOPc Einzel- und Heteroschichten

Vom Einzelmolekül zum molekularen Festkörper

Dissertation
zur Erlangung des
akademischen Grades
Doctor rerum naturalium,
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Holger Pröhl
geboren am 19. Dezember 1974 in Dresden

Dresden 2006

Eingereicht am 7. August 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Leo

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Schlettwein

3. Gutachter: Prof. Dr. P. Schwille

Verteidigt am 2. April 2007

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **4**

2 Physikalische Grundlagen **7**
2.1 Licht in Materie – Dünnschichtoptik 7
2.1.1 Grundlagen – Die dielektrische Funktion (DF) 7
2.1.2 Lösungen 12
2.1.3 Mischkörper 13
2.1.4 Grenzflächen 15
2.1.5 Dünne Schichten 17
2.2 Energieniveaus und Anregungen von Molekülen 18
2.2.1 Einzelmolekül 18
2.2.2 Molekülkristalle 20

3 Experimentelle Methoden und Aufbauten **26**
3.1 Vakuum- & OMBE System 26
3.2 Probenpräparation 27
3.3 Optischer Aufbau 28
3.4 Optische Spektroskopie 32
3.4.1 Differentielle Reflexionsspektroskopie *(in situ)* 32
3.4.2 Photolumineszenz *(in situ)* 35
3.4.3 (UV-Vis) Absorptionsspektroskopie *(ex situ)* 37
3.5 Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie (STM & AFM) 38
3.6 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) 40

4 PTCDA - Filme **42**
4.1 PTCDA - Vorbemerkungen / Kenntnisse 42
4.1.1 Einzelmoleküle 43
4.1.2 Festkörper: Molekülkristall und dünne Schichten 43
4.2 PTCDA auf Glimmer(0001) 47
4.2.1 Substrat: Muskovit-Glimmer(0001) 47
4.2.2 Filmmorphologie: AFM 48
4.2.3 Absorption: $\Delta R/R$ vs. ΔOD 51
4.2.4 Emission: Photolumineszenz 78
4.2.5 Zusammenstellung der Ergebnisse PTCDA/Glimmer 82
4.3 PTCDA auf Au(100) 84
4.3.1 Optische Eigenschaften des Substrates 84
4.3.2 PTCDA/Au(100) – Filmstruktur 85

4.3.3 DRS - PTCDA/Au(100) . . . 88
4.3.4 Zusammenstellung der Ergebnisse PTCDA/Au . . . 97
4.4 Zusammenfassung . . . 97

5 Ausblick: Phthalocyanin/PTCDA Heteroschicht . . . 99
5.1 TiOPc - Filme . . . 99
5.1.1 Stand der Literatur/Vorbemerkungen . . . 99
5.1.2 TiOPc auf Glimmer(0001) . . . 104
5.2 TiOPc auf PTCDA auf Glimmer . . . 111
5.2.1 DRS . . . 112
5.2.2 Photolumineszenz . . . 114
5.3 Zusammenfassung . . . 118

6 Schluß . . . 120

Anhang A Tabellen & Formeln . . . 123
A.1 Lineare Näherungen für das 4-Phasen-System . . . 123
A.1.1 Das System mit inkohärentem Substrat . . . 123
A.1.2 Fresnelsche Formeln . . . 125
A.1.3 Linearisierung von $\Delta R/R$ . . . 126
A.1.4 Linearisierung von ΔOD . . . 129
A.2 PTCDA: Absorptionsindex, integrale Absorption . . . 131
A.3 Quantenchemische Rechnungen . . . 131
A.3.1 Neutrales und einfach geladenes PTCDA . . . 131
A.3.2 Neutrales und einfach geladenes TiOPc . . . 133
A.4 Optische Eigenschaften von Molekül - Monolagen nach dem 2-d Gittermodell 135
A.5 Erweiterung des Modells nach Agranovich *et al.* . . . 136

Abbildungsverzeichnis . . . 139

Literaturverzeichnis . . . 141

Veröffentlichungen . . . 151

Danksagung . . . 154

1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Mikroelektronik vor ca. 50 Jahren, wurde eine Technologie geschaffen, die unsere Gesellschaft in einem immer rasanteren Tempo prägt. Intelligente Hilfsmittel sind nahezu an allen Stellen in unserem tägliches Leben zu finden. Dies beginnt mit High-Tech-Systemen für Kommunikation und Steuerung wie PCs, Handys und digitalem Fernsehen oder der Kfz-Bordelektronik und endet im Alltag mit der „mitdenkenden" Fuzzy-Logic-Waschmaschine oder der elektronischen Patientenkarte. Alle Systeme unterliegen der permanenten Weiterentwicklung, deren Hauptmaximen in der Leistungssteigerung und vor allem in der Verbilligung der Herstellung liegen. Der hierfür beschrittene Weg zu abnehmenden Stückpreisen ist bisher durch eine fortschreitende Miniaturisierung gekennzeichnet, verbunden mit abnehmender elektrischer Leistungsaufnahme pro Logik-Baustein. Die Technologien, hauptsächlich aufbauend auf dem anorganischen Halbleitermaterial Silizium, erfordern bereits zum jetzigen Zeitpunkt immer größeren Aufwand, bedingt durch die schon sehr geringen Strukturdimensionen von derzeitig ∼65 nm, und können wohl zukünftig nur noch für High-Tech Produkte weiter verfolgt werden. Diese Probleme wurden schon zeitig erkannt und es wurde nach Alternativen gesucht.

Einen Ausweg zeigt die Verwendung von Molekülen als Halbleitermaterial auf: Zum einen bergen ihre Dimensionen im Nanometerbereich eine Möglichkeit, sie als „vorgefertigte" Strukturen für eine zukünftige „Nano-Elektronik" einzusetzen. In jüngster Zeit wurden erfolgversprechende Beispiele mit organischen Makromolekülen wie Fullerenen und DNS-Molekülen demonstriert. Andererseits bietet die Stoffklasse großer organischer Moleküle, wie organische Farbstoffe oder Polymere, einen Weg für eine Low-cost Elektronik abseits des Siliziums. Beide Ansätze bieten die Möglichkeit, integrierte elektronische Schaltungen zu realisieren: Für Polymere kann dies z.B. durch Aufdrucken auf geeignete Substrate erfolgen. Molekulare organische Halbleiter, die sich aus den organischen Farbstoffen heraus entwickelten und entwickeln, werden in der Regel in einem Vakuumprozeß abgeschieden. Die Vakuumtechnologie ermöglicht in einfacher Weise auch den Bau komplizierter Schichtstapel und ist darüberhinaus auch mit herkömmlicher Halbleitertechnologie kompatibel.

Die organischen Halbleiter erlangten breiteres Interesse der Forschung, nachdem überraschende Eigenschaften einer auf p-dotiertem Silizium abgeschiedenen und kontaktierten PTCDA[1]-Schicht publik wurden: Wider Erwarten war die PTCDA Schicht nicht isolierend, sondern bildete im Verbund mit dem p-dotierten Siliziumsubstrat einen gleichrichtenden Schottky-Kontakt – die organische Diode war geboren [1]. Weitere Meilensteine hin zu potentiellen Anwendungen dieser Technologie waren die Demonstration der organischen 2-Schicht-Photozelle, und deren Umkehrung, die organische Leuchtdiode (OLED) [2, 3]. Ein Manko dieser Technologie blieb lange bestehen: die relativ hohen, zu üblicher TTL/CMOS[2]

[1] PTCDA: Perylentetracarbonsäuredianhydrid, das Material, welches in dieser Arbeit zum überwiegenden Teil untersucht wurde.

[2] Transistor-Transistor-Logic/Complementary-Metal Oxide-Semiconductor, Technologien für Schaltkreis-

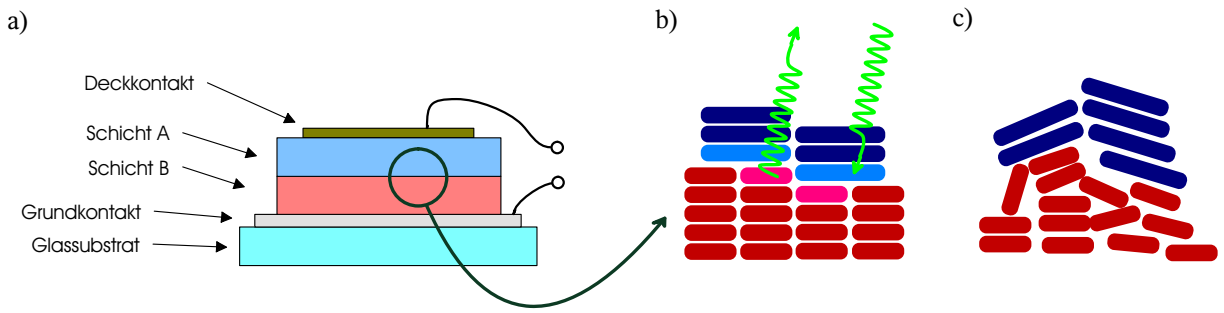

Abbildung 1.1: a) Der Grundaufbau von organischer 2-Schicht-Photozelle und Leuchtdiode nach Tang [2, 3]. b) Die grundlegenden physikalischen Prozesse wie Ladungstrennung oder Rekombination finden an der Grenzfläche der beiden Schichten statt. c) Dieses „Interface" ist bei weitem nicht ideal, sondern von Unordnung geprägt.

Technologie inkompatiblen Betriebsspannungen. Ein Ausweg wurde durch die Demonstration der molekularen Dotierung aufgezeigt [4, 5]. Damit wurde z.B. der Aufbau größerer organischer Displays realistisch.

Einen Eindruck des Aufbaus dieser beiden optoelektronischen Elemente vermittelt Abb. 1.1. Auf einem transparenten Substrat, Glas oder ein flexibles Plastsubstrat, wird eine geeignete leitende und transparente Kontaktschicht aufgebracht, die als Grundkontakt dient. Als Materialien hierfür kommen transparente leitfähige Oxide wie Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder leitende Polymere zum Einsatz. Auf dieses leitende Substrat werden nun in einem Vakuum-Prozeß die einzelnen Schichten schrittweise abgeschieden. Im einfachsten Fall des 2-Schicht-Bauelementes, wie in Abb. 1.1 gezeigt, sind dies eine Elektronen- und Lochtransportschicht, sowie ein Deckkontakt aus Gold oder Aluminium. An der Grenzfläche der beiden organischen Schichten tritt bei Beleuchtung Ladungstrennung auf, die Quelle einer Photospannung ist. Im umgekehrten Falle, beim Anlegen einer geeigneten Spannung, kann die Rekombination der Ladungsträger an der Grenzfläche eine Leuchterscheinung hervorrufen. Obwohl der grundlegende Aufbau von organischer Leuchtdiode und Solarzelle prinzipiell gleich ist, sind doch für eine optimale Effektivität verschiedene Konstruktionsprinzipien und Materialien vorteilhaft. Die Gründe spiegeln auch die Ergebnisse dieser Arbeit wider, so daß auf diese Frage am Ende noch einmal kurz eingegangen wird.

Von großem Einfluß auf die Leistungsfähigkeit dieser Bauelemente ist neben der Wahl der geeigneten Materialien die innere Struktur bzw. Ordnung der Schichten, sowie die Güte der Grenzschichten („Interfaces"). Dies wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß die Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen in den Schichten sehr stark von ihrer jeweiligen Lage zueinander abhängt und eine starke Wechselwirkung für geforderte Eigenschaften wie hohe Ladungsträgerbeweglichkeit notwendig ist.

Wenn wir ein solches Bauelement mikroskopisch verstehen wollen, brauchen wir ein profundes Wissen und Verständnis der Wechselwirkung der Moleküle in einer Schicht, sowie ein detailliertes Wissen über die Vorgänge an den Grenzflächen, sowohl zum Kontakt, als auch zwischen den einzelnen Schichten. Die Abbildungen 1.1*b)* und *c)* sollen dies illustrieren. Unterschiedliche Lagen der Moleküle zueinander bedingen veränderliche Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Diese sind bei Aufdampfschichten im allgemeinen kleiner als

familien, mit Betriebsspannungen bzw. Logikpegeln von typisch 5 V.

in einer idealen dichten Packung. Diese dichte Anordnung liegt in den jeweiligen molekularen Einkristallen vor und spiegelt so einen Idealzustand wieder, der mit herausragenden elektronischen Eigenschaften wie sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten gekennzeichnet ist.

In dieser Arbeit werden gerade die stark mit der Struktur der Molekülschicht verbundenen elektronischen Eigenschaften Gegenstand des Interesses sein. Es wird untersucht, wie sich mit zunehmender Dimension eines molekularen Einkristalls, ausgehend von einzelnen Molekülen, die bekannten Eigenschaften herausbilden. Ein Verfahren, Schichten in diesen Dickenbereichen hochgeordnet abzuscheiden, ist die Molekularstrahlepitaxie (OMBE). Hierbei wird auf einem einkristallinen Substrat Moleküllage für Moleküllage hochgeordnet abgeschieden, es werden somit sehr dünne molekulare Einkristalle gebildet.

Eine Möglichkeit, in den damit verbundenen Dickenbereichen von einigen Ångström (10^{-10} m) bis hin zu einigen Nanometern (10^{-9} m), Aufschluß über die elektronischen Wechselwirkungen zu erhalten, bietet die optische Charakterisierung. Hierbei wird das Meßobjekt weit weniger gestört als mit den Standardmethoden wie Photoemissionsspektroskopie (PES) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), oder elektrischen Messungen, wie z.B. Rastertunnelmikroskopie/-spektroskopie, die zudem leitende Substrate erfordern. In dieser Arbeit wurde nach Schaffung der apparativen Voraussetzungen die Differentielle Reflexionsspektroskopie erstmals erfolgreich auf diese Systeme angewendet. Da diese sehr empfindliche Methode in Reflexionsgeometrie arbeitet, erlaubt sie die Untersuchung von Filmen sowohl auf transparenten als auch auch auf hochreflektierenden metallischen Substraten. Dies ist insofern von Bedeutung, da oft nur leitende Substrate Methoden zur Aufklärung der Filmstruktur mit hoher Auflösung wie Elektronenbeugung (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM) bieten können, andererseits aber Lumineszenzuntersuchungen auf metallischen Substraten bei sehr dünnen Schichten nahezu unmöglich sind.

Nach einer Einführung in die wesentlichen physikalischen Prinzipien und Methoden in Kapitel 2 und 3 wird sich diese Arbeit in den Kapiteln 4 und 5 den Eigenschaften sehr dünner Einzel- und Heteroschichten der Perylenderivates PTCDA und des Phthalocyanins TiOPc[3] widmen. Sie sind Vertreter der in der organischen Elektronik sehr verbreiteten Stoffklassen, der Perylen- und Phthalocyaninderivate. Dem PTCDA wird dabei weit mehr Raum eingeräumt werden, denn die Ergebnisse werfen im Vergleich mit gängigen Modellvorstellungen eine Reihe von Fragen auf.

Die Arbeit schließt mit einem Ausblick, in dem einige der hier angesprochenen Fragen abschließend erörtert und andere Sichtweisen aufgezeigt werden sollen. Es soll erwähnt werden, das in Teilen die Ergebnisse einer mitbetreuten Diplomarbeit (T. Dienel, [6]), sowie betreuter Belegarbeiten in diese Arbeit einflossen.

[3]TiOPc: Titanylphthalocyanin.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen einige Aspekte der Wechselwirkung von Licht mit Materie erläutert werden. In klassischer Betrachtung wird auf die dielektrische Funktion eingegangen, die die makroskopische Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit polarisierbarer isotroper Materie charakterisiert. Es werden spezielle experimentelle Situationen, wie Moleküle in Lösungen und auf Oberflächen, diskutiert. Weiterhin wird der quantenmechanische Ansatz zur Behandlung dieser Wechselwirkungen und seine Konsequenzen für die Deutung der optischen Eigenschaften von Einzelmolekülen und molekularen Festkörpern vorgestellt.

2.1 Licht in Materie – Dünnschichtoptik

2.1.1 Grundlagen – Die dielektrische Funktion (DF)

Elektromagnetische Wellen

Die Ausbreitung von Licht als elektromagnetische Welle beschreibt das System der Maxwellschen Gleichungen. Im Vakuum besitzen Sie die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\mu_0 \tfrac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad & \operatorname{div}\mathbf{E} &= 0 \\ \operatorname{rot}\mathbf{B} &= \epsilon_0 \tfrac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \qquad & \operatorname{div}\mathbf{B} &= 0. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Dieses Gleichungssystem führt auf die Wellengleichungen für das elektrische Feld $\mathbf{E}$ (analog für das magnetische Feld $\mathbf{B}$),

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial \mathbf{r}^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \tag{2.2}$$

wobei μ_0 und ϵ_0 die magnetischen bzw. elektrischen Feldkonstanten (Permeabilitäten) sind. Die damit beschriebenen elektromagnetischen Wellen können durch Superposition von ebenen Wellen,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \;=\; \mathbf{E} \cdot \mathrm{Re}[\mathrm{e}^{-\imath(\mathbf{kr}+\omega t)}]\ , \tag{2.3}$$

(desgl. für $\mathbf{B}$) mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}$, $|\mathbf{k}| = \omega\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$, beschrieben werden (Fourierzerlegung). Der Übergang vom Vakuum zu isotroper dielektrischer Materie wird mit Einführung einer relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r, $\epsilon_0 \to \varepsilon = \epsilon_r\epsilon_0$, der Polarisierbarkeit des Materials Rechnung getragen. Darauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen.[1]

[1] Eine endliche Magnetisierbarkeit wird durch eine relative magnetische Permeabilität $\mu_r \neq 1$, mit $\mu_0 \to \mu = \mu_0\mu_r$ ausgedrückt, hier jedoch sei $\mu_r = 1$, d.h. $\mu = \mu_0$.

Durch eine nichtverschwindende Leitfähigkeit σ können im Medium elektrische Ströme fließen (Stromdichte $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$), die in der Regel mit Energiedissipation verbunden sind. Die erste Maxwellsche Gleichung lautet nun

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E} - \mu_0\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \tag{2.4}$$

und man erhält für $\mathbf{E}$ und $\mathbf{B}$ eine Wellengleichung der Form

$$0 = \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial\mathbf{r}^2} - \mu_0\sigma\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} - \mu_0\varepsilon\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}\ . \tag{2.5}$$

Durch die Einführung eines komplexen Wellenvektors $\hat{\mathbf{k}}$ kann die (makroskopische) elektrische Feldstärke einer ebenen Welle der Frequenz ω nun durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) \quad = \quad \mathbf{E}\cdot\mathrm{Re}[\mathrm{e}^{-\imath(\hat{\mathbf{k}}\mathbf{r}+\omega t)}] \tag{2.6}$$

beschrieben werden.

In Ausbreitungsrichtung, die im folgenden nur noch betrachtet werden soll, reduziert sich der Wellenvektor $\hat{\mathbf{k}}$ zu einer komplexen Wellenzahl $\hat{k}$. Die Wellengleichung für $\mathbf{E}$ bedingt eine Dispersionsrelation für die Wellenzahl $\hat{k}^2 = \omega^2\mu_0\epsilon_0\left(\epsilon_r - \imath\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right)$ im Medium. Durch den Vergleich mit dem Vakuum, in dem die Lichtgeschwindigkeit c_0 über $c_0^{-1} = \sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ definiert ist, kann man eine (komplexe) Brechzahl als

$$\hat{n} = \frac{\hat{k}}{k_0} = \sqrt{\epsilon_r - \imath\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}} = n - \imath\kappa \tag{2.7}$$

definieren. Hierbei ist n der (reelle) Brechungsindex, κ wird als Absorptionsindex bezeichnet. Auch im Falle eines Isolators kann in bestimmten Frequenzbereichen die durch das elektromagnetische Wechselfeld hervorgerufene Polarisation verlustbehaftet sein. Somit setzt sich der komplexe Anteil der dielektrischen Funktion eines Materials aus den Verlusten der Polarisation und der "klassischen" Leitfähigkeit (Metalle) zusammen. Diese Verluste können der Leitfähigkeit oder der dielektrischen Konstanten zugeordnet werden. Für die Charakterisierung der optischen Eigenschaften eines Stoffes ist es günstig, beide Effekte in einer komplexen dielektrischen Funktion (DF)

$$\begin{aligned}\hat{\epsilon} &= \epsilon' - \imath\epsilon'' = \hat{n}^2 = (n^2 - \kappa^2) - \imath\cdot 2n\kappa \\ &= \epsilon_r - \imath\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\end{aligned} \tag{2.8}$$

zusammenzufassen, die die dielektrische Konstante ϵ_r verallgemeinert.

Der Energiefluß in einer elektromagnetischen Welle erfolgt in Richtung des Poyntingschen Vektors $\mathbf{S} = \mu_0^{-1}\mathbf{E}\times\mathbf{B}$. Die Änderung der Intensität bzw. der Energieflußdichte I der elektromagnetischen Welle im Material gegenüber der Eindringtiefe d,

$$I = |\mathbf{S}| = \mathrm{Re}\left(\sqrt{\frac{\hat{\epsilon}\epsilon_0}{\mu_0}}\right)|\mathbf{E}|^2\ , \tag{2.9}$$

beschreibt die Absorption des Stoffes. Sie wird quantifiziert durch den Absorptionskoeffizienten α_A:

$$\alpha_A \quad = \quad -\frac{1}{I}\frac{\partial\ln I}{\partial d} = \frac{2\omega}{c}\kappa = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}\ . \tag{2.10}$$

Die dielektrische Polarisation

Im folgenden soll die Abhängigkeit der makroskopischen dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ von den mikroskopischen Parametern erläutert werden. Zur Übersichtlichkeit wird die DF, ob verlustbehaftet oder nicht, mit ϵ bezeichnet. Nur in besonderen Fällen wird die komplexe Natur durch [ˆ] angedeutet werden. Dies gilt auch für die mikroskopischen Größen.

Die Dielektrizitätskonstante eines Isolators wird durch die mikroskopische Polarisierbarkeit α bestimmt. Das Anlegen eines 'äußeren' elektrischen Feldes $\mathbf{E_0}$ bewirkt eine Polarisation $\mathbf{P}$ des Festkörpers. Die damit verbundene Abschirmung (Entelektrisierungsfeld) hat ein verringertes makroskopisches, d.h. über das Volumen einer Kristallzelle gemitteltes, elektrisches Feld $\mathbf{E}$ im Inneren zufolge. Zwischen diesen beiden Feldern, makroskopisches Feld $\mathbf{E}$ und Polarisation $\mathbf{P}$, wird der Zusammenhang über die elektrische Suszeptibilität bzw. über die dielektrischen Funktion hergestellt:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} \ . \tag{2.11}$$

Das makroskopische elektrische Feld $\mathbf{E}$ im Innern ist von der Gestalt und vom Material der Probe abhängig,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E_0} - g\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \ ,$$

mit einem Depolarisationsfaktor $g \in [0,1]$. Im Falle spezieller Symmetrien, wie z.B. im Fall eines Rotationsellipsoids, ist g im Hauptachsensystem bestimmbar, wobei gilt $1 = g^{(1)} + g^{(2)} + g^{(3)}$ (siehe z.B. [7]). Spezialfälle für g sind

$$g = \begin{cases} 1, & \text{Scheibe} \quad \parallel \ \mathbf{E} \quad (\varnothing/d \to \infty); \\ 1/3, & \text{Kugel}; \\ 0, & \text{Zylinder} \perp \ \mathbf{E} \quad (\varnothing/d \to 0) \ . \end{cases}$$

Das lokale Feld am Gitterplatz eines Atoms oder Moleküls $\mathbf{E}_{\text{loc}}$ unterscheidet sich jedoch vom makroskopischen Feld $\mathbf{E}$. Über dieses lokale Feld ist aber die mikroskopische (atomare) Polarisierbarkeit α des Materials definiert:

$$\mathbf{P} = \sum_j \eta_j \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j) = \sum_j \frac{N_j \mathbf{p}_j}{V} \ .$$

Hierbei stellt η_j die Konzentration der j-ten Teilchensorte, $\eta_j = N_j/V$, dar. Für eine kubische Umgebung bzw. ein kubisches Gitter gilt für die Mittelung des durch die Dipole erzeugten Feldes $\mathbf{E^P} = -\frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}$ und somit für das makroskopische Feld

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{loc}} - \frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P}$$

bzw. für das lokale Feld

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0}\mathbf{P} = \frac{\epsilon + 2}{3}\mathbf{E} \tag{2.12}$$

auch Lorentz-Beziehung genannt. Im Falle einer Kugel ist somit $\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E_0}$.[2] Somit ist die

[2] Im Fall von nichtkubischen Gittern gilt hier ein (geringfügig) von Null verschiedener Wert für $E_{\text{loc}} - E_0 (\neq 0)$, jedoch lassen sich auch ungeordnete Festkörper sehr gut mit dem Wert für kubische Gitter beschreiben [8].

mikroskopische Polarisierbarkeit mit der Dielektrizitätskonstante ϵ verknüpft und es gilt: [3]

$$\frac{1}{3\epsilon_0}\sum_j \eta_j\alpha_j = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \tag{2.13}$$

bzw.

$$\epsilon = 1 + \frac{\frac{1}{\epsilon_0}\sum \eta_j\alpha_j}{1-\frac{1}{3\epsilon_0}\sum \eta_j\alpha_j} = 1+\chi\ . \tag{2.14}$$

Wenn der Stoff nun aus elementaren (atomaren bzw. molekularen) Oszillatoren zusammengesetzt wird, mit Resonanzfrequenz ω_0 und Dämpfung (inverse Relaxationszeit) $\beta = 1/\tau$, gilt für die Amplitude des isolierten oszillierenden Dipols (getriebene Schwingung ($\sim \mathrm{e}^{\imath\omega t}$) von einem Elektron um eine Ruhelage):

$$\mathbf{p} = e\cdot\left|\frac{e/m_e}{(\omega_0^2-\omega^2)-\imath\beta\omega}\right|\mathbf{E}_{\mathrm{loc}}\ [\cdot\mathrm{Re}\{\mathrm{e}^{\imath(\omega t-\varphi)}\}]\ .$$

Durch Vergleich mit der quantenmechanischen Ableitung erhält man für die (komplexe) Polarisierbarkeit

$$\alpha \quad = \quad \frac{F_0}{(\omega_0^2-\omega^2)-\imath\beta\omega} \tag{2.15}$$

mit einem Amplitudenfaktor

$$F_0 \quad = \quad \frac{e^2}{m}f_0 = \frac{2p_0^2\omega_0}{\hbar}\ , \tag{2.16}$$

wobei f_0 als Oszillatorstärke bezeichnet wird und p_0 das Übergangsdipolmoment darstellt. Das Verhalten von α eines solchen harmonischen Elementaroszillators an der Resonanzfrequenz illustriert Abb. 2.1. Besteht ein Stoff nun aus diesen Oszillatoren, dann ist ϵ für dieses System durch Gl. 2.14 gegeben und man erhält:

$$\begin{aligned}\epsilon = 1 + \frac{\frac{1}{\epsilon_0}\sum \eta\alpha}{1-\frac{1}{3\epsilon_0}\sum \eta\alpha} &= 1 + \frac{\eta}{\epsilon_0}\frac{F_0}{(\omega_0^2-\omega^2)-\imath\beta\omega-\frac{\eta}{3\epsilon_0}F_0}\\ &= 1+\frac{\eta}{\epsilon_0}\frac{F_0}{(\omega_1^2-\omega^2)-\imath\beta\omega}\end{aligned} \tag{2.17}$$

mit einer abgeänderten Resonanzfrequenz

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\eta F_0}{3\epsilon_0} = \omega_0^2 - \frac{\eta e^2}{3\epsilon_0 m_e}f_0\ . \tag{2.18}$$

Im allgemeinen haben wir mehr als einen optischen Übergang im System vorliegen, deshalb soll hier noch der Einfluß energetisch höherliegender optischer Übergänge skizziert werden. Die mikroskopische Polarisierbarkeit sei in diesem Falle als

$$\alpha = \alpha_h + \alpha_1(\omega)$$

[3] genannt Clausius-Mossotti-Gleichung für ϵ (quasi-statischer Fall) bzw. Lorentz-Lorenz-Beziehung für n ('optische' Felder).

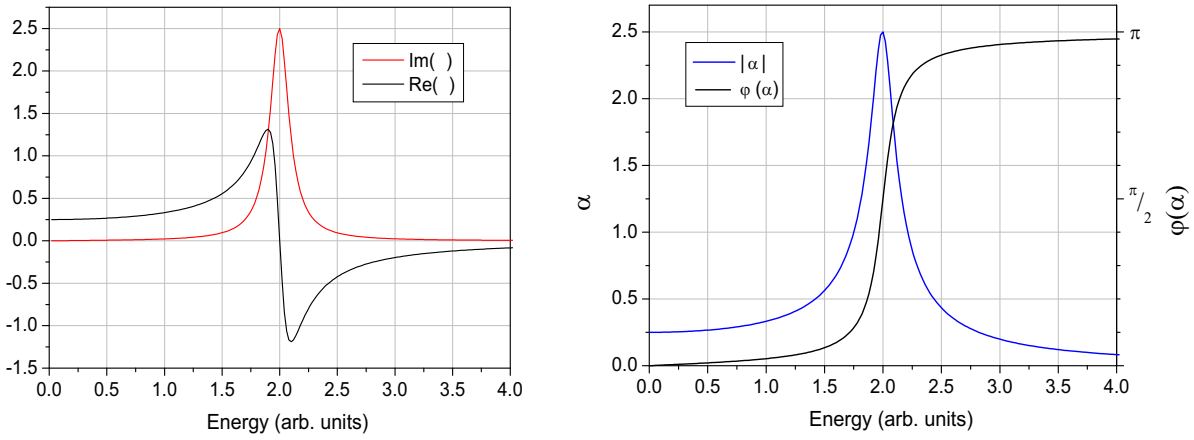

Abbildung 2.1: Real- und Imaginärteil der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit α, sowie deren Amplitude $|\alpha|$ und die Phasenverschiebung $\varphi(\alpha)$ zwischen Erregung und Reaktion eines 'klassischen' getriebenen Oszillators, mit $F_0 = 1$, $\omega_0 \equiv E_0 = 2$ und $\beta = 0{,}2$. Die durch die Dämpfung β verursachte Energiedissipation ist proportional zum Imaginärteil von α. Man erhält für dieses (Lorentz-) Oszillatormodell $\int_0^\infty \mathrm{Im}[\alpha(\omega)]\omega\,\mathrm{d}\omega = \frac{\pi}{2}F_0$, d.h. die Fläche unter der Kurve von $\mathrm{Im}[\alpha(\omega)]\omega$ ist von β unabhängig. Im Extremfall verschwindender Dämpfung ($\beta \to 0$) verschwindet die Linienbreite: $\mathrm{Im}[\alpha(\omega)]\omega \to \delta(\omega - \omega_0)\frac{\pi}{2}F_0$.

gegeben, wobei der Anteil α_h aus höherliegenden Zuständen stammt und im betrachteten Frequenzbereich um ω_0 bzw. ω_1 konstant sein soll. Nun wird Gl. 2.17 zu:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\frac{\eta\alpha}{\epsilon_0}}{1 - \frac{\eta\alpha}{3\epsilon_0}} = \epsilon_b + \frac{\eta}{\epsilon_0}\frac{F_0[(\epsilon_b + 2)/3]^2}{(\omega_2^2 - \omega^2) - \imath\beta\omega} \tag{2.19}$$

wobei

$$\begin{aligned} \epsilon_b &= 1 + \chi_b \\ &= 1 + \frac{\eta\alpha_h}{\epsilon_0}\left(1 - \frac{\eta\alpha_h}{3\epsilon_0}\right)^{-1} \end{aligned} \tag{2.20}$$

einen dielektrischen Hintergrund beschreibt, der auch im Resonanzfall ($\mathrm{Re}\,\alpha_1(\omega_2) \equiv 0$, vgl. Abb. 2.1) eine endliche Polarisierbarkeit α des Mediums widerspiegelt. Die Resonanzfrequenz ist nunmehr gegeben durch

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{\eta F_0}{3\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_b + 2}{3}\right) \tag{2.21}$$

wobei für $\epsilon_b = 1$ wieder der oben diskutierte Fall eintritt. Aus diesen Betrachtungen zum elektrischen Feld im Dielektrikum folgt:

1. Die Resonanzen werden gegenüber dem isolierten Atom/Molekül mit zunehmender Dichte im Festkörper rotverschoben (z.B. Druckabhängigkeit der Absorption für PTCDA in [9]).

2. Das makroskopische Feld im Inneren ist von der Form und der Orientierung des Körpers zum äußeren Feld abhängig. Somit ist auch die Lichtabsorption von Partikeln von ihrer Gestalt abhängig; ein Effekt, der Ausgangspunkt für die Näherung eines effektiven Mediums für Stoffgemische (siehe Abschnitt 2.1.3) ist.

Die Integration über Absorptionsbanden, wie sie bei der Auswertung von Spektren nützlich ist, ergibt in diesem Fall für $\mathrm{Im}(\epsilon) = -2n\kappa$:

$$\int_{\text{Bande}} 2n(\omega)\kappa(\omega)\,\omega \mathrm{d}\omega \;=\; \frac{\pi\eta F_0}{2\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_b+2}{3}\right)^2 , \tag{2.22}$$

d.h., die beobachtbare Stärke eines Übergangs ist vom dielektrischen Hintergrund abhängig [10].

2.1.2 Lösungen

Elektromagnetischer (mikroskopischer) Ansatz

Liegt eine stark verdünnte Mischung von einem Material 1 ($\hat{\epsilon}_1$) mit einer Konzentration $c_1 = N_1/N \ll 1$ in einem nur schwach absorbierenden Lösungsmittel (Matrix, ϵ_M) vor, so kann man für die durchschnittliche mikroskopische Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}_\mathrm{L}$ Additivität annehmen $\hat{\alpha}_\mathrm{L} = [1-c_1]\alpha_\mathrm{M} + c_1 \cdot \hat{\alpha}_1$. Mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Relation folgt durch

$$\frac{\hat{\epsilon}_\mathrm{L}-1}{\hat{\epsilon}_\mathrm{L}+2} = [1-c_1]\frac{\epsilon_\mathrm{M}-1}{\epsilon_\mathrm{M}+2} + c_1 \cdot \frac{\hat{\epsilon}_1-1}{\hat{\epsilon}_1+2} \tag{2.23}$$

die Gleichung der Lorentz-Lorenz Effektiv-Medium-Theorie (EMT). Andererseits kann die dielektrische Funktion der Lösung $\hat{\epsilon}_\mathrm{L}$ auch über

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}_\mathrm{L} &= 1 + \frac{\frac{1}{\epsilon_0}\sum \eta\hat{\alpha}_\mathrm{L}}{1-\frac{1}{3\epsilon_0}\sum \eta\hat{\alpha}_\mathrm{L}} \\ &= \epsilon_\mathrm{M} + c_1 \cdot \frac{\frac{1}{\epsilon_0}\sum \eta(\hat{\alpha}_1-\alpha_\mathrm{M})}{(1-\frac{1}{3\epsilon_0}\sum \eta\alpha_\mathrm{M})^2} \end{aligned} \tag{2.24}$$

dargestellt werden. Bei Annahme eines Lorentzoszillators (Gl. 2.15) ist die Auswertung analog zum vorangehenden Abschnitt und es folgt speziell für die beobachtete Absorptionsbande [10]:

$$-\int \mathrm{Im}\,\hat{\epsilon}_\mathrm{L}(\omega)\omega\,\mathrm{d}\omega \;\cong\; \frac{\pi\eta_1 F_1}{2\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_\mathrm{M}+2}{3}\right)^2 \tag{2.25}$$

mit $\eta_1 = c_1\eta = N_1/V$ als der Teilchen-Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung. Für die Übergangsenergie folgt

$$\omega_1^2 \;\approx\; \omega_0^2 - \frac{\eta F_1}{3\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_\mathrm{M}+2}{3}\right) \;(\eta_1 \ll 1) ,$$

d.h. schon in diesem einfachen Bild der Dipol-Dipol Wechselwirkung läßt sich die Rotverschiebung der Übergangsenergien beim Übergang vom isolierten zum im Medium eingebetteten Molekül erklären. Im Abschnitt 2.2.2 wird ein entsprechender quantenmechanischer Ansatz erläutert, der diesen Effekt noch einmal näher beleuchtet. Durch eine Vielzahl neuer Wechselwirkungen können aber bei der Spektroskopie von gelösten Molekülen durchaus auch Blauverschiebungen beobachtet werden. Hierzu sei auf die sehr umfangreiche Literatur verwiesen.

Optischer (makroskopischer) Ansatz

Für die stark verdünnte Mischung $c_1 \ll 1$ vom Material ($\hat{\epsilon}_1$) mit einem nur schwach absorbierenden Lösungsmittel (ϵ_{M}) wird der Absorptionsindex der Mischung als proportional zu $\eta_1 = c_1\eta$ angenommen, $\kappa_{\mathrm{L}} = \eta_1 \cdot \kappa_1$ $(+[1-\eta_1]\kappa_{\mathrm{M}})$. Für die optische Dichte der Lösung in einer Küvette der Dicke d läßt sich somit schreiben

$$OD = -\log\frac{I}{I_0} = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa_1\eta_1 d \equiv \varepsilon_1\eta_1 d \ , \tag{2.26}$$

mit ε_1 als molare Absorptionskonstante des gelösten Stoffes 1 (auch molarer Extinktionskoeffizient genannt).

Wie ist nun der Zusammenhang zu obiger Betrachtungsweise? Wegen der geringen Konzentration $\eta - \eta_1 \approx \eta$ kann die Brechzahl der Lösung als $n_L \approx n_{\mathrm{M}}$ angenommen werden. Es folgt für die komplexe Brechzahl $\hat{n}_{\mathrm{L}} \approx n_{\mathrm{M}} - \eta_1 \cdot \imath\kappa_1$ $(-\imath\kappa_{\mathrm{M}})$, und mit der Beziehung $\mathrm{Im}\,\hat{\epsilon} = -2n\kappa$ läßt sich schreiben

$$\begin{aligned} \mathrm{Im}\,\hat{\epsilon}_{\mathrm{L}} &= -2\,n_{\mathrm{M}} \cdot \eta_1\kappa_1 \ (+\mathrm{Im}\,\hat{\epsilon}_{\mathrm{M}}) \\ &\approx -\frac{\lambda}{2\pi}\,n_{\mathrm{M}} \cdot \eta_1\varepsilon_1 \ , \end{aligned} \tag{2.27}$$

wodurch sich über Gl. 2.25 der Zusammenhang zwischen F_1 und ε_1 herstellen läßt.

2.1.3 Mischkörper

Mischkörper als Stoffgemische sind dahingehend interessant, als sich aufgerauhte Grenzflächen als heterogene Mischungen zwischen den angrenzenden Komponenten verstehen lassen. So soll hier kurz auf das Problem des Auffindens einer dielektrischen Konstanten zur Beschreibung der elektromagnetischen Antwort eingegangen werden. Man versucht die Mischung durch eine effektive dielektrische Konstante für ein (auf einer Längenskala größer als die Partikelabmessungen) quasi-homogenes Material zu charakterisieren, so daß sich hierfür die Bezeichnungen Effektiv-Medium-Theorie bzw. -Näherung (EMT/EMA) eingebürgert haben. Je nach zugrundeliegender Misch- bzw. Homogenisierungsvorschrift werden verschiedene Typen von EMT/EMA erhalten, von denen hier die verbreitetsten kurz vorgestellt und erläutert werden sollen.

Zwei Grenzfälle sollen bei der Betrachtung vorangestellt werden. Zwei Medien mit unterschiedlichen dielektrischen Konstanten seien durch eine Grenzfläche voneinander getrennt. Das elektrische Feld $\mathbf{E}$ verlaufe einmal parallel sowie senkrecht zu dieser Grenzfläche, wie die Abb. 2.2 zeigt. Aus den durch die Maxwellgleichungen gegebenen Stetigkeitsbedingungen für das elektrische Feld oder durch ein Ersatzschaltbild lassen sich die der Anordnung korrespondierenden (effektiven) dielektrischen Konstanten leicht finden (Füllfaktor $f_i = V_i/V$ mit $V = V_1 + V_2$):

$$\{\epsilon_{\mathrm{W}}^{\perp}\}^{-1} = f_1\epsilon_1^{-1} + f_2\epsilon_2^{-1} \tag{2.28}$$

$$\epsilon_{\mathrm{W}}^{\parallel} = f_1\epsilon_1 + f_2\epsilon_2 \ . \tag{2.29}$$

Dies sind Randbedingungen für die (komplexe) dielektrische Funktion eines jeden Stoffgemisches, aufgestellt 1912 von Wiener [11]. Sie gelten universell.

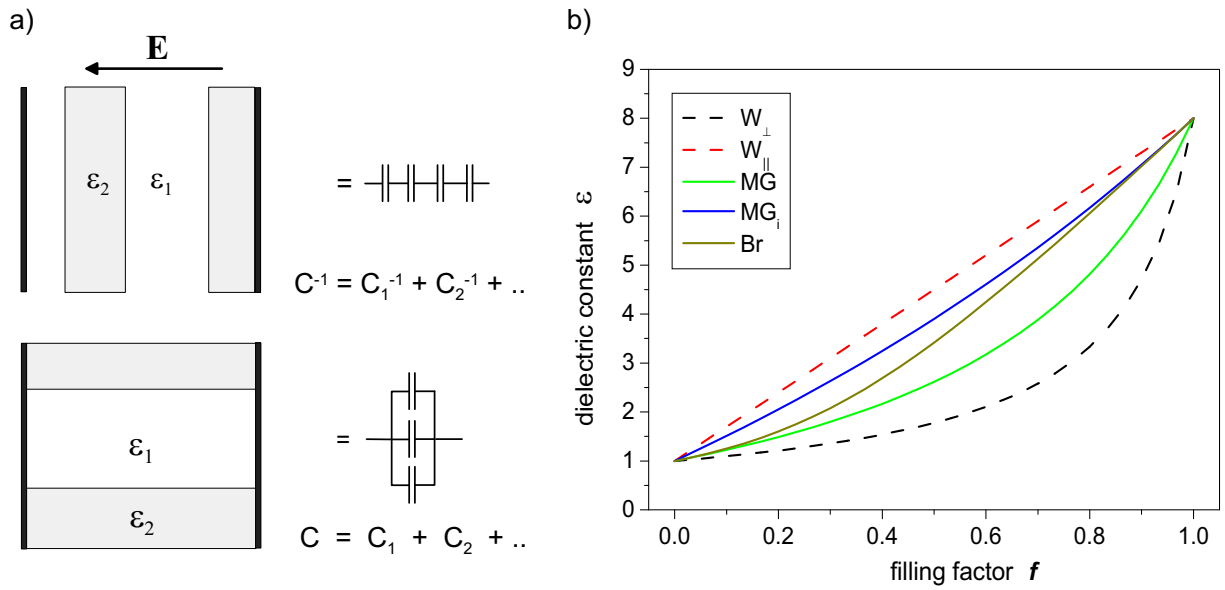

Abbildung 2.2: a) Die zwei Grenzfälle der dielektrischen Konstanten bei elektrischem Feld senkrecht oder parallel zu den Grenzflächen der Medien, entsprechend $W_\perp$ und $W_\parallel$. Aus dem elektrischen Ersatzschaltbild lassen sich die Mischungsregeln für ϵ leicht ersehen ($C \sim \epsilon \cdot \frac{A}{d}$).
b) Vergleich von wichtigen Effektiv-Medium-Näherungen für die Mischung zweier Komponenten mit $\epsilon_1 = 1$, $\epsilon_2 = 8$ und dem Füllfaktor $f_2 \equiv f$, d.h. $f_1 = (1 - f)$. Gezeigt sind Grenzfälle nach Wiener ('Lamellenkörper', $W_\perp$, $W_\parallel$), Maxwell-Garnett ('Rosinenpudding-Struktur' MG, und MG_i mit Vertauschung $1 \leftrightarrow 2$ 'Schweizer-Käse-Struktur') sowie Bruggeman (Br) -EMA.

Mischungen formbehafteter Partikel lassen sich analog zur Beschreibung von Lösungen verstehen. Im vorangegangenen Abschnitt 2.1.2 wurde die Additivität der Polarisierbarkeiten als Ansatz zugrundegelegt. Diese Ansatz ist auch bei der Homogenisierung von Partikelmischungen naheliegend:

$$\bar{\alpha} = \sum_i f_i \alpha_i \ . \tag{2.30}$$

Für in einem Medium (ϵ_h) eingebettete isotrope Partikel (kugelförmig – Depolarisationsfaktor $g = 1/3$, s.o.) ergibt sich dann in Analogie zu Abschnitt 2.1.2 mit den Füllfaktoren $\sum_i f_i = 1$, auf einer im Vergleich zur Partikelgröße makroskopischen Größenskala:

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\bar{\epsilon}_i - \epsilon_h}{\bar{\epsilon}_i + 2\epsilon_h} \ . \tag{2.31}$$

Für nur zwei Komponenten vereinfacht sich dies zu

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} \ , \tag{2.32}$$

und man erkennt die Ähnlichkeit zu Gl. 2.23. Mit $\epsilon_h = \epsilon_1$, $f_1 = 1 - f_2$ erhält man die 'Mischungsformel' nach Maxwell-Garnett (1904) [12]

$$\frac{\bar{\epsilon}_{\mathrm{MG}} - \epsilon_1}{\bar{\epsilon}_{\mathrm{MG}} + 2\epsilon_1} = f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \ . \tag{2.33}$$

Diese Gleichung ist asymmetrisch in der Wahl der 'Wirt' und 'Gast' Materialien, d.h. wenn $f_2 > f_1 = 1 - f_2$ ist, so wäre ϵ_2 die bessere Wahl für ϵ_h. Diese Schwierigkeit wird in einer selbstkonsistenten Wahl von ϵ_h umgangen, man erhält mit $\epsilon_h = \bar{\epsilon}$ aus Gl. 2.32 die Effektiv-Medium-Approximation (EMA) nach Bruggeman [13]:

$$0 = (1 - f_2)\frac{\epsilon_1 - \bar{\epsilon}_{\mathrm{Br}}}{\epsilon_1 + 2\bar{\epsilon}_{\mathrm{Br}}} + f_2\frac{\epsilon_2 - \bar{\epsilon}_{\mathrm{Br}}}{\epsilon_2 + 2\bar{\epsilon}_{\mathrm{Br}}} \ . \tag{2.34}$$

Trotz des Problems der Wahl des 'Wirt' Materials spielt die Maxwell-Garnett Formel eine besondere Rolle, denn durch $\epsilon_h = \epsilon_1$ und $\epsilon_h = \epsilon_2$ sind zwei Extrema für die dielektrische Konstante gegeben, aus denen sich weitere Randbedingungen (Bergman-Milton) für die dielektrische Konstante einer isotropen Mischung ableiten lassen [8, 14, 15].

Verschiedene Betrachtungen über die Anwendbarkarkeit dieser Gleichungen und alternative Herleitungen kommen zu dem Schluß, daß die EMA nach Bruggeman eine Repräsentation von Mischungen aggregierter Phasen, die EMT nach Maxwell-Garnett eine adäquate Beschreibung für Mischungen separierter Körnchen/Partikel ist [16].

Die Erweiterung auf anisotrope Mischungen bzw. ausgerichtete Anordnungen mit $g_i \neq 1/3$, wie zur Beschreibung von Inselwachstum von Filmen nötig, ist für die oben angegebenen Mischungsformeln nicht ohne weitere Anstrengungen möglich; am zwanglosesten gelingt dies für Rotationsellipsoide [16–18]. Für kleine Teilchenkonzentrationen f_i kann die EMT nach David [17] verwendet werden,

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_h + \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{1 + g_i(\epsilon_i - \epsilon_h)/\epsilon_h} \ , \tag{2.35}$$

mit g_i den im Abschnitt 2.1.1 eingeführten Depolarisationsfaktoren, die bei makroskopischen Körpern den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Polarisation herstellen. Mit diesem vereinfachten EMT-Modell wurde der Einfluß von Inselwachstum auf optische Spektren dünner Filme schon früh beschrieben (1939) [17]. Der Depolarisationsfaktor g_i wird, da er nur von der Gestalt der Partikel abhängig ist, oft auch als Gestalt- oder Formfaktor bezeichnet. Im allgemeinen anisotropen Fall erhält Formel 2.32 folgende Gestalt

$$\frac{\bar{\epsilon}^{(i)} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon}^{(i)} + (\bar{\epsilon}^{(i)} - \epsilon_h)g_h^{(i)}} = f_1\frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + (\epsilon_1 - \epsilon_h)g_1^{(i)}} + f_2\frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + (\epsilon_2 - \epsilon_h)g_2^{(i)}} \ . \tag{2.36}$$

Übersichtlicher wird die Gleichung mit $Y_{\mathrm{x}}^{(i)} = (1/g_{\mathrm{x}}^{(i)} - 1) \equiv Y_{\mathrm{x}}$

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_h}{\bar{\epsilon} + Y_h\epsilon_h} = f_1\frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + Y_2\epsilon_h} + f_2\frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + Y_1\epsilon_h} \ . \tag{2.37}$$

Die Bruggeman-Theorie wird aus Gl. 2.1.3 durch $\bar{\epsilon} = \epsilon_h$ und $Y_1 = Y_2$ erhalten, für den Maxwell-Garnett Fall ($\epsilon_h = \epsilon_2$) ist die konsistente Wahl der g_i's bzw. Y_i's schwieriger, für kleine $f_1 \to 0$ gilt $Y_h = 1/3$, für $f_1 \to 1$ muß $Y_h = Y_1$ angenommen werden [16]. Diese Schwierigkeit kann durch allgemeinere EMT-Formulierungen vermieden werden, siehe z.B. Ref. [19]. Je nach Homogenisierungsverfahren und angenommener Mikrostruktur läßt sich noch eine Vielzahl von EMT-'Mischungsformeln' ableiten, siehe z.B. [7, 8, 16, 18–20].

2.1.4 Grenzflächen

In der vorliegenden Arbeit werden auf Oberflächen adsorbierte Moleküle untersucht. Es zeigt sich, daß dabei die Natur des Substrats einen entscheidenden Einfluß auf die optischen Eigenschaften hat. Zwei Grenzfälle sollen diskutiert werden:

Isolator

Um die Auswirkungen von angrenzenden Oberflächen auf die molekularen Resonanzen darzustellen, soll hier in klassischer Betrachtungsweise ein Dipol im Halbraum 1 ($z > 0, \epsilon_1$) vor der Oberfläche eines dielektrischen Halbraums 2 ($z < 0, \epsilon_2$) positioniert werden (s. Abb. 2.3). Das resultierende effektive elektrische Feld $\mathbf{E}$ kann durch die Superposition von dem elektrischen Feld $\mathbf{E^p}(\mathbf{r})$ des Dipols $\mathbf{p}$ an $\mathbf{r}_{dip} = (0, 0, d)$, dem Feld $\mathbf{E^{p'}}(\mathbf{r})$ eines virtuellen Spiegeldipols $\mathbf{p}' = \mathbf{p} \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$ an $\mathbf{r}' = (0, 0, -d)$ und dem angelegten Feld $\mathbf{E}_0$ beschrieben werden, wobei uns jedoch nur die Feldstärke im Punkt $\mathbf{r}_{dip} = (0, 0, d)$ für senkrechte und parallele Ausrichtung interessieren soll:[4]

$$\mathbf{E^{p'}}(\mathbf{r}_{dip}) \quad = \quad \gamma \mathbf{p} = \begin{cases} \frac{-p'}{(2d)^3} \frac{\mathbf{e}_{x,y}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} & \text{falls } \mathbf{p} \parallel \text{ Oberfläche} \\ \frac{2p'}{(2d)^3} \frac{\mathbf{e}_z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} & \text{falls } \mathbf{p} \perp \text{ Oberfläche} \end{cases} . \tag{2.38}$$

Wenn wir den Dipol $\mathbf{p}$ nun als Oszillator mit einer Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ beschreiben ($\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0$), können wir in in der Nähe der Oberfläche ein modifiziertes Verhalten beobachten, das in erster Näherung durch eine modifizierte Polarisierbarkeit α' beschrieben werden kann:[5]

$$\alpha' \quad \approx \quad \alpha \cdot \left(1 - \begin{cases} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{-1}{(2d)^3} & \text{falls } \mathbf{p} \parallel \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{2}{(2d)^3} & \text{falls } \mathbf{p} \perp \end{cases} \right)^{-1} \equiv \frac{\alpha}{1 - \gamma\,\alpha} . \tag{2.39}$$

Unter der Annahme $\epsilon_1 < \epsilon_2$ erscheint also im Falle des elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche (z.B. senkrechter Lichteinfall) die Polarisierbarkeit erhöht, im Falle eines el. Feldes senkrecht zur Oberfläche jedoch erniedrigt, weil das angelegte Feld $\mathbf{E_0}$ lokal durch das Feld des Spiegeldipols modifiziert wird.

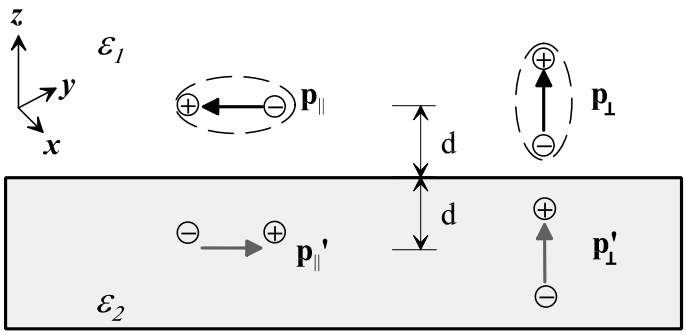

Abbildung 2.3: Das Feld eines Dipols vor einem dielektrischen Halbraum (Oberfläche) läßt sich als Superposition des Dipolfeldes $\mathbf{E^p}$ und dem eines Spiegeldipols $\mathbf{E^{p'}}$ beschreiben. Handelt es sich um einen induzierten Dipol, z.B. den eines Moleküls, wird dessen Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der Orientierung verschoben (siehe Text).

Aus Gleichung 2.39 ergibt sich in analoger Weise zum Festkörper (vgl. Gl. 2.17) eine vom Abstand und vom Dielektrikum abhängige (positive oder negative) Verschiebung der

[4] Das Dipolfeld eines im Koordinatenursprung befindlichen Punktdipols (Medium ϵ_1) ist durch $\mathbf{E^p}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \frac{3(\mathbf{pr})\mathbf{r} - \mathbf{p}r^2}{r^5}$ gegeben.

[5] Für den freien induzierten Dipol gilt: $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$, für den Fall hier gelte $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}'$ mit $\mathbf{E}' = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E^{p'}}$. Mit $\mathbf{E^{p'}} = \gamma\mathbf{p}$ (γ abhängig ob $\perp$ oder $||$) folgt $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_0 + \alpha\gamma\mathbf{p} = \frac{\alpha\mathbf{E}_0}{1-\gamma\alpha}$. Man beachte die Ähnlichkeit mit der Clausius-Mosotti-Gleichung.

Resonanzfrequenz zu ($\epsilon_1 = 1$):

$$\Delta\omega^2 = \frac{\gamma F}{4\pi\epsilon_0} \ . \tag{2.40}$$

Bei beliebig orientierter einfallender Welle werden somit optische Übergänge eines Adsorbats, in Abhängigkeit von der Orientierung des jeweiligen Übergangsdipols, unterschiedliche Verschiebungen aufweisen.

Aus diesem einfachen Modell läßt sich auf gleiche Art und Weise ein relativ einfaches, klassisches Gittermodell für Adsorbatschichten aufbauen [21]. Dann wird das lokale Feld an $\mathbf{r}$ zusätzlich durch die Dipolfelder der umliegenden Gitterplätze beeinflußt. Auf dieses Modell wird in Kap. 4 näher eingegangen.

Metall

Im quasistatischer Betrachtungsweise schirmt ein Metall das elektrische Feld vollständig ab, d.h. $\epsilon \to \infty$ und $p' = -p$. Dies ist im optischen Frequenzbereich nicht mehr gegeben, was schon durch die charakteristischen Farben der verschiedenen Metalle offenbart wird. Im Fall veränderlicher Felder bewirkt die im allgemeinen hohe Leitfähigkeit (σ in Gl. 2.7) einen hohen Imaginärteil der dielektrischen Funktion, und damit eine hohe Dämpfung der elektromagnetischen Welle. Die Beschreibung kann mit der dielektrischen Konstanten des Metalls $\hat{\epsilon}_M(\omega) \equiv \epsilon_2$ analog zum Isolator erfolgen. Bei einem Blick auf Gl. 2.39 erkennt man, daß bei einem großen Imaginärteil von $\hat{\epsilon}_2(\omega)$ der Faktor γ beträchtliche imaginäre Anteile besitzt, und somit auch α' stark beeinflußt. Dies kann eine vergrößerte Dämpfung, und damit eine spektrale Verbreiterung des Übergangs (vgl. Gl. 2.17) bewirken. Zusätzlich gewinnen nichtlokale Effekte durch die freien Elektronen im Metall an Bedeutung [22].

2.1.5 Dünne Schichten

An den Grenzflächen zweier Medien tritt teilweise Reflexion und Transmission der eingestrahlten elektromagnetischen Welle auf, beschrieben durch Amplitudenkoeffizienten bzw. den Fresnelschen Formeln für das elektrische Feld: Im einfachsten Fall senkrechten Einfalls folgt für die Koeffizienten der Transmission $\hat{t}$ und Reflexion $\hat{r}$ für die Grenzfläche zwischen den Medien 1 und 2:

$$\hat{t}_{12} = \frac{2\hat{n}_1}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} \neq \hat{t}_{21}$$

$$\hat{r}_{12} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} = -\hat{r}_{21} \ .$$

Da für die Intensität der Welle $I \equiv |\bar{\mathbf{S}}| = \frac{\epsilon_0 c n}{2}|\mathbf{E}|^2$ gilt (vgl. Gl. 2.9), ist nur die Intensität der reflektierten Welle durch das Quadrat der (komplexen) Amplitudenkoeffizienten gegeben $R_{12} = |r_{12}|^2$. Für den Fall eines Übergangs von Medium 1 nach Medium 2 sind die verschiedenen Brechzahlen n_i zu beachten : $T_{12} = |\frac{\hat{n}_2}{n_1} \cdot t_{12}^2| = |t_{12}t_{21}|$.[6] Die Reflexion an einer

[6] Dies ist leicht für den absorptionsfreien Fall nachzuprüfen: Es gilt $R_{12} = |r_{12}|^2 = \frac{(n_1-n_2)^2}{(n_1+n_2)^2}$ und $T = 1-R$ ($A = 0$), somit ist $T_{12} = \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2}$. Wegen $t_{12} = \frac{2n_1}{n_1+n_2}$ folgt dann $T_{12} = |\frac{n_2}{n_1}t_{12}^2|$.

dünnen Schicht (Medium 2) der Dicke d_2 auf einer Unterlage (Medium 3) ist durch

$$r_{123} = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{-2\imath\hat{\delta}}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2\imath\hat{\delta}_2}} \tag{2.41}$$

$$= \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2\imath\hat{\delta}}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2\imath\hat{\delta}_2}} \tag{2.42}$$

und $R_{123} = |\hat{r}_{123}|^2$ gegeben, wobei $\hat{\delta}_2 = \frac{2\pi d_2}{\lambda} \cdot \hat{n}_2$ eingeführt wurde (vgl. Kap. A.1). Die Transmission wird durch $T_{123} = |\hat{t}_{123}\hat{t}_{321}| = |\frac{\hat{n}_3}{\hat{n}_1}\hat{t}^2_{123}|$ mit

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{-\imath\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2\imath\delta_2}} \tag{2.43}$$

beschrieben. Effekte, die mit Variation der Schichtdicke in (Reflexions-) Spektren auftreten, müssen nicht einer Änderung der optischen Filmeigenschaften ($\hat{n}_2$) geschuldet sein, sondern können auch durch die komplexe Gestalt für $\hat{t}$ oder $\hat{r}$ begründet sein und sind dann sogenannte Dünnschichteffekte.

2.2 Energieniveaus und Anregungen von Molekülen

2.2.1 Einzelmolekül

Atome gehen chemische Bindungen zu Molekülen ein, da die dadurch vergrößerte Delokalisation der an der Bindung beteiligten Elektronen insgesamt eine Absenkung der Gesamtenergie ermöglicht, die die Abstoßung der 'Ionenrümpfe' bei weitem überwiegt. In Anbetracht des Massenunterschieds der beteiligten Atomkerne und Elektronen ($m_p/m_e \simeq 1,8 \cdot 10^3$) können die Elektronen den Bewegungen der Kerne (Schwingungen) nahezu unmittelbar folgen. Die Kerne erfahren eine rücktreibende Kraft, wenn sie aus den Gleichgewichtslagen gebracht werden. Diese Gleichgewichtslage ist im allgemeinen vom Anregungszustand der (bindenden) Elektronen abhängig. Diese Näherungsbeschreibung der molekularen Bindung wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und ermöglicht die Separation der molekularen Wellenfunktion in das Produkt der elektronischen Wellenfunktionen (Ψ^e) und Wellenfunktionen der Kerne (χ^ν):

$$\Phi = \Psi^e \chi^\nu \phi^r \ , \tag{2.44}$$

wobei hier außerdem die Molekülrotationen (ϕ^r) abgespalten wurden. Die Gesamtenergie E ist dann als Summe darstellbar:

$$E = \langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle = \langle\Phi|\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_v + \mathcal{H}_r|\Phi\rangle$$
$$= E_e + E_\nu + E_r \ . \tag{2.45}$$

Die Anregungsenergien, der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle, liegen in der Größenordnung $E^e_{i,j} : E^v_{k,l} : E^r_{n,m} = (10^0 : 10^{-1} : 10^{-3})$ eV. Die vibronischen und rotatorischen Energieniveaus werden somit als Satellitenlinien der elektronischen Anregungen sichtbar, und verschmieren je nach Versuchsbedingungen zu mehr oder weniger breiten Banden (im Fall von PCTDA siehe Abb. 4.2).

Optische Übergänge

Die Zustände Ψ_i beschreiben Elektronen, also Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen, für die das Pauli-Prinzip gilt. Die elektronische Wellenfunktion läßt sich deshalb als Produkt von Ortsfunktion und Spin schreiben $\Psi_i = \psi_i \sigma\binom{0}{1}$, d.h. ein Zustand der Energie E_i kann mit maximal zwei Elektronen (Spin auf/ab) besetzt sein.

Grenzorbitale: Die elektronischen Zustände Ψ_i beschreiben über $\langle \Psi_i | \vec{r} | \Psi_i \rangle$ räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und werden deshalb auch als Orbitale bezeichnet. Im elektronischen Grundzustand werden die Orbitale, beginnend mit dem energetisch tiefsten, mit Elektronen besetzt sein, um E^e zu minimieren (Hundsche Regel). Der höchste besetzte Zustand wird in der Quantenchemie als HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), der energetisch tiefste unbesetzte als LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) bezeichnet. Wird ein Elektron aus dem HOMO entfernt, also das Kation erzeugt, ist dazu die Ionisierungsenergie I_p notwendig. Bei Injektion eines Elektrons in das LUMO wird das Anion erzeugt – die freiwerdende Energie wird als Elektronenaffinität A_e bezeichnet.

Optische Auswahlregeln: Optische Übergänge sind mit Aussendung oder Einkopplung von Licht verbunden. In der üblichen Dipolnäherung läßt sich dies als Anregung des Übergangsdipols $\vec{p}_{0,j}$ zwischen dem elektronischen Grundzustand Ψ^0 und den j-ten angeregten Zustand Ψ^{*j} (Übergang $0 \rightarrow j$) darstellen:

$$\begin{aligned} \vec{p}_{0,j} &= \langle \Psi^0 | \hat{\vec{p}} | \Psi^{*j} \rangle \\ &= \langle \Psi^0 | e\vec{r} | \Psi^{*j} \rangle, \end{aligned} \tag{2.46}$$

wobei die Oszillatorstärke des Übergangs proportional zu $|\vec{p}_{0,j}|^2$ ist (siehe oben). Es folgt, daß ein von Null verschiedenes Übergangsdipolmoment nur auftreten kann, wenn die Zustände Ψ^0 und Ψ^{*j} verschiedene Parität haben, da der Ortsoperator $\vec{r}$ ungerade Parität hat. Diese Übergänge heißen dipolerlaubt. Wird ein Übergang angeregt, deren Übergangsenergie $E^e_{i,j}$ größer als die Ionisierungsenergie I_p ist, kann das angeregte Elektron das Molekül verlassen und hinterläßt das einfachgeladene Kation. Dieser Prozeß ist Grundlage der Photoelektronenspektroskopie.

Singulett-System (S): Gewöhnliche organische Moleküle sind im Grundzustand durch voll besetzte Schalen repräsentiert ("gepaarte Elektronen"), der Gesamtspin des Systems ist Null. Bei der optischen Anregung eines Moleküls bleibt der Spinzustand des Elektrons erhalten, der Gesamtspin bleibt Null. Die übliche Bezeichnung für einen Singulettzustand der j-ten elektronischen Anregung ist:

$$S_j(\nu) \ , \tag{2.47}$$

wenn der ν-te Schwingungszustand besetzt ist.

Triplett-System (T): Es ist (z.B durch Umgebungswechselwirkung) möglich, daß der angeregte Singulett-Zustand seinen Spinzustand ändert; in diesem Fall wird der Gesamtspin des Systems =1. Dieser Triplettzustand hat nach der Hundschen Regel eine geringere Energie als der korrespondierende Singulettzustand. Ohne Änderung des Spinzustands bleibt dem

System nach dem Pauli-Prinzip eine Abregung verwehrt. In Molekülen, die ein schweres Atom besitzen, wie beispielsweise die Metallkomplexe der Phthalocyanine oder Porphyrine, kann dieses Umklappen des Spin intramolekular erfolgen: In diesen schweren Atomen tritt eine starke Spin-Bahn-Kopplung auf, der Spin ist somit keine gute Quantenzahl mehr und kann wechseln (Interkombination/*Inter-System-Crossing, ISC*). Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist jedoch klein und korrespondiert mit einer hohen Lebensdauer des Triplettzustandes – meist mit einer Phosphoreszenz des Moleküls verbunden. Die spektroskopische Bezeichnung der Triplettzustände ist analog zum Singulett:

$$T_j(\nu)\,. \tag{2.48}$$

Franck-Condon-Prinzip, Stokes-Verschiebung

Der Prozeß der elektronischen Anregung ist sehr schnell ($\sim 10^{-15}$ s, charakterisiert durch die Anregungsenergie des Zustands) verglichen mit den Kernbewegungen im System. Die Kernpositionen können somit während des Anregungsprozesses als fix angenommen werden. Der angeregte Zustand jedoch hat eine Lebensdauer (typ. $10^{-11} - 10^{-7}$ s), die in den Zeitskalen der Kernbewegungen liegt (vgl. Born-Oppenheimer-Näherung). Das Molekül kann relaxieren, indem die Kerne die Gleichgewichtslagen im Potential des angeregten Zustandes einnehmen. Die freiwerdende Energie äußert sich in dem Besetzen energetisch höherer vibronischer Zustände. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung ist eine weitere vibronische Relaxation möglich, die eine Rotverschiebung der Emission gegenüber der Absorption nach sich zieht, die sogenannte Stokes-Verschiebung. Diese Prozesse sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt, wobei die Änderung der Kernkoordinaten schematisch auf einer verallgemeinerten Konfigurationskoordinaten (horizontale Verschiebung der Potentialmulden) dargestellt werden.

2.2.2 Molekülkristalle

In molekularen Ensembles liegen zusätzlich intermolekulare Wechselwirkungen vor, repräsentiert durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H}^{\text{inter}}$. Diese zusätzliche Wechselwirkung führt in molekularen Festkörpern zu einer Bindung der Grundzustände,

$$\sum_{i\neq j} E_{i,j}^{\text{inter}} \;=\; \sum_{i\neq j} \langle \widetilde{\Phi}_i^0 | \mathcal{H}^{\text{inter}} | \widetilde{\Phi}_j^0 \rangle < 0\;, \tag{2.49}$$

und einer Störung der elektronischen Systeme der Einzelbausteine $\Phi_i^0 \rightarrow \widetilde{\Phi}_i^0$. Im folgenden soll der Einfluß auf das elektronische Spektrum diskutiert werden. Bevor auf den Festkörper eingegangen wird, werden zuerst an einem molekularen Dimer die wesentlichen Prinzipien dargestellt.

Das Dimer

Angenommen seien zwei identische gesättigte Moleküle ohne permanentes Dipolmoment, die nahe beieinander liegen. Durch eine nur sehr schwache Wechselwirkung seien die molekularen Zustände so wenig beeinflußt, daß man die Dimerzustände als Produktfunktionen der Monomerzustände annehmen kann (z.B. van der Waals Wechselwirkung). Der Grundzustand ist so durch

$$|0\rangle = \Psi_1 \Psi_2 \tag{2.50}$$

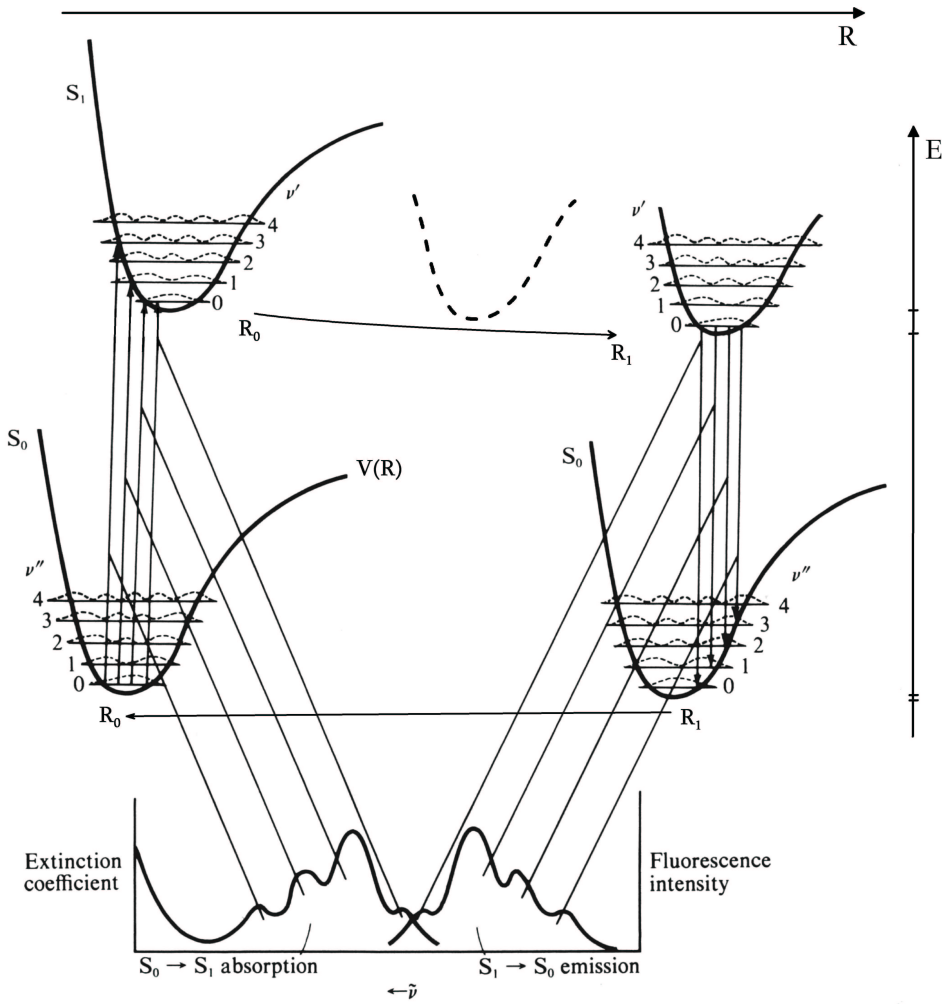

Abbildung 2.4: Das Franck-Condon-Prinzip für den $S_{0,1}$-Übergang (adaptiert aus [23]): Bei kleinen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage kann das Potential $V(\mathrm{R})$ der Kernbewegung als harmonisch bzgl. einer verallgemeinerten Konfigurationskoordinate R angenommen werden. Die Zeitskala der elektronischen Übergänge ist viel kleiner als die der Kernbewegung. Somit erscheinen elektronische Anregungen vertikal. Die $S_{0,1}$-Anregung entspricht dem Übergang eines Elektrons vom HOMO zum LUMO. Durch vibronische Relaxation wird eine neue Gleichgewichtslage R_1 im angeregten Zustand eingenommen, die eine Energieverschiebung des elektronischen $S_{1,0}$-Übergangs, also eine Rotverschiebung der Emission bewirkt. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage ist zudem für einen variierenden Überlapp der vibronischen Zustände (Frank-Condon-Faktoren $\langle \chi^{\nu\,0} | \chi^{\nu\,1} \rangle$) verantwortlich, die sich in einem typischen Intensitätsverlauf (Einhüllende) der vibronischen Progression in den Spektren äußert.

gegeben. Ein einfach angeregter Zustand sei z.B. mit einer Anregung auf dem 1. Molekül verbunden,

$$|1^1\rangle = \Psi_1^* \Psi_2 \ . \tag{2.51}$$

Die Ununterscheidbarkeit der Moleküle hebt diese Lokalisation jedoch auf, und der angeregte Zustand ist durch eine Linearkombination gegeben:

$$|1^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*] = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1^1\rangle \pm |1^2\rangle] \ . \tag{2.52}$$

Es ergibt sich mit $\mathcal{H} = \mathcal{H}^e + \mathcal{H}^{\text{inter}} = H_1 + H_2 + V_{12}$ für die Energie des Grundzustands

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle 0|\mathcal{H}|0\rangle && (2.53)\\ &= E_1 + E_2 + \langle \Psi_1\Psi_2|V_{12}|\Psi_1\Psi_2\rangle && (2.54)\\ &= E_1 + E_2 + W && (2.55) \end{aligned}$$

mit E_1 und E_2 als den Energien des jeweiligen molekularen Grundzustands und einer Stabilisierungsenergie W. Für den angeregten Zustand ergibt sich analog

$$\begin{aligned} E^{\pm} &= \langle 1^{\pm}|\mathcal{H}|1^{\pm}\rangle && (2.56)\\ &= E_i + E_i^* + W^* \pm \beta && (2.57) \end{aligned}$$

mit einer Stabilisierungsenergie $W^* = \langle \Psi_1^*\Psi_2|V_{12}|\Psi_1^*\Psi_2\rangle$ und einer durch V_{12} verursachten Aufspaltung β. Die Stabilisierungsenergien W bzw. W^* entsprechen (in Einbeziehung aller Korrelationseffekte) der 'klassischen' van-der-Waals Wechselwirkung im Grund- bzw. angeregten Zustand.

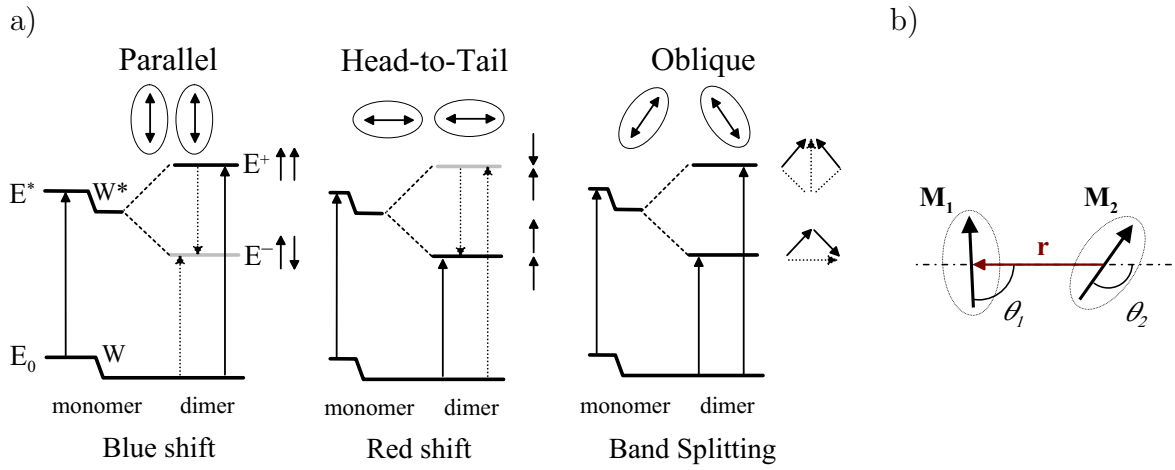

Abbildung 2.5: (a) Die Aufspaltung eines angeregten Dauerzustandes nach dem Kasha-Modell (schematisch). Eine parallele Anordnung der Übergangsdipole resultiert in nur einem dipolerlaubten Übergang, und führt so effektiv zu einer Blauverschiebung (H-Aggregat) oder Rotverschiebung (J-Aggregat) im Vergleich zum Monomer. Nur im Fall nichtparalleler Ausrichtung der Moleküle sind beide Übergänge $E_0 \rightarrow E^+$ und $E_0 \rightarrow E^-$ dipolerlaubt (adaptiert aus [23]). (b) Die relative Lage der Übergangsdipole zweier Moleküle zueinander (Abstand r, Winkel zur Verbindungslinie $\theta_{1(2)}$) bestimmt die Größe der excitonischen Aufspaltung β (siehe Gl. 2.61).

Die Anregungsenergie ΔE des Dimers ist somit im Vergleich zur Übergangsenergie des Einzelmoleküls ΔE_1 um $\pm\beta$ aufgespalten,

$$\Delta E^{\pm} = E_1^{\pm} - E_0 = \Delta E_1 \pm \beta + (W^* - W)\ , \qquad (2.58)$$

und um $W - W^*$ energetisch abgesenkt. Die Aufspaltung β

$$\beta = \langle \Psi_1^*\Psi_2|V_{12}|\Psi_1\Psi_2^*\rangle \qquad (2.59)$$

läßt sich näher spezifizieren: Man erkennt in Gl. 2.59, daß die Energie eines Transfers der Anregung von Molekül 1 nach Molekül 2 beschrieben wird. In erster Näherung kann V_{12}

durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden (Kasha-Modell). Es ist praktisch, einen Übergangsdipol (Übergangsmatrixelement) $\mathbf{M}$ des Dimers,

$$\mathbf{M}^{\pm} = \langle 0|\hat{p}|1^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{M}_1 \pm \mathbf{M}_2) \ , \tag{2.60}$$

einzuführen. Es ergeben sich zwei Extremfälle aus der Lage der molekularen Übergangsdipole $\mathbf{M}_1$ und $\mathbf{M}_2$ zueinander, in denen entweder $\mathbf{M}^+$ oder $\mathbf{M}^-$ verschwindet, d.h diese Übergänge sind dipolverboten, illustriert in Abb. 2.5. Im Rahmen der Punktdipolnäherung ergibt sich eine winkelabhängige (θ) und abstandsabhängige (R) Aufspaltung, siehe Abb. 2.5 *b)*, von

$$2\beta \sim \frac{M^2}{R^3}\left[\cos(\theta_1 - \theta_2) - 3\cos\theta_1\cos\theta_2)\right] \ . \tag{2.61}$$

Schon aus diesem einfachen Modell lassen sich Schlußfolgerungen für einen ausgedehnten Kristall ableiten:

1. Die Stabilisierungsenergie $D = (W^* - W)$ bewirkt eine Verschiebung der Anregungsenergien ('*gas-to-crystal shift*' D).

2. Im Falle translationssymmetrischer Moleküle (Gitter) tritt keine excitonische Aufspaltung auf, es ist nur ein Übergang dipolerlaubt. Im Fall $\theta_1 = \theta_2 \equiv \theta > 54.7°$ ist nur der höherenergetische Übergang erlaubt (H-Aggregat), im Fall $\theta < 54.7°$ der niederenergetische (J-Aggregat), was sich in einer Blau- oder Rotverschiebung der Absorption gegenüber dem Einzelmolekül äußert, siehe Abb. 2.5 *a)*. Bei $\theta = 54.7°$ verschwindet die Dipol-Dipol Wechselwirkung.

3. Ist der niederenergetische Übergang dipolverboten (H-Aggregat) wird direkter strahlender Zerfall unmöglich, und dieser Zustand hat i. allg. eine sehr lange Lebensdauer. In diesem Fall kann eine Konformationsänderung des angeregten Dimers auftreten, die zu einer stärkeren Bindung W^* führt. Dieses angeregte Molekülpaar wird (abgeleitet von 'Excited Dimer') *Excimer* genannt.[7] Die durch die Stabilisierung rotverschobene Emissionsbande ist meist strukturlos, denn der Zerfall regt eine Reihe von vibronischen Niveaus des Grundzustandes an, wie schematisch in Abb. 2.6 illustriert ist. Bedingt durch die lange Lebensdauer gewinnen zudem nichtstrahlende Übergänge an Einfluß, so daß die Quantenausbeute der Lumineszenz sinkt.

4. Besteht die Gitterbasis aus mehreren Molekülen, gibt es eine Aufspaltung, die sogenannte Davydov-Aufspaltung.

Der Festkörper

Im Festkörper kann die Untersuchung analog zum Dimer erfolgen; die elektronischen Zustände des Festkörpers lassen sich als Produktfunktion der molekularen Zustände $\prod_i |\Psi_k^i\rangle$ annehmen. So ist der Grundzustand und ein erster angeregter Zustand des Festkörpers darstellbar

[7] Besteht das angeregte Molekülpaar aus unterschiedlichen Stoffen/Molekülen, wird es als *Exciplex* (von 'Excited Complex') bezeichnet.

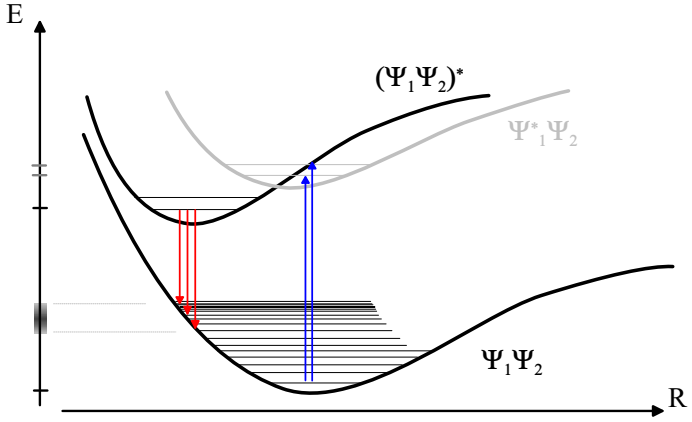

Abbildung 2.6: Die Bildung eines Excimers am Beispiel des $S_{0,1}$-Übergangs: Nach der Anregung des Dimers $\Psi_1\Psi_2$ ist es durch eine lange Lebensdauer des Zustandes Ψ_1^* möglich, daß das Molekülpaar durch Konformationsänderung die Bindungsenergie W^* maximiert, es bildet sich ein energetisch abgesenktes Excimer $(\Psi_1\Psi_2)^*$ (vollständige Delokalisation der Anregung). Dies hat eine starke Rotverschiebung der Emission zufolge. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage auf der Konfigurationskoordinate R ist zudem für einen stark veränderten Überlapp der vibronischen Zustände verantwortlich. Die große Zahl bedienter vibronischer Sublevel des Grundzustands verursacht eine breite strukturlose Emission.

als

$$|0\rangle = \prod_i \Psi_i^0 \tag{2.62}$$

$$|1^n\rangle = \Psi_n^1 \prod_{j\neq n} \Psi_j^0 \ , \tag{2.63}$$

d.h. die Anregung ist hier auf dem n-ten Molekül platziert. Es ergibt sich ein Energiespektrum in Analogie zum Dimer. In einem Molekülkristall werden unter Ausnutzung der Symmetrie, durch den Ansatz von Blochwellen mit dem Kristallimpuls $\mathbf{k}$, excitonische Energiebänder $E(\mathbf{k})$ für die Anregungsenergien erhalten. In speziellen Fällen, wie für die untersuchten Perylenderivate, sind die Wechselwirkungen in den Symmetrierichtungen des Kristalls stark unterschiedlich, so daß diese Stoffklasse sehr gut mit vereinfachten eindimensionalen Modellen beschrieben werden kann [24, 25], auf die in Kap. 4 näher eingegangen wird.

Es soll an dieser Stelle noch auf zwei Energiebeiträge eingegangen werden, die in molekularer Festkörpern und Lösungen bedeutsam sind, die Lösungsmittelverschiebung D (gas-to-crystal shift)

$$D = \sum_{i\neq j} \langle \Psi_i^1 \Psi_i^1 | V_{ij} | \Psi_j^0 \Psi_j^0 \rangle - \sum_{i\neq j} \langle \Psi_i^0 \Psi_i^0 | V_{ij} | \Psi_j^0 \Psi_j^0 \rangle \tag{2.64}$$

und β_{ij} das Matrixelement des Exzitonentransfers

$$\beta_{ij} = \langle \Psi_i^1 \Psi_j^0 | V_{ij} | \Psi_i^0 \Psi_j^1 \rangle \ . \tag{2.65}$$

Durch die räumliche Ausdehnung der Moleküle wird die Summe $\beta = \sum_{i\neq j} \beta_{ij}$ stark von der Struktur der (meist anisotropen) Kristalle abhängig und findet Niederschlag in unterschiedlichen Spektren, auch wenn der Überlapp der molekularen Zustände gering ist. Die

Dispersion der excitonischen Energiebänder $E(\mathbf{k})$ im Molekülkristall wird dominierend vom Excitonentransfer $\beta(\mathbf{k}) = \sum_{i \neq j} e^{-\imath \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}} \beta_{ij}$ bestimmt.

Die bisherige Betrachtungsweise sowie die Überlegungen in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.4 lassen außer Acht, daß die optischen Übergänge der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle räumlich ausgedehnter Natur sind, und die Punktdipolnäherung nur für größere Abstände gilt. Für geringere Abstände muß auf die konkrete räumliche Ausdehnung der Übergangsdichte, z.B. durch Ladungsaufteilung auf die Atome des Chromophores Rücksicht genommen werden [26, exemplarisch für PTCDA], denn es werden allgemein höhere Multipolwechselwirkungen bedeutend [27, 28]. Die Befunde bleiben jedoch qualitativ ähnlich.

Es soll abschließend noch herausgestellt werden, daß die durch V_{ij} vermittelten Energiebeiträge auch in Stoffgemischen große Bedeutung haben:

1. Für ein Molekül i, daß in einer Matrix aus andersartigen Molekülen j eingebettet ist, kann es durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu einer Lösungsmittelverschiebung $D \neq 0$ kommen, auch wenn der Überlapp der Zustände $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle, i \neq j$ verschwindend gering ist. Die Lösungsmittelverschiebung beinhaltet bzw. verallgemeinert somit den Einfluß des dielektrischen Hintergrundes (s.o., Abschnitt 2.1.1).

2. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ermöglicht einen relativ langreichweitigen Energietransfer, auch wenn Molekül i von Molekülen der Sorte j umgeben ist: Aufgrund der Lebensdauer des angeregten Zustands steigt die Wahrscheinlichkeit für Abregung von i über Excitonentransfer nach j (Förster Transfer) falls $\Delta E_i^{\downarrow} \approx \Delta E_j$ (vibronische Abregung von i: $\Delta E_i > \Delta E_i^{\downarrow}$).

3 Experimentelle Methoden und Aufbauten

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden zur Präparation der Proben und zu deren Charakterisierung vorgestellt, wie auch deren zugrundeliegende Prinzipien erklärt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Differentiellen Reflexionsspektroskopie (DRS), die als wichtigste Untersuchungsmethode in dieser Arbeit zum Einsatz kam. Um den Rahmen dieses Kapitels nicht zu sprengen, wird für Herleitungen spezieller Sachverhalte an den entsprechenden Stellen auf den Anhang (A.1) verwiesen. Die zur Strukturuntersuchung benutzten Methoden niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Rastertunnel- bzw. Rasterkraftmikroskopie (STM/AFM) dienten weniger zur quantitativen Messung als zur Kontrolle der hergestellten Proben und sollen nur kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion der Anwendung dieser Verfahren zur Charakterisierung organischer Schichten ist z.B. in [29–32] zu finden.

3.1 Vakuum- & OMBE System

Das OMBE-System besteht im wesentlichen aus drei getrennten und separat gepumpten UHV-Kammern. Der Basisdruck in der Anlage beträgt $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Hauptkammer enthält einen x,y,z-Manipulator mit Dreh- und Kippmechanismus und eingebautem Filament zum Heizen der Probe. Temperaturen über 600°C sind durch Anlegen einer Hochspannung zwischen Filament und Probe möglich (Elektronenstoßheizung). Ein einheitliches Probenhalterdesign (OMICRON) erlaubt relativ einfach Manipulation, Transfer und Lagerung der Proben im UHV-System. Weiterhin beherbergt die Kammer die Verdampferzellen mit den organischen Materialien, ein LEED-System (OMICRON-SpectaLEED) mit Auger-Elektronen-Spektrometer (AES), eine Argon-Sputterkanone zum Reinigen der Substrate und ein Quadrupol-Massenspekrometer.

In einer weiteren Kammer sind das UHV-STM (OMICRON) und ein Probenmagazin installiert. Beide Kammern werden im Meßbetrieb mit Ionengetterpumpen gepumpt, um Vibrationen zu vermeiden (STM). Beim Ausheizen der Anlage bzw. beim Sputtern kommen abtrennbare Turbomolekularpumpen zum Einsatz. Ein weiteres wichtiges Element ist die Schleusenkammer: Mittels dieser kleinen, separat evakuierbaren und ausheizbaren Kammer können nach dem Ausheizen Proben in das System gebracht werden. Die Proben bzw. Probenteller können mittels Schubstange zwischen den Kammern transferiert werden (für Einzelheiten siehe [31]).

3.2 Probenpräparation

Die Gold-Einkristalle sind fest auf Tantal-Probenhaltern montiert. Der Präparationszyklus besteht im Beschuß mit Ar-Ionen ($E = 600$ eV) zur Säuberung der Oberfläche (Parameter: $I_E = 10$ mA und $t = 30$ min bzw. $I_E = 30$ mA und $t = 12$ min, p $= 3 \cdot 10^{-6}$ mbar) und anschließendem halbstündigen Tempern bei 550°C zum Ausheilen und zur Ausbildung der Oberflächenrekonstruktion. Die Oberflächenqualität wurde danach entweder mittels LEED oder STM kontrolliert.

Die Glimmersubstrate wurden aus frisch gespalteten Muscovitplättchen (Ted-Pella Inc., Hi-Grade) hergestellt und nach Montage auf dem Probenhalter und Bestimmung der Transmissionsspektren in die Anlage eingeschleust. Vor dem Bedampfen wurden die Glimmerplättchen in vacuo bei 150°C bis zu 350°C ausgeheizt, um insbesondere den adsorbierten Wasserfilm zu entfernen.

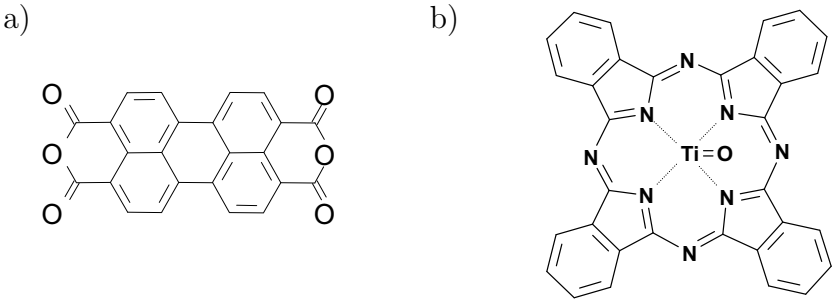

Abbildung 3.1: Die Strukturformeln von (a) PTCDA und (b) TiOPc (jeweils ohne Wasserstoff-Atome).

Die organischen Materialien für die Aufdampfversuche, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid (PTCDA, $C_{24}H_8O_6$) und Phthalocyanin-Titan(IV)-oxid-Komplex, Trivialname Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc, $C_{32}H_{16}N_8TiO$), wurden von der BASF AG (Ludwigshafen) bzw. von der Sensient Imaging Technologies GmbH (Wolfen) bezogen und vor dem Einsatz durch Gradientensublimation gereinigt. Die Strukturformeln der Substanzen zeigt Abb. 3.1.

Tabelle 3.1: Die Depositionsparameter (Verdampfertemperatur T_{KZ}, Rate, Abscheidedruck) der verwendeten Moleküle

Deposit	T_{KZ} /°C	Rate /(ML/min)	p /mbar
PTCDA	320	∼0,2	$6 \cdot 10^{-9}$
TiOPc	360	∼1	$6 \cdot 10^{-9}$
TiOPc	350	∼0,3	$4 \cdot 10^{-9}$
TiOPc	341	∼0,014	$1 \cdot 10^{-9}$

Zur Moleküldeposition wurden in der Arbeitsgruppe entwickelte, indirekt geheizte, Knudsen-ähnliche, Verdampferzellen mit geringen Aufdampfraten (siehe Tabelle 3.1) verwendet. Die Aufdampfrate der Zellen und die zugehörigen Parameter wurden durch Vergleich mit STM- und optischen Messungen bestimmt. Eine Messung mit einer Quarzwaage (Leybold Inficon XTC/2) kann für Schichten dicker als 3 ML durchgeführt werden. Bei dünneren

Schichten wird die Messung aufgrund der begrenzten Empfindlichkeit und thermischen Drifterscheinungen unzuverlässig. In diesem Fall wurden die Beschichtungsraten bzw. Schichtdicken durch die Auswertung von STM-Aufnahmen bestimmt. Der Abstand zwischen K-Zellen und Probe beim Bedampfen beträgt ∼19 cm.

3.3 Optischer Aufbau

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war der Entwurf und die Realisierung eines empfindlichen, in die vorhandene UHV-Kammer zu integrierenden, optischen Systems zur Messung von Lumineszenz- und Reflexionsspektren während der Schichtherstellung. An den Aufbau wurden Anforderungen wie großer spektraler Meßbereich, ultrahochvakuumtaugliche optische Komponenten (d.h. ausheizbar bis ca. 250°C) und Tauglichkeit auch für Photolumineszenz (Fluoreszenzmessungen) gestellt. Zu diesem Zweck sollten die lichtsammelnden Elemente möglichst nahe an der zu untersuchenden Probe liegen, um einen großen Raumwinkel des emittierten Lichts auszunutzen.

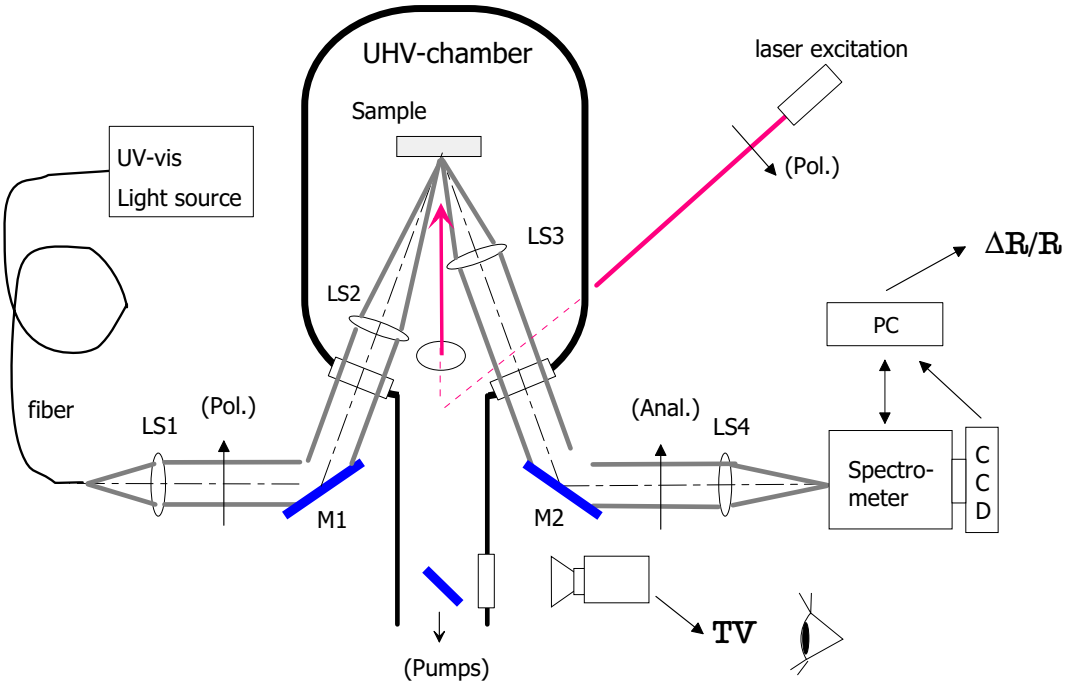

Abbildung 3.2: Schema der OMBE-Kammer mit dem optischen *in situ* Meßaufbau. Das optische System besteht im wesentlichen aus vier Linsensystemen LS1–LS4 und zwei UV-tauglichen Aluminiumspiegeln M1 & M2. Das von einer kombinierten Deuterium-Halogen oder Xenon-Lampe stammende Licht wird über ein Quarz-Lichtleitkabel in die Optik eingekoppelt. Die Linsensysteme LS1–LS4 bestehen aus einer Kombination von Quarz (SiO_2) und Kalziumfluoridlinsen (CaF_2), siehe Abb. 3.4. Der Lichteintritt bzw. -austritt in bzw. aus der UHV Kammer geschieht durch SiO_2-Fenster. Das Gitterspektrometer zerlegt das von der Probe reflektierte bzw. emittierte Licht spektral und projiziert es auf eine empfindliche CCD-Kamera. Für Reflexionsanisotropiemessungen können zwei Polarisatoren (Pol. + Anal.) eingefügt werden. Aus der vorgegebenen Kammergeometrie ergibt sich ein Lichteinfalls- und Reflexionswinkel von 20°.

Das Grobschema des Strahlengangs ist in Abb. 3.2 dargestellt. Das in einer Faser geführte Licht wird mittels Linsensystem LS1 kollimiert und nach dem Passieren ausgewählter Blen-

den und Filter mit dem Spiegel M1 auf die Probe gelenkt. Das Linsensystem LS2 fokussiert den Strahl auf die Probe (Fokusfläche ∼1 mm^2), das reflektierte Licht wird nach Kollimation durch LS3 auf den Eintrittsspalt eines Gittermonochromators fokussiert (LS4). Hier wird mit der angekoppelten gekühlten CCD die spektrale Intensitätsverteilung des reflektierten Lichts bestimmt.

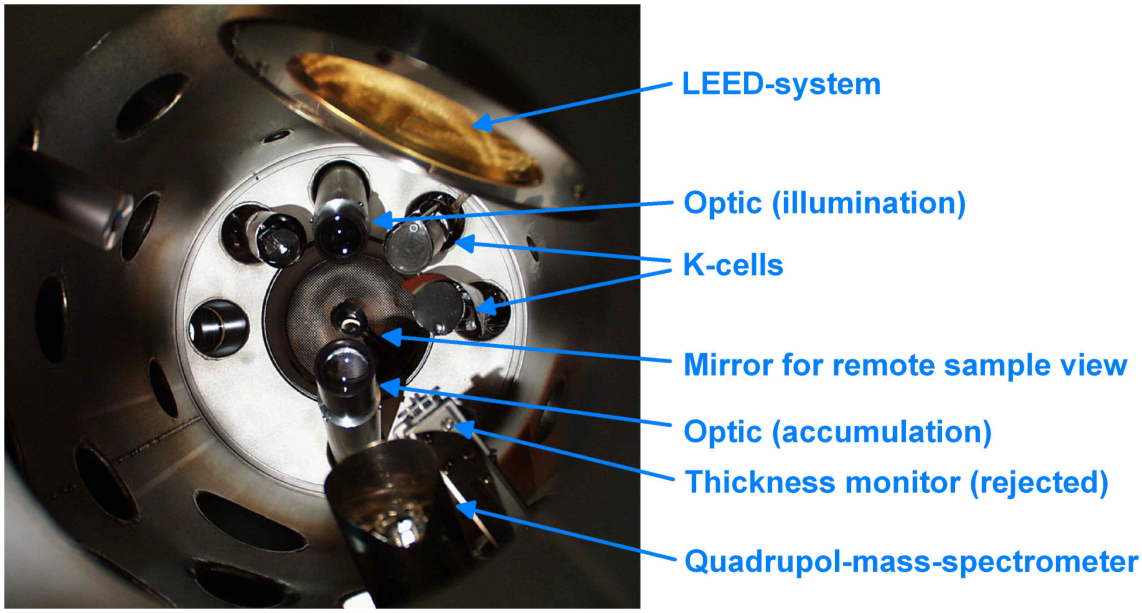

Abbildung 3.3: Blick von oben (Manipulatorposition) in die Kammer. In Bildmitte sind die Illuminationsoptik (oberhalb Mitte) die Akkumulationsoptik (unterhalb Mitte) sowie drei K-Zellen zu erkennen. Ein Spiegel in der Mitte des Pumpstutzens ermöglicht über ein Kamerasystem eine Kontrolle des Strahlfokus auf der Probe. Rechts oben sind die Gitter des LEED zu erkennen.

Unsere Kammergeometrie erfordert eine Optik im UHV, um einen möglichst geringen Probe–Optik–Abstand zu erreichen. Für den Aufbau der Optik würden sich als erste Wahl achromatische Linsen anbieten; damit wären die durch chromatische Abberation verursachten Fehler in der Messung minimal. Solche im allgemeinen gekittete Achromate sind nicht UHV-kompatibel, denn sie lassen sich nicht mit der Kammer ausheizen. Zudem wird die Transmission bei kleinen Wellenlängen (höhere Energien) sehr klein ($\lambda_{min} \sim 350$ nm). Eine Konstruktionsmöglichkeit für ein Linsensystem für den Wellenlängenbereich von 200 bis 1000 nm mit einem dennoch kleinen Farbfehler wird im folgenden aufgezeigt.

Linsensysteme

Einen Blick auf die eingebaute Optik gewährt Bild 3.3. Vorteilhaft für eine ausheizbare Optik ist ein Aufbau aus unverkitteten Achromaten oder Einzellinsen. Für Wellenlängen bis 200 nm bieten sich Quarzglas, Kalzium- oder Magnesiumfluorid sowie Saphir als Linsenmaterialien an. Einzellinsen dieser Materialien haben jedoch den Nachteil der stark variierenden Brechkraft für verschiedene Wellenlängen (siehe Bild 3.4). So verkürzt sich die Brennweite einer Linse aus Quarzglas mit nominaler Brennweite von ∼150 mm (an 550 nm) schon im Wellenlängenbereich von 400 bis 200 nm um ca. 20 mm und hätte stark veränderliche Meßflächen auf der Probe für verschiedene Wellenlängen zur Folge (s. Abb 3.4). Der Blick auf den Dispersionsverlauf der Brechzahl n von Quarz (SiO_2) und Kalziumfluorid (CaF_2), siehe

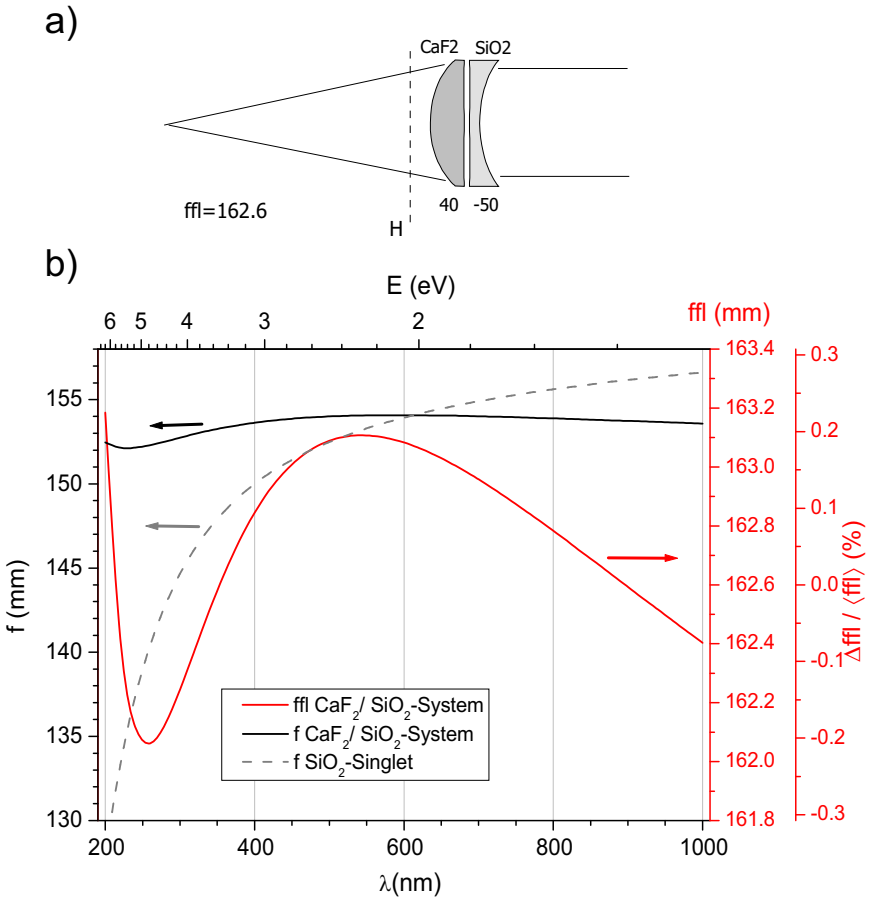

Abbildung 3.4: a) Die Linsenkombination mit einer vorderen Brennweite (ffl.) von ca. 163 mm, wie sie in den Linsensystemen LS1, LS2 und LS4 zum Einsatz kommt. Sie zeichnet sich durch einen relativ geringen Farbfehler in einem großen Wellenbereich von 200–1000 nm aus, wie in b) gezeigt. Das Linsensystem LS3 (bestehend aus 3 Einzellinsen) besitzt die halbe Brennweite, um einen größeren Raumwinkelbereich für Photolumineszenzmessungen abzudecken.

Abb. 3.5, legt eine Kombination von SiO_2 und CaF_2 Linsen nahe, um diesen Farbfehler zu verringern. Man kann ein achromatähnliches Verhalten über einen weiten Wellenlängenbereich erzielen, wie in Abb. 3.4 ersichtlich wird.

Sendesystem Die baugleichen Linsensysteme LS1 und LS2 bilden die Faser auf der Probe ab. Zwei kommerziell erhältliche Linsen aus Quarzglas (SiO_2, f= −50 mm) und Kalziumfluorid (CaF_2, f=40 mm) im (Hauptebenen-) Abstand d=3 mm liefern ein Verhalten mit einem bestmöglich kompensierten Farbfehler bei einer vorderen Brennweite (ffl.) von 162,6 mm (f=153,8 mm, s. Bild 3.4).

Empfangssystem Das Lichtsammelsystem LS3 soll Licht aus einem möglichst großen Raumwinkel sammeln, um bei Fluoreszenzmessungen eine hohe Ausbeute zu realisieren. Die kleinstmögliche Entfernung zur Probe ist unter der gegebenen Geometrie ca. 70–75 mm. Somit bietet sich eine Skalierung der obigen Konfiguration an. Der sich dann ergebende geringe Abstand von d=1,5 mm und die kommerziell nicht erhältlichen CaF_2 Linsen mit f=20 mm legen einen dreiteiligen Aufbau nahe. Obwohl dadurch zusätzliche Reflexionsver-

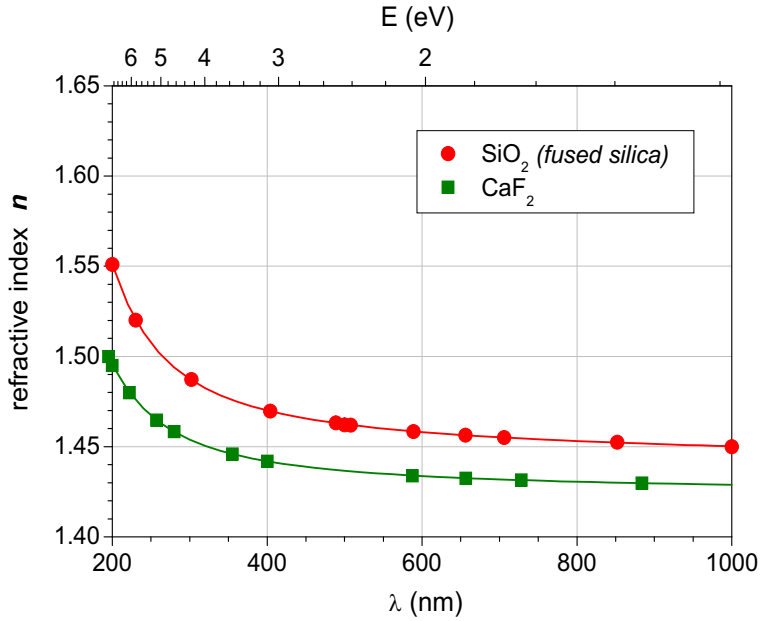

Abbildung 3.5: Der Dispersionsverlauf der Brechzahlen n von amorphem Quarz (SiO_2, Quarzglas – fused silica) und von Kalziumfluorid (CaF_2). Die Dispersionskurven verlaufen weitgehend parallel, die Differenz der Brechzahlen beträgt $\simeq$0,05.

luste entstehen ($\sim$ 10%), überwiegt der Vorteil durch den im Vergleich zum zweiteiligen System verdoppelten Raumwinkel. Das Linsensystem LS4, baugleich zu LS1 und LS2, fokussiert den Parallelstrahl zur Detektion auf dem Eingangsspalt des Gitterspektrographen. Für Fluoreszenzmessungen kann dieses Linsensystem zur Erhöhung der Ausbeute durch einen entspiegelten Achromaten ersetzt werden.

Detektion

Die schnelle Spektrenaufnahme ist mit einem Spiegel-Gitter-Spektrographen (Acton Research SpectraPro-150, 300 Str./mm) in Kombination mit einer CCD möglich. Das Spektrometer wurde Anhand von Aufnahmen des Linienspektrums einer Quecksilberhochdruck-Lampe kalibriert. Die Verwendung einer empfindlichen rückseitenbeleuchteten CCD (Roper Scientific, SpectruMM 250B, einfach peltiergekühlt) in Kombination mit einem schnellen A/D-Wandler (100 kHz) erlaubt durch die hohe Empfindlichkeit auch die Anwendung für Fluoreszenzmessungen.

3.4 Optische Spektroskopie

3.4.1 Differentielle Reflexionsspektroskopie *(in situ)*

Die Meßgröße $\Delta R/R$

In der organischen Epitaxie werden die organischen Schichten meist auf leitenden, z.B. metallischen, Substraten abgeschieden, um eine möglichst einfache Strukturanalyse mittels Tunnelmikroskopie (STM) oder Elektronenbeugung (LEED) zu ermöglichen. Somit steht im Falle massiver Substrate (Einkristalle) nur die Reflexion der Probe für optische Untersuchungen zur Verfügung. Um von der gemessenen Intensität des reflektierten Lichts auf die optischen Filmeigenschaften zu schließen, bieten sich zwei Methoden an:

a) Der Vergleich der Reflektivitäten ($\Delta r/\bar{r}$) verschiedener (orthogonaler) Lichtpolarisationsebenen bei einer anisotropen Probe - dies ist der Ansatz für die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS).

b) Der Vergleich der Reflektivität von filmbedeckter Probenoberfläche $R(d)$ und reinem Substrat $R(0)$ führt zur Differentiellen Reflexionsspektroskopie (DRS):

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} = \frac{R}{R_0} - 1 \ . \tag{3.1}$$

Der zweite Ansatz wurde ab den siebziger Jahren in der Literatur (teilweise unter anderen Namen) beschrieben und läßt direkte Schlüsse auf die optischen Konstanten n und κ der Adsorbatschicht zu. Für sehr dünne Schichten, d.h. wenn die Schichtdicke d im Verhältnis zur Wellenlänge des verwendeten Lichts λ klein ist ($d \ll \lambda$), können die Fresnelgleichungen für das 3-Schichtsystem (s. Abb. 3.6) linearisiert werden. Im Fall senkrechten Lichteinfalls

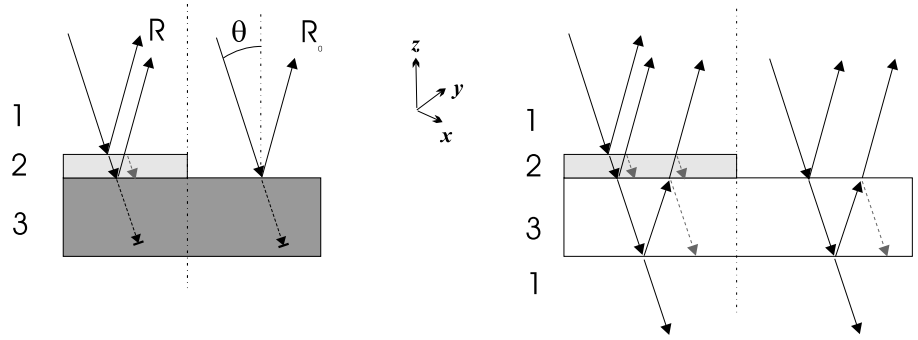

Abbildung 3.6: Bei der Differentiellen Reflexionsspektroskopie (DRS) wird die Reflektivität der Probe vor und nach (bzw. während) des Aufbringens der Molekülschicht gemessen und verglichen. Die Fresnel-Gleichungen für dieses 3-Schichtsystem (Umgebung–Film–Substrat) lassen sich für kleine Schichtdicken linearisieren. In Abhängigkeit vom Einfalls-/Reflexionswinkel θ werden dabei die dielektrischen Eigenschaften des Films parallel (x,y-Ebene) oder senkrecht zur Oberfläche (z-Komponente) das resultierende Signal bestimmen (siehe Text).

bekommt diese lineare Näherung mit den (komplexen) dielektrischen Funktionen des Substrats $\hat{\epsilon}_3$, des Films $\hat{\epsilon}_2$ und der Umgebung ϵ_1 eine besonders einfache Gestalt [33, 34]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{8\pi d n_1}{\lambda} \mathrm{Im}\left(\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_3 - \epsilon_1}\right) = -\frac{8\pi d n_1}{\lambda} \mathrm{Im}\left(\frac{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_2}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3}\right) \ . \tag{3.2}$$

Man erkennt jedoch, daß das resultierende Signal $\Delta R/R$ eine Mischung aus Imaginär- und Realteilen der dielektrischen Konstanten des Substrats $\hat{\epsilon}_3$ und des Films $\hat{\epsilon}_2$ darstellt. Mit der Einführung von Koeffizienten $A(\lambda)$ und $B(\lambda)$, die via $\hat{\epsilon}_3$ die Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des Substrats beinhalten, nimmt die Gleichung 3.2 folgende Gestalt an ($\epsilon_1 = 1$) [1]:

$$\frac{\Delta R}{R} = -d \cdot [A \times \mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_2) + B \times \mathrm{Re}(1 - \hat{\epsilon}_2)] \ . \tag{3.3}$$

Im Falle transparenter Substrate ist $|\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_3)|$ sehr klein gegen $\mathrm{Re}(\hat{\epsilon}_3 - 1)$, damit ist $A \gg B$ und das DRS Signal repräsentiert im wesentlichen den Imaginärteil von $\hat{\epsilon}_2$. Zusätzlich gewinnt jedoch die Rückseitenreflexion einen Einfluß auf die Spektren. Dies äußert sich bei einem inkohärenten Substrat in erster Näherung in einer Intensitätsabnahme des $\Delta R/R$ Signals. Für eine Herleitung und genauere Diskussion sei auf Anhang A.1 verwiesen.

Wenn der Winkel des Lichteinfalls von der Oberflächennormalen abweicht, werden im Fall einer anisotropen Schicht neben den Komponenten des dielektrischen Tensors parallel zur Oberfläche (s-Polarisation, x,y Ebene) auch die Komponenten in Lotrichtung gemessen (p-Polarisation) [36]:

$$\frac{\Delta R_\parallel}{R_\parallel} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos\theta \, \mathrm{Im}\left(\frac{\epsilon_{2\parallel} - \epsilon_3}{\epsilon_3 - 1}\right) \tag{3.4}$$

$$\frac{\Delta R_\perp}{R_\perp} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos\theta \, \mathrm{Im}\left(\frac{[\epsilon_{2\parallel} - \epsilon_3][\epsilon_3 - \sin^2\theta] + \epsilon_3^2 \sin^2\theta[\epsilon_{2\perp}^{-1} - \epsilon_3^{-1}]}{[\epsilon_3 - 1][\epsilon_3 \cos^2\theta - \sin^2\theta]}\right) \ . \tag{3.5}$$

Dies bedeutet insbesondere, daß im Fall anisotroper Substrate (z.B. Graphit) für Einfallswinkel $\theta \neq 0$ neben den Parallelkomponenten $\epsilon_{3\parallel}$ auch die z-Komponente $\epsilon_{3\perp}$ des dielektrischen Tensors des Substrats Einfluß auf $\Delta R/R$ gewinnt. In den hier beschriebenen Messungen beträgt der Einfallswinkel 20° (s.u.), somit sind die Abweichungen von Gleichung 3.2 gering, müssen aber bei quantitativen Auswertungen beachtet werden.[2]

Die konkrete Auswirkung der Substrateigenschaften auf die Koeffizienten A, B bzw. auf die $\Delta R/R$ Spektren wird im experimentellen Abschnitt dieser Arbeit bei den betreffenden Materialsystemen näher diskutiert werden.

Durchführung der Reflexionsmessung

Das Erzielen eines guten bzw. ausreichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in $\Delta R/R$ zum Nachweis auch sehr dünner Adsorbatschichten ist in einer indirekten Messung bzw. Differenzmessung im allgemeinen problematisch: Der Ausdruck $|R - R_0|$ ist in diesem Fall sehr klein und kann sehr leicht im Rauschpegel untergehen. Die Verwendung einer nur einfach peltiergekühlten CCD (bei typ. −35°C Detektortemperatur) bedingt eine relativ hohes Detektordunkelrauschen von minimal 0,4% bei Vollaussteuerung. Eine weitere Rauschquelle ist durch die Digital-Analogwandlung der spektralen Intensitäten gegeben: Durch die 16-bit Limitierung stehen nur $N_{max} = 65536$ Intensitätsstufen für die Reflektivitätsmessung zur

[1] Mit $\hat{\epsilon} = \epsilon' - \imath\epsilon''$ wird Gl. 3.3 zu $\Delta R/R = d \cdot [A \times \epsilon_2'' + B \times (\epsilon_2' - 1)]$, die Koeffizienten ergeben sich zu $A = \frac{8\pi}{\lambda} \frac{\epsilon_3' - 1}{\epsilon_3''^2 + (\epsilon_3' - 1)^2}$ und $B = \frac{8\pi}{\lambda} \frac{\epsilon_3''}{\epsilon_3''^2 + (\epsilon_3' - 1)^2}$, vgl. [35].

[2] Es seien hier zur Untermauerung die Koeffizienten $\cos 20° = 0.94$, $\cos^2 20° = 0.88$, $\sin^2 20° = 0.12$ angegeben.

Verfügung. Dies bedeutet bei Vollaussteuerung einen kleinsten relativen statistischen Fehler pro Einzelmessung $\Delta N/N = \sqrt{N}_{max}/N_{max} = 1/256$, also rund 0,4%. Bei geringeren Signalpegeln steigt dieser Wert entsprechend an. Dahingegen ist das Quantisierungsrauschen des D/A-Wandlers von ∼1–1.2 Bit (RMS) unbedeutend. Ein Ausweg ist die Signalmittlung über eine große Zahl aufeinanderfolgender Messungen (typischerweise 500–1600), wodurch sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um einen Faktor von ca. 20–40 verbessern läßt. Von entscheidender Bedeutung ist die Gesamtzeit der Messung. Die minimale Zeitdauer der Einzelmessung ist durch die Auslesedauer der CCD bestimmt (∼25 ms), was zu typischen Gesamtmeßzeiten von 20–50 s pro Spektrum führt. Bei Messungen während der Filmdeposition wird also, je nach Bedampfungsrate, über die Spektren in einem gewissen Schichtdickenbereich gemittelt (typ. 0,1..0,5 Moleküllagen (ML), siehe z.B. Kap. 4). Mit dem realisierten Aufbau ist es möglich, Schichten von ∼0,1 ML, d.h. effektiven Schichtdicken von nur ∼0,3 Å zuverlässig mit einen guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu vermessen (siehe Kap. 4).

Lichtquellen Für die Reflexionsmessungen kamen, je nach untersuchtem Molekülsystem, eine kombinierte Deuterium-Halogenlampe für hohen UV-Anteil (Avantes DHL-2000) bzw. eine starke Xenon- oder Halogenlampe (75 W bzw. 100 W, Müller-Elektronik-Optik) als Lichtquelle zum Einsatz. Das Licht der jeweiligen Quelle wurde in eine solarisationsbeständige Quarz-Lichtleitfaser (600 μm Kern, NA∼0,21) eingekoppelt. Das Faserende im Fokus von LS1 wird durch LS1 und LS2 auf die Probe abgebildet, und mit LS3 und LS4 dieser Spot wiederum auf dem Eingangsspalt den Gitterspektrographen. Mit Hilfe der vorhandenen Blenden wurde der kollimierte Strahl auf achsennahe Komponenten beschränkt und Farbsäume ausgeblendet.

Polarisationsisotropie Um sicherzustellen, daß die mit der Apparatur gewonnenen Spektren unter der Annahme unpolarisierten Lichts ausgewertet werden können, wurde die Polarisationsisotropie bestimmt. Die Abb. 3.7 zeigt den spektralen Verlauf der Anisotropie, wobei ein maximaler Wert von ca. 20% bei größeren Wellenlängen um ∼750 nm auftritt. Im meist genutzten Wellenlängenbereich von 400–600 nm (PTCDA) kann sie vernachlässigt werden.

Drifterscheinungen Die in den experimentellen Kapiteln dieser Arbeit präsentierten Meßdaten waren meist von einer geringen Drift im $\Delta R/R$ Signal begleitet. Durch lange Bedampfungszeiten liegen die Meßzeitpunkte für R_0 und R_d oft weit auseinander. Es wurde versucht, die Drift D durch die Aufnahmen von Meßreihen für $R_0(t)$ vor und $R_d(t)$ nach Ende der Schichtdeposition zu ermitteln, $D_0^i = [R_0(t_{i-1}) - R_0(t_i)]/R_0(t_{i-1})$ (für R_d analog) und durch Inter-/ Extrapolation in den Messungen zu eliminieren. Diesen Drifterscheinungen liegen einerseits mechanische Kriechvorgänge bzw. thermisch verursachte mechanische Instabilitäten des Meßaufbaus zugrunde. Die Probentemperatur steigt während der Bedampfung aufgrund der Wärmestrahlung der Zellen um bis zu 5 K. Dies kann z.B. bei einer Länge des Manipulatorarmes von 500 mm zu geringfügig anderem Strahlverlauf und verändertem spektralen Gang führen.

Andererseits kann auch eine thermische Drift der Lampe nicht ausgeschlossen werden. Sie ist im Fall thermischer Lichtquellen (z.B. Halogenlampe), im Gegensatz zu mechanischen Drifterscheinungen, qualitativ abschätzbar und 'gutmütig', wie sich in Abb. 3.8 erkennen läßt.

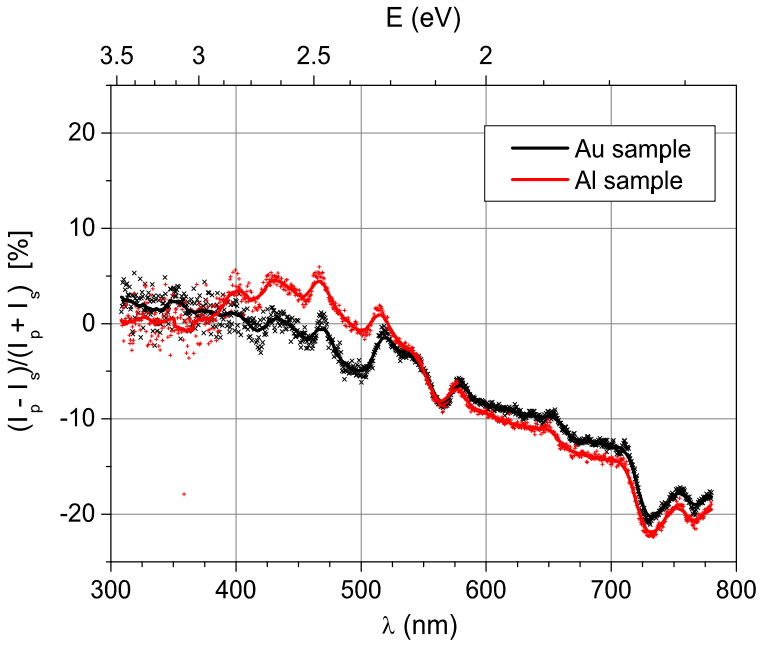

Abbildung 3.7: Die Polarisationsanisotropie das Aufbaus. Eine maximale Anisotropie von 20% rechtfertigt die Annahme von unpolarisierten Licht in der Auswertung. Die Oszillationen auf den Spektren rühren vom verwendeten Gittermonochromator her.

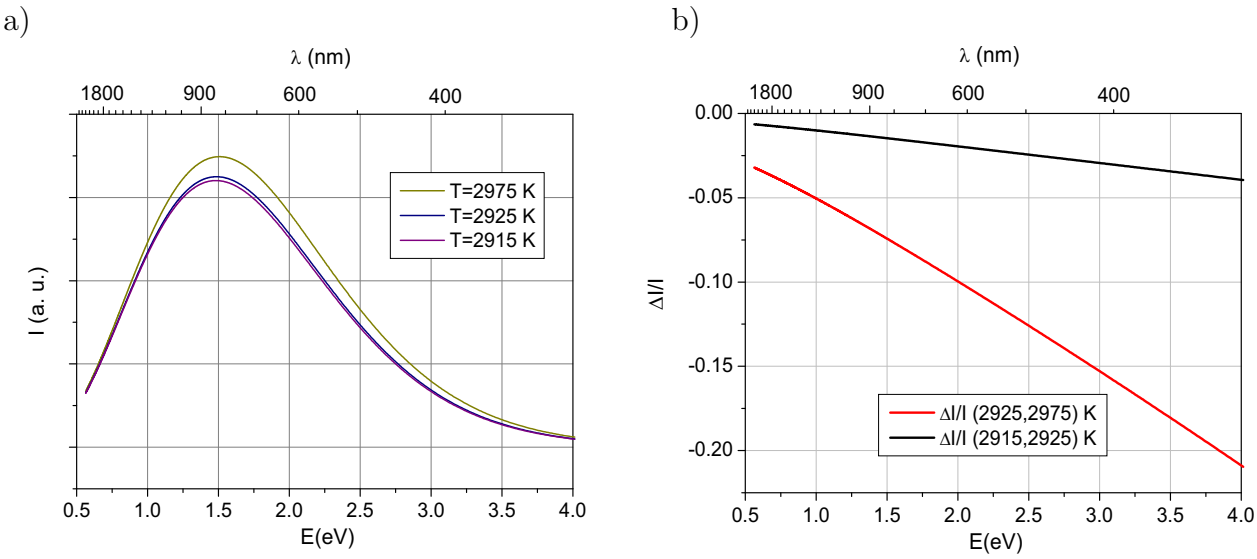

Abbildung 3.8: (a) Thermisches Spektrum eines schwarzen Strahlers mit typischer Temperatur einer Halogenlampe, aufgetragen über der Energie. (b) Schon eine Änderung der Temperatur um 10 K verursacht eine nicht zu vernachlässigende Drift, sie ist jedoch durch eine nahezu lineare Funktion der Energie darstellbar.

3.4.2 Photolumineszenz *(in situ)*

Für die Lumineszenzmessungen wurde Laser-Licht zur Anregung verwendet. Es wurde durch ein weiteres Fenster der UHV-Apparatur seitlich, d.h senkrecht zur Ebene der Reflexionsmessung, eingestrahlt, so daß durch die orthogonalen Strahlebenen von Anregung und Detektion die Intensität von Anregungslicht im Spektrometer minimiert wird. Mit Hilfe von Kanten-

filtern vor dem Spektrometer wird das restliche Anregungslicht ausgeblendet. Um Reflexionsverluste zu minimieren, kann LS4 durch einen Achromaten entsprechender Brennweite ersetzt werden, da das Fluoreszenzlicht langwellig ist.

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der für die verschiedenen Materialsysteme verwendeten Laser mit zugehörigen Wellenlängen, eingestrahlten Leistungen und benutzten Kantenfiltern.

Laser	λ_{Em} /nm	E_{Em}/eV	P/mW	w/Wcm^{-1}	Filter (nm)	Verwendung
Nd–YAG	532	2,33	30	∼15	550, 570	PTCDA (TiOPc)
HeNe	633	1,96	20	∼10	750	TiOPc

Während bei der differentiellen Reflexionsmessung der spektrale Gang der Apparatur durch die Quotientenbildung eliminiert wird, muß er für Lumineszenzmessungen bestimmt und zur Korrektur herangezogen werden. In Abbildung 3.9 ist die Übertragungsfunktion $C(\lambda)$, gegeben als

$$C(\lambda) = \frac{I_{\mathrm{CCD}}}{I_{\mathrm{cal}}} \tag{3.6}$$

dargestellt. Sie ist hauptsächlich durch die spektrale Empfindlichkeit der CCD bestimmt, und wurde mit Hilfe einer kalibrierten Halogenlampe (Avantes – HL 2000 CAL) ermittelt.

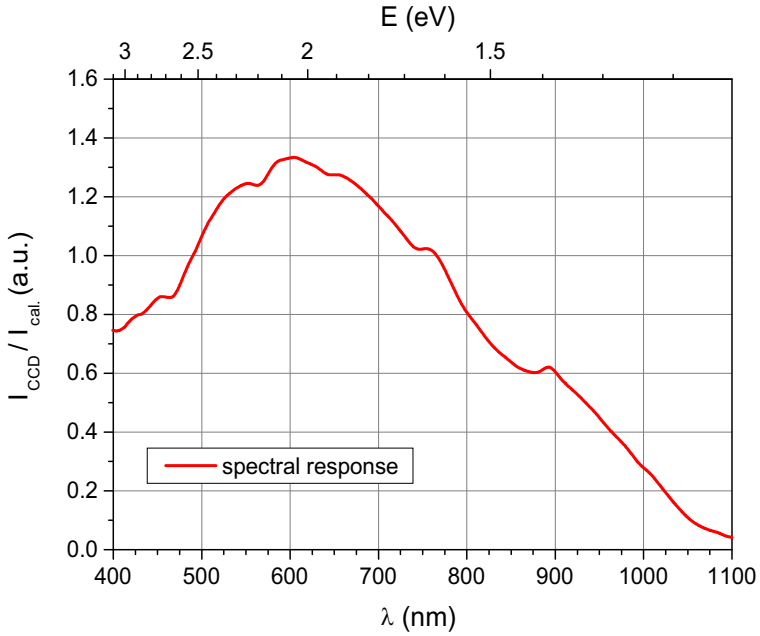

Abbildung 3.9: Die Spektrale Empfindlichkeit der Detektionsseite des Strahlengangs, wie sie durch die Vermessung einer kalibrierten Strahlungsquelle ermittelt wurde. Die inverse Empfindlichkeit wurde zur Korrektur der Photolumineszenzspektren benutzt. Die Modulationen der Kurve sind ein Charakteristikum des Gitters, vgl. Abb. 3.7.

Die in dieser Arbeit gezeigten Luminiszenzspektren $I(E)$ sind durchgängig über der Energie in äquidistanten Intervallen aufgetragen.[3] Da die Spektren $\Im(\lambda)$ über äquidistanten

[3]Dies ist immer dann der Fall, wenn die Energieskale die primäre Abszissenachse (unten) darstellt, die zusätzliche sekundäre Wellenlängenskale (oben) soll nur zur Orientierung dienen.

Wellenlängenintervallen gemessen werden, sind die spektralen Intensitäten mit der Integralbedingung

$$S = \int_{\lambda} \Im(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = \int_{E} I(E)\,\mathrm{d}E \tag{3.7}$$

ineinander zu überführen. Unter Beachtung von $E = h\nu = hc/\lambda$ folgt

$$I(E) \equiv I\left(\frac{hc}{\lambda}\right) = \Im\left(\lambda\right)\frac{\lambda^2}{hc}\,. \tag{3.8}$$

3.4.3 (UV-Vis) Absorptionsspektroskopie *(ex situ)*

Vorbemerkung: Die differentielle optische Dichte ΔOD

Im Falle transparenter Substrate wurde aus der Transmission bzw. der optischen Dichte der Probe vor und nach Deponieren der Schicht die (differentielle) optische Dichte der Schicht als Maß für die Absorption bestimmt.[4] Sie ergibt sich mit der Transparenz des Substrates T_{Sub} und der bedampften Probe T zu

$$\Delta\mathrm{OD} = -\log\frac{T}{T_{\mathrm{Sub}}}\,. \tag{3.9}$$

Für sehr dünne Schichten, deren Dicke im Vergleich zur verwendeten Wellenlänge gering ist, läßt sich für ΔOD bei Auswertung der Frensel-Gleichungen für das nahezu transparente 4-Phasensystem analog zu oben ein linearer Ausdruck finden (s. Anhang A.1):

$$\Delta\mathrm{OD} \simeq -\frac{1}{\ln 10}\frac{\Delta T}{T} \approx -\frac{4\pi d}{\lambda\cdot\ln 10}\cdot\frac{\mathrm{Im}\left(\hat{\epsilon}_2\right)}{n_1+n_3}\,. \tag{3.10}$$

Hierbei stehen n_1 und n_3 für die Brechzahl der Umgebung bzw. des Substrats und $\hat{\epsilon}_2$ ist die dielektrische Funktion des Films. Die effektive optische Dichte des Films ΔOD ist also im Falle sehr dünner Filme proportional zum Imaginärteil der dielektrischen Konstanten des Films. Dieses Ergebnis kann, statt von der Betrachtung der Fresnelgleichungen aus (makroskopischer Ansatz), mit gleichem Ergebnis auch durch die Annahme einer Schicht von Streuzentren hergeleitet werden (mikroskopischer Ansatz, siehe z.B. [37]).

Im Gegensatz dazu ist natürlich bei dicken absorbierenden Filmen die optische Dichte (wie gewohnt) zur Absorptionskonstanten proportional (Lambert-Beer-Gesetz), $\Delta\mathrm{OD}\sim \alpha_A \sim \kappa = \mathrm{Im}(\sqrt{\hat{\epsilon}_2})$, vgl. Gl. 2.10.

Durchführung

Für die ex situ Absorptionsmessungen wurde ein Zweistrahl-Differenzspektralphotometer mit Einfachmonochromator verwendet (Shimadzu UV 3101 PC). Da der Monochromator auf der Lampenseite des Strahlengangs angeordnet und die Detektion (Sekundärelektronenvervielfacher) nicht wellenlängensensitiv ist, wurde bei der Untersuchung der Proben geprüft, daß nicht eine eventuelle Photolumineszenz der Probe die Messung verfälscht. Im

[4] Diese Größe spiegelt nicht die (wahre) Absorption A in der Schicht wider, denn wegen $T = 1 - R - A$ ist die Transparenz T der Probe auch von der Reflexion R des Lichts beeinflußt.

untersuchten Transmissionsbereich wurde die optische Dichte aus der gemessenen Transmission nachträglich bestimmt. Dies liefert bei einer Spektrometeranzeige von 4-Digits die höchste Genauigkeit der OD-Werte.[5]

3.5 Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie (STM & AFM)

Der Grundstein für die sich ständig vergrößernde Familie der Rastersondenmikroskope (*Scanning Probe Microscope - SPM*) wurde erst vor 25 Jahren von Binning und Rohrer durch die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (*Scanning Tunnelling Microscope - STM*) gelegt [38]. Es nutzt den quantenmechanischen Tunneleffekt zur Abbildung. Die Nutzung von intermolekularen Kräften zur Abbildung führte alsbald zum Rasterkraftmikroskop *Atomic Force Microscope - AFM*.

Eine geeignete Sonde (s.u.) wird dicht an die Probe herangeführt und relativ zu ihr mit Piezokristallen bewegt. Bei sehr kleinen Auslenkungen (μm–nm) und Abstandsvariationen (nm), wird die ortsabhängige Wechselwirkung geeignet gemessen. Eine variable Regelschleife führt den Abstand zwischen Probe und Sonde nach, indem die Meßgröße mit einem Sollwert verglichen wird. Dabei wird, je nach gewählter Regelcharakteristik, ein aussagekräftiges Höhen- bzw. Topographie- oder ein Fehlerbild aufgenommen (hohe oder geringe Rückkopplung der Regelschleife).

Das STM besteht aus einer scharfen Metallspitze, die in kleinem Abstand von einigen Ångström über einer leitenden Probe positioniert wird. Durch eine zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung U fließt ein Tunnelstrom I von einigen pA bis zu einigen nA, der sich lateral auf der Probe ändert. Der Ausdruck für den Tunnelstrom I hat vereinfacht folgende Gestalt (unter Annahme eines elastischen Tunnelprozesses)[39, 40]:

$$I(U) \sim \int_0^{eU} T(E,U) Z_{eff}(E,U)\,\mathrm{d}E \ . \tag{3.11}$$

Hier ist T die Transmittivität der Tunnelbarriere und $Z_{eff}(E,U) = Z_s(E) \cdot Z_t(E+eU)$ die effektive Zustandsdichte von Probe und Spitze. Im einfachsten, eindimensionalen Modell kann man für kleine Spannungen U bzw. kleine Austrittsarbeitsdifferenzen eine Näherung benutzen (Transmittivität einer Rechteckbarriere der Dicke d):

$$T(E) = \exp\left\{-d \cdot \frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_e \frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} - E}\right\} \ . \tag{3.12}$$

Gleichung 3.12 zeigt, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen unterhalb der Fermienergie E_F (d.h. $E < 0$) durch die Vergrößerung der Tunnelbarriere stark abnimmt (s. Abb. 3.10). Damit ist der Bildkontrast bei geringer Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe neben der Topographie der Probe durch die lokale Austrittsarbeit (z.B. lokale Veränderung

[5] 4-Digits Genauigkeit bedeutet für die Wertebereiche: T: $100,0...0,001 \pm 0,001$, OD: $4,000...0,001 \pm 0,001$. Für T> 44% ist der Fehler für die aus T errechneten OD-Werte kleiner als ein OD-Digit $\Delta < \pm 0,001$.

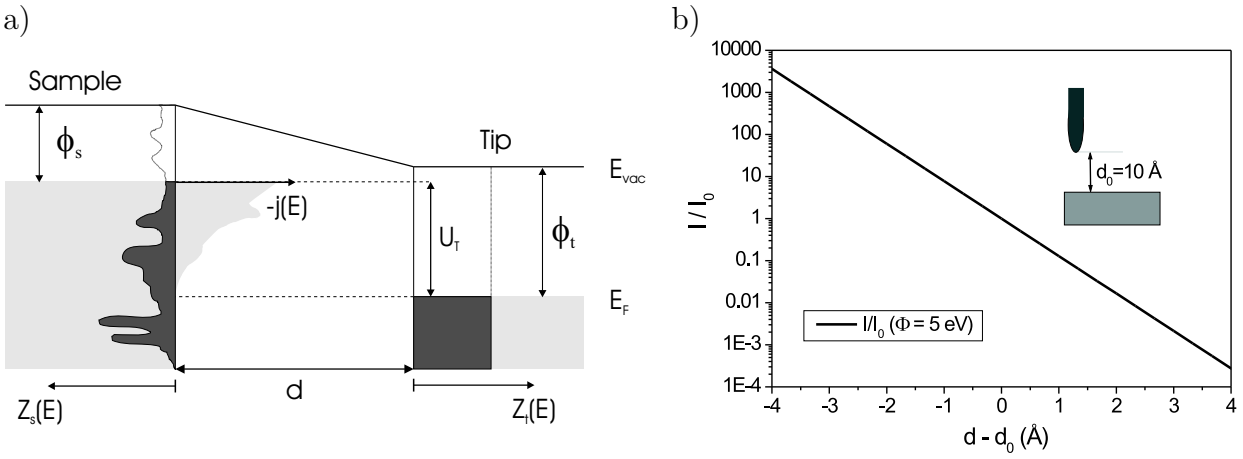

Abbildung 3.10: (a) Einfaches Tunnelmodell (U<0): Substrat und Spitze im Abstand d; die Zustandsdichte $Z_t(E)$ der Spitze sei uniform. Der Beitrag stärker gebundener Elektronen an der Gesamtstromdichte $j(E)$ ist durch die für sie höhere Energiebarriere reduziert. Probe (*sample*) und Spitze (*tip*) sind leitend verbunden (Strommessung), eine negative Tunnelspannung $U = U_T < 0$ bedeutet, daß die Fermienergie der Probe im Vergleich zu der der Spitze angehoben wird. (b) Die starke (exponentielle) Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Probe-Spitze-Abstand d ermöglicht eine gute Ortsauflösung, da nur die probennächsten Atome zum Tunnelstrom beitragen.

der Austrittsarbeit durch Adsorbate [41]) sowie durch die lokale Zustandsdichte an der Fermikante der Probe bestimmt [42, 43]. Dies wird bei bei folgender vereinfachter Schreibweise deutlich sichtbar (konstante Tunnelspannung):

$$I(x, y, d) \sim \tilde{Z}_{eff}(x, y, d) \cdot e^{-A\sqrt{\tilde{\Phi}(x,y)}\cdot d} \,. \tag{3.13}$$

Hierbei stehen $\tilde{\Phi}(\vec{r})$ für die resultierende lokale Austrittsarbeit bzw. Barriere und $\tilde{Z}_{eff}$ für die effektive lokale Zustandsdichte am Ferminiveau des Kontakts, aus dem die Elektronen tunneln ($A = \frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_e} \approx 1{,}025$ eV$^{-1/2}$Å^{-1}). Für typische Austrittsarbeiten von 4–5 eV bewirkt eine lokale Schwankung um 0,5 eV bei einer angenommenen Barrierenbreite von 10–15 Å, wie sie bei der Abbildung von Molekülen auftreten sollte, eine Veränderung des Tunnelstroms um den Faktor 3–8. Hier sind zudem die für die Abbildung relevanten Zustände durch die räumliche Struktur der Moleküle vorgegeben [44].

Das AFM nutzt die ortsabhängigen Kräfte für die Bildgebung aus. Ein Cantilever wird in geringem Abstand Punkt für Punkt über die Probe bewegt. Dabei wird (a) entweder dessen Verbiegung (*contact mode*) oder (b) die Veränderung von Amplitude oder Frequenz einer angeregten Eigenschwingung mit einer geeigneten Methode (optisch, piezoresistiv) detektiert (*noncontact mode*). Die Wechselwirkungen sind durch van-der-Waals Wechselwirkungen und chemische Bindungskräfte beschreibbar (Morse-Potential). Ein geringer Abfall der Wechselwirkungen mit zunehmenden Abstand verlangt einen hohen Aufwand, um eine hohe Ortsauflösung zu erreichen, und es bedarf sehr spitzer Cantilever (siehe Abb. 3.11). Im Falle von weichen Proben, wie den hier untersuchten Molekülfilmen, ist eine zuverlässige und zerstörungsfreie Abbildung nur mit einer sehr geringen Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe möglich. Dies kann einerseits im Kontaktmodus durch die Bildaufnahme dicht am Abreißpunkt (attraktiver Bereich), oder durch die Wahl eines Nichtkontaktverfahrens versucht werden.

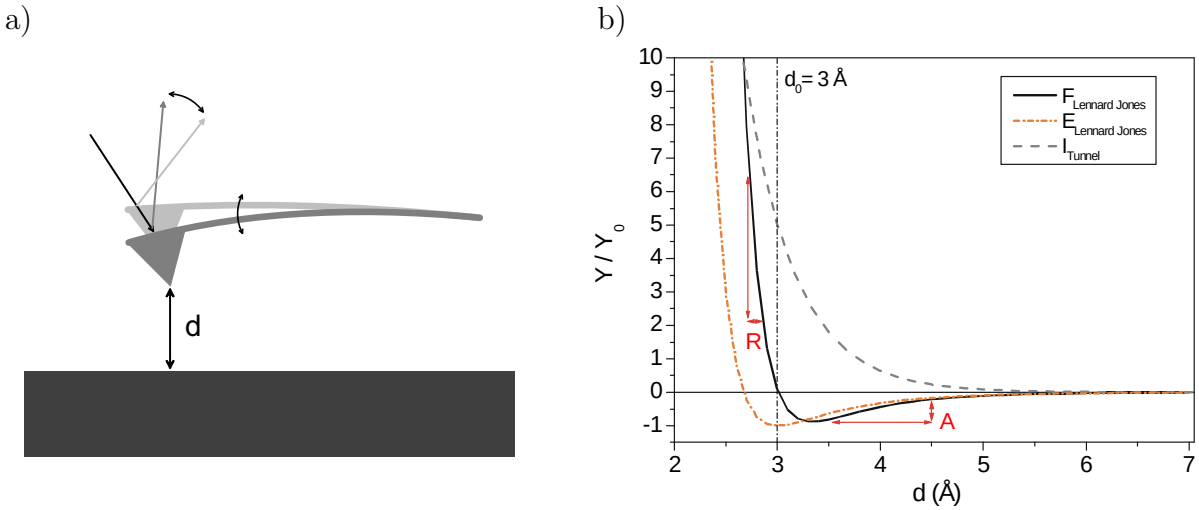

Abbildung 3.11: (a) Die Verbiegung eines Cantilevers (detektiert über die Verschiebung eines reflektierten Laserstrahls) ist das bildgebende Signal im Fall des AFM im Kontaktmodus. Falls der Cantilever schwingt, kann die Amplitude oder die Frequenzverschiebung ausgewertet werden (Nichtkontaktmodus). (b) Abstandsabhängiges Wechselwirkungspotential und -kraft des AFM (Lennard-Jones Potential), im Vergleich zur Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Probe-Sonde-Abstand d. Im repulsiven Bereich R, $d < d_0$, ist durch den steilen Verlauf der Kraftkurve eine gute Ortsauflösung möglich, im Gegensatz zum attraktiven Bereich A, $d > d_0$, wo eine hohe Auflösung weit schwieriger zu erzielen ist.

3.6 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Bei der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl senkrecht auf die kristalline, leitende Probe fokussiert. Der konzentrisch um die Probe angeordnete Leuchtschirm mit zugehörigen Gittern bildet die durch die Probe gebeugten (Bragg-reflektierten) und nachbeschleunigten Elektronen ab [Abb. 3.12 *a*)]. Durch eine geringe Eindringtiefe der Elektronen von einigen wenigen Ångström erhält man mit dieser Methode Informationen über die Struktur der äußersten Atomlagen der Probe. Die Wellenlänge der Elektronen ist durch die de-Broglie Beziehung gegeben:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v}. \tag{3.14}$$

Damit diese Wellenlänge in der Größenordnung der zu untersuchenden Strukturen von 3–20 Å liegt, haben die Elektronen eine typische Energie von zehn bis einigen hundert Elektronenvolt. Das entstehende Beugungsmuster läßt sich als Projektion des reziproken Gitters der Probe auf den Schirm verstehen.

Die Basisvektoren des reziproken Gitters $\mathbf{a}_j^*$ sind durch

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \tag{3.15}$$

definiert, und lassen sich als Fouriertransformierte der Realgitterbasis $\mathbf{a}_i$ verstehen. Mit dieser Kenntnis läßt sich die Interferenzbedingung als

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} = \sum_i G_i \cdot \mathbf{a}_i^* \tag{3.16}$$

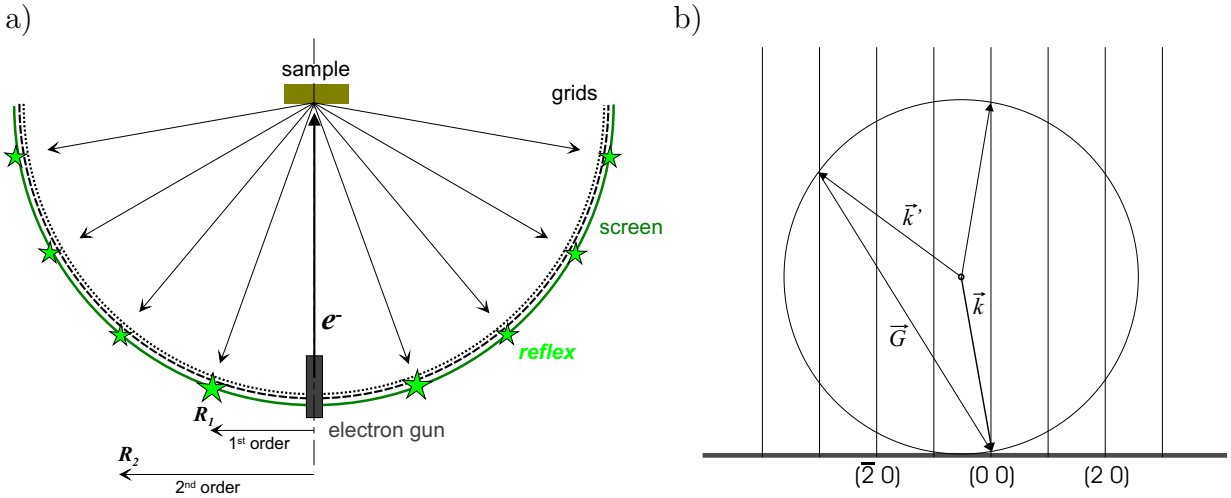

Abbildung 3.12: (a) Aufbauschema einer LEED-Apparatur: Durch eine Elektronenkanone (*electron gun*) auf Energie eU beschleunigte Elektronen werden an der Oberfläche einer kristallinen Probe gebeugt. Die reflektierten Elektronen werden durch Gitter (*grids*) nachbeschleunigt und erzeugen auf dem Bildschirm (*screen*) ein Reflexmuster. (b) Die Ewaldkonstruktion nach Lüth[45]: An den Schnittpunkten von reziproken Gitterstangen und der Ewaldkugel mit Radius $|\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m_e\,eU}}{\hbar}$ ergibt sich ein Reflex.

mit $\mathbf{G}$ als reziprokem Gittervektor und $\mathbf{k}$ als Wellenvektor der einfallenden Elektronen (ebene Welle $e^{\imath\mathbf{kr}}$) schreiben. Das resultierende Beugungsmuster wird durch die Ewaldkonstruktion anschaulich [Abb. 3.12 *b)*]. Beugung nur an der ersten Atomlage bedeutet, daß der Netzebenenabstand gegen unendlich geht – damit liegen die zugehörigen reziproken Gitterpunkte dicht, und es entstehen sogenannte Gitterstangen.

4 PTCDA - Filme

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von hochgeordneten und polykristallinen Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4,9,10-dianhydrid (PTCDA) Schichten auf einkristallinem Glimmer(0001), einem schwach wechselwirkenden, transparenten Substrat, vorgestellt und diskutiert. Es zeigt sich im Vergleich mit Literaturergebnissen, daß die geringe Substratwechselwirkung eine Messung der nahezu ungestörten, intrinsischen Filmeigenschaften zuläßt, und durch eine hohe Ordnung in den Schichten der Übergang vom Einzelmolekül zu molekularen Ensembles studiert werden kann. Im zweiten Abschnitt des Kapitels soll mit PTCDA auf Gold(100) ein System diskutiert werden, in dem eine größere Molekül-Substrat-Wechselwirkung anzunehmen ist. Es soll jedoch eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften des PTCDA-Kristalls (aktueller Kenntnisstand) vorangestellt sein.

4.1 PTCDA - Vorbemerkungen / Kenntnisse

Seit dem erstarkten Interesse an organischen Farbstoffschichten sind die Eigenschaften vakuumsublimierter dünner Schichten von Perylenderivaten Gegenstand der Forschung [46]. Durch die Anwendung der Molekularstrahlepitaxie wurde es ferner möglich, im UHV hochgeordnete Schichten zu erzeugen und einer genauen Charakterisierung zu unterziehen. Das Molekül PTCDA, siehe Abb. 4.1, hat sich hierbei zu einem Modellsystem entwickelt, da es auf einer Vielzahl von Substraten glatte Filme sehr hoher Ordnung und miteinander vergleichbarer Struktur bildet [47–53]. Parallel zu Wachstums- und Strukturuntersuchungen weckten auch die elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Filme, die durch die ihre molekulare Struktur (s.u.) eine starke Anisotropie aufweisen, Interesse. Die optischen Eigenschaften von PTCDA-Molekülen sind im wesentlichen durch das elektronische System des Perylenrumpfes vorgegeben [54]. Die Ursache der zum Teil recht unterschiedlichen optischen Eigenschaften von Filmen verschiedener Perylenderivate ist hauptsächlich durch die Verschiedenartigkeit der Kristallstrukturen und den dadurch unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen zu erklären.

a) b)

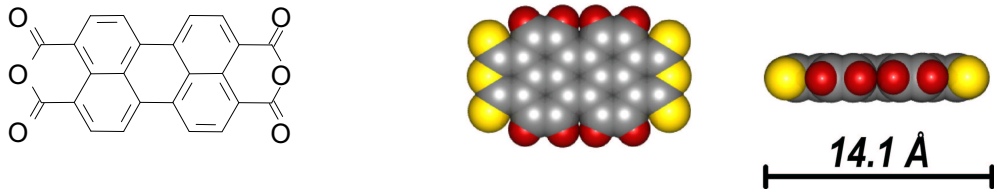

Abbildung 4.1: Das PTCDA-Molekül: (a) Strukturformel (ohne Wasserstoffe) (b) van-der-Waals-Kalottenmodell.

Zum theoretischen Verständnis der Festkörperabsorptionsspektren von Perylenderivaten wie PTCDA, die sich von denen der entsprechenden Monomere erheblich unterscheiden, sind in letzter Zeit erhebliche Anstrengungen unternommen worden [25, 26, 55, 56]. Die Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Modellvorstellung konnte jedoch noch nicht getroffen werden. Nur die Kombination von Ergebnissen einer Vielzahl von Meßmethoden bzw. Nuancen in den Spektren können zur Zeit Indizien geben [57]. Effekte wie eine zunehmende Blauverschiebung von Absorption und Fluoreszenz für abnehmende Filmdicken regten zudem die wissenschaftliche Diskussion an. Zur Erklärung dieser Beobachtungen wurden unter anderem 'Confinement' delokalisierter Wannier-Mott-Excitonen, verschiedene Kristallitstrukturen, sowie Polarisationseffekte vorgeschlagen und teilweise kontrovers diskutiert [58–62]. Eine präzise Messung der intrinsischen optischen Eigenschaften ultradünner Filme, wie sie mittels Kombination von DRS und OMBE möglich ist, liefert Daten, die zu einer Klärung dieser Fragen beitragen können. Sie sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden.

4.1.1 Einzelmoleküle

Das Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von in Methylenchlorid gelöstem PTCDA ist in Abb. 4.2 für den Bereich des $S_0 - S_1$-Übergangs gezeigt. Man erkennt nahezu symmetrische Spektren, separiert durch eine Stokesverschiebung von $\simeq$45 meV. Emissions- und Absorptionsspektrum sind charakterisiert durch eine deutliche vibronische Progression mit einer effektiven Mode von $E_{vib}^{\text{eff}} \cong 170$ meV, wobei die Bandenstruktur und Lage der elektronischen Übergänge weitgehend durch den Perylenrumpf vorgegeben sind [54]. In $CHCl_3$ werden weitere Übergänge an 3,38 eV ($S_0 - S_2$, schwach), 4,38 (schwach) und zwischen 4,7 und 5,2 eV (sehr stark) gefunden (siehe Ref. [54], bzw. vgl. Abb. 4.4).

Das Gasphasenspektrum für PTCDA ist nicht bekannt, doch sollte es den Fluoreszenzanregungsspektren in He-Nanotröpfchen folgen, siehe Abb. 4.2*b)*. Hier wurde die Anregungsenergie des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs zu 2,60 eV bestimmt [64]. Für in Xenon-Matrix eingebettete PTCDA Moleküle (T=20 K) wurden die Maxima der Fluoreszenzanregungsspektren für den $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang zu 2,42 und 3,40 eV und eine Stokesverschiebung von $\simeq$28 meV berichtet [65]. Die Banden sind hier bei T=20 K mit einer Halbwertsbreite (HWB) von ca. 60-80 meV schon erheblich breiter als in Helium bei 0,4 K.

4.1.2 Festkörper: Molekülkristall und dünne Schichten

PTCDA Einkristalle treten in zwei Modifikationen, der sog. α und β-Modifikation auf, die sich in den Gitterparametern, bis auf einen unterschiedlichen lateralen Versatz in Stapelrichtung, nahezu gleichen (siehe Abb. 4.3 und Tab. 4.1). Durch die dichte, schichtartige Packung der Moleküle zeigen Einkristalle beider Kristallmodifikationen eine starke Anisotropie in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften [53, 66, 67]. Die Wechselwirkung der Moleküle im Kristall miteinander kann auf Nächster-Nachbar-Ebene durch zwei qualitativ sehr verschiedene Wechselwirkungen in den zwei (physikalischen) Dimeren A und B charakterisiert werden (siehe Abb. 4.3):

Die A-Dimere, die die (102) Ebene des Molekülkristalls bilden, sind in einer sogenannten Fischgrätenstruktur[1] angeordnet und wechselwirken durch den großen molekularen Abstand

[1]Fischgrätenstruktur = Herringbone(HB)-Structure im engl. Sprachgebrauch.

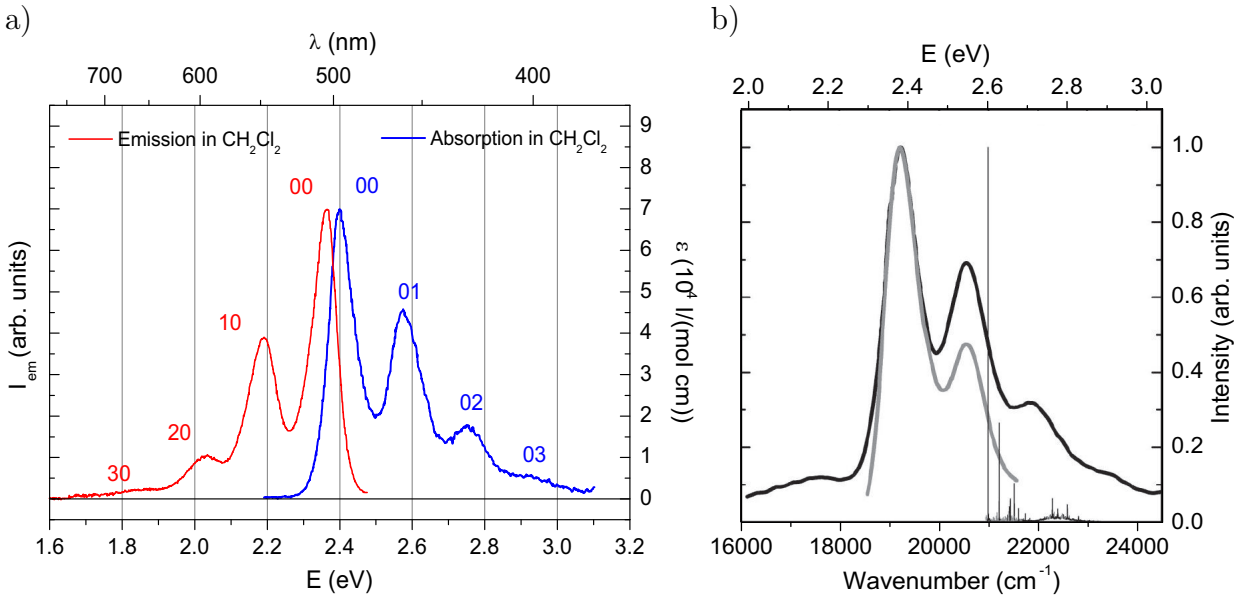

Abbildung 4.2: (a) Nahezu symmetrische Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PTCDA gelöst in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) (aus [63]). Man erkennt die Bandenstruktur der vibronischen Progression sowie die Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzsmaximum von ca. 45 meV. (b) Das Fluoreszenzanregungsspektrum von PTCDA in He-Nanotröpfchen ist durch sehr scharfe Banden gekennzeichnet (HWB≃0.09 meV). Bei T=0,4 K wird die Nullphononlinie an 2.602 eV gefunden und entspricht der niederenergetischsten $S_0(0) \rightarrow S_1(0)$ Anregung. Das mit einer Gaußfunktion (HWB≃74 meV) verbreiterte und um 0,217 eV verschobene Linienspektrum (graue Kurve) repräsentiert gut das Absorptionsspektrum in der DMSO-Lösung (schwarze Kurve, Abb. aus [64]).

Tabelle 4.1: Vergleich der Gitterparameter der PTCDA α- und β-Modifikation. Eine Einheitszelle (EZ) enthält jeweils 2 Moleküle [68, und Referenzen darin].

	α-Phase	β-Phase
a /Å	3,74	3,78
b /Å	11,96	19,30
c /Å	17,34	10,77
$\beta = \angle(a, c)$	98,8°	83,6°
V_{EZ}/Å^3	766,7	780,8
N	2	2
Netzebenenabstand der (102)-Ebenen $d(102)$ /Å	3,22	3,25
Winkel zwischen a und (102)-Ebene $\angle\{(102), a\}$	30,6°	30,7°

und den geringen molekularen Überlapp der Wellenfunktionen nur schwach. Die Moleküle im Stapeldimer B haben einen im Vergleich dazu nur geringen Abstand und wechselwirken durch den Überlapp der ausgedehnten π-Elektronensysteme stärker. Die parallelen, aber fast 90° verdrehten, molekularen Stapel (s. Abb. 4.3) dominieren die optischen und elektronischen Eigenschaften des anisotropen Kristalls. Diese Stapelung ist der Ausgangspunkt für die

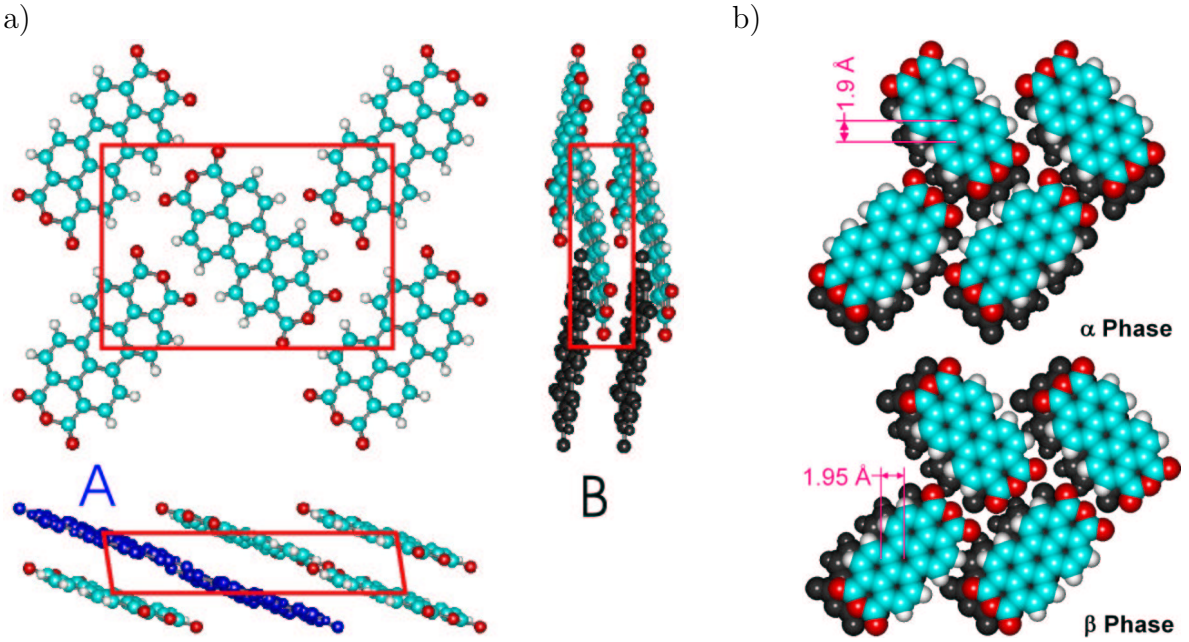

Abbildung 4.3: (a) Ebenen-Ansichten des PTCDA-Einkristalls (α-Modifikation): (100) Ebene (oben), (001) Ebene (rechts) und (010) Ebene (unten). Die Elementarzelle (EZ), die je zwei Moleküle enthält, und zwei Typen (physikalischer) PTCDA-Dimere A (in Molekülebene) und B (Stapeldimer, $\perp$ zu Molekülebenen) sind hervorgehoben. Die Dimensionen der Elementarzelle repräsentieren die Gitterkonstanten des Kristalls mit $a = 3.72$ Å, $b = 11.96$ Å und $c = 17.34$ Å. Die Kristalldaten und Molekülgeometrien entsprechen den mit Röntgenbeugung ermittelten, aus Ref. [69] und [70] entnommenen Werten. (b) Blick auf die (102) Kristallebene von PTCDA α und β-Modifikation. Der Unterschied zwischen α und β-Phase des PTCDA-Kristalls beruht hauptsächlich auf einem unterschiedlichen lateralen Versatz in Stapelrichtung.

sehr gebräuchliche, modellhafte Näherung eines quasi-1-dimensionalen PTCDA-Kristalls. Es wird vereinfacht angenommen, daß der Molekülkristall aus untereinander schwach wechselwirkenden Molekülketten besteht, die selbst aus stark wechselwirkenden Molekülen gebildet werden [24]. Excitonentheorien für solche eindimensionalen Molekülketten sagen eine starke Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kettenlänge voraus, wobei eine 4-elementige Kette schon angenähert die Eigenschaften der unendlichen Kette (d.h. des Festkörpers) widerspiegeln sollte [25]. Aus diesem Grund erwarten wir eine starke Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Filmdicke bei den dünnsten Schichten, die hier durch OMBE-Wachstum gepaart mit DRS-Messungen erstmals direkt zugänglich werden.

Bei der Epitaxie von PTCDA auf verschiedenen einkristallinen Substraten wird vorherrschend die Fischgrätenstruktur in Entsprechung der (102)-Ebene des Kristalls gefunden (vgl. Tab. 4.2). Diese dichte Packung, mit einer nahezu orthogonalen Ausrichtung der Moleküle zueinander ist durch die elektrostatische Wechselwirkung der starken Quadrupolmomente des PTCDA der noch dichter gepackten Backsteinstruktur (mit paralleler Anordnung der Moleküle in der Ebene) energetisch bevorzugt. Letztere Struktur wurde nur auf wenigen, stark wechselwirkenden Substraten, wie Silberoberflächen (Ag(110), [77]) beschrieben. In allen bekannten Fällen adsorbieren PTCDA-Moleküle und Derivate ohne Seitenketten flach auf der Oberfläche (Molekülebenen parallel zum Substrat), auch bei schwach wechselwirkenden Substraten wie Alkalihalogeniden, wasserstoffterminiertem Silizium (Si:H) und Schichthalbleitern [52, 72, 75, 78–81]. Dieses flache, geordnete Wachstum wurde auch auf

Tabelle 4.2: Eine Auswahl berichteter Gitterparameter von epitaktischen, dicht gepackten PTCDA-Fischgrätenstrukturen auf verschiedenen schwach wechselwirkenden Substraten sowie die Struktur der (102)-Ebene des PTCDA-Kristalls (α und β-Modifikation [71]) im Vergleich. Die Gitterkonstanten a^* und b^* und der (102)-Ebene entsprechen der [010] bzw. [$\bar{2}$01] Richtung im Kristall, $\delta_{1,2}$ bezeichnet den Winkel zwischen den Hauptachsen der PTCDA-Moleküle in der EZ.

Phase/ Substrat	a^* [Å]	b^* [Å]	$\angle(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ [°]	A [Å^2]	$\delta_{1,2}$ [°]	Ref.
$(102) - \alpha$	19,91	11,96	90,0	238,1	84	[68, 71]
$(102) - \beta$	19,30	12,45	90,0	240,3	76	[68, 71]
HOPG	19,2	12,7	89,5	244	x	[72, 73]
MoS_2	19,7	12,4	88,8	244	x	[72]
	21,2	13,1	90	278	x	[74]
$TiSe_2$	19,7	12,4	∼90	244	x	[75]
Si(111):H	20,5±10%	13,6±10%		279	x	[76]

amorphen Substraten (Glas) gefunden, so daß der Begriff 'Quasiepitaxie' entstand [47, 82]. Hilfreich bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften ist, daß die substratinduzierte Orientierung auch bei der Bildung von Kristalliten in polykristallinen Schichten überwiegend erhalten bleibt [53, 68, 78]. Die optischen Eigenschaften dicker Filme sind gut charakterisiert und verschiedene Sätze von optischen Konstanten sind verfügbar. Beispielhaft sei an dieser Stelle das Absorptionsspektrum von PTCDA auf Quarz in Abb. 4.4 gezeigt.

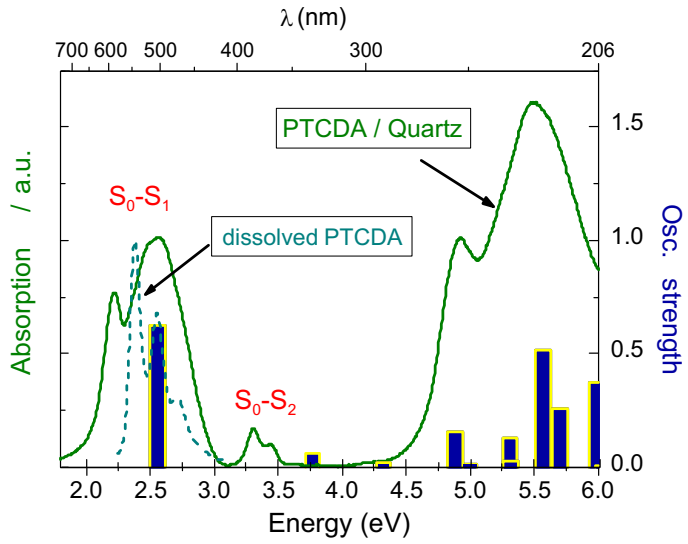

Abbildung 4.4: UV-Vis Absorptionsspektrum von PTCDA auf Quarzglas im Vergleich zu PTCDA gelöst in $CHCl_3$ und berechneten Oszillatorstärken (DFT), adaptiert aus [83]. In dieser Arbeit wird der $S_0 - S_1$-Übergang im Mittelpunkt des Interesses stehen. Er ist entlang der Längsachse des Moleküls polarisiert und deutlich intensiver als der nächsthöhere $S_0 - S_2$-Übergang. Über den dielektrischen Hintergrund haben jedoch auch hochenergetische Übergänge einen indirekten Einfluß auf den $S_0 - S_1$-Übergang.

4.2 PTCDA auf Glimmer(0001)

4.2.1 Substrat: Muskovit-Glimmer(0001)

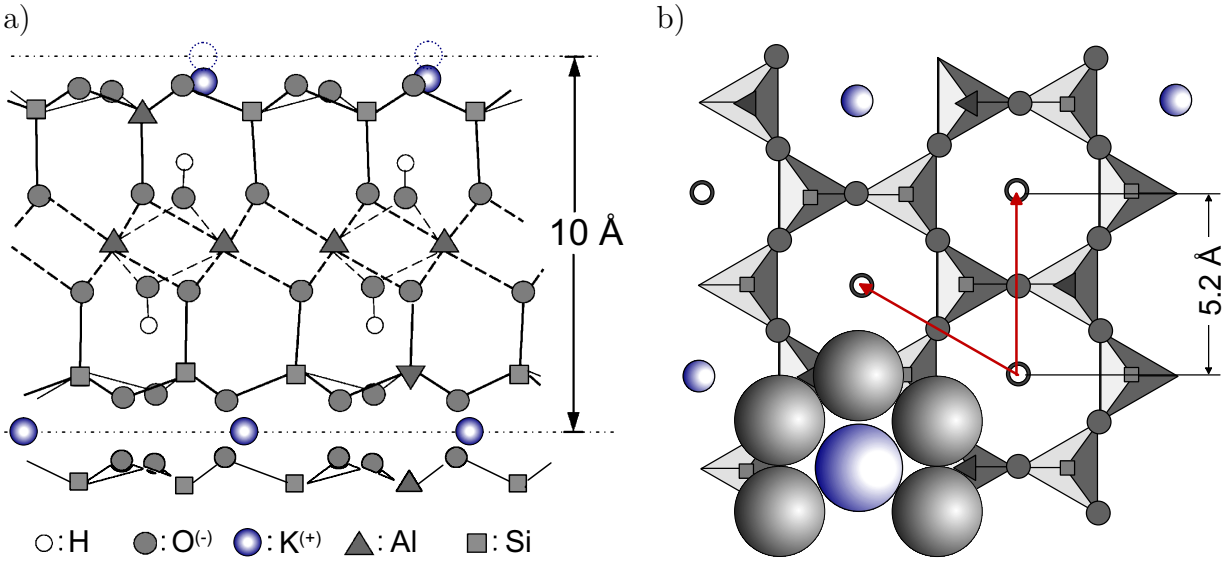

Abbildung 4.5: Schema der Muskovit-Struktur : (a) Blick senkrecht zur Spaltfläche. Die Spaltung erfolgt in der Ebene der Kaliumionen/-atome. Die Dimension des Silikatverbundes bedingt eine Stufenhöhe von 1 nm (10 Å), die auf der Oberfläche von gespalteten Glimmer gefunden werden kann. (b) Vereinfachtes idealisiertes Schema der (0001)-Oberfläche gespalteten Glimmers: hexagonal (real: verzerrt) angeordnete SiO_4-Tetraeder, in denen stochastisch Silizium durch Aluminium im Verhältnis 3:1 ersetzt ist. Die in den Hexagons sitzenden K^+-Ionen verteilen sich bei der Spaltung je zur Hälfte auf die beiden Spalt-Oberflächen zur Erhaltung der Ladungsneutralität. In einem Hexagon sind die Größenverhältnisse (Ionenradien) visualisiert.

Glimmer ist ein Schichtsilikat und ein wesentliches Mineral der Erdrinde. Unter den verschiedenen Modifikationen sind Biotit und Muskovit die bedeutendsten, wobei sich Muskovit ($KAl_2(Al, Si_3)O_{10}(OH)_2$) durch eine sehr gute Spaltbarkeit auszeichnet. Das Grundgerüst in dieser Stoffgruppe sind SiO_4^{4-}-Tetraeder, die hexagonale Netze bilden, und durch Aluminiumionen zusammengehalten werden (s. Abb. 4.5). Die Kaliumionen sitzen im Zentrum zweier sich gegenüberstehender, durch die Sauerstoffatome gebildeter Hexagone. In diesen Basalebenen der Kaliumionen läßt sich Muskovit sehr gut spalten, dabei verteilen sich die K^+ Ionen im Mittel gleichmäßig auf beide Spaltflächen, um die Forderung nach weitestgehender Ladungsneutralität zu erfüllen. Auf der Spaltfläche sollten die Kaliumionen in die durch die Sauerstoffhexagone gebildeten Nanoporen relaxieren, jedoch konnte die genaue laterale Anordnung der K^+-Ionen experimentell noch nicht eindeutig bestimmt werden [84]. Abbildung 4.5 zeigt schematisch die Lage der Ladungsschwerpunkte; die leicht polare Oberfläche zeigt schwach hydrophilen Charakter [85]. Die Spaltflächen sind, bis auf Spaltstufen von ca. 1 nm Höhe, durch große, atomar glatte Terrassen von einigen Quadratmikrometern Größe gekennzeichnet [86], und bilden so ein geeignetes Substrat für Wachstumsuntersuchungen, siehe z.B. [87, 88].

Muskovit ist im Bereich sichtbaren Lichts transparent, mit einer ab ca. 400 nm einsetzenden Absorption. In Abb. 4.6 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion

sowie die Koeffizienten A, B aus Gl. 3.3 dargestellt. Da der Koeffizient B sehr klein ist, entspricht das $\Delta R/R$ Signal für Wellenlängen größer $\simeq$400 nm in seiner Form weitestgehend dem Imaginärteil der dielektrischen Konstanten der Adsorbatschicht $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_2)$.

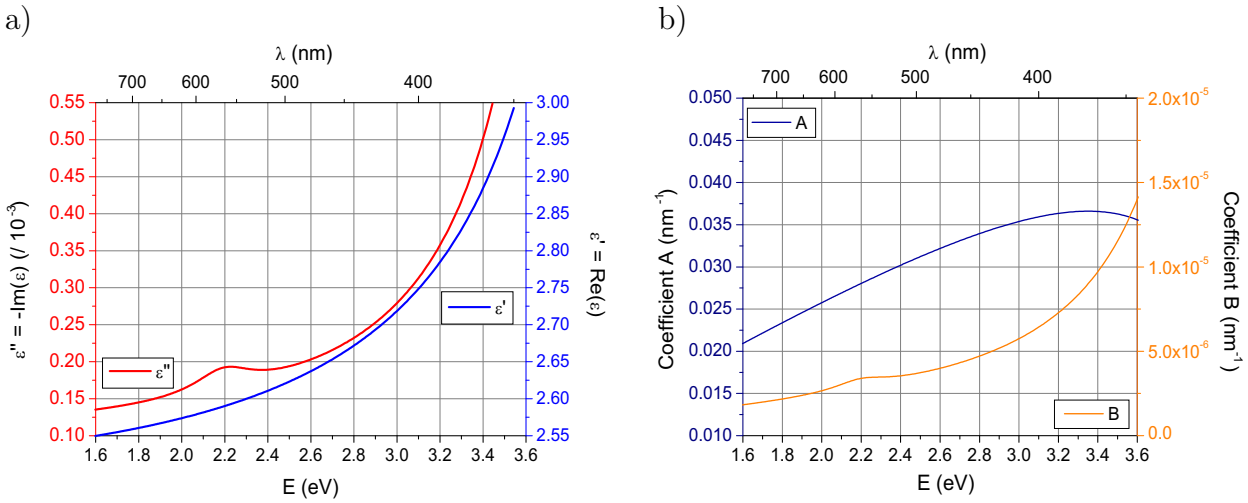

Abbildung 4.6: (a) Dielektrische Funktion des verwendeten Glimmers (optische Konstanten aus [89]). (b) Die Koeffizienten A, B für Glimmer, die die Mischung der Filmeigenschaften $\mathrm{Re}(\epsilon_2)$ und $\mathrm{Im}(\epsilon_2)$ im $\Delta R/R$ Signal beschreiben (siehe Gl. 3.3).

4.2.2 Filmmorphologie: AFM

Die Aussagen zur Struktur von PTCDA-Schichten auf inerten Substraten gelten analog für PTCDA auf Glimmer: Auch in diesem System wachsen die Moleküle bei Raumtemperatur mit der Molekülebene parallel zum Substrat auf, wie IR-Untersuchungen [90] nahelegen und mit Röntgenbeugung verifiziert wurde [56]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine Anisotropie in den optischen Spektren festgestellt werden, in Übereinstimmung mit der Annahme liegender PTCDA-Moleküle in Fischgrätenstruktur. Um die Morphologie der hier hergestellten Schichten zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit AFM-Untersuchungen angestellt. Es bestätigte sich der Befund sehr glatter Schichten, die aber im untersuchten Schichtdickenbereich bis 10 ML (3 nm) sehr empfindlich auf mechanische Einflüsse (AFM-Spitze) reagieren und sich so nur sehr schlecht abbilden lassen. Stabile AFM-Aufnahmen sind nur für große Schichtdicken möglich, für kleine Schichtdicken erscheint der Film zu Kristalliten geschrumpft, siehe Abb. 4.7. Diese Kristallisation wurde an Luft auch ohne "äußere Einflüsse" für Schichtdicken von 1–2 ML in den Absorptionsmessungen beobachtet (s.u.). Aufgrund der nichtverschwindenden Wasserlöslichkeit von PTCDA [91] degradieren auch PTCDA-Proben größerer Dicke auf größeren Zeitskalen. Abbildung 4.8*a)* zeigt eine PTCDA-Probe mit einer optisch bestimmten Dicke von 4,13 ML (in situ, vgl. Abb. 4.11) nach einer Alterung von 100 Tagen. Deutlich sind die Kristallite zu erkennen, die aus dem geschlossenen PTCDA-Film entstanden sind. Die aus der AFM Messung ermittelte effektive Filmdicke entspricht mit $\bar{d} = 1{,}43$ nm (4,34 ML) bis auf einen Fehler von +5% gut der optisch ermittelten Schichtdicke. In Abb. 4.8*b)* ist eine AFM-Aufnahme gezeigt, aufgenommen unmittelbar nach Ausschleusen und Bestimmung der optischen Dichte. Für diesen Film wurde die Dicke optisch zu 10 nm bestimmt, aus den AFM Aufnahmen erhält man eine durchschnittliche Dicke der (rauhen) Oberflächenschicht zu 4,8 nm. Sie beträgt damit

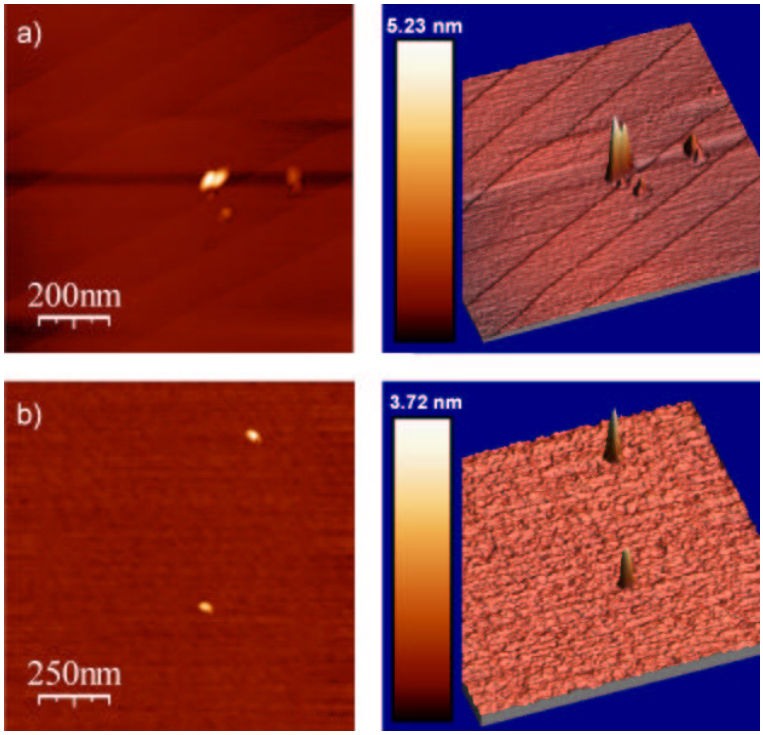

Abbildung 4.7: Nichtkontakt AFM an Luft: (a) Glimmer nach dem Spalten, mit einem Partikeleinschluß: Die Spaltflächen sind sehr glatt, Glimmerstufen (1 nm) sind nur selten anzutreffen. (b) Glimmer mit 1-2 ML PTCDA: Bei der Bildaufnahme erscheint die Glimmeroberfläche verrauscht, man erkennt kleine Partikel bzw. Kristallite die entweder durch vom AFM-Cantilever aufgesammelte Moleküle oder durch Umordnungsprozesse (s. nächste Abschnitte) an Luft herrühren können.

in diesem Schichtdickenbereich etwa 50% der Gesamtdicke. Die mittlere RMS-Rauhigkeit[2] des Films beträgt 2 nm, mit einer durchschnittlichen lateralen Körnchengröße von 40 nm, entsprechend einem Verhältnis der Körnchendimensionen von $\varnothing/d = 1/8$. Die Auswirkung einer solchen Partikelgestalt auf die optischen Spektren wird im Verlauf des nächsten Abschnittes gezeigt (Abb. 4.22).

[2]RMS *root mean square* = Effektivwert, RMS $\equiv \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2}$.

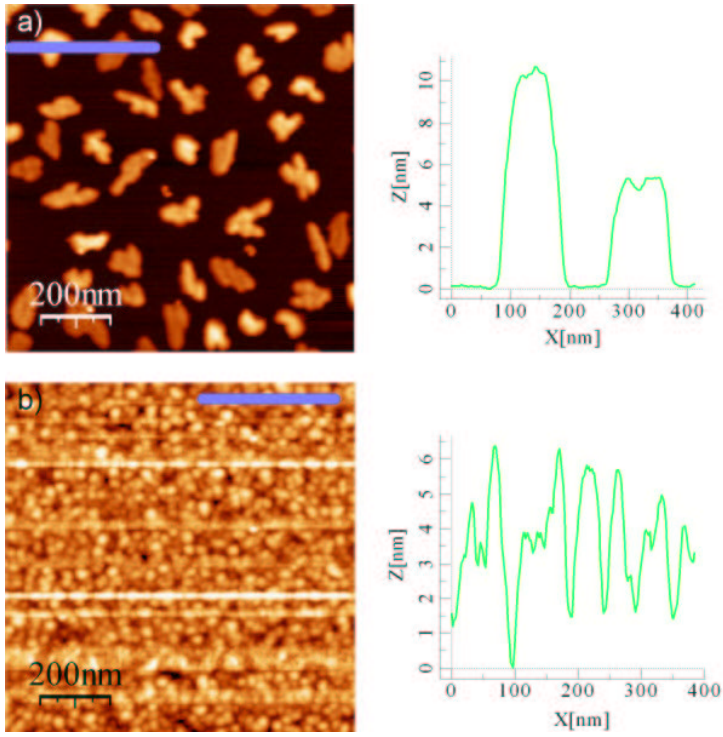

Abbildung 4.8: Nichtkontakt-AFM von PTCDA auf Glimmer an Luft: (a) Glimmer mit degradierten PTCDA-Schichten (4–5 ML, ca. 100 Tage alt), (b) Glimmer mit $d_{\mathrm{opt}} = 10$ nm PTCDA, RMS-Rauhigkeit = 2 nm. Aus den AFM-Messungen läßt sich eine durchschnittliche Dicke der 'Oberflächenschicht' an Luft zu 4,8 nm ermitteln, wobei durchschnittliche Korngrößen von 40 nm auftreten. Die Höhenprofile wurden entlang der Balken im oberen Bereich des entsprechenden AFM-Bildes ermittelt.

4.2.3 Absorption: $\Delta R/R$ vs. ΔOD

Im Fall transparenter Substrate ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion, $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_3)$, sehr klein, und die DF $\hat{\epsilon}_3 \simeq \epsilon_3$ ist über einen weiten Wellenlängenbereich konstant. Somit vereinfacht sich für Adsorbatschichten geringer Dicke $d_2 \equiv d$ der Ausdruck für das $\Delta R/R$ Signal, gegeben durch Gl. 3.2, im Bereich der Transparenz zu ($n_1 = 1$)

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{8\pi d}{\lambda} \frac{\mathrm{Im}\,(\hat{\epsilon}_2)}{\epsilon_3 - 1} \times f \ . \tag{4.1}$$

Hierbei ist der Faktor f der Rückseitenreflexion des Substrats geschuldet, die einen merklichen Einfluß auf das Signal bekommt. Im Vergleich zum halbunendlichen Substrat wird hauptsächlich eine Schwächung des Signals bewirkt. Diese Schwächung ist von der Dicke d_3 des verwendeten Substrats abhängig, sobald das Substrat Absorption zeigt (siehe Anhang A.1).[3] Da auch für die optische Dichte sehr dünner Filme auf einem transparentem Substrat $\Delta\mathrm{OD} \sim \mathrm{Im}\,(\hat{\epsilon}_2)$ gilt, haben $\Delta R/R$ und ΔOD nahezu den selben spektralen Verlauf. Die Abb. 4.9 soll dies an einer auf einem Glimmersubstrat ($d_3 = 150\ \mu$m) simulierten 2 nm dicken PTCDA Schicht zeigen, wobei für PTCDA die opt. Konstante nach [92] verwendet wurden.[4]

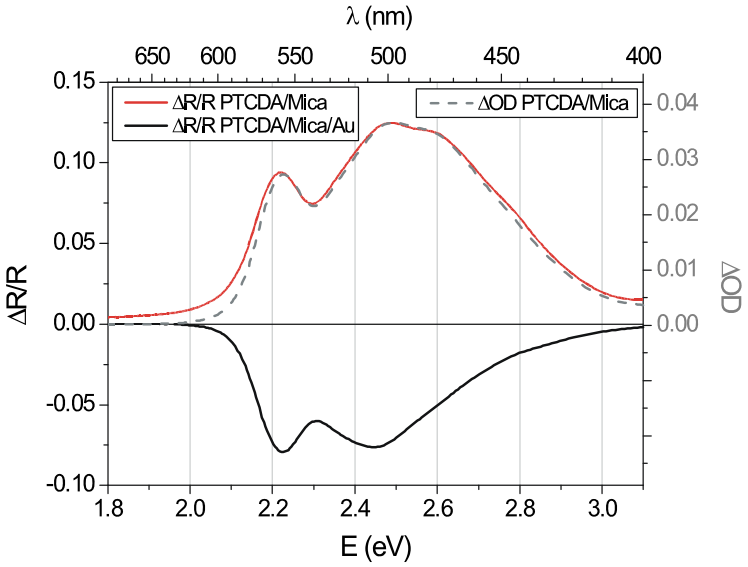

Abbildung 4.9: Vergleich von simulierten $\Delta R/R$ und ΔOD Signal für eine Schicht von 2 nm PTCDA auf einem 150 μm dicken Glimmersubstrat. Die Spektren unterscheiden sich nur wenig voneinander. Zum Vergleich ist das Spektrum gezeigt, welches sich bei einem rückseitig mit Gold bedampften Glimmersubstrat ergibt, da auch diese Probenart Verwendung fand. Das DR-Signal besitzt umgekehrtes Vorzeichen und durch den Einfluß der Goldrückseite fällt das Signal für Energien $\simeq$ 2,5 eV stark ab.

[3] Für die genutzten Glimmerplättchen von typischerweise 50–200 μm Dicke liegt der Faktor f in der Größenordnung 0,3–0,5.

[4] Diese optischen Konstanten wurden ermittelt für PTCDA auf Glas, bei polykristallinem Wachstum. Untersuchungen deuten darauf hin, daß diese Filme eine starke Vorzugsorientierung aufweisen, mit den Molekülebenen parallel zum Substrat, und so ohne Anpassung für die hier vorliegenden Systeme geordneter Schichten verwendet werden können; siehe auch Anhang A.2.

DRS

Die Entwicklung der differentiellen Reflexionsspektren von PTCDA auf Glimmer(0001), ist aufgezeigt in Abb. 4.10. Zwischen Start der Beschichtung bis zu einer Enddicke von nominal 2,7 Moleküllagen (ML), läßt sich mit zunehmender Schichtdicke ein kompletter Wandel der Spektrenform erkennen. Die Spektren bis zu einer Filmdicke von $\sim$ 1 ML gleichen den Absorptionsspektren von gelöstem PTCDA [vgl. auch Abb. 4.16*a*)]. Die zwei deutlichen Banden bei 2,35 eV und 2,55 eV und die Signatur an $\sim$ 2,75 eV werden dem niederenergetischsten ($S_0 - S_1$) Übergang zugeordnet, mit einer vibronischen Progression von $\Delta E \sim$ 0,17 eV [55, 56].

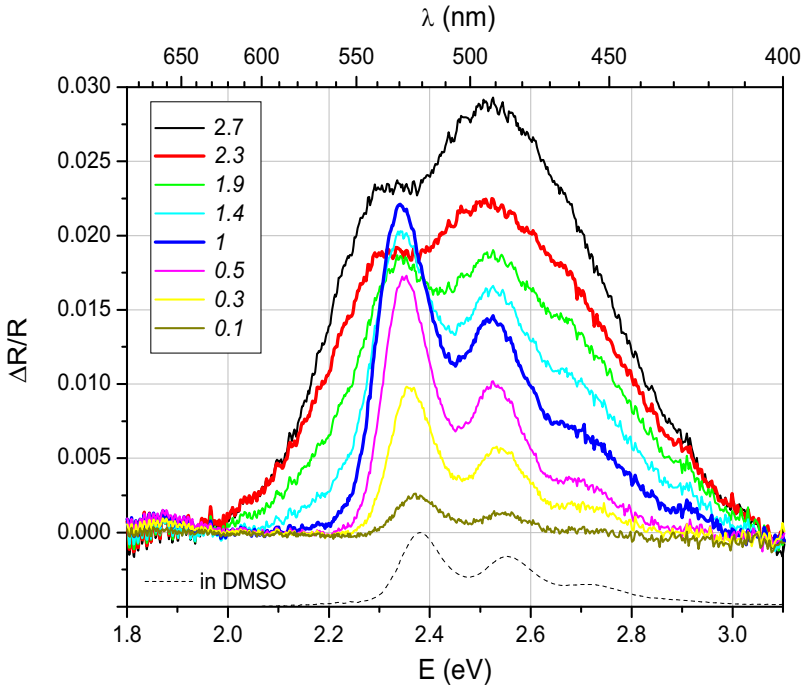

Abbildung 4.10: Differentielle Reflexionsspektren von PTCDA auf Glimmer(0001), aufgenommen während des Filmwachstums; Schichtdicke 0,1 ML bis 2,7 ML ($\pm$10%). Die Meßzeit eines Spektrums von $\sim$ 40 s und eine Wachstumsrate von 0,23 ML/min bedingen eine Änderung der Filmdicke um 0,2 ML während der Meßzeit (*0,1* ML heißt 0–0,2 ML). Deutlich sind isosbestische Punkte bei 2,30 eV und 2,38 eV und die Änderung der Spektrenform zu erkennen. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum von in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöstem PTCDA im unteren Teil des Diagramms gezeigt (gestrichelt, willkürliche Einheiten).

Ab einer Filmdicke von >1 ML fällt eine signifikante Änderung in den Spektren auf. Die Spektren unterscheiden sich von den vorangegangenen durch eine Änderung des Intensitätsverhältnisses von *Peak1* (2,34 eV) und *Peak2* (2,53 eV). Zusätzlich erscheint die zweite Bande sichtlich verbreitert. In den nachfolgenden Messungen entwickelt sich die Form der Spektren zusehends in Richtung der bekannten Dünnfilmspektren. In dem Übergangsbereich zwischen $\sim$1 und 2,3 ML zeigt die Bande *Peak2* eine leichte Rotverschiebung ($\sim$20 meV), begleitet von einer weiteren Verbreiterung. Ab dieser Dicke ändern die $\Delta R/R$-Spektren ihre Form nur noch unwesentlich, wie in Abb. 4.11 für Filme bis zu einer Enddicke von nominal 4,1 ML PTCDA sichtbar ist.

Doch soll hier neben diesen spektralen Veränderungen das Augenmerk insbesondere auf

zwei Schnittpunkte der Spektren gelenkt werden, klar sichtbar in Abb. 4.10 im Schichtdickenbereich von 1 bis 1,9 ML. Diese Art von Schnittpunkten ist charakteristisch für die Spektroskopie von Gleichgewichtsreaktionen zweier absorbierender Partner $X \rightleftharpoons Y$. Sie werden als *isosbestische Punkte* bezeichnet [93], und wurden umfangreich diskutiert, siehe z.B. [94]. Im folgenden soll die Ursache dieser Punkte im Bereich der Mono- und Doppellage näher untersucht werden. Danach soll auf den Submonolagen- bis Monolagenbereich und zum Schluß auf die Spektren dickerer Schichten eingegangen werden.

Monomer-Dimer-Übergang In diesem Dickenbereich kann für die beobachteten starken spektralen Änderungen sowie für das Auftreten isosbestischer Punkte nur der Übergang von Monomer- zu Dimerabsorption in Verbindung mit Lagenwachstum in Frage kommen. Wenn sich die Spektren von PTCDA Monomer und physikalischem Stapel-Dimer signifikant unterscheiden, aber gemeinsame (Schnitt-)Punkte haben, dann treten bei einem Gleichgewicht dieser beiden Spezies dort isosbestische Punkte auf.

Diese Erklärung setzt voraus, daß die Spektren der Monolage (Lage aus A-Dimeren) und Doppellage (Lage aus B-Stapel-Dimeren) signifikant verschieden sind. Dafür spricht die unterschiedliche Stärke der Wechselwirkung in Molekülebene bzw. Monolage und Molekülstapel. Man erinnere sich noch einmal der konkreten Struktur des anisotropen PTCDA-Kristalls: Die Moleküle bilden Ketten, die fast orthogonal zueinander stehen und weitgehend die optischen Eigenschaften bestimmen (quasi-1-dimensionaler Kristall). Wie bereits zuvor erwähnt, liegt auch in Fall von PTCDA auf Glimmer in der Moleküllage die Fischgrätenstruktur vor, die weitgehend der (102) Ebene des Moleküleinkristalls entspricht (vgl. Abb. 4.3) [53]. In dieser Ebene liegen alle Molekülebenen flach und haben einen relativen großen Abstand von $\sim$ 12–15 Å (A-Dimer), so daß in einer Monolage der Schicht die geringen Molekülwechselwirkungen nur eine geringe Störung des Monomerspektrums bewirken. Im Gegensatz dazu bewirkt die starke Wechselwirkung in Stapelrichtung (B-Dimer), verursacht durch einen geringen Abstand der Moleküle von $\sim$3,4 Å, eine starke Beeinflussung der molekularen Eigenschaften bzw. eine starke Abhängigkeit der Spektren von der Schichtdicke (bzw. der 'Kettenlänge' im Stapel). Dies erklärt die starken Änderungen im Spektrum, sobald die Bildung des B-Dimers einsetzt.

Über Gl. 4.1 läßt sich der Imaginärteil der dielektrischen Konstanten des Films, Im(ϵ), ermitteln. Diese Materialeigenschaft, die nicht mehr in expliziter Weise von der Filmdicke abhängig ist, ist in Abb. 4.12 gezeigt. Man erkennt deutlich zwei isosbestische Punkte an 2,27 und 2,8 eV (und weitere Überlappungsbereiche), die über den gesamten Bereich des Monomer-Dimer-Übergangs und darüber hinaus existieren. Die Tatsache, daß die isosbestischen Punkte im $\Delta R/R$-Spektrum oberhalb von 2 ML Filmdicke wieder verschwinden, deutet darauf hin, daß gut ausgeprägtes Lagenwachstum[5] vorliegt (im Gegensatz zum Wachstum von PTCDA auf metallischen Substraten wie z.B. Au, siehe Abschnitt 4.3), denn im Falle von mehr als 2 Stoffen im Gleichgewicht können zwar auch isosbestische Punkte auftreten, aber nur, wenn die Spektren der 3 Species gemeinsame Punkte im Spektrum haben. Dies ist für den Dimer-Trimer-Übergang nicht mehr gegeben, da die Form des Trimerspektrums dem Dimerspektrum ähnelt, das Trimer jedoch eine um 50% größere Oszillatorstärke hat.

Es soll noch angemerkt werden, daß aus der bloßen Existenz von isosbestischen Punkten in Im(ϵ)- oder $(\Delta R/R)/d$ -Spektren nicht auf Lagenwachstum geschlossen werden kann, denn auch die Im(ϵ)-Spektren von polykristallin wachsenden Filmen (s. z.B. Abb. 4.17) wei-

[5]Dieser Wachstumsmodus wird auch als *layer-by-layer* oder Franck-van-der-Merve Wachstum bezeichnet.

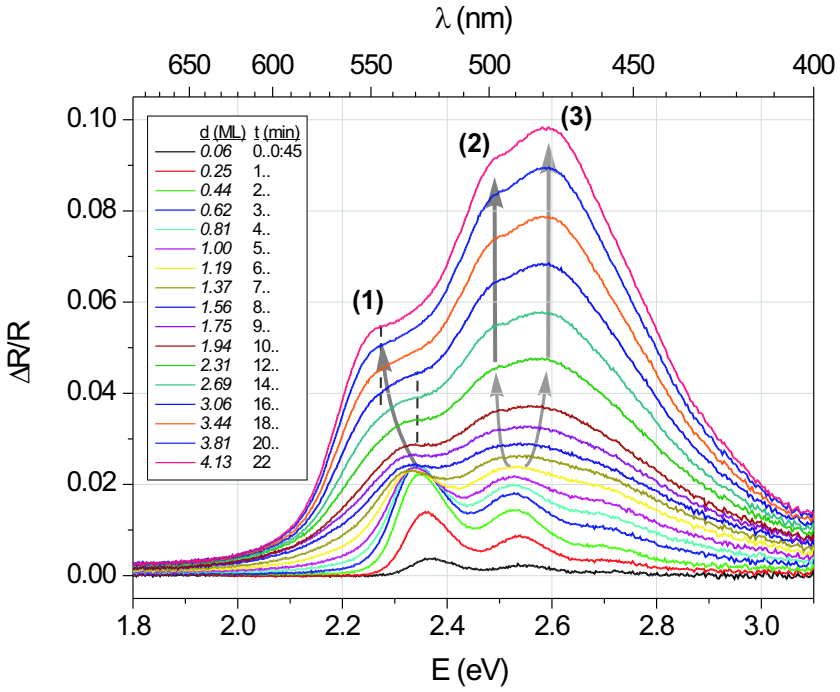

Abbildung 4.11: DR-Spektrenserie einer anderen PTCDA/Glimmer(0001)-Probe während des Filmwachstums von 0,1 ML bis zu einer finalen Filmdicke von 4,1 ML (±10%). Das Verhältnis von PTCDA-Aufdampfrate zu Meßzeit bedingt hier die Integration der Messung über einen Filmdickenbereich von ca. 0,12 ML - gekennzeichnet durch die kursive Filmdickenangabe. Neben der Änderung der spektralen Form sind hier ebenfalls isosbestische Punkte bei 2,30 eV und 2,35 eV zu erkennen.

sen Schnittpunkte auf. Andererseits kann man aus der 'Qualität' der isosbestischen Punkte im DR-Spektrum auf die Güte des Lagenwachstums schließen. So fallen bereits zwischen den Spektren der Proben, gezeigt in Abb. 4.11 und 4.10, Unterschiede auf: Die Tatsache, daß in Abb. 4.11 das Spektrum der Schicht mit $\simeq$ 1,6 ML Dicke keine Schnittpunkte mehr teilt, deutet auf eine nicht vollständig geschlossene zweite Moleküllage hin, während die dritte molekulare Lage bereits im Entstehen begriffen ist. Der unterliegende Grund für den Wechsel von 2-D zu 3-D Wachstum ist in dem Verhältnis von Aufdampf- zu Diffusionsrate der Moleküle zu suchen. Nur bei ähnlichem Diffusionsverhalten der Moleküle auf dem Substrat und auf der wachsenden Monolage ist bei einer konstanten Bedampfungsrate Lagenwachstum zu erhalten: Ist die Mobilität der Moleküle auf dem Substrat μ_0 erheblich größer als die Beweglichkeit auf einer Adsorbatinsel μ_i, d.h. $\mu_0/\mu_i \gg 1$, ist es möglich, sehr große Molekülinseln aufzubauen. Auf der Insel entstehen so schon die ersten Dimere, bevor die Monolage geschlossen ist, da viele auf Inseln niedergehende Moleküle das Substrat nicht erreichen können. Dies führt in letzter Konsequenz zum Verschwinden der isosbestischen Punkte in $\Delta R/R$, da die Bedingung $1X \rightarrow 1Y$ in zunehmenden Maße verletzt wird. Wenn andererseits $\mu_i/\mu_0 \gg 1$, dann wird eine merklich größere Zahl kleiner Inseln gebildet werden, und die erste Lage ist tendenziell schon sehr weit geschlossen, ehe sich die ersten dimerischen Lagen ausbilden werden, wie hier beobachtet. Modellrechnungen für Perylen zeigen, daß das 'Parameter-Fenster' für 2-D Wachstum auf inerten Substraten nur sehr klein ist, so daß mit zunehmender Schichtdicke 3-D Wachstum dominant wird [95]. Die Diffusion auf dem Substrat betrifft insbesondere das Wachstumsverhalten der Submonolage, so daß die

weitere Diskussion dort erfolgen soll.

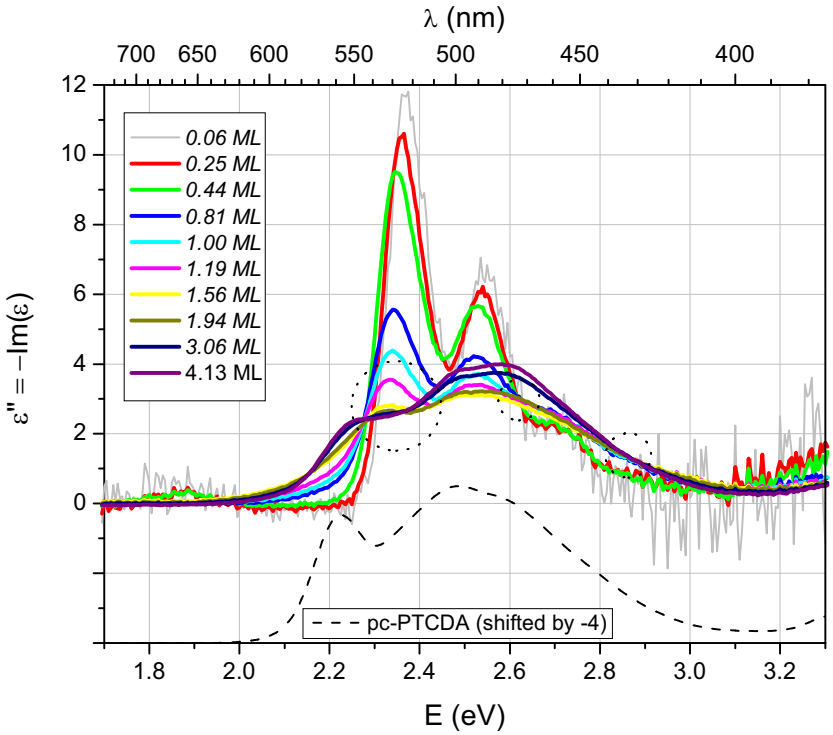

Abbildung 4.12: Der Imaginärteil der dielektrischen Konstanten des Films Im[$\hat{\epsilon}(E)$], wie er sich in linearer Näherung über Gl. 4.1 aus $\Delta R/R$ ergibt, für einige Filmdicken im Bereich von 0,5–2,3 ML. Isosbestisches oder nahezu isosbestisches Verhalten ist an mehreren Stellen zu erkennen. Die Spektren für Dicken kleiner als 0,44 ML zeigen durch ihre Blauverschiebung kein isosbestisches Verhalten. In dieser Darstellung wird im Submonolagenbereich ein schwaches Merkmal an ∼1,87 eV sichtbar (siehe Text). Im unteren Teil ist zum Vergleich das Im($\hat{\epsilon}$)-Spektrum einer dicken Schicht abgebildet (optische Konstanten aus [92], zur Übersichtlichkeit vertikal verschoben).

Dimer-Oligomer-Übergang Ab einer Filmdicke von ∼1,9 ML wachsen die Spektren wieder proportional zur Filmdicke, *Peak1* verschiebt sich stärker zu niedrigeren Energien und wird schon im kleinen Übergangsbereich zwischen 1,9 ML und 2,3 ML Dicke sichtlich breiter. Eine Rotverschiebung von insgesamt ∼65 meV (von 2,32$_5$ eV zu 2,26 eV) wird bei einer Schichtdicke von 4 ML erreicht. Der vergleichsweise breite *Peak2* bei 2,50–2,55 eV spaltet in zwei Bänder auf (an 2,48 eV und 2,57 eV, siehe Abb. 4.12), die mit zunehmender Schichtdicke über 4 ML ihre Lage fast nicht mehr ändern. Ab einer Filmdicke von ∼2,3 ML wird die hochenergetische Schulter der Spektren um 2,7 eV weniger deutlich. Sie verschmiert vollständig, wenn eine Schichtdicke von 4 ML erreicht wird. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Dimer-Oligomer-Übergang bei einer Bedeckung von ∼4 ML nahezu abgeschlossen scheint, wie aus Abb. 4.11 hervorgeht. Mit weiter zunehmender Schichtdicke ändern sich die DR-Spektren nur noch geringfügig, und die spektrale Form ist vergleichbar mit den bekannten Spektren von 'dickeren' geordneten PTCDA-Filmen oder α-PTCDA (vergl. Ref. [24, 53, 62]). Mit anderen Worten, die grundlegenden Eigenschaften des PTCDA-Einkristalls, der durch die 'quasi unendliche' Kette charakterisiert wird, sind schon ab Kettenlänge $N \geq 4$ ausgeprägt.

Monomer-Oligomer-Übergang: Einordnung der Ergebnisse Der Übergang vom Monomer zum physikalischen Dimer, als erster Schritt hin zu einem molekularen Festkörper, hat zu einer Reihe von Untersuchungen an der Schnittstelle zwischen experimenteller Chemie und Physik geführt [96–99]. Speziell sind hier Ergebnisse für Anthrazen und Perylen von Interesse. Im Fall von Perylen in gefrorenen Lösungen wurden für den Monomer-Stapeldimer-Übergang ähnlich drastische Veränderungen der Bandenform des $S_0 - S_1$-Übergangs und isosbestisches Verhalten wie hier festgestellt: Die vibronischen Banden (bei 2,81; 2,99; 3,16; 3,34 eV) verschwinden bis zur Unkenntlichkeit, während sich das Maximum der Absorption zu höheren Energien verschiebt (etwa an die Position der Bande der 3. und 4. vibronischen Progression an $\simeq 3,16 - 3,38$ eV) [97]. Auf einige Aspekte dieser Publikation wird im Verlauf des Kapitels noch einmal eingegangen. Für linear angeordnete Perylenchromophore, verbunden durch einen molekularen Abstandshalter, erhält man hingegen Spektren äquivalent denen des Monomers mit einer von der 'Spacerlänge' abhängigen Rotverschiebung (J-Aggregat) [99], analog zu den Beobachtungen in der PTCDA Monolage (s.u.). Die Tatsache, daß schon das Stapeldimer im Wesen seiner spektralen Form alle Züge der PTCDA-Festkörperabsorption zeigt, kann auch durch den Vergleich mit Absorptionsmessungen an $(\mathrm{PTCDA}_n/\mathrm{InClPc}_2)_{20}$ Stapelschichten mit variabler PTCDA Dicke ($n = 1$–80) von Anderson *et al.* [80] bestätigt werden.[6] Allerdings sind bei diesem Multilagensystem schon bei den PTCDA-Monolagen $[(\mathrm{PTCDA}_1/\mathrm{InClPc}_2)_{20}]$ die vibronischen Banden verschmiert bzw. verbreitert, es treten keine isosbestischen Punkte auf. Durch die große Zahl der Stapelperioden wird unvermeidlich eine verstärkte Aufrauhung und damit eine zunehmende Unordnung in den Schichten auftreten und der Monomer-Oligomer-Übergang verwischt.

Die Modelle für die Beschreibung des PTCDA-Absorptionsspektrums schreiben der Exciton-Phonon-Kopplung einen entscheidenden Einfluß auf die spektrale Form der Absorption zu. So wurde im Rahmen von Holstein-Modellen mit Annahme einer Kopplung zwischen Frenkelexcitonen (FE) und Ladungstransferexcitonen (CTE)[7] bei der Beschreibung der Absorption des PTCDA-Kristalls eine gute Übereinstimmung zu experimentellen Ergebnissen erzielt. Trotz ihres Einflusses auf die Übergangsenergien wird den CTE jedoch nur ein geringer Anteil von 2–3% an der Gesamtoszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs zugerechnet [24, 56, 57]. Somit ist auch die Anwendung eines reinen FE-Modells, wie in [57] beschrieben, auf ultradünne Filme sehr vielversprechend, zumal sich die spektrale Form der Dimerabsorption bereits ohne Beachtung von FE-CTE-Kopplung, aufgrund der vibronischen Kopplung im Dimer, erheblich von der des Monomers unterscheiden kann [100]. Durch die Größe des Perylenchromophores und dem geringen Abstand der Molekülebenen in Stapelrichtung werden zudem neben der elektromagnetischen Dipol-Dipol-Kopplung auch höhere Multipolwechselwirkungen bedeutend [28, 56, 101].

Jedoch scheint die anfangs angeführte Argumentation noch unvollständig: Bei dem Übergang von Monomer zum Dimer sollten größere Bandenverschiebungen auftreten. Die durch den geringen Abstand der Molekülebenen in Stapelrichtung relativ starke Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente verursacht eine große excitonische Aufspaltung, siehe Kap. 2.2.2. Im vorliegenden Fall gestapelter PTCDA-Moleküle erstrecken sich die $S_0 \rightarrow S_1$-Übergangsdipolmomente entlang der langen Molekülachse und schließen mit der Stapelrichtung einen Winkel von fast 90° ein, es ist also nur der höherenergetische Übergang dipoler-

[6] InClPc: Phthalocyanin Chloroindium(III)-Komplex, Trivialname Indium-Phthalocyanin-chlorid (InPc-Cl).

[7] engl: *charge transfer excitons.* (CTE)

laubt (H-Aggregat, vgl. Abb. 2.5). Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen in den Experimenten, in denen die niederenergetische Bande Monomer und Dimer nahezu an der gleichen Position zu finden sind. Diese Diskrepanz läßt sich mit der Festkörperrelaxation D (gas-to-crystal shift, siehe Kap. 2.2.2) auflösen: Der Vergleich der Modellparameter des o.g. FE/CTE-Modells [24, 102], gewonnen (a) mit quantenchemischen Modellrechnungen auf ZINDO/S[8] Niveau [siehe Abb. 4.13*a)*], und (b) extrahiert aus dem Experiment [siehe Abb. 4.13*b)*] zeigt, daß die Übergangsenergien der tiefsten Dimeranregung nur mit der Annahme einer Festkörperverschiebung in Einklang zu bringen sind. Damit wird letztendlich die Position des niederenergetischen Dimerübergangs nahezu identisch mit der des Monomers.

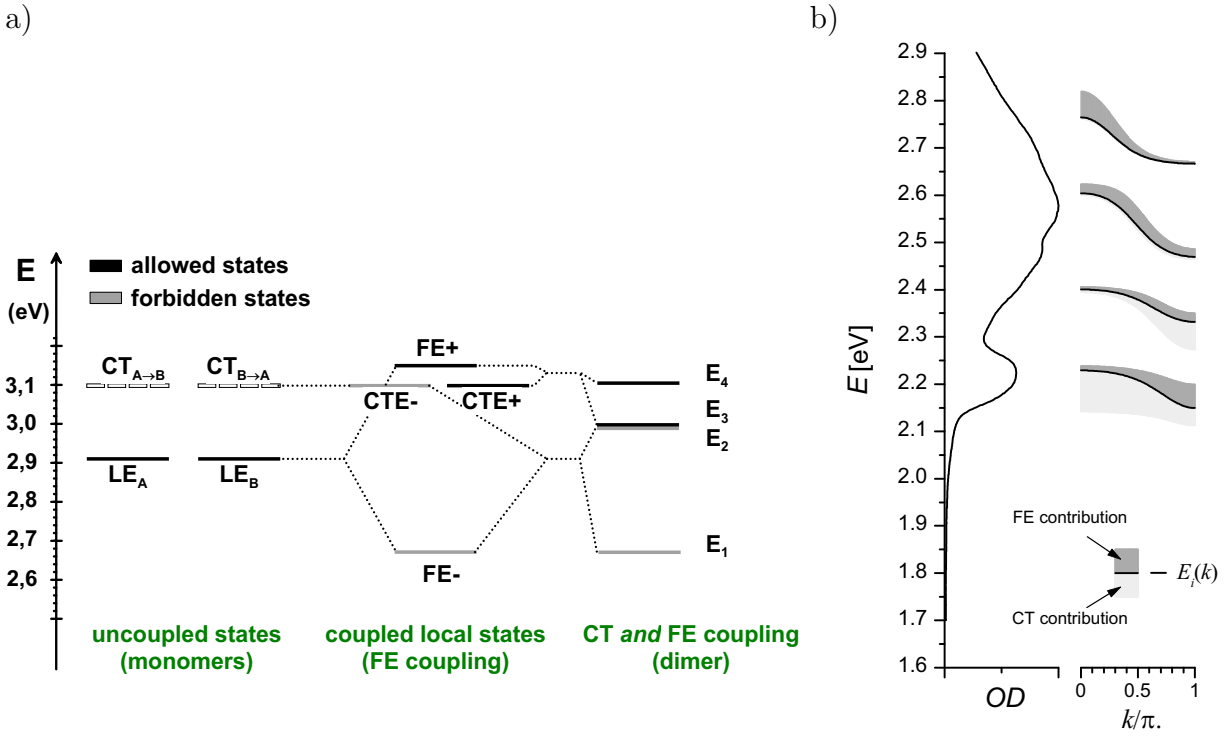

Abbildung 4.13: Das FE/CTE-Modell der PTCDA-Absorption nach [24, 102]: (a) Die Aufspaltung eines angeregten Dimerzustands im Fall FE-CTE-Mischung auf ZINDO/S-Niveau. (b) Die sich aus gefitteten (experimentell) gewonnenen Parametern im FE/CTE-Modell ergebende Excitonen-Dispersion.

Zum anderen kann das reine FE-Modell, wie es zur Beschreibung des PTCDA-Kristalls Verwendung findet, auch auf ultradünne Schichten angewandt werden [57], wenn die umgebungsbedingte Energieverschiebung D geeignet ermittelt wird. Diese Verschiebung trägt ebenso hier zur Kompensation der durch die excitonische Aufspaltung verursachten Energieverschiebung im Falle des Dimers bei. Die im Rahmen dieses Modells von Vragović [27] erhaltenen Spektren des Absorptionsindex $\kappa = -\mathrm{Im}(\hat{n})$ sind in Abb. 4.14 gezeigt. Um direkt mit dem Experiment ($\Delta R/R$) vergleichen zu können, wurde daraus ein Kramers-Kronig konsistentes $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}) = \mathrm{Im}(\hat{n}^2)$-Spektrum bestimmt. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 4.15*a)* dargestellt.[9] Die $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektren für N $\geq$ 2 ML Bedeckung zeigen isosbestische Punkte an

[8]Zerners Intermediate Negelect of Differential Overlap (for Spectroscopy) quantenchemisches Näherungsverfahren, speziell parametrisiert für UV-Vis-Spektroskopie.

[9]Um die Spektren zu erhalten, wurde der dielektrische Hintergrund $\epsilon_b(\omega) = 1 + \chi_b$ mit $\chi_b = q\frac{\Omega_b}{\Omega_b^2 - \omega^2}$

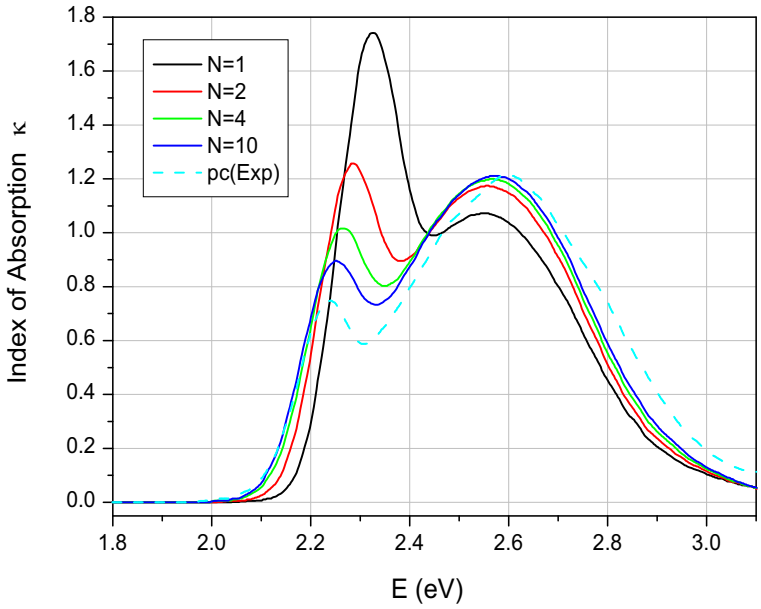

Abbildung 4.14: Absorptionsindex $\kappa = -\mathrm{Im}(\hat{n})$ dünner PTCDA-Schichten der Dicke N(ML), nach Vragović [27]: im Vergleich zur einer dicken Schicht (gestrichelt) [92]. Unter Beachtung von energetischen Verschiebungen durch die gestörten äußeren Moleküllagen (reduzierte Nachbarwechselwirkungen in den äußeren Lagen im Vergleich zum Inneren der Schicht) ergibt sich bei ≃2,44 eV ein isosbestischer Punkt.

2,20 und ≃2,37 eV, die aber von der Monolage nicht geteilt werden. Monomer- und Dimerspektrum zeigen hingegen in $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ Schnittpunkte an 2,25 eV und 2,4 eV, aber keinen Schnittpunkt im zum Experiment vergleichbaren $d \times \mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektrum ($\sim \Delta R/R \cdot \lambda$). Zusätzlich zeigt Abb. 4.15*a)* ein Monolagenspektrum, das bei der Annahme eines reduzierten, vom Substrat bestimmten, dielektrischen Hintergrundes von $\epsilon_b = 2{,}6$ resultiert: $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ reduziert sich deutlich (vgl. Kap. 2.1.1), und teilt zudem die isosbestischen Punkte mit den Spektren für N $\geq$ 2 ML Dicke. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer korrekten Modellierung des dielektrischen Hintergrundes in den mikroskopischen Modellen, um für ultradünne Schichten verläßliche quantitative Aussagen machen zu können. Im Vergleich mit den experimentellen Spektren wird augenscheinlich, daß der Übergang vom Monomer zum Oligomerspektrum in $\mathrm{Re}(\hat{\epsilon})$ im Experiment auf einer kleinen Filmdickenskale (1–4 ML) auftritt, hingegen im FE-Modell vergleichbare Änderungen auf einer Skala von 1–10 ML erwartet werden. So ist das modellierte Dimerspektrum weit weniger verbreitert als im Experiment (vgl. Abb. 4.12 und 4.15), das Dimerspektrum ähnelt noch stark dem Monomerspektrum, und somit können hier keine isosbestischen Punkte in $\Delta R/R$ auftreten.

Auch andere Literaturquellen liefern Argumente für eine stärkere Wechselwirkung im Stapeldimer, wie die FE-CTE-Kopplung sie darstellt, und die sich in einer stark ändernden Spektrenform äußern: Bereits im Rahmen eines Holstein-Modells für ein PTCDA-Dimer wurde von Hennessy *et al.* [66, 103] eine sehr gute Beschreibung der Absorption dicker (100 nm) PTCDA -Filme erzielt. Das ermittelte zugehörige $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ ist in Abb. 4.15*b)* eingezeichnet.[10] Es ergeben sich in den $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektren zwei isosbestische Punkte an 2,3 und

analog zur Originalarbeit [27] angesetzt. Dieser Term bewegt sich im gezeigten Energieintervall im Bereich $3{,}52 \leq \epsilon_b(\omega) \leq 3{,}90$ ($q = 2,38$; $\hbar\Omega_b = 7,5$ eV).

[10] Den Grundgedanken aus [103] folgend soll hier, im Gegensatz zu [103], für die Modellierung der Spektren

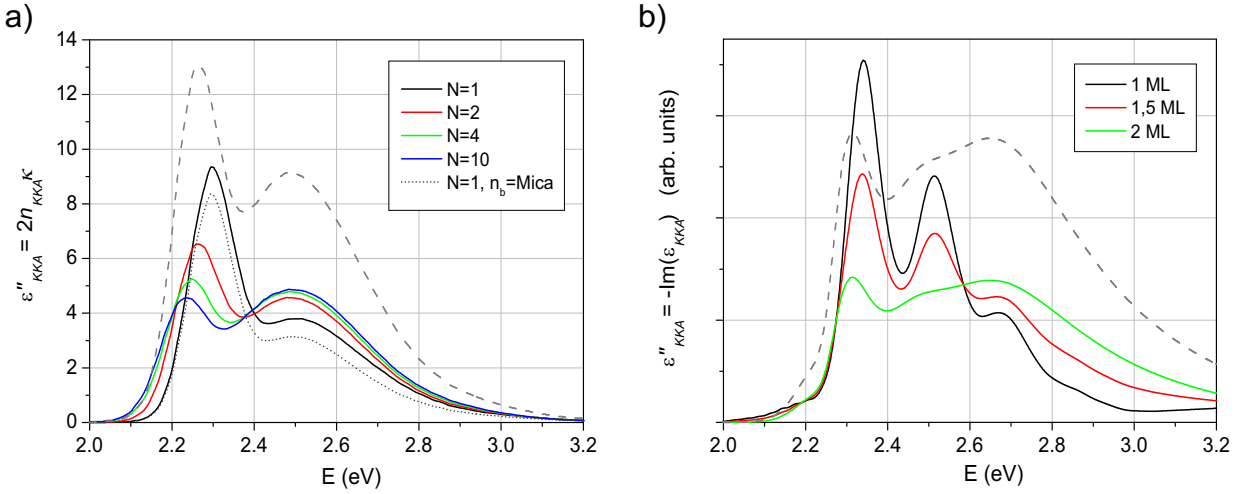

Abbildung 4.15: (a) Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon'' = -\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ dünner PTCDA-Schichten der Dicke N(ML), ermittelt aus den $\mathrm{Im}(\hat{n})$-Spektren von Vragović [27] über Kramers-Kronig-Analyse. Im Fall der Monolage ist zum Vergleich zur Modellierung des $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektrums ein durch das Glimmersubstrat bestimmter dielektrischer Hintergrund mit $\epsilon_b = 2.6$ angenommen worden. Mit abnehmenden dielektrischen Hintergrund reduziert sich ϵ'' deutlich (vgl. Kap. 2.1.1). (b) Der Monomer-Dimer-Übergang nach Hennessy *et al.* [103]. Das Dimerspektrum der Originalarbeit [103] wurde in Anpassung an die hier beobachtete spektrale Position um 0,11 eV blauverschoben; zur Konsistenz sind hier die ebenfalls über Kramers-Kronig-Analyse bestimmten $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektren dargestellt.
Um Aufschluß über die die Beobachtbarkeit von isosbestischen Punkten in den DRS-Spektren zu erhalten, wurde für das Dimer die Kurve $2\times\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$, die proportional zu $\Delta R/R\cdot\lambda$ ist, grau gestrichelt eingezeichnet. Diese Kurve und das Monolagenspektrum $(1\times)\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ schneiden sich nur im Fall *b)*, d.h. nur hier können isosbestische Punkte in $\Delta R/R$ beobachtet werden.

2,65 eV, auch können in den $d \times \mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$-Spektren isosbestische Punkte ausgemacht werden. Anzeichen für eine starken Wechselwirkung wie CTE in PTCDA-Filmen sind ebenfalls mit zeitaufgelösten Messungen verträglich. So wurde kürzlich für die Zeitkonstante der Intrabandrelaxation des angeregten S_1 Zustands (d.h. Relaxation von $k = 0$ nach $k = \pi$, entspricht im Dimerbild der Relaxation $E^+ \rightarrow E^-$, vgl. Abb. 2.5) ein Wert von $\tau \sim 100$ fs bestimmt [104, 105]. Der Wert ist um Größenordnungen kleiner als die Zeitkonstante des S_1 Fluoreszenzzerfalls in Lösung und dünnen Filmen von einigen Nanosekunden [55, 106]. Der angeregte Zustand mit $k = \pi$, bzw. der angeregte E^- Zustand im Dimer, speist die Lumineszenz [105], sein direkter strahlender Zerfall ist aber dipolverboten. Dieser Zustand kann also durch seine größere Lebensdauer mit neuen Anregungstypen, wie CT- oder Triplett-Exciton und Ecxiplex, in Wechselwirkung stehen, bzw. kann in solche zerfallen, aus denen dann weitere strahlende und nichtstrahlende Abregung hervorgeht. Weitere Indizien ergeben sich auch bei der Interpretation von Elektroabsorptionsspektren, jedoch soll an dieser Stelle

dünner Filme Proportionalität zu $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ angesetzt werden. Da in [66, 103] nur normierte Absorptionsspektren angegeben sind, wurde der daraus ermittelte Absorptionskoeffizient α so skaliert, daß quantitative Übereinstimmung mit κ aus [92] erreicht wird. Über Kramers-Kronig-Analyse wurde daraus $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ unter Annahme desselben, schon oben benutzten dielektrischen Hintergrundes ϵ_b für PTCDA, bestimmt. In $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$ des Dimers wurde die spektrale Position von *Peak1* dem Dimerspektrum des Experiments angepaßt. Für die Monolage wurde durch das $\Delta R/R$ Spektrum zugrunde gelegt. Es wurde vorausgesetzt, daß für Mono- und Doppellage Gleichheit der Absorptionsstärke $\int \mathrm{Im}(\hat{\epsilon})\omega\, \mathrm{d}\omega$ gilt.

auf die reichhaltige weiterführende Literatur verwiesen werden [27, 53, 62, 66, 107, 108].

An dieser Stelle kann jedoch aus den $\Delta R/R$-Messungen kein eindeutiger Schluß zugunsten der einen oder anderen Modellvorstellung getroffen werden. Diese Diskussion soll bei der Auswertung der spektralen Verschiebungen im Verlaufe des Kapitels noch einmal kurz aufgegriffen werden.

Monolage In Abb. 4.11 ist mit zunehmender Bedeckung bis zu 1 ML Dicke, die gleichzeitige Verschiebung der vibronischen Banden zu niedrigeren Energien um ca. 30 meV sichtbar. Diese Rotverschiebung der Absorption ist nahezu linear mit der Beschichtungszeit. Sie kann durch Änderungen des lokalen elektromagnetischen Feldes in der Schicht bei zunehmender Packung der Monolage erklärt werden. Dieser Effekt ist vergleichbar zur Lösungsmittelverschiebung (s. Kap. 2.2.2) und wurde auch im Falle sehr dünner amorpher PTCDA-Filme auf Quarzglas mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie beobachtet [63]: Von 0,1 ML bis 1 ML effektiver Filmdicke wurde eine Rotverschiebung von $\simeq$125 meV berichtet, bis eff. 10 ML Filmdicke wurden weitere 60 meV gemessen. Diese Beobachtung wurde allgemein durch eine, sich mit ansteigender Molekülanzahl vergrößernde intermolekulare Wechselwirkung erklärt, und würde sich in einer auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschränkten Betrachtungsweise durch einen ansteigenden dielektrischen Hintergrund ausdrücken.

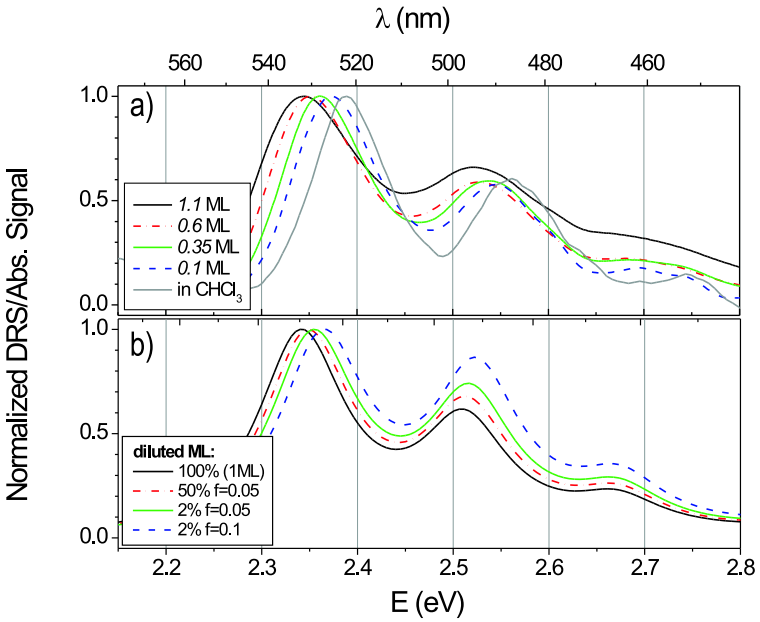

Abbildung 4.16: (a) Normierte differentielle Reflexionsspektren von PTCDA auf Glimmer im Dickenbereich von 0,01–1,1 ML, und zum Vergleich das normierte Absorptionsspektrum von in $CHCl_3$ gelöstem PTCDA. (b) Mit dem im Text beschriebenen Maxwell-Garnett-Modell simulierte DR-Spektren (normiert) in Abhängigkeit vom Wachstum der Monolage. Ein Formfaktor f von 0.05 entspricht verteilten, in Vakuum eingebetteten PTCDA-Inseln von ca. 5 nm Durchmesser, $f \simeq 0.1$ isolierten Molekülen (laterale Abmessung ca. 1 nm). Mit zunehmender Größe der Molekülinseln verringert sich f, und der Einfluß auf das Spektrum verringert sich im Vergleich zum geschlossenen Film.

An dieser Stelle soll alternativ ein Effektiv-Medium-Modell zur quantitativen Abschätzung der Effekte herangezogen werden: Wir betrachten die wachsende molekulare Monolage

als eine heterogene Mischung von PTCDA-Material mit Vakuum.[11] Deren optische Eigenschaften können dann durch eine effektive dielektrische Konstante $\hat{\epsilon}_{\text{eff}}$ beschrieben werden. Die mikroskopischen Komponenten selbst modifizieren lokal das angelegte, einwirkende elektrische Feld, das den Lichtstrom darstellt. Somit hängen die dielektrischen Eigenschaften der Mischung von der Verteilung und den dielektrischen Funktionen der Komponenten ab. Im Fall von Inselwachstum hat die räumliche Anordnung und Gestalt der gemischten Komponenten einen weiteren Einfluß auf die lokalen elektrischen Felder. Diese Effekte, denen keine Änderung der physikalischen Materialparameter zugrunde liegt, lassen sich, wie in Kap. 2.1.3 aufgezeigt, mit Effektiv-Medium-Modellen beschreiben.

In Abb. 4.16 sind die normierten experimentellen Spektren, im Vergleich zu den aus dem Effektiv-Medium-Ansatz (Maxwell-Garnett-Modell) erhaltenen Spektren, dargestellt. Um unser System zu modellieren, wird eine vollständige PTCDA-Monolage betrachtet, die sukzessive verdünnt wird. Die optischen Konstanten der Monolage $\hat{\epsilon}_{\text{ML}}$ wurden durch ein Lorentzoszillatormodell (LOM) in Anpassung an die experimentellen DR-Spektren einer Monolage modelliert, um auf einfache Weise Kramers-Kronig-Konsistenz zu erreichen.[12] Unter Nutzung dieser dielektrischen Funktion für die Monolage $\hat{\epsilon}_{\text{ML}}$, sind die errechneten Spektren 'verdünnter' Filme mit scheibenartigen absorbierenden Molekülinseln (d.h. kleine Formfaktoren f_i) in Abb. 4.16*b)* gezeigt. Es wird deutlich, daß mit zunehmender Bedeckung eine Rotverschiebung auftritt.[13]

Eine angenommene Inselgröße von ca. 5 nm im Durchmesser kann die spektralen Verschiebungen des Experimentes von 20 meV gut reproduzieren. Dies würde die Vermutung des Wachstums kleinerer PTCDA-Inseln als Voraussetzung eines klar beobachtbaren Monomer-Dimer-Übergangs bestätigen. Wird das Wachstum größerer Inseln auf der Probe angenommen, verringert sich der Einfluß der Lagenvervollständigung auf die Spektren, d.h. die endgültige spektrale Position wird schon bei geringerer Molekülkonzentration erreicht. So lassen sich zwei Grenzfälle (abhängig vom der Depositionsrate und der Mobilität der Moleküle auf der Glimmeroberfläche) diskutieren: Während der Schichtherstellung erhält man zum einen entweder eine wachsende Zahl kleiner Inseln, oder es überwiegen große Inseln, deren Fläche stetig zunimmt (Benetzung der Oberfläche), bis die Lage geschlossen ist [52].

Ersterer Fall sollte gewiß bei einem gekühltem Substrat oder bei einem Substrat mit großer Korrugation auftreten, wo stark reduzierte Beweglichkeiten anzunehmen sind. Eine Wiederholung der Experimente auf einem gekühlten Substrat ($\vartheta \simeq -160°$C) zeigte, daß bereits bei sehr geringer Bedeckung die Monomerabsorption zugunsten einer Dimer- bzw. Aggregatabsorption verschwindet. Dies unterstreicht den Einfluß der Diffusion auf den Wachstumsmodus. Bei tiefen Temperaturen ist jedoch die Diffusion sowohl auf der Moleküllage als auf dem Substrat stark eingeschränkt, eine Trennung der Einflußfaktoren ist

[11] Es ist ebenfalls möglich anzunehmen, daß die Umgebung bzw. das Matrixmatrial aus einer Mischung von Substrat (Glimmer) und Vakuum besteht. Da **E** überwiegend Komponenten in der x,y-Ebene hat (nahezu senkrechter Lichteinfall), gilt nach Wiener, s. Kap. 2.1.3, $\epsilon_{\text{M}} = (1 + \epsilon_{\text{S}})$.

[12] Standard-LOM für $\hat{\epsilon} = \epsilon' - \imath\epsilon''$ mit $\epsilon' = \epsilon'_\infty + \sum_j \frac{F_j*(\omega_j^2-\omega^2)}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+(\omega\Gamma_j)^2}$ und $\epsilon'' = \sum_j \frac{F_j\omega_j\Gamma_j}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+(\omega\Gamma_j)^2}$, wobei $\hbar\omega_j = E_j$ die Resonanzenergien mit Amplituden F_j und Γ_j der Breite (inverse Lebensdauer) der molekularen Anregung j (vgl. Kap. 2.1.1) verkörpern. Es wurden 4 Übergänge mit folgenden Parametern verwendet: $\hbar\Gamma_j$ =110 meV, $(E_j) = (2.34; 2.51; 2.67; 2.84)$ eV, $(F_j/F_1) = (1; 0.2; 0.015; 0.0005)$ und $\epsilon'_\infty = 2$.

[13] Alternativ zur Maxwell-Garnett-Mischungsformel liefern ebenso andere EM-Modelle homogener oder heterogener Mischungen eine vergleichbare spektrale Verschiebung in Abhängigkeit von der Bedeckung. Es ergeben sich Blauverschiebungen zwischen 40 meV [19] und 20 meV [20, homogene Vermischung] für eine 10%ige PTCDA-Bedeckung im Vergleich zu 100%, wenn die oben eingeführte DF ($\hat{\epsilon}_{\text{ML}}$) verwendet wird.

somit nicht möglich. Die empfindliche Balance zwischen Diffusion und Struktur wird durch die Abscheidung von PTCDA auf unterschiedlich vorbehandelten Glimmersubstraten bei Raumtemperatur klarer ersichtlich. In Abb. 4.17 sind die Spektren ab Start der Bedampfung für 0–2.3 ML Bedeckung gezeigt. Im Falle von stark ausgeheizten Proben (die zur besseren Wärmeverteilung rückseitig vergoldet wurden) erkennt man amorphes Filmwachstum. Dies zeigt sich darin, daß selbst die Spektren der dicksten Schichten den Charakter eines verbreiterten Monomerspektrums tragen: Durch unterbundene Diffusion besitzt die Monolage keine geordnete Struktur und die zweite Lage kann nicht geordnet aufwachsen, ein Monomer-Dimer-Übergang ist nicht mehr erkennbar.

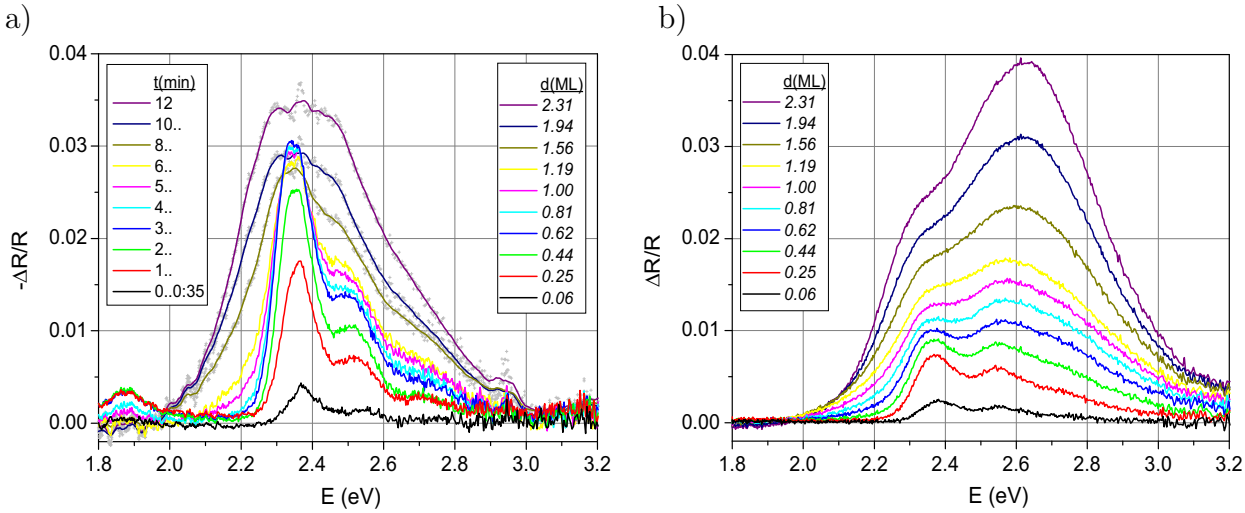

Abbildung 4.17: Wachstum von PTCDA auf Glimmer im Zeitintervall 0–12 min ab Start der Bedampfung, entsprechend 0–2.3 ML Bedeckung. (a) Amorphes Wachstum von PTCDA auf Glimmer wird durch vorheriges starkes Ausheizen erreicht ($\vartheta \simeq 300°$C). Nach der deutlichen Signatur des Monomers verbreitert sich das Spektrum stark, jedoch ohne eine neuartige Struktur zu zeigen. Die zur Verbesserung der Wärmeleitung der Probe angebrachte rückseitige Vergoldung des Glimmers läßt aufgrund des andersartigen spektralen Verhaltens dieser Probe die Bande an 1,87 eV im Submonolagenbereich besonders deutlich hervortreten (siehe Text), und ist Ursache für das umgekehrte Vorzeichen des $\Delta R/R$-Signals (vgl. Abb. 4.9). (b) Ohne Ausheizen von Glimmer erreicht man polykristallines Wachstum der PTCDA-Schicht. Nach der Monomersignatur ist schon ab 3 min ($\simeq$0.6 ML) eine deutlich andere Spektrenform zu erkennen; isosbestische Punkte treten nicht auf (vgl. Abb. 4.11).

Im Gegensatz dazu setzt im Falle nicht ausgeheizten Glimmers nach einer schwachen Monomersignatur sofort das Wachstum eines polykristallinen Films ein. Durch die kleinere Ausdehnung der molekularen Stapel-Aggregate findet man im Bereich des Übergangs von Monomer- zu Oligomerspektren die niederenergetische Bande *Peak1* an einer höherenergetischen Position ($\simeq$2.38 eV), im Vergleich zu Lagenwachstum (vgl. Abb. 4.11). Als Grund für dieses Wachstumsverhalten kommen auf der hydrophilen Glimmeroberfläche adsorbierte Wassermolekülen in Betracht, die die PTCDA-Moleküle einbetten (und evtl. hydratisieren) können und damit eine erhöhte Diffusion der PTCDA-Moleküle ermöglichen. Dadurch würde die frühzeitige Bildung von molekularen Aggregaten ermöglicht.

Im Bereich der Submonolagen werden also lokale-Feld-Effekte, verursacht durch die Überlagerung zwischen von außen angelegtem und im Film erregten elektromagnetischen Feld, bedeutend und spielen einen entscheidenden Einfluß auf beobachtbare spektrale Ver-

änderungen. Die konkrete Mikrostruktur beim Übergang von mikroskopischen zu makroskopischen Filmdimensionen hat entscheidenden Einfluß auf die Meßergebnisse (s.o.). Diese Effekte sind der Hauptgrund für verschiedene zum Teil widersprüchliche optische Materialparameter n, κ von dünnen PTCDA Filmen in der Literatur (siehe unten und vgl. Diskussion in [61]).

Wie aber spiegelt sich im Experiment wider, daß die Einheitszelle zwei translationsinvariante Moleküle, die oben beschriebenen A-Dimere, beinhaltet (vgl. Abb. 4.3)? Wie in Kap. 2.2.2 im Kasha-Modell für Punktdipole aufgezeigt, führt dies zur Davydov-Aufspaltung der excitonischen Anregung. In der PTCDA-Fischgrätenstruktur sind diese Moleküle nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet, beide Davydovkomponenten tragen zur Absorption bei. Hingegen erfahren die Übergänge paralleler benachbarter Moleküle, bei einem Winkel der Molekülachsen zur Verbindungslinie von 40° , eine nur kleine Rotverschiebung durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung (J-Aggregate). Für PTCDA kann als Ergebnis verschiedener Messungen eine Davydov-Aufspaltung in der Größenordnung von 10–35 meV angenommen werden [24, 67]. Dieser Wert ist aber bei weitem zu klein, um hier experimentell beobachtet zu werden, denn wie aus Abb. 4.11 ersichtlich, beträgt die Halbwertsbreite der vibronischen Banden schon in der Lösung etwa $\simeq$ 100 meV. Somit trägt die Davydov-Aufspaltung nur zur Breite der Banden bei.

Als letztes soll der Blick noch einmal auf Abb. 4.12 gelenkt werden. An $\simeq$1,87 eV tritt im Bereich der Submonolage eine schwache Bande auf, die auch schon in Abb. 4.11 zu erkennen ist. Auf der Suche nach deren Ursprung findet man im Bericht von Bulovic *et al.* [55] für in NMP[14] gelöstes PTCDA eine zur PTCDA-Konzentration proportionale, spektrale Signatur an derselben Position, die einem Ladungstransferkomplex zwischen NMP und PTCDA zugerechnet wurde. Da auch die durch Spaltung entstandene Glimmer(0001)-Oberfläche einen polaren Charakter hat, kann auch hier die Möglichkeit eines partiellen Ladungstransfers als Erklärung in Betracht gezogen werden.[15] Wie bereits beschrieben, spaltet Glimmer an einer interkalierten Schicht von Kaliumionen, die in das Schichtsilikat eingebettet sind und zwischen zwei Ebenen aus Sauerstoffatomen vermittelnde Funktion haben (s. Abb. 4.5). Bei der Spaltung werden diese K^+ Ionen auf beiden Spaltflächen haften bleiben, so daß insgesamt die Ladungsneutralität erhalten bleibt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß lateral positive (K^+) oder negative (O^-) Oberflächenladungen auftreten. Die K^+ Ionen in dieser Schicht haben nach der Spaltung eine durchschnittliche Konzentration von [46,8 Å^2]$^{-1}$, d.h. auf die Fläche eines PTCDA-Moleküls ($A \simeq 120$ Å^2) entfallen ca. 3 Kaliumionen. Ob ein Teil der Kaliumionen (die an Luft durch Wassermoleküle hydratisiert werden) durch das intensive Heizen des Glimmers im UHV zusammen mit dem Wasserfilm desorbiert, ist nicht bekannt [85, 110].

Welche Auswirkung eine (partielle) Aufladung auf das Spektrum adsorbierter PTCDA-Moleküle hat, soll anhand der Übergangsenergien für positiv bzw. negativ geladene Moleküle bzw. A-Dimere untersucht werden. Dazu wurden die niederenergetischen, quantenchemisch auf ZINDO/S-Ebene berechneten Übergangsenergien in Tabelle 4.3 aufgelistet.[16]

[14] N-Methylpyrrolidon; organisches, stark polares Lösungsmittel.

[15] Auch für Stapelschichten von MgF_2 und PTCDI für sehr kleine PTCDI-Dicken sowie Mischschichten wurde bei 1,72 eV eine neue Absorption gefunden, die auf einen Ladungsübertrag zurückgeführt werden könnte. Zum Vergleich – die niederenergetische Absorption (equiv. zu *Peak1*) liegt bei PTCDI an 2,14 eV [109].

[16] Während für ionisierte PTCDA-Moleküle keine Absorptionsmessungen bekannt sind, sind für Filme von Perylen-Ionensalzen Spektren bekannt: Filme neutraler Moleküle weisen die niederenergetische Absorp-

Tabelle 4.3: Übergangsenergien mit den größten Oszillatorstärken im Bereich um den beobachteten Übergang an 1,85 eV,berechnet auf ZINDO/S-CIS Ebene für das neutrale PTCDA-Molekül, das Kat- und das Anion PTCDA$^{\pm 1}$ und für die korrespondierenden PTCDA A-Dimere ($\widehat{=}$ PTCDA$^{0,\pm 0,5}$). Da die Übergangsenergien nur gering von der gewählten Molekülgeometrie abhingen, wurde zur Berechnung die Kristallgeometrie gewählt. Die Übergänge, die dem ungestörten $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang nahekommen bzw. entsprechen, sind *kursiv*, die Übergänge die zur Interpretation der neuen Bande dienen können, sind **fett** hervorgehoben. Im Dimer ist der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang aufgespalten (Davydov-Aufspaltung). Der Fall der einfach geladenen Dimere läßt sich nahezu als Superposition von neutralem und geladenem Molekül beschreiben, da durch die geringen Orbitalüberlappungen nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine wesentliche Rolle spielt. Für eine ausführliche Auflistung der Energien und die Art der Korrektur E_{corr} siehe Anhang A.3.1.

	q/e	E_{calc}/eV	E_{corr}/eV (ZINDO/S)	f_{osz}	f/f_0	E_{obs}/eV
Monomere	**0**	2.91	*2.40*	1.27_6	*1*	*2.37*
	+1	1.92	(1.41)	0.09		
		2.55	**2.02**	1.16	0.91	
	−1	1.54	(1.09)	0.11	–	
		2.21	**≃1.68**	0.87	0.69	**1.85**
	−2	2.05	(1.53)	0.39		
		2.17	**≃1.64**	1.67		
		2.38	**1.84**	0.04		
Dimere	**0**	2.88	*2.36*	1.18	⇓	
	×2	2.93	*2.43*	1.44	*1*	*2.33*
	+0.5	1.73–1.75	1.25–1.26	$\sum$0.18	0.07	
	×2	1.84	1.34	0.04	0.02	
		2.52	**1.98**	0.72	0.28	
		2.58	2.04	0.30	0.12	
		3.00	*2.51*	0.95	0.35	**1.85**
	–0.5	1.44	1.01	0.31	0.12	
	×2	2.16	1.63	0.04	0.01	
		2.23	**1.70**	0.70	0.27	
		2.95	*2.45*	0.94	0.36	

Mit den Beobachtungen verträgliche Energien werden sowohl beim PTCDA-Anion als auch Kation gefunden. Die Annahme eines teilweise negativ geladenen PTCDA$^{-\delta}$ korrespondiert mit einer großflächigen Aufladung der Oberfläche durch ionische $O^{(-)}$. Demgegenüber stehen wenige Punkte hoher positiver Ladungsdichte, gegeben durch die K^+ Ionen. Der Ladungszustand der PTCDA-Moleküle wird maßgeblich durch die Differenz der Elektronenaffinitäten der sauerstoffterminierten Muskovitoberfläche und der adsorbierten PTCDA-Moleküle bestimmt sein, denn PTCDA läßt sich mit Kalium sehr effektiv dotieren [115].[17]

tionsbande an 2,74 bis 2,72 eV auf. Filme mit kationischem Perylen zeigen eine sehr breite Bande an 2,2 eV die sich hinab bis zu 1,67 eV erstreckt; Filme mit anionischem Perylen zeigen Absorption an 1,76 eV und eine sehr breite Bande an 2,3 eV [111]. Für isolierte Moleküle ist die Differenz der ersten Übergangsenergien geladener und neutraler Moleküle mit 0,6–0,7 eV etwas größer, wie Messungen an neutralem und ionisiertem Perylen zeigen [112–114].

[17] Der Charakter der PTCDA-Moleküle als Elektronenakzeptor ist auch klar aus den Zahlenwerten für die

Einen Hinweis auf die Existenz von PTCDA$^-$-Molekülen in der Schicht gibt ein Vergleich mit von Shklover *et al.* [116] berichteten EELS-Spektren Kalium dotierter PTCDA-Schichten. Während in den EELS-Spektren undotierter Schichten (3 ML) eine Signatur analog zur Absorption dickerer PTCDA-Schichten beschrieben wird (mit Position der niederenergetischen Bande an ≅2,2 eV), tritt bei Kalium-Konzentrationen ab 2K/PTCDA bei ≅1,8 eV ein Bande mit ähnlicher Form wie die hier beobachtete hervor. Diese Absorption wird bei Konzentrationen von 3K/PTCDA besonders deutlich, eine Konzentration, bei der von der vollständigen Injektion eines Elektrons in das PTCDA-Molekül auszugehen ist [115]. Wenn die sehr kleinen Kaliumionen (Ionenradius 1,3 Å) in den Nanoporen der Glimmeroberfläche sitzen, sollten sie die Struktur der PTCDA-Monolage jedoch nur in geringem Maße beeinflussen.

Eine quantitative Auswertung der Intensitäten dieses Übergangs an 1,87 eV im Vergleich zum $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang ergibt, wie in Abb. 4.18 sichtbar, daß das Intensitätsverhältnis monoton mit der Bedeckung abnimmt. Bei nicht ausgeheizten Proben ist die Intensität dieser Bande sehr gering bzw. sie ist nicht vorhanden. Dies deutet auf einen entscheidenden Einfluß des adsorbierten Wassers auf die Oberflächenladungsverteilung hin. Aus Tabelle 4.3

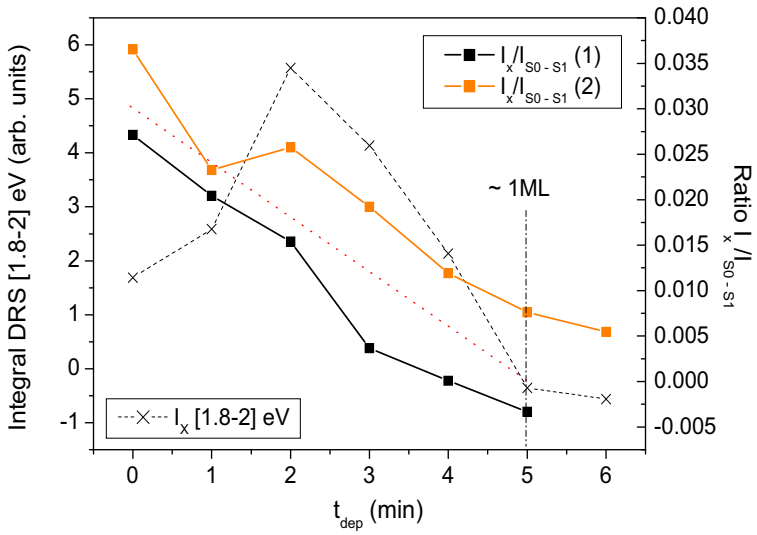

Abbildung 4.18: Intensität der Bande an 1,87 eV und relative Intensität bezogen auf den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang für zwei verschiedene Proben (vgl. Abb. 4.11 und 4.10). Bei Start der Bedampfung findet man eine relative Intensität von ca. 3%, die mit Zuname der Bedeckung monoton abnimmt, um bei ca. 1 ML Bedeckung ganz zu verschwinden.

geht hervor, daß die Stärke des Übergangs an ≃2,4 eV nahezu identisch der der Bande des Anions bei ≃1,9 eV ist. Zudem liefert die ZINDO-Berechnung der geladenen A-Dimere einen Hinweis dafür, daß eine m-fach geladene Monolage aus n PTCDA-Molekülen, $(\mathrm{PTCDA}_n)^{\pm m}$, sich gut als Superposition $(\mathrm{PTCDA}^{\pm})_m(\mathrm{PTCDA})_{n-m,m<n}$, beschreiben läßt. Bei Annahme dieses linearen Zusammenhangs zwischen Stärke der Bande an 1,8 eV und der Ladung der Schicht, kann die Größenordnung der ionisierten Moleküle also direkt aus dem Diagramm 4.18 abgelesen werden, mit einem Maximalwert von ca. 2,5–3%. Das Nichtvorhandensein

Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten eines Einzelmoleküls von $I_p = 8,8$ eV und $A_e = -3,61$ eV (siehe Anhang A.3.1) bzw. eines PTCDA-Films $I_p \simeq 6,1_5$ eV und $A_e \simeq -3,7$ eV [115] ersichtlich.

dieser Bande bei den Substraten Glas und Quarzglas ist eine weitere Bestätigung der Interpretation dieser Bande durch (partiell) geladene Moleküle.

Exciton-'Confinement' und Oszillatorstärke

Im folgenden soll die spektrale Verschiebung der niederenergetischsten Bande *Peak1* in den DRS-Messungen näher untersucht und diskutiert werden. Zu diesem Zweck wurde in Abb. 4.19 die Position der niederenergetischen Bande in den $\Delta R/R$-Spektren gegen die Filmdicke aufgetragen. Der Verlauf der Verschiebung ist stark von der Schichtdicke bestimmt: Für die größten Filmdicken (hier ∼30 ML) bis herunter zu 4 ML kann nur eine kleine Verschiebung von *Peak1*, ca. 40 meV, gemessen werden. Diese Blauverschiebung weitet sich zu kleineren Filmdicken hin aus, und erreicht bei der Dimerschicht einen Wert ∼65 meV im Vergleich zu 4 ML Schichtdicke. In der Literatur lassen sich durchaus einige ähnlich geartete Messungen finden, die zumeist jedoch weitaus unsicherer sind. Sie sollen nun den hier ermittelten Werten gegenübergestellt werden:

Bei der Untersuchung von 3–80 ML dicken PTCDA-Schichten auf Quarzglas wurden von Leonhardt *et al.* in Fluoreszenzanregungsspektren Bandenverschiebungen um ≃60 meV festgestellt [62]. Von So *et al.* [117] wurden für PTCDA/NTCDA[18]-Stapelschichten mit einer PTCDA-Schichtdicke von 200 Å hinunter zu 10 Å (65–3 ML) Verschiebungen des niederenergetischsten Absorptionsmaximums von ∼25 meV berichtet.[19] Aus den schon zuvor erwähnten Transmissionsmessungen von Anderson *et al.* kann für PTCDA/InClPc Stapelschichten für abnehmende PTCDA-Schichtdicken von 250 Å bis 3 Å (80–1 ML) eine Blauverschiebung von ∼80 meV ermittelt werden [80]. Ein Grund für die in diesen Experimenten beobachteten kleineren Bandenverschiebungen ist, wie schon erwähnt, die mit zunehmender Stapelperiodizität abnehmende Ordnung in den einzelnen Lagen. Dies führt zur Überlagerung der Spektren verschiedener PTCDA-Kettenlängen/Aggregatgrößen. Als Ursache der beobachteten spektralen Verschiebungen läßt sich ein Wechselspiel von ansteigendem dielektrischen Hintergrund (Zunahme der Dielektrizitätskonstante vom Monolagen- hin zum Kristallwert) und eine mit der Stapellänge N abnehmende Lokalisation (Exciton-Confinement) vermuten. Beide Mechanismen bewirkten eine Verringerung der Anregungsenergie mit zunehmender Schichtdicke, und sollen nun gegenübergestellt werden.

Unter Exciton-Confinement versteht man im allgemeinen eine, durch eine verminderte (räumliche) Delokalisation von Zuständen verursachte, spektrale Verschiebung der (Übergangs-) Energien. Ein einfaches Modell ist das Modell eines Teilchens im eindimensionalen unendlich hohen Quantentopf der Ausdehnung L, in dem die Eigenenergien E_n durch

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \cdot n^2 + V_0 \tag{4.2}$$

gegeben sind. Man erkennt, daß die Übergangsenergien $\Delta E_{n,m}$ mit dem inversen Quadrat der Ausdehnung L des Quantentopfes skalieren, d.h. sich mit verringernder Breite vergrößern. Für die 1. Anregung bedeutet dies konkret

$$\Delta E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \times \frac{1}{L^2} \ . \tag{4.3}$$

[18] NTCDA: Naphthalen-3,4,7,8-tetracarbonsäure-3,4,7,8-dianhydrid.

[19] In der Originalreferenz werden diese Schichten in Anlehnung an die anorganische Halbleiterphysik als Multiple-Quantum-Well-(MWQ)-Strukturen bezeichnet.

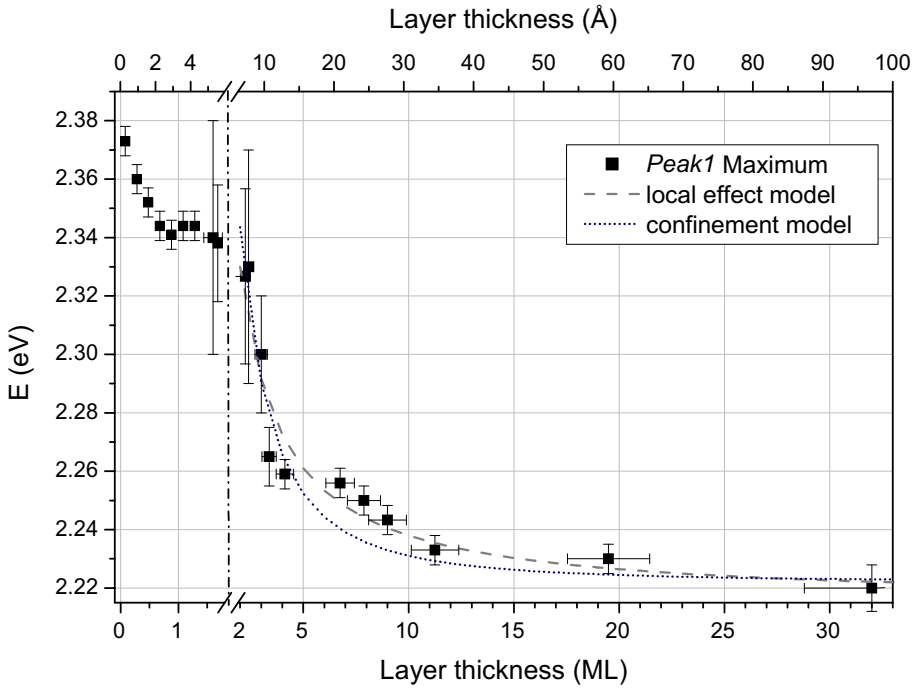

Abbildung 4.19: Die Position des niederenergetischen Absorptionsbandes *Peak1* in der DRS Messung für verschiedene PTCDA Schichtdicken (verschiedene Proben). Die Fehlerkreuze identifizieren die Unsicherheit des Maximums von *Peak1* sowie der Schichtdicke, und sind somit auch indirekt ein Maß für die spektrale Breite der Bande. Zwei unterschiedliche Verläufe der Verschiebung in Submonolage und für Schichtdicken größer 2 ML sind auffällig. Die graue gestrichelte Linie zeigt die Position des Maximums, erhalten durch Fit mit dem Modell lokaler Effekte von Agranovich *et al.* [60] ($E_0 = 2.215$ eV, $\Delta = 0.115$ eV, siehe Text). Die gepunktete blaue Kurve entspricht einer einfachen Anpassung eines Quantentopfmodelles (Gl. 4.2) mit $\Delta E/\text{eV} = 2.22 + 1.09(N+1)^{-2}$.

In unserem Falle gestapelter Moleküle ergibt sich L zu $L = (N+1) \times d_{ML}$, da an Gitterpunkten außerhalb des Stapels die Wellenfunktion verschwinden soll, und resultiert in der gepunkteten Kurve in Abb. 4.19. Dies würde einer effektiven Masse des Excitons von $|m^*| \simeq 3{,}2\ m_e$ entsprechen. Diese effektive Masse läßt sich nach [118] leicht zu dem Excitontransferintegral β einer linearen Anordnung in Bezug setzen und man erhält einen Wert von $\beta = 110$ meV. Zur Einordnung sind in Tab. 4.4 noch einmal die Werte für das Matrixelement des Excitontransfers der schon zuvor diskutierten Modelle aufgeführt. Der hier bestimmte Wert bestärkt die bereits bei der Diskussion des Monomer-Oligomer-Übergangs ausgesprochene Vermutung einer relativ starken excitonischen Wechselwirkung (vgl. [26, 57, 118]).

In Anwendung einer ähnlichen Betrachtungsweise wurde das 'Confinement' ausgedehnter Wannier-Mott-Kristallexcitonen mit einem Radius von $R_0 \simeq 12$ Å („delokalisierte Ladungstransferexcitonen") als Ursache der spektralen Verschiebungen im Fall PTCDA vorgeschlagen [59, 117]. Obwohl die Anwendung eines Wannier-Mott-Excitonenmodells auch im Falle von klassischen van-der-Waals Systemen wie Edelgaskristallen die excitonischen Eigenschaften sehr gut beschreibt [122], ist die Anwendung auf stark anisotrope Systeme wie PTCDA umstritten [60].

Das aus dem Exciton-Modell des PTCDA-Kristalls (unendliche Kette) abgeleitete Modell für finite Kettenlängen, d.h. dünne Schichten, sagt ebenfalls eine Energieverschiebung

Tabelle 4.4: Werte des Excitonentransfer-Matrixelements in Stapelrichtung β_{ij} [$\beta(k)$] aus verschiedenen Exciton-Modellen und Messungen für PTCDA. Bemerkung: Aus der winkelabhängigen UPS Messung der HOMO-Dispersion [119] kann man indirekt auf die excitonische Bandbreite schließen, denn (i) die Dispersion des durch optische Anregung besetzten LUMO wird ebenfalls negativ sein (*tight-binding*-Modell) und (ii) im kleinstmöglichen Fall verschwinden. Dann ergibt sich $\beta \leq 200$ meV.

Publikation	Ref.	Modell-/ Meßwert	res. β [meV]	Basis	Modell/ Methode
diese Arbeit	[120]	m^*	110	Fit (Exp.)	Quantentopf
Hennessy *et al.*	[66]	β	180	Fit (Exp.)	FE-CTE-Dimer
Hennessy *et al.*	[103]	β	204	Fit (Exp.)	FE-CTE-Dimer
Hoffmann *et al.*	[24]	β	110	Fit (Exp.)	FE-CTE, lineare Kette (1D)
Hoffmann *et al.*	[24]	β	190	Sim.	ZINDO/S
Vragovič *et al.*	[57]	β	82	Sim.	ab-initio DFT, (3D)
Knupfer *et al.*	[121]	$\beta(k)$	≥ 100	Exp.	EELS
Yamane *et al.*	[119]	$E_{\mathrm{HOMO}}(k)$	≤ 200	Exp.	UPS

voraus [24, 25]: Es folgt unter der Annahme von CTE- und Frenkelexcitonenmischung, daß die excitonischen Zustände der Kette zerfallen in (a) Oberflächenzustände lokalisiert am Ende der Kette, und (b) Volumenzuständen im Innern der Kette. Diese Zustände haben verschiedene Energieeigenwerte, so daß bei einer Verlagerung des spektralen Gewichts von Oberflächen- zu Volumenzuständen, wie sie mit zunehmender Kettenlänge auftritt, effektiv eine Verschiebung der Übergangsenergien zu beobachten ist. Die von diesem Modell vorhergesagte Verschiebung von 10 meV für den Dickenbereich 3–10 ML ist kleiner als hier beobachtet, aber mit den Messungen verträglich [25]. Vor allem im Bereich kurzer Kettenlängen kann dieses Modell die erhaltenen Ergebnisse nicht hinreichend erklären [123]. Grund hierfür sind zum einen sicher die unterliegenden Modellparameter, wie das Matrixelement des Excitontransfers β_{ij}, zum anderen ist die Vernachlässigung von Effekten durch einen verminderten dielektrischen Hintergrund im Falle der äußeren Moleküle, bzw. durch die geringere Anzahl (nächste-)Nachbar-Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung. Hierdurch werden die durch eine verminderte Lösungsmittelverschiebung D (vgl. Kap. 2.1.1 und 2.2.2) erhöhten Übergangsenergien für die äußeren Moleküle nicht hinreichend wiedergegeben.

Diese auch *on-site-effects* genannten Erscheinungen sind die Grundlage des Modells von Agranovich *et al.* [60], mit dem die o.g. Daten von So *et al.* [117] alternativ erklärt wurden: Durch die Annahme der Superposition von Oberflächen und Volumenabsorption erhält man eine Verschiebung der Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit

$$E_m \approx \frac{(N-2)E_0 + 2E_{surf}}{N} = E_0 + 2\Delta/N \ , \tag{4.4}$$

wobei N die Anzahl der Moleküllagen, E_0 die Übergangsenergie der Moleküle im Innern und Δ die Verschiebung der Absorptionsbande $E_{surf} = E_0 + \Delta$ in den äußersten Moleküllagen darstellt. Auch wird durch die starke Zunahme der Breite von *Peak1* im Schichtdickenbereich von 2–3 ML, wie in Abb. 4.19 zu erkennen, die Annahme einer Superposition zweier Absorptionsbanden (an etwa 2,25 und 2,32 eV) nahegelegt. Die Anpassung an die Messung liefert für die Übergangsenergie der Volumenmoleküle einen Wert von $E_0 \cong 2{,}215$ eV, der

sehr gut im Einklang mit der Position des niederenergetischsten Übergangs an 2,22 eV im Fall der dicksten untersuchten Schichten (≃30 ML) und im Fall von 500 Å PTCDA Filmen in [53] steht. Für die Verschiebung des Absorptionsmaximums in den äußeren Moleküllagen ergibt sich $\Delta = 0{,}115$ eV, d.h. die Übergangsenergie der Moleküle der äußeren Lage beträgt 2,33 eV.[20] Auch aus den in [27] mittels DFT ermittelten Lösungsmittelverschiebungen D, lassen sich Werte zum Vergleich ermitteln: Man erhält $\Delta = 60$ meV als Differenz der Übergangsenergien von Volumen und Oberflächenmolekülen (bzw. $\Delta = 120$ meV zwischen Volumen und 1 ML), die dem hier ermitteltem Wert sehr nahe kommen.

Im Rahmen der folgenden Betrachtung soll untersucht werden, ob die Verschiebung der Übergangsenergie, die die Moleküle in der äußeren Lage im Vergleich zu den Molekülen im Inneren erfahren, sich schon allein mit dem Modell einer verringerten dielektrischen Polarisation erklären läßt. Dieser Ansatz setzt voraus, daß die inneren Moleküle bereits bei einem 3-lagigen Kristall eine Umgebung wie im 'unendlichen' Kristall vorfinden; durch die Dominanz der nächsten-Nachbar-Wechselwirkung ist dies jedoch annähernd erfüllt. Weiterhin ist anzumerken, daß bei dieser Betrachtungsweise Energiebeiträge, die sowohl aus einer in der äußeren Lage abweichenden Excitonentransferenergie β als auch Lösungsmittelverschiebung D herrühren, verwischen. Auch soll zwischen glimmerseitiger und freier Oberflächenlage der PTCDA-Schicht nicht unterschieden werden.

Aus den oben gewonnenen Anpassungsparametern läßt sich mit Kenntnis der Gesamtoszillatorstärke des Übergangs und der dielektrischen Konstanten in der molekularen Ebene des Kristalls ($\epsilon_\parallel = 4{,}07$ [124]) die Änderung der dielektrischen Polarisation über Gl. 2.21 abschätzen:

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\eta F}{3\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_b + 2}{3}\right) \tag{4.5}$$

$$(E_0 + \Delta)^2 - E_0^2 \cong \frac{\hbar^2 \eta F}{3\epsilon_0}\left(\frac{\epsilon_\parallel - \epsilon_{\text{surf}}}{3}\right) . \tag{4.6}$$

Wenn man diesen Gedanken konsequent weiterverfolgt, muß die verringerte dielektrische Polarisation in den Oberflächenlagen über Gl. 2.22 gleichzeitig auch eine verringerte Stärke der Absorption $I_{\text{surf}} = \gamma I_0$ zufolge haben. In erneuter Annahme linearer Superposition von Volumen und Oberfläche ergibt sich hier ($N \geq 2$):

$$\begin{aligned} I &= (N-2)I_0 + 2I_{\text{surf}} \\ &= (N-2)I_0 + 2I_0 \cdot \gamma = I_0[N - 2(1-\gamma)] , \end{aligned} \tag{4.7}$$

was nun im weiteren geprüft werden soll.[21]

[20] Dieses Modell liefert zudem einen weiteren Grund für die geringeren Bandenverschiebungen in den MQW-Systemen: Da der dielektrische Hintergrund der in diesen Experimenten an PTCDA angrenzenden Molekülschichten (NTCDA bzw. InClPc) größer ist als die von Vakuum im Fall hier, werden die Verschiebungen im Übergang zu dünneren Schichten kleiner sein. Es wurde für die Messungen von So *et al.* [117] ein Wert $\Delta = 0{,}03$–$0{,}04$ eV ermittelt [60].

[21] Unter Annahme dieser funktionalen Abhängigkeit kann auch hier (vgl. Gl. 2.22) ϵ_{surf} über

$$-\int \text{Im}(\hat{\epsilon})\,\omega\,\mathrm{d}\omega = \frac{(N-2)I_0 + 2I_{\text{surf}}}{N} = \frac{\pi\eta F}{2\epsilon_0}\left[\frac{N-2}{N}\left(\frac{\epsilon_\parallel + 2}{3}\right)^2 - \frac{2}{N}\left(\frac{\epsilon_{\text{surf}} + 2}{3}\right)^2\right] ,$$

abgeschätzt werden. Speziell ergibt sich für γ die Beziehung $\gamma = \left(\frac{\epsilon_{\text{surf}}+2}{\epsilon_\parallel+2}\right)^2$.

In Abb. 4.20 wurde dazu das Integral von $\Delta R/R$ im Intervall [2–3] eV ($S_0 - S_1$ Übergang) über der Schichtdicke aufgetragen. Dieses Integral ist wegen $\Delta R/R \sim d \times \mathrm{Im}(\epsilon)/\lambda$ proportional zu $d \int \mathrm{Im}(\epsilon)\omega \mathrm{d}\omega$, einem Maß für die Absorption (vgl. Abschn. 2.1.1). Es fällt

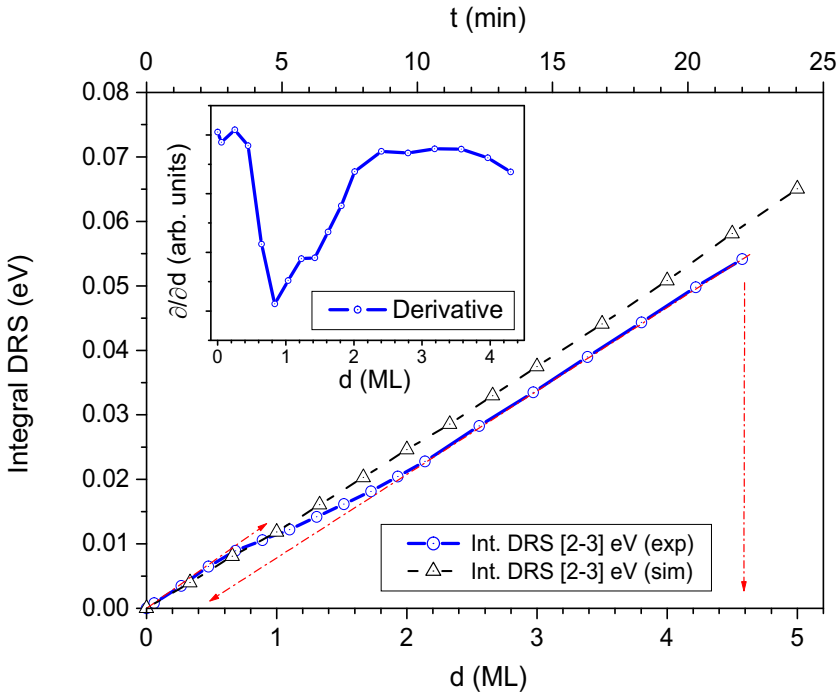

Abbildung 4.20: Integrale differentielle Reflexionsspektren der Probe aus Abb. 4.11, und errechnete integrale DRS Spektren von PTCDA auf Glimmer (190 μm), unter Benutzung der optischen Konstanten von PTCDA [92]. Das Integrationsintervall wurde zu [2–3] eV gewählt, entsprechend der spektralen Signatur des $S_0 - S_1$ Übergangs. Im eingeblendeten kleinen Diagramm ist die Ableitung dieser Daten gezeigt. Aus beiden Kurven ergibt sich eine verringertes Anwachsen der Oszillatorstärke im Schichtdickenbereich von ~1–2 ML. Zusätzlich kann diese Abbildung auch als Beleg dafür dienen, daß die lineare Näherung für $\Delta R/R$ von McIntyre und Aspnes [33] bis zum Schichtdickenbereich von 5 ML noch ihre Gültigkeit behält.

auf, daß außer im Schichtdickenbereich von 0,8–2 ML die Kurve einen konstanten Anstieg besitzt, Indiz für einen gleichmäßigen Zuwachs von Absorptionsstärke pro Schichtdickenintervall.[22] Der Zuwachs der Absorption bis 1 ML Schichtdicke gleicht dem der dickeren Schicht, jedoch ist im Bereich von 1–2 ML ein verminderter Zuwachs zu erkennen. Dies entspricht einer *verringerten* effektiven Oszillatorstärke pro Molekül. Wie ist dieses Verhalten zu erklären?

Beim Vergleich der Diagramme in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 wird ersichtlich, daß der Bereich verminderter effektiver Oszillatorstärke mit dem Bereich einer nahezu konstanten Position des $S_0 - S_1$-Übergangs *Peak1* korrespondiert. Wenn wir nun das oben genannte Modell zur Erklärung heranziehen, ergibt sich folgendes Bild: Im Bereich der Submonolage

[22] Aus dem Anstieg der Kurve im Bereich der höchsten Bedeckungen konnte zudem die genaue PTCDA-Wachstumsrate ermittelt werden. Dazu wurden PTCDA-Filme auf dem entsprechenden Glimmersubstrat (Abb. 4.11) simuliert, dessen Dicke aus den Messungen der optischen Dichte des Substrate unter Verwendung der optischen Konstanten [89] zu 190 μm ermittelt wurde. Unter Verwendung der optischen Konstanten für PTCDA aus [92] wurde so im konkreten Beispiel bei einer Quellentemperatur von $\vartheta \cong 325°$C eine Rate von ~ 0.2 ML/min ermittelt.

steigt der dielektrische Hintergrund von dem durch das Substrat (und Vakuum) vorgegebenen Wert $\frac{1}{2}(1+2{,}6) = 1{,}8 \leq \epsilon \leq 2{,}6$ (niedrigste Bedeckung – Moleküle/bzw. Molekülinseln wirken als Streuer) hin zu einem Wert ϵ_{ML}, der die Monolage bzw. große Inseln charakterisiert. In diesem System wechselwirken die Moleküle nur sehr schwach über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, dabei verschiebt sich *Peak1* mit zunehmender Konzentration zu niedrigeren Energien. Wenn die Bedeckung weiter zunimmt, bleibt der dielektrische Hintergrund während des Monomer-Dimer-Übergangs nahezu konstant $\epsilon_{\mathrm{surf}} \cong \epsilon_{\mathrm{ML}}$, und die Position von *Peak1* bleibt konstant. Der Zuwachs der beobachteten Absorptionsstärke ist proportional $\Delta d \times \left(\frac{\epsilon_{\mathrm{surf}}+2}{3}\right)^2$, aber die Moleküle beginnen in Stapelrichtung zu wechselwirken. Wird die Schichtdicke weiter erhöht, beobachten wir in den Spektren die Mischung aus Anteilen von Volumen und Oberfläche, der Zuwachs ist proportional zu $\Delta d \times \left(\frac{\epsilon_{\mathrm{b}}+2}{3}\right)^2$. Zugleich verschiebt sich *Peak1*, und im Bereich nahezu gleicher Zahl von 'Oberflächen-' und 'Volumenmolekülen' ist *Peak1* stark verbreitert. In diesem Übergangsbereich tritt keine qualitativ neue Wechselwirkung auf. Diese Überlegungen implizieren einen verringerten dielektrischen Hintergrund an der Oberfläche. Durch Auswertung der Anstiege in Abb. 4.20 und unter Annahme einer dielektrischen Konstante in der Volumen (102)-Ebene von $\epsilon_{\parallel} = 4{,}07$ [124] ergibt sich ein Wert von $\gamma \cong 0{,}61$ und somit $\epsilon_{\mathrm{surf}} \cong 2{,}7$. Die Annahme der Herausbildung einer dielektrischen Konstante des Volumens in einer Längenskala von nur einer Gitterperiode ist mit gängigen Theorien kompatibel [59, 125].

Es ist nun noch die Frage zu klären, ob dieser Wert mit der beobachteten Rotverschiebung von *Peak1* (Abb. 4.19) kompatibel ist: In Ermangelung der genauen Kenntnis des Vorfaktors ηF in Gl. 4.5 wurde als Referenz die Position des $S_0 - S_1$ Übergangs in He-Droplets (2,6 eV) angenommen [64]. Mit den gewonnenen Anpassungsparametern (Abb. 4.19) und einer der Parallelkomponenten der dielektrischen Konstanten von $\epsilon_{\parallel} = 4,07$ [124] ergibt sich ein Wert von $\epsilon_{\mathrm{ML}} \cong 2{,}4$. Die ist in Anbetracht der groben Abschätzung eine überraschend gute Übereinstimmung mit obigem Wert. Der dielektrische Hintergrund entspricht somit nahezu dem vom Glimmersubstrat vorgegebenen maximalen Wert von $\epsilon \cong 2{,}6$. Dies kann zudem als Erklärung dafür dienen, daß beim Monomer-Dimer-Übergang keine dielektrisch induzierten Bandenverschiebungen auftraten.

Nachdem der Zuwachs an Oszillatorstärke ab dem Wachstum der dritten Moleküllage durch einen vergrößerten dielektrischen Hintergrund für die innersten Moleküle erklärt werden kann, bleibt als entscheidene Frage der Grund für die Umverteilung der Oszillatorstärke beim einsetzenden Wachstum von Molekülstapeln, resp. dem Übergang von Monomer zum Stapeldimer, zu klären.

Aussagen dazu kann man aus Untersuchungen von Monomeren und Dimeren in gefrorenen Lösungen für Anthrazen und Perylen erhalten [97, 98, 126]. Auch hier wurde für das Stapeldimer neben starken spektralen Änderungen eine im Vergleich zur Monomerabsorption verringerte Oszillatorstärke (Hypochromie) festgestellt. Dieses Verhalten wurde durch den Effekt lokaler Felder, unter der Voraussetzung anisotroper Polarisierbarkeiten und unter Einbezug energetisch höherer Übergänge (d.h. energetisch höher als HOMO-LUMO bzw. S_0-S_1 Übergang) erklärt. Die hierfür verwendeten Modelle wurden bereits früh zur Erklärung von optischen Untersuchungen an DNS-Polynukleotidsträngen und -Einzelnukleotiden auf der Basis von erweiterten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entwickelt [127, 128]: Im einfachsten Ansatz einer 1-dimensionalen Anordnung erhält man für eine kettenförmige lineare Anordnung der Übergangsdipolmomente hyperchromes,[23] im Fall einer Stapelanordnung (paralle-

[23]Hyperchromie: beobachtbare Oszillatorstärke des Ensembles ist gegenüber Summe der einzelnen Oszil-

le Übergangsdipolmomente) hypochromes Verhalten für den niederenergetischen Übergang [128]. Hierbei 'verschwindet' keine Oszillatorstärke, sondern durch Mischung verschiedener Übergänge gleicher Symmetrie (bzw. Orientierung) tritt eine energetische Umverteilung ('configuration mixing [129]') auf, die die spektralen Verschiebungen begleitet.[24] Die beobachtete Hyperchromie führt so zu dem Schluß, daß energiereichere Zustände einen beträchtlichen Anteil an der Dimer-Bindung bzw. an der Wechselwirkung im PTCDA-Dimer besitzen.

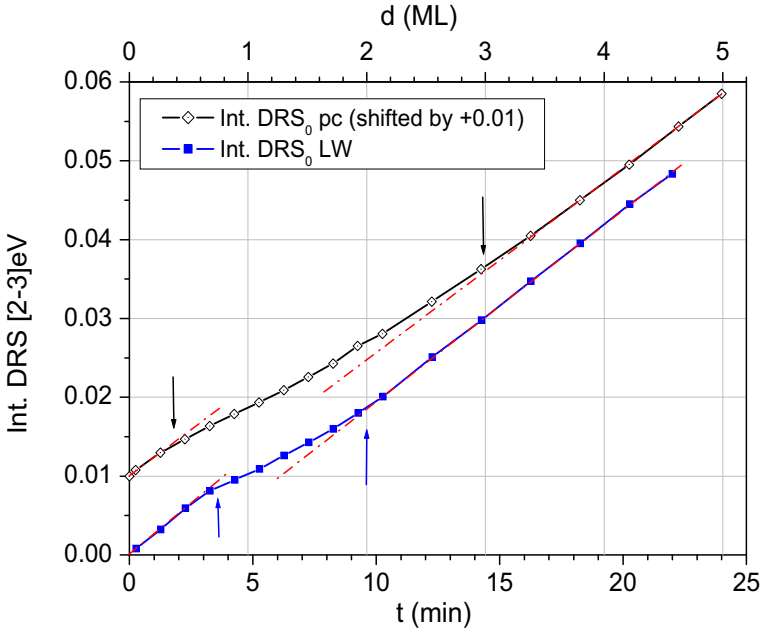

Abbildung 4.21: Integrale differentielle Reflexionsspektren einer Probe mit vorherrschendem Lagenwachstum (LW, aus Abb. 4.11) und einer Probe mit polykristallinen Wachstum (pc, aus Abb. 4.17*b)*, zur Übersichtlichkeit verschoben gezeichnet). Die zugrundeliegenden DRS-Daten wurden nicht driftkorrigiert, sondern zur Einfachheit so verschoben, daß am langwelligen Ende (keine PTCDA Absorption) die Spektren in Null auslaufen. Die schon bei kleineren Schichtdicken einsetzende Aggregation führt im Vergleich zu Lagenwachstum zum verlangsamten Anwachsen des dielektrischen Hintergrundes. Durch unterschiedliche Dicken des Glimmersubstrates unterscheiden sich die Kurven geringfügig im Anstieg.

Im Vergleich von Lagenwachstum und polykristallinem Wachstum ist in Abb. 4.21 ersichtlich, daß der Bereich verminderten Anwachsens der Absorption bei polykristallinem Wachstum weitaus größer ist. Zudem läßt sich aus Abb. 4.17*b)* das Maximum von *Peak1* beim Übergang von Monomer- zu Aggregatabsorption an $\simeq$2,37 eV finden, weit mehr im Blauen als bei Proben mit vorherrschenden Lagenwachstum (2,34 eV) – ein weiteres Indiz für kleinere Aggregate. So scheint die Herausbildung der "3. Dimension" entscheidend für die Zunahme des dielektrischen Hintergrundes der Volumenmoleküle, $\epsilon_{\|}$, zu sein, wie die oben gezeigten Ergebnisse zeigen. Auch im Bezug auf die bei der Betrachtung des

latorstärken erhöht.

[24]Zum Verständnis sei auf Gl. 2.39 mit $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$ verwiesen. Das je nach Orientierung unterschiedliche Vorzeichen in dem Ausdruck der Form $\alpha \cdot (1 \pm f\alpha)^{-1}$ bewirkt bei mehreren Übergängen in α eine unterschiedliche Mischung, und so neben den schon diskutierten Verschiebungen auch verschiedene Integralwerte über die einzelnen Banden.

Monomer-Oligomer-Übergangs diskutierten Modelle [27, 103, 123] spielen die hier gewonnenen Erkenntnisse bzgl. der Herausbildung des dielektrischen Hintergrundes eine entscheidende Rolle für die Modellierung der Spektren. So z.B. ist die Existenz oder Nichtexistenz von isosbestischen Punkten in diesem Schichtdickenbereich empfindlich vom dielektrischen Hintergrund abhängig (vgl. Abb. 4.15).

Gibt es alternative Ansätze, die die beobachteten Effekte erklären? Eine Umverteilung von Oszillatorstärke von Frenkel- hin zu Ladungstransferexcitonen, die eine große Komponente ihres Übergangsdipols senkrecht zu den Molekülebenen haben, ist denkbar. Eine Änderung der meßbaren Oszillatorstärke würde mit dem Monomer-Dimer-Übergang einsetzen, um ab dem Dimer-Trimer Übergang, wenn sich mit zunehmender Schichtdicke die Intensität von Frenkel- und Ladungstransferexcitonen im gleichen Maße erhöht, wieder zu verschwinden. Diesem Effekt ist beim Monomer-Oligomer-Übergang jedoch nur eine unwesentliche Rolle zuzuordnen, denn die Gesamtoszillatorstärke der CT-Übergänge liegt wie bereits erwähnt nur in der Größenordnung von 2–3% [24, 56, 57].

Es soll noch erwähnt werden, daß es durchaus auch völlig andere Ansätze zur Erklärung der Bandenverschiebungen gibt: Von Leonhardt *et al.* [62] beobachtete schichtdickenabhängige Energieverschiebungen in Fluoreszenzanregungsspektren polykristalliner Filme von 3–80 ML Dicke, wie auch die bereits erwähnten Messungen von So *et al.* [117] wurden als Superposition der leicht verschiedenen Spektren von PTCDA in α- und β-Phase interpretiert. Dabei wird von einem bevorzugten Wachstum von α- oder β-Kristalliten je nach Schichtdicke und Präparationsbedingungen ausgegangen. Diese Erklärung kann jedoch aus mehreren Gründen für unseren Fall ausgeschlossen werden: zum einen wurden die in [62] untersuchten polykristallinen Filme bei tiefen Temperaturen ($-170°$C) deponiert und anschließend ausgeheizt ($100°$C), zum anderen ist durch das Wachstum von sehr großen Domänen und durch die oben belegte vollständige Substratbedeckung in unserem Fall eine Umkristallisation während des Schichtwachstums aufeinanderfolgender Moleküllagen unwahrscheinlich. Gravierende Effekte können jedoch durch verschiedene Schichtdicken und Kristallitgrößen gleichen Materials hervorgerufen werden, wie eindrucksvoll der nächste Abschnitt zeigt.

Letztendlich ist es möglich, durch die Auswertung der Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande (*Peak1*) in Abhängigkeit von der Schichtdicke neue Daten zur Entwicklung der Festkörperverschiebung (*gas-to-crystal shift*) für PTCDA zu erhalten. Dieser Parameter spielt eine entscheidende Rolle in den Excitonmodellen [56, 57] und konnte hier durch die Kombination der präzisen Methoden DRS und OMBE direkt bestimmt werden. Für die Verschiebung der Übergangsenergie vom Monomer zum Oligomer kann auf Glimmer ein Wert von ~ 160 meV angegeben werden.

Die Beobachtung, daß der Zuwachs des integralen DRS Signals mit zunehmender Schichtdicke konstant bleibt, bzw. dem der simulierten Schichten folgt, führt zum Schluß, daß eine verstärkte Aufrauhung der Schicht (die mit einem verringerten Signal einherginge) im betrachteten Schichtdickenbereich bis 4 ML ausgeschlossen werden kann. Ob sich dieser Befund auch bei großen Schichtdicken bestätigt, wird im nächsten Abschnitt geprüft.

Dicke Schichten - Dünnschichteffekte und Rauhigkeit

In Abb. 4.22*a)* sind die differentiellen Reflexionsspektren von PTCDA-Schichten für zunehmende Schichtdicken bis ca. 13 nm dargestellt. Die Schichtdicken wurden mit den optischen Konstanten für PTCDA-Filme [92] durch Anpassung ermittelt und stehen in Einklang mit den Aufzeichnungen des Schichtdickenmonitors. Die Änderung des Charakters der Spektren

äußert sich durch eine starke Betonung der niederenergetischen Bande *Peak1*, die mit zunehmender Schichtdicke die Intensität der höherenergetischen Banden an 2,4 und 2,6 eV übersteigt, sowie dem Auftauchen einer höherenergetischen Schulter an 2,8 eV. Diese Charakteristika werden auch von den simulierten Spektren geteilt, sind Ausdruck schon erwähnter optischer Dünnschichteffekte und nicht in einer Änderung der optischen Parameter der Schicht begründet. So verschiebt sich ebenfalls in den (mit gleichen optischen Konstanten) simulierten Filmen die Position von *Peak1* mit zunehmender Schichtdicke von 2 nm bis 13,3 nm von 2,22 eV zu 2,18 eV.

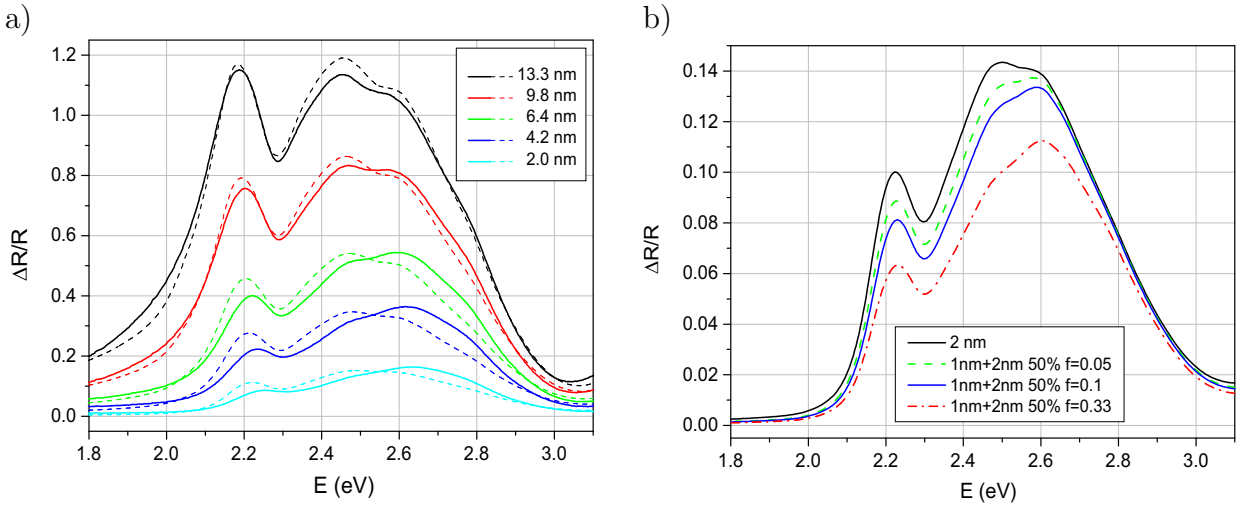

Abbildung 4.22: (a) DRS-Spektren von PTCDA auf Glimmer (d$\simeq$ 250μm) für größere Schichtdicken. Dick eingezeichnet sind die experimentellen Daten und gestrichelt die Anpassungen zur Ermittelung der Schichtdicke mit den optischen Konstanten aus [89, 92] (Dickenwerte $\pm$10%). Die in Folge der langen Meßzeit ($\simeq$200 min) erhebliche Drift wurde aus experimentellen Daten im Zuge der Anpassung minimiert (Annahme mechanischer und thermischer Drift über $D^t(E) = D_0 + D_1 \cdot E$, s. Kap. 3).
(b) Simulierte $\Delta R/R$-Spektren für PTCDA-Filme mit effektiv 2 nm Dicke (6 ML) unter Benutzung der optischen Konstanten aus [89, 92] (Glimmerdicke 150 μm). Der Film ist zusammengesetzt aus einem 1 nm dicken massiven Teil und einer granularen Oberflächenschicht von 2 nm Dicke und 50% PTCDA-Füllgrad (s. Text). Zunehmende Gestaltfaktoren charakterisieren eine größere Rauhigkeit, die Position der niederenergetischen Bande (Peak1) ist nur gering beeinflußt, sie zeigt eine Blauverschiebung von $\sim$ 8 meV.

Mit abnehmender Schichtdicke wird die Anpassung jedoch zunehmend schlechter. Der Grund dafür ist in dem steigenden Einfluß der Oberflächenrauhigkeit zu suchen: Die benutzten optischen Konstanten repräsentieren die optischen Eigenschaften von Filmen großer Dicke. Die Rauhigkeit dieser Filme ist im Vergleich zu ihrer Gesamtdicke gering, d.h. die Dicke der aufgerauhten (granularen) 'Oberflächenschicht', die die Rauhigkeit widerspiegelt, ist im Vergleich zur Filmdicke sehr klein. Im Fall geringerer Schichtdicken gewinnt diese 'Oberflächenschicht' einen entscheidenden Einfluß auf die optischen Eigenschaften. Dies steht nicht im Widerspruch zu dem aus der vollständigen Wandlung der Spektren von Monomer bis Trimer gezogenem Schluß, daß Lagenwachstum (Frank-van-der-Merve) zumindest für die ersten Moleküllagen (0–4 ML) von PTCDA auf Glimmer vorherrscht (um Unterschied z.B. zu PTCDA auf Gold s.u.): So ist unter der Annahme von nahezu Lagenwachstum bei einer Schichtdicke von 4 ML ohne weiteres der Fall von 2 geschlossenen Lagen und das be-

ginnende Wachstum der vierten auf einer dritten noch nicht geschlossen Lage denkbar. In diesem Beispiel beträgt somit der Anteil der Oberflächenschicht 50% der Gesamtdicke. Eine Modellierung der Rauhigkeit liefert je nach Wachstumsmodell ein mehr oder weniger oszillatorisches Verhalten der Oberflächenrauhigkeit mit einem unterschiedlichen Anwachsen der Dicke der 'Oberflächenschicht' [130, 131].

Der Einfluß bzw. die Auswirkung von Inselwachstum und Oberflächenrauhigkeit auf die Spektren soll hier am Beispiel der dünnsten in Abb. 4.22*a)* gezeigten Schicht von 2 nm Dicke demonstriert werden, ohne jedoch in dieser Arbeit eine quantitative Rauhigkeitsanalyse durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde die PTCDA-Schicht von effektiv 2 nm (ca. 6 ML) Dicke aus einer 1 nm dicken massiven Schicht und einer 2 nm dicken Schicht von 50% Füllfaktor und verschiedenen Partikelformen, in erster Näherung verschiedenen Inselgrößen entsprechend, modelliert. Die Spektren sind in Abb. 4.22*b)* dargestellt. Im Bereich eines Formfaktors von $0,05 < f < 0,33$ unterscheiden sich die Spektren nicht wesentlich für eine aggregierte Struktur (EMA nach Bruggeman [13]) bzw. für eine Körnchenstruktur (Maxwell-Garnett [12]), so daß in Abb. 4.22*b)* nur die Simulation für das Maxwell-Garnett Modell gezeigt ist. Ein Gestaltfaktor von $f = 0{,}33$ entspricht kugelförmigen Körnchen, während $f = 0{,}1$ liegenden linsenförmigen Scheibchen mit einem Durchmesser-zu-Dicke Verhältnis von ca. 8 entspricht. Weiter abnehmende Rauhigkeit wird durch noch flachere Scheibchen mit $f = 0{,}05$ d.h. $\varnothing/d = 25$ modelliert ($f \to 0$ beschreibt den Übergang zu unbegrenzten Inseln, also einer geschlossenen Lage mit 50% Dicke).

Abbildung 4.22*b)* zeigt deutlich, daß mit zunehmender Rauhigkeit sowohl die Form als auch die Intensität der Spektren beeinflußt wird, Einflüsse auf die Bandenlagen sind gering. Mit zunehmendem Gestaltfaktor f gewinnt *Peak3* an $\simeq 2{,}6$ eV im Vergleich zu *Peak2* an 2,4 eV deutlich an Intensität. Diese Erscheinung steht im Einklang mit der Form der $\Delta R/R$-Spektren für dünnere Schichten, als Ausdruck eines gesteigerten Einflusses der Oberflächenschicht (vgl. auch Abb. 4.11). Somit stellen die durch Anpassung an die optischen Spektren ermittelten PTCDA-Schichtdicken nur untere Schranken für die aufgebrachte Materialmenge dar.

Vergleich zu ex situ ΔOD-Messungen

Um die *in situ* gewonnenen DRS-Resultate zu einer optischen Standard-Meßmethode in Bezug zu setzen sowie direkt mit Literaturdaten vergleichen zu können, wurden die Proben aus dem UHV-System ausgeschleust, um anschließend die Absorptionsspektren (*ex situ*) zu bestimmen. Aus der Differenz der optischen Dichte der Probe vor Einbringen in das UHV-System und der optischen Dichte der beschichteten Probe ergibt sich die effektive optische Dichte ΔOD.

Die Form der Absorptionsspektren ist im überwiegenden Teil äquivalent zu der der DR-Spektren, wenn die Filme dicker als 2–3 ML sind, siehe Abb. 4.23. Mit abnehmender Schichtdicke bis hinab zu 1 ML behalten die Spektren ihren 'polykristallinen' Charakter. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich die Filme während der Zeit des Probentransfers an Luft umordnen. Da PTCDA eine nicht verschwindende Wasserlöslichkeit aufweist [91], kann als Katalysator für diesen Prozeß ein adsorbierter Wasserfilm in Betracht gezogen werden, der bei endlicher Luftfeuchte die Probe überzieht. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde versucht, diesen Prozeß durch Reduktion der Luftfeuchte im Spektralphotometer zeitlich aufzulösen. Dazu wurde das Spektrometer durch Deponieren von Trockenmittel in der Meßkammer getrocknet, und die Probe in einem Exsikkator möglichst schnell aus der

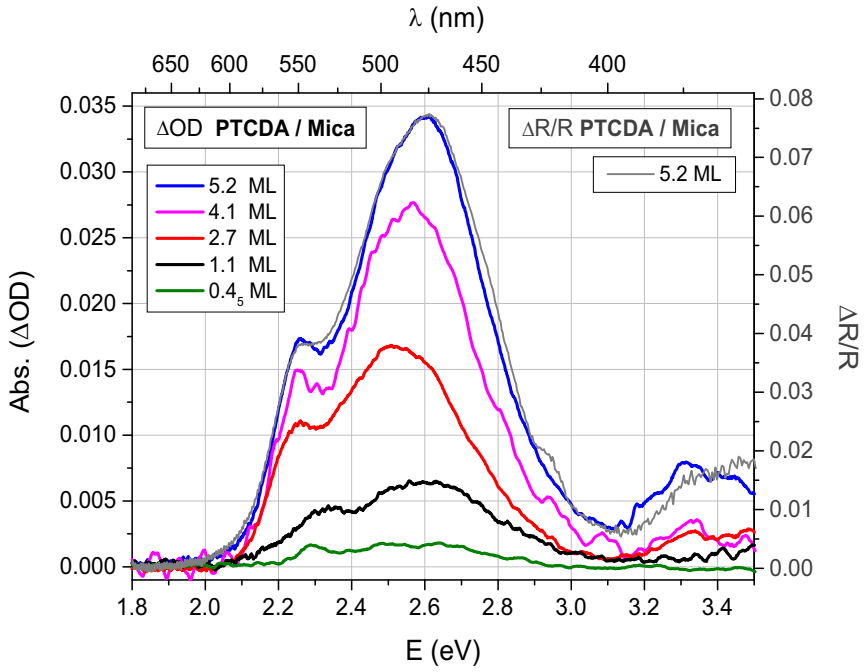

Abbildung 4.23: Absorptionsspektren (ΔOD) untersuchter PTCDA-Filme auf Glimmer(0001) mit unterschiedlichen Endschichtdicken von 0,4 bis ≃4,5 ML. Die optische Dichte der Filme wurde als Differenz der optischen Dichten der Probe vor und nach der Moleküldeposition bestimmt. Zum Vergleich ist für eine Probe (5,2 ML) das $\Delta R/R$-Spektrum dargestellt (grau gestrichelt). Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung zwischen $\Delta R/R$ und ΔOD.

mit trockenem Stickstoff belüfteten Schleusenkammer in das Photometer transferiert. Die zeitliche Entwicklung der Spektren, gezeigt in Abb. 4.24, bestätigt die Vermutung. Durch Aggregation wird nicht nur die niederenergetische Bande (*Peak1*) beeinflußt, auch nimmt die Gesamtintensität der Absorption ab, wie aus Tabelle 4.5 hervorgeht.[25]

In Abb. 4.25 ist die Position der niederenergetischen Absorptionsbande (*Peak1*) in $\Delta R/R$ und ΔOD-Messung über der Filmdicke vergleichend dargestellt. Für große Schichtdicken hinunter bis 3 ML PTCDA zeigen die DRS und Absorptionsspektren neben der schon genannten Übereinstimmung in der spektralen Form auch Äquivalenz in der spektralen Verschiebung der Absorptionsbande (≃ 20 meV). Hingegen setzt die Verschiebung im Fall dünnster Schichten bei den ΔOD-Messungen im Vergleich zu den $\Delta R/R$-Messungen verzögert ein. An Luft werden durch die obengenannten Umordnungsprozesse aus dem dünnen PTCDA-Film größere molekulare Aggregate/Kristallite gebildet. In diesen ist durch einen größeren dielektrischen Hintergrund die Absorption rotverschoben, zudem entstehen Aggregate mit PTCDA-Kettenlängen größer als $N = 3$, die ein im Vergleich zur Monolage sehr verschiedenes Spektrum haben (siehe oben). Die Bildung größerer Cluster wird im Falle abnehmender Schichtdicken zunehmend erschwert, und die spektrale Position von *Peak1* gleicht sich der der DRS Messungen an. Ein Begleiteffekt des durch die Aggregatbildung aufreißenden molekularen Films ist eine abnehmende absorbierende Fläche mit zwar stärker absorbierenden,

[25] Unter Verwendung der optischen Konstanten von PTCDA aus Ref. [92] und Werten der integralen optischen Dichte für dünne PTCDA-Filme [56], kann ein integraler Absorptionsindex von $\sim 2,5 \cdot 10^{+5}$ cm^{-1} eV für Filme der Dicke $\leq$ 5 nm bestimmt und so die effektive Dicke der molekularen Schicht berechnet werden, siehe Anhang A.2.

Tabelle 4.5: Nominelle Endschichtdicken d_{dep} verschiedener PTCDA/Glimmer Proben (ermittelt über Rate bzw. Schichtdickenmonitor) im Vergleich zu Dickenwerten d_{OD} ermittelt über die integrale optische Dichte aus den *ex situ* Absorptionsmessungen. Es fällt auf, daß die optisch ermittelten Schichtdicken (±10%) für die dünnsten Filme durch Aggregationsprozesse weit unterhalb der erwarteten Schichtdicken liegen (siehe Text).

d_{dep} (ML)	$\int$ OD dE (cm^{-1}eV)	d_{OD} (Å)	(ML)
0.75	0.0015	1.4	0.43
2.4	0.0087	9.1	2.5
4.1	0.0138	14.4	4.0
5.2	0.0174	18.2	5.0

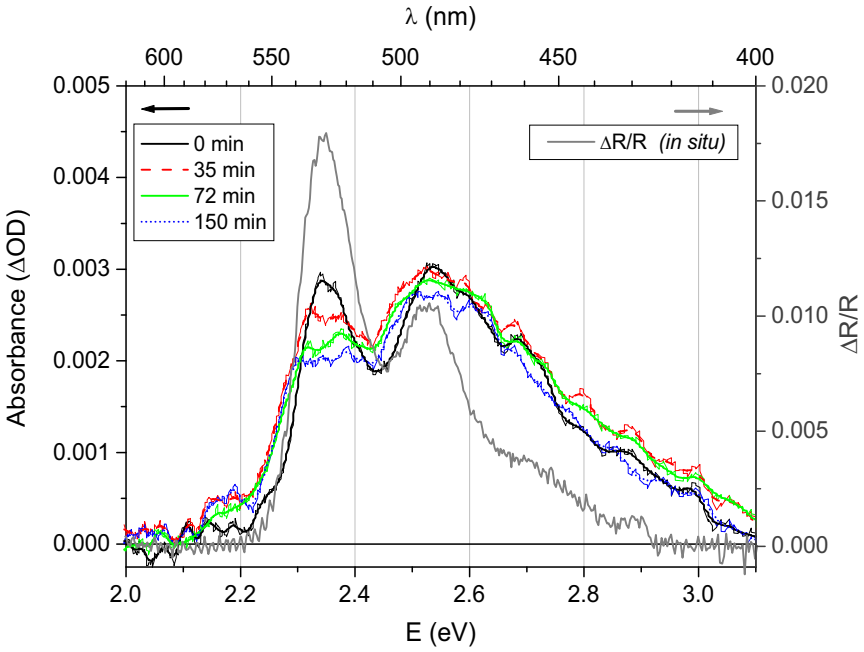

Abbildung 4.24: Die Zeitabhängigkeit der ΔOD-Spektren eines dünnen ca. 0,75 ML dicken PTCDA-Films auf Glimmer(0001) in einem 'getrockneten' Spektralphotometer an Luft. Die Zeit t=0 entspricht der ersten Messung nach dem Transfer von der Vakuumschleuse in das Spektrometer in einem Exsikkator (Dauer ca. 5 min). Durch die geringe Dicke des Glimmersubstrates führen schon geringe Abweichungen in der Positionierung der Probe zu sichtbaren Interferenzmodulationen in den ΔOD-Spektren. Messungen derselben Probe zeigen ein um ca. 15–20 meV rotverschobenen *Peak1*. Zum Vergleich ist das zugehörige $\Delta R/R$-Spektrum gezeigt (graue Linie). Die ΔOD-Spektren wurden rauschgefiltert (Leefilter, Fenstergröße 5 Punkte [132]).

aber weniger dicht liegenden Partikeln. Dies erklärt die reduzierten optischen Dichten, die in Tabelle 4.5 auffallen. Für Filme dicker als 3 ML wurde hingegen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, keine Zeitabhängigkeit der Absorptionsspektren in Zeitskalen bis hin zu einigen Tagen beobachtet.

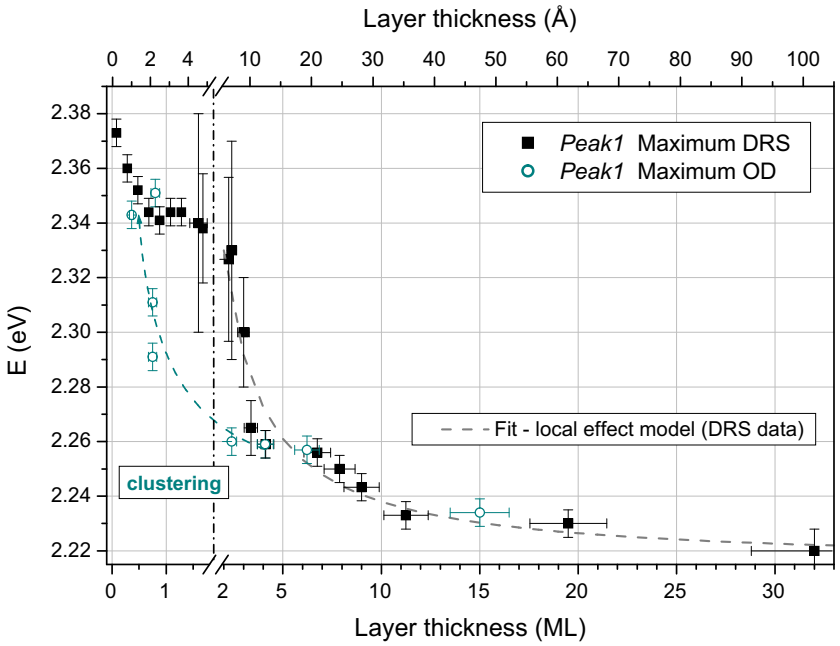

Abbildung 4.25: Die Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande *Peak1* (Unsicherheit durch Fehlerbalken angezeigt) in $\Delta R/R$ und ex situ Absorptions- (ΔOD) Spektren für verschiedene PTCDA-Filmdicken auf Glimmer(0001), vgl. Abb. 4.19. Im Fall dünnster Schichten setzt die starke spektrale Verschiebung in ΔOD bei dünnen Schichten, durch Umordnungsprozesse und Aggregatbildung an Luft, später ein.

4.2.4 Emission: Photolumineszenz

Monomer-Oligomer-Übergang Die Emissionseigenschaften großer Aromate ändern sich sehr stark bei der Bildung von Aggregaten durch die auftretenden Wechselwirkungen. Bei Filmen von Perylen und Derivaten wird bei Raumtemperatur i. allg. eine niederenergetische breitbandige Emission aus Excimerzuständen beobachtet. Für PTCDA und verwandte Verbindungen gibt es hierzu eine Reihe von Untersuchungen an Molekülkristallen und dünnen Filmen als auch von Einzelmolekülen und Aggregaten, eingebettet in Festkörpermatrizen [63, 106, 126, 133–135, um nur eine Auswahl zu geben]. Für die Excimeremission sind molekulare Aggregate notwendig; daß sie durch die Bildung von Stapeldimeren einsetzt, konnte u.a. im Fall von Anthrazen direkt nachgewiesen werden [98]. Auch im Fall von Perylen und Derivaten kann davon ausgegangen werden [108, 126, 135–137]. Wenn es möglich ist, den Übergang von molekularer Emission zu Excimeremission bei dem Übergang von Monomer zu Dimer auch in unserem System nachzuweisen, kann man Lagenwachstum und die Bildung von 1-dimensionalen Molekülstapeln in unserer Filmstruktur als eindeutig belegt ansehen. Im Fall von PTCDA auf Alkalihalogeniden ist dieser Zusammenhang durch kombinierte AFM/Photolumineszenzmessungen bereits untersucht worden [52].

In Abb. 4.26 sind die Emissionsspektren für PTCDA auf Glimmer mit zunehmender Filmdicke gezeigt. Mit Start der Filmdeposition erscheint an 2,14 eV eine Bande, die mit der Schulter bei 1,97 eV die Emission des $S_1(0) \rightarrow S_0(1)$ bzw. des $S_1(0) \rightarrow S_0(2)$ Übergangs darstellen, entsprechend einer vibronischen Progression von 0,17 eV. Die für meßbare Photolumineszenzintensitäten notwendige hohe Anregungsintensität führte zu einer Laser-/Kantenfilterkombination, mit der die Emission des $S_1(0) \rightarrow S_0(0)$ Übergangs nicht sichtbar

ist (vgl. Tab. 3.2). Über die vibronische Progression von 0,17 eV läßt sich seine Position aber zu ≃2,31 eV abschätzen. Verglichen mit der Bande des $S_0 \rightarrow S_1(0)$ im $\Delta R/R$ Spektrum des dünnsten Films (vgl. Abb. 4.10) an ≃2,37 eV ergibt sich eine Stokesverschiebung von ca. 60 meV. Dieser Wert ist etwas größer als der Wert für PTCDA gelöst in CH_2Cl_2 (47 meV).

Mit zunehmender Bedeckung wandert die Emission des $S_1 \rightarrow S_0$ Übergangs (nahezu parallel zur Verschiebung in den $\Delta R/R$-Spektren) zu niedrigeren Energien, um bei einer Schichtdicke von 2,9 – 3,4 Å an 2,12 eV wieder zu verschwinden. Erst ab einer Schichtdicke von 7,3 Å erscheint an 1,73 eV eine neue breite Bande, die mit zunehmender Schichtdicke progressiv anwächst, und der Excimeremission zugeordnet werden kann [52, 55, 106, 108].

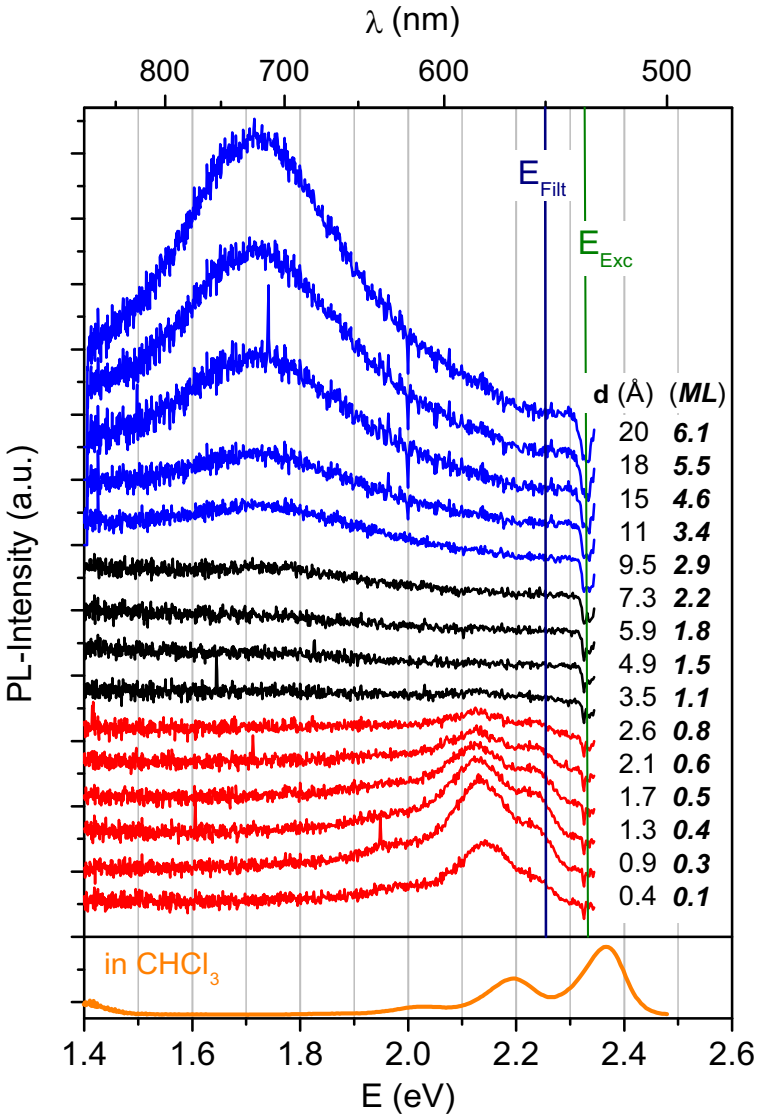

Abbildung 4.26: Emissionsspektren von PTCDA auf Glimmer im Schichtdickenbereich 0,4–20 Å (entsprechend ≅ 0,13–6,1 ML). Wegen Anregung bei $\lambda_{\mathrm{Exc}} = 532$ nm, entsprechend $E_{\mathrm{Exc}} \cong 2.33$ eV und eingesetztem Kantenfilter an $\lambda_{\mathrm{Filt}} = 550$ nm, entsprechend $E_{\mathrm{Filt}} \cong 2.25$ eV, ist nur die Bande der 2. Schwingungsprogression 2,13 eV sichtbar. Im unteren Bereich ist zum Vergleich die Lumineszenz des $S_1 - S_0$ Übergangs von PTCDA gelöst in Chloroform $CHCl_3$ gezeigt. Der Übergang von Monomeremission zu Excimeremission an 1,73 eV ist mit einem starken Abfall der Quantenausbeute verbunden.

Es stellt sich die Frage nach dem schnellen Abklingen der Monomeremission, noch ehe die Bildung der ersten Monolage vollendet ist, sehr gut sichtbar in der Darstellung in Abb. 4.27. Der Grund hierfür ist im Entstehen einzelner Dimere und in einem effektiven Energietransport zu diesen zu suchen. Im Stapeldimer ist ein direkter Übergang vom niederenergetischen Singulettzustand in den Grundzustand dipolverboten (ebenso wie dessen Anregung – H-Aggregat, siehe 2.2.2), die längere Lebensdauer ermöglicht somit die Bildung neuer Zerfallskanäle [138]. Da bei Raumtemperatur neben dem strahlenden Zerfall des Excitons auch eine Reihe von nichtstrahlenden Kanälen bedient werden, ist die Quanteneffizienz im Vergleich zum Monomer geringer, sie steigt bei tiefen Temperaturen wieder an (vgl. [106, 134, 135]). Im Fall von Perylenderivaten überwiegt bei Raumtemperatur wie bereits erwähnt die Excimeremission. In amorphen PTCDA-Filmen auf Quarzsubstraten wurde von Gomez *et al.* [63] ein ähnliches Verhalten beobachtet: Während die Absorptionsspektren[26] Monomercharakter behielten, setzte bereits bei sehr geringen Filmdicken von 0,15 Å ($\simeq$0,05 ML) Excimeremission auf Kosten der Monomeremission ein. Durch die Bildung von molekularen Aggregaten im amorphen Film entstehen energetisch tiefliegende Zustände ('Traps'), die durch Excitonendiffusion besetzt werden können. In diesen findet dann überwiegend der strahlende als auch nichtstrahlende Zerfall des Excitons statt. Im vorliegenden Fall von PTCDA auf Glimmer setzt dieser Prozeß später ein, ein Zeichen relativ hoher Ordnung – nur relativ wenig Dimere können Energie dem Monomersystem entziehen. Weiterhin ist das völlige Verschwinden der Monomeremission erst zwischen 2,6 und 3,5 Å, also mit Vollendung der ersten Monolage, zu beobachten. Erst dann wird ein effizienter Energietransfer möglich. Die sehr geringe Quantenausbeute der Excimeremission (ca. 0,5–1% im Vergleich zum Monomer in Lösung, vgl. [136, 139]) läßt die Emission der Schichten dünner als 7,3 Å unter das Detektionslimit fallen und verhindert eine direkte Beobachtung der Dimerfluoreszenz. Die mit weiter zunehmender Schichtdicke wieder zunehmende Quantenausbeute in Abb. 4.27 weist auf einen, mit der Lumineszenz in Konkurrenz stehenden, schichtdickenabhängigen und strahlungslosen Zerfallsprozeß der Excitonen hin – der Grenzflächenlöschung: An der Oberfläche sowie an der substratzugewandten Seite können die Excitonen strahlungslos zerfallen. Bei unveränderter Excitonendiffusion in der PTCDA Schicht steigt somit die Quanteneffizienz pro Molekül mit zunehmender Schichtdicke durch Abnahme des Einflusses der Grenzflächenlöschung wieder an (vgl. auch Kap. 5) [140].

Im Vergleich zur Photolumineszenz ultradünner PTCDA-Filme auf Alkalihalogeniden und Glas liegt der $S_1 - S_0$ Übergang des Monomers auf Glimmer bei niedrigeren Energien: Bei sehr dünnen amorphen Filmen von PTCDA auf Quarzglas (T=10 K) wird die schwache Emissionsbande dieses Übergangs (neben einer starken Aggregatemission an $\simeq$2,08 eV) bei $\simeq$2,39 eV gefunden, und ergibt mit der Position des $S_0(0) - S_1(0)$ Übergangs an 2,44 eV eine Stokesverschiebung von 50 meV [63], etwas kleiner als hier gefunden. Auf KCl wird die $S_1(0) - S_0(0)$-Bande bei 2,41 eV beobachtet [52]. Die dielektrischen Konstanten für Quarzglas und Kaliumchlorid (KCl) betragen ϵ_{QG} =2,1 bzw. ϵ_{KCl} =2,2. Somit sind Absorption und Emission im Vergleich zu Glimmer ($\epsilon \cong 2{,}6$) blauverschoben.[27] Eine bei dem System PTCDA/KCl beobachtete verringerte vibronische Progression von 160–150 meV deutet nach Schlettwein *et al.* auf eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Molekül und polarem Substrat hin [52], so daß ein Vergleich mit dem System PTCDA/Glimmer nicht ohne weiteres

[26] Es wurden im eigentlichen Sinne Fluoreszenzanregungsspektren gemessen, die jedoch weitgehend den Absorptionsspektren entsprechen, Details siehe Originalref. [63].

[27] Zur Orientierung seien die Brechzahlen angegeben: $n_{\mathrm{NaCl}} = 1.544$; $n_{\mathrm{KCl}} = 1.490$; $n_{\mathrm{QG}} = 1.458$ (jeweils bei 589 nm).

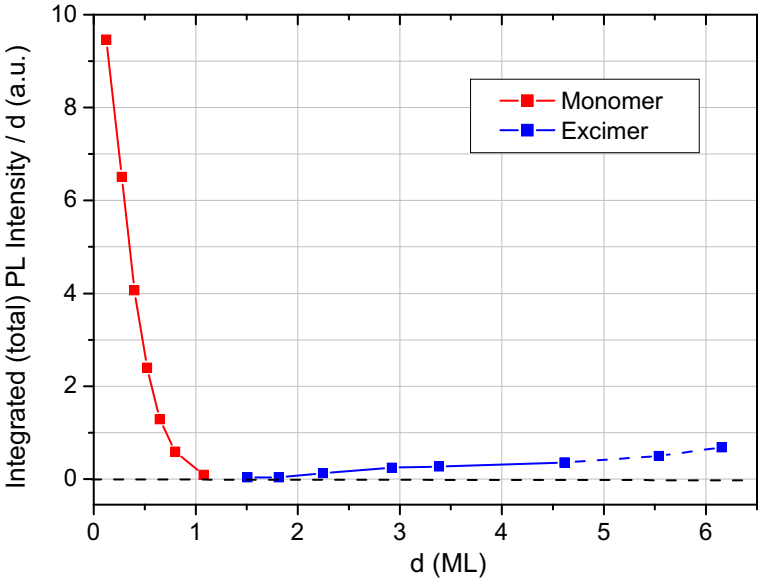

Abbildung 4.27: Auf die Filmdicke normierte Intensität der Emission (integrierte Emissionsspektren) von PTCDA auf Glimmer im Dickenbereich des Monomer-Oligomer-Übergangs (vgl. auch [6]). Der Einfluß des Kantenfilters wurde eliminiert. Die Faltung des Transmissionsspektrums des Kantenfilters und der Emissionsbanden der Monomeremission bewirkt die Verminderung der detektierten integralen Emission des PTCDA-Monomers um ca. 50% (Simulation).

möglich ist.

Ein vergleichbares molekulares System, untersucht in einem anderen Zusammenhang, ermöglicht einen Vergleich zur Monolage: Zwei über eine molekulare 'Brücke' gekoppelte Perylenimid-Rümpfe, die zwei nahezu entkoppelte Systeme mit definiertem Abstand bilden, wurden von Christ *et al.* [99] mittels Einzelmolekülspektroskopie untersucht. Es gelang, entweder nur einen oder beide Rümpfe elektronisch anzuregen und die Intensität auszuwerten. Man erhielt monomertypische Fluoreszenzsignale, mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 und mit einer unterschiedlichen Position der ersten Fluoreszenzbande. Eine Anregung auf beiden Rümpfen ist mit einer langwelligeren Bande verbunden, verständlich durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung einer linearen Anordnung der Perylenrümpfe (vgl. Kap. 2.2.2). Die Abhängigkeit von der Länge des molekularen Abstandshalters äußerte sich in einer unterschiedlichen Verschiebung zwischen Doppel- und Einfachanregung und einer vergrößerten Breite der Banden bei geringerem Abstand. Dies ist eine weitere Verifikation der hier gemachten Beobachtung, daß eine Monolage von PTCDA-Molekülen ein dem monomertypisches Spektrum mit evtl. leicht verbreiterten Banden liefert (vgl. auch [27]).

Die Probe in Abb. 4.26 wurde im Anschluß durch DRS- und Absorptionsmessungen charakterisiert, und zeigte keine Abweichungen zu den unter Normalbedingungen, d.h. ohne intensive Laserbelichtung, gewachsenen Proben. Nichtsdestotrotz kann eine lokale Veränderung des Filmwachstums durch den hohen Energieeintrag nicht ausgeschlossen werden. Um auch für die Monolagen ein meßbares Signal zu erhalten, wurden ca. 100 mW Lichtleistung eingestrahlt und auf $\sim$100 μm fokussiert. Dies entspricht einer Energiedichte von ca. 1 kWcm^{-2}, wovon ca. 30–40% von der Probe absorbiert werden.

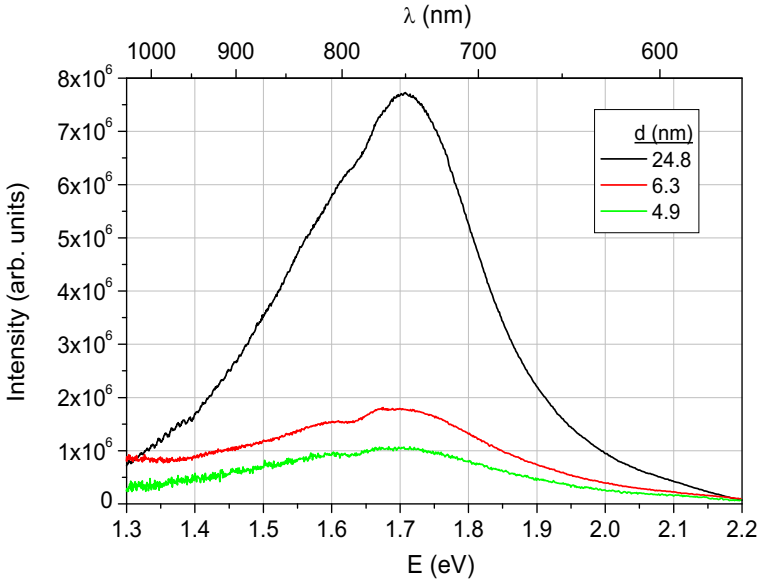

Abbildung 4.28: Emissionsspektren von PTCDA auf Glimmer im Schichtdickenbereich von 4,9 nm bis 24,8 nm ($\simeq$ 15–75 M) mit breiter Excimeremission bei 1,73 eV.

Dickere Schichten Die Form der Excimeremission bleibt für größere Schichtdicken konstant, das Maximum der Emissionsbande liegt an 1,71 eV mit einer Schulter an 1,55–1,60 eV, wie in Abb. 4.28 gezeigt. Diese spektrale Form entspricht den Emissionsspektren dickerer PTCDA Filme auf Quarzglas-Substraten bei Raumtemperatur [55].

Die Emissionsspektren dickerer Filme in der Literatur zeigen durch leicht verschiedene Filmstrukturen oft geringe Abweichungen in der Position der Excimerbande, die mit verschiedenen Kristallphasen der Kristallite erklärt wurde: in α-PTCDA liegt die Excimerbande an $\simeq$1,72 eV, während sie in β-PTCDA an 1,78 eV gefunden wird [106, 141]. So wird für das System PTCDA/Si(100):H eine Excimerposition an $\simeq$1,75 eV gemessen, für dünne Schichten von PTCDA auf Glas 1,74 eV mit einer starken Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen [142, 143]. Jedoch ist zu erwähnen, daß auch Interferenz- bzw. Dünnschichteffekte zu einer Verschiebung der Bandenlage bei unterschiedlichen Schichtdicken führen können.

4.2.5 Zusammenstellung der Ergebnisse PTCDA/Glimmer

An dieser Stelle sollen die wesentlichen Erkenntnisse dieses Abschnitts noch einmal zusammengefaßt werden. Beim Wachstum geordneter PTCDA-Schichten lassen sich mit zunehmender Schichtdicke folgende Beobachtungen festhalten:

1. Nahezu perfektes Lagenwachstum bis hinauf zu 4 ML Filmdicke ermöglicht die schrittweise optische Spektroskopie von Stapelaggregaten, wie Dimer, Trimer und höherer Aggregate.

2. Rotverschiebungen der Absorptions- und Emissionsbanden unveränderter spektraler Form bei dem Übergang von Submono- zur Monolage unterstreichen den Einfluß lokaler Felder und Abschirmung ('dielektrischer Hintergrund'), verursacht durch den Zuwachs polarisierbarer Moleküle auf der Oberfläche.

3. Der Monomer-Dimer-Übergang ist gekennzeichnet durch eine starke Änderung der spektralen Form der Absorption. Diese Änderung auf einer so kurzen Längenskala deutet auf eine starke Exciton-Phonon- und Frenkelexcitonen-Kopplung bzw. auf die Existenz einer weiteren Anregungsart, wie Ladungstransferexcitonen (CTE), hin.

4. Die Hypochromie bei der Bildung von Stapeldimeren kann durch die, im Vergleich zur Ebene, um ein vielfaches stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Übergangsdipole im Stapel, und der dadurch verbundenen Störung erklärt werden. Bei weiter zunehmenden Schichtdicken wird dieser Effekt durch einen zunehmenden dielektrischen Hintergrund kompensiert.

5. Aus den $\Delta R/R$-Messungen folgt, daß der Übergang von Monomer zu Festkörperverhalten für PTCDA-Schichten schon bei ca. 4 ML Schichtdicke, abgeschlossen ist.

6. Abnehmende Rotverschiebungen der Absorptionsbanden in DRS mit zunehmender Schichtdicke lassen sich durch *on-site*-Effekte in der äußersten Moleküllage wie einen verringerten dielektrischen Hintergrund erklären.

7. Bei dem Übergang zu dickeren PTCDA-Schichten werden die $\Delta R/R$-Spektren empfindlich durch eine aufgerauhte 'Oberflächenschicht' beeinflußt. Solange die Dimension der 'Oberflächenschicht' im Verhältnis zur massiven Schicht nicht vernachlässigbar ist, weichen die Spektren von den mit den bekannten optischen Konstanten von PTCDA simulierten Spektren ab.

8. Das schnelle Abklingen der Monomeremission beim Übergang von Mono- zu Doppellage ist Beleg für eine effektive Excitonendiffusion in der Monolage.

4.3 PTCDA auf Au(100)

Im Fall der Abscheidung von Molekülen auf einem Metall sollte sich eine stärkere Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat in den Spektren niederschlagen. Hier soll das Augenmerk auf der *in situ* Untersuchung von auf der Au(100)-Oberfläche abgeschiedenen PTCDA-Schichten liegen. Durch die spektroskopische *in situ* Untersuchung während des Wachstums im Vakuum kann eine Beeinflussung der Ergebnisse durch Umordnungs- und Filmalterungseffekte durch Luftkontakt ausgeschlossen werden (vgl. Ref. [144]). An die optischen Untersuchungen anschließende Strukturuntersuchungen ermöglichen eine unmittelbare Kontrolle des hochgeordneten Wachstums.

4.3.1 Optische Eigenschaften des Substrates

Schon die gelbliche Farbe deutet darauf hin: im Fall von Gold als Substrat liegen im sichtbaren Spektralbereich eine stark variierende dielektrische Funktion bzw. komplexe Brechzahl vor. In Abb. 4.29*a)* ist die dielektrische Funktion in dem für die PTCDA-Reflexionsmessungen interessanten Bereich sichtbaren Lichts gezeigt. Die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$ ändert sich im Bereich 2,4 bis 2,5 eV sehr stark, bedingt durch das Auftreten von Interband-Übergängen, die den Einfluß der freien Elektronen bei weitem überwiegen (Plasmakante $\hbar\omega_p \simeq 9$ eV). Die Auswirkungen verschiedener DF für Gold auf die Koeffizienten A und B, die die Mischung von $\mathrm{Im}(\epsilon)$ und $\mathrm{Re}(\epsilon)$ des Molekülfilms im DRS-Signal bestimmen (siehe Gl. 3.3), wird aus Abb. 4.29*b)* ersichtlich. Die Koeffizienten A und B weisen dieselbe Größenordnung auf, so daß Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Adsorbatschicht Einfluß auf das $\Delta R/R$-Signal haben, was die Auswertung erschwert. Für Energien $E < 2{,}2$ eV ist B sehr klein, und das $\Delta R/R$-Signal spiegelt mit dem Imaginärteil der DF des Adsorbats die Absorption wider, während für Energien $E > 2{,}5$ eV Real- und Imaginärteil stark mischen.

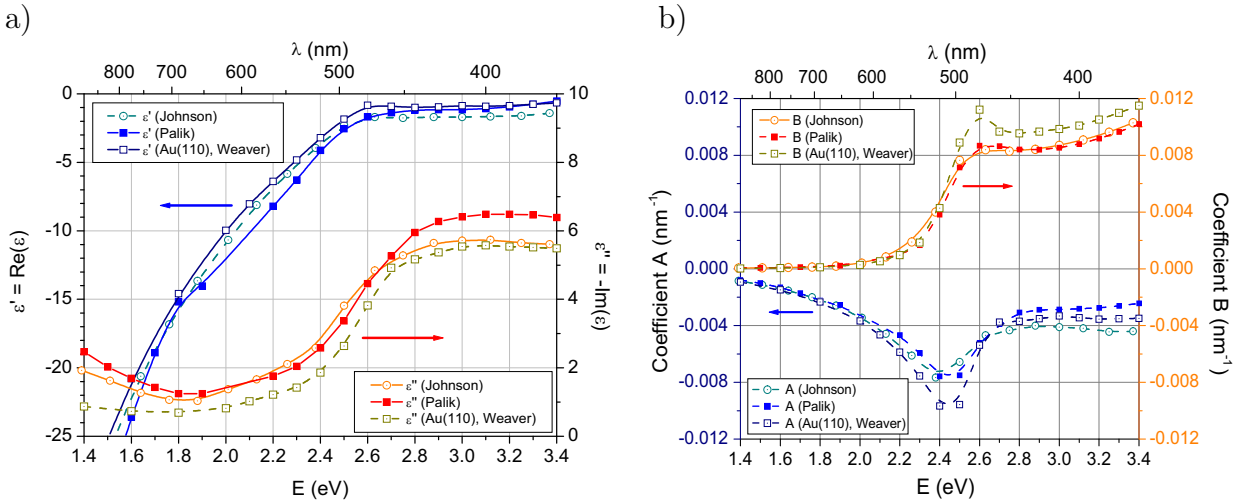

Abbildung 4.29: (a) Dielektrische Funktionen von Gold nach Palik, Johnson [145, 146, pc-Au] und Weaver [147, Au(110)]. (b) Die Koeffizienten A, B für Gold, die die Mischung der Filmeigenschaften $\mathrm{Re}(\epsilon_f)$ und $\mathrm{Im}(\epsilon_f)$ im $\Delta R/R$ Signal beschreiben (siehe Gl. 3.3).

Es existieren eine Vielzahl von Messungen der optischen Eigenschaften bzw. eine große Zahl verschiedener Sätze optischer Konstanten für Gold; die optischen Eigenschaften der Goldsubstrate sind zudem stark von der Oberflächenpräparation abhängig [148, ebd. ist

auch ein Überblick über eine Vielzahl von Au-(n,κ)-Bestimmungen enthalten]. Es ist wird somit problematisch, die optischen Parameter der PTCDA-Schichten ohne explizite Charakterisierung des Goldsubstrates aus den DR-Spektren zu bestimmen.

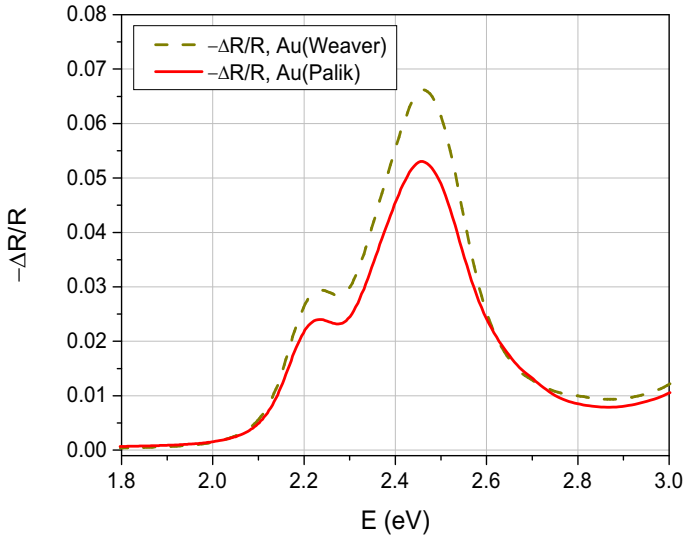

Abbildung 4.30: Simulierte DR-Spektren einer 1 nm dicken PTCDA-Schicht auf Gold, charakterisiert durch die dielektrischen Funktionen für Gold von Palik [145] bzw. Weaver [147]. Die optischen Konstanten der PTCDA-Schicht entsprechen den schon zuvor in dieser Arbeit verwendeten für polykristallines PTCDA [92].

Dies wird auch beim Betrachten der Abb. 4.30 deutlich. Die $\Delta R/R$-Spektren einer 1 nm dicken PTCDA-Schicht auf Gold, simuliert mit demselben Satz optischer Konstanten für PTCDA [92], weisen je nach verwendetem Datensatz für das Subtrat Au (optische Konstanten nach Palik [145] bzw. Weaver [147]) stark verschiedene Intensitäten auf: Die Integration im Spektralbereich der Hauptintensität von 1,8 eV bis 2,9 eV liefert Unterschiede in der Größenordnung von 20%. Eine quantitative Analyse der optischen Eigenschaften der PTCDA-Schicht wird so, ohne die explizite Bestimmung der optischen Eigenschaften der verwendeten Goldkristalle, unmöglich. In diesem Kapitel sollen deshalb die spektralen Veränderungen von ΔR/R in einer Art 'Vorwärtsanalyse' untersucht und statt einer quantitativen Analyse nur qualitativ diskutiert werden. Für alle Simulationen in diesem Kapitel wird die DF für Gold aus [145] verwendet werden.

4.3.2 PTCDA/Au(100) – Filmstruktur

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, zeigt PTCDA auf verschiedenen niedrigindizierten Oberflächen von Goldeinkristallen wie auch anderer Metalleinkristalle hochgeordnetes Wachstum. Die Daten der wichtigsten Gitterstrukturen von PTCDA auf Au(100) sind in der Tabelle 4.6, im Vergleich mit anderen Ergebnissen, zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Filmstrukturen auf verschiedenen Goldoberflächen vergleichbaren Charakter haben. In Abb. 4.31 sind LEED- und STM-Aufnahmen von PTCDA/Au(100)-Schichten gezeigt. Die klaren LEED-Reflexe bestätigen einen hohen Ordnungsgrad auch bei größeren Schichtdicken. Auf den niedrigindizierten Goldoberflächen Au(100) und Au(111) sind Fischgrätenstrukturen sowie quadratische Filmstrukturen beobachtet worden, die Gitterstrukturen der PTCDA-Schicht liegen mit dem Gitter der Goldoberfläche in point-on-line Koinzidenz.[28] Mit diesem Wachstum grenzt sich der Fall PTCDA/Au von anderen PTCDA/Metall-Systemen

[28]Epitaktischer Wachstumsmodus: Gitterpunkte des Adsorbatgitters liegen auf den einfachindizierten Gitterlinien des Substrates. Für eine ausführliche Diskussion dieses Wachstumsmodus siehe z.B. [73, 152].

Tabelle 4.6: Eine Auswahl berichteter Gitterparameter von epitaktischen, dicht gepackten PTCDA-Fischgrätenstrukturen auf Au(100) und anderen metallischen Substraten, sowie die Struktur der (102)-Ebene des PTCDA-Kristalls (α und β Modifikation [71]) im Vergleich. In der (102)-Ebene entsprechen die Gitterkonstanten a^* und b^* der [010] bzw. [$\bar{2}$01] Richtung des Kristalls. Die Strukturtypen Fischgrätenstruktur (F), Quadratische (Q) oder Backsteinstruktur (B) sind durch point-on-line (pol) oder kommensurate (c) Koinzidenz gekennzeichnet (vgl. Tab. 4.2), die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle ist N_{EZ}.)

Phase/ Substrat	a^* [Å]	b^* [Å]	$\angle(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ [°]	A [Å^2]	N_{EZ}	Struktur	Ref.
$(102)-\alpha$	19,91	11,96	90,0	238,1	2	F	[68, 71]
$(102)-\beta$	19,30	12,45	90,0	240,3	2	F	[68, 71]
Au(100)	19,4	12,4	90	241	2	F (*pol*)	[50, 149]
	16,2	16,5	90	267	2	Q (*pol*)	[50]
Au(111)	19,6	12,3	89,7	241	2	F (*pol*)	[50, 150]
	18,9	12,6	89,9	238	2	F (*pol*)	[50, 150]
	16,1	16,5	91	266	2	Q (*pol*)	[50, 151]
Ag(110)	11,9	11,2	86,6	141	1	B (*c*)	[48, 77]
Ag(111)	19,0	12,6	89,0	239	2	F (*c*)	[48]
Cu(100)	14,5	18,1	90	262	2	F (*c*)	[74]

ab, in denen bei ähnlicher (topographischer) Substratkorrugation kommensurable Strukturen[29] vorliegen, die in diesen Fällen auf lateral stark variierende Bindungsenergien hindeuten. Dies läßt jedoch keine Aussage über die absolute Stärke der Bindung zu, so sind z.B. im Fall von PTCDA/Au die Bindungsverhältnisse lateral schwach variierend, als Anzeichen dafür, daß die Substratoberfläche von delokalisierten Zuständen dominiert ist.

[29] Epitaktischer Wachstumsmodus: Gitterpunkte des Adsorbatgitters liegen auf Gitterpunkten des Substrates.

a) b)

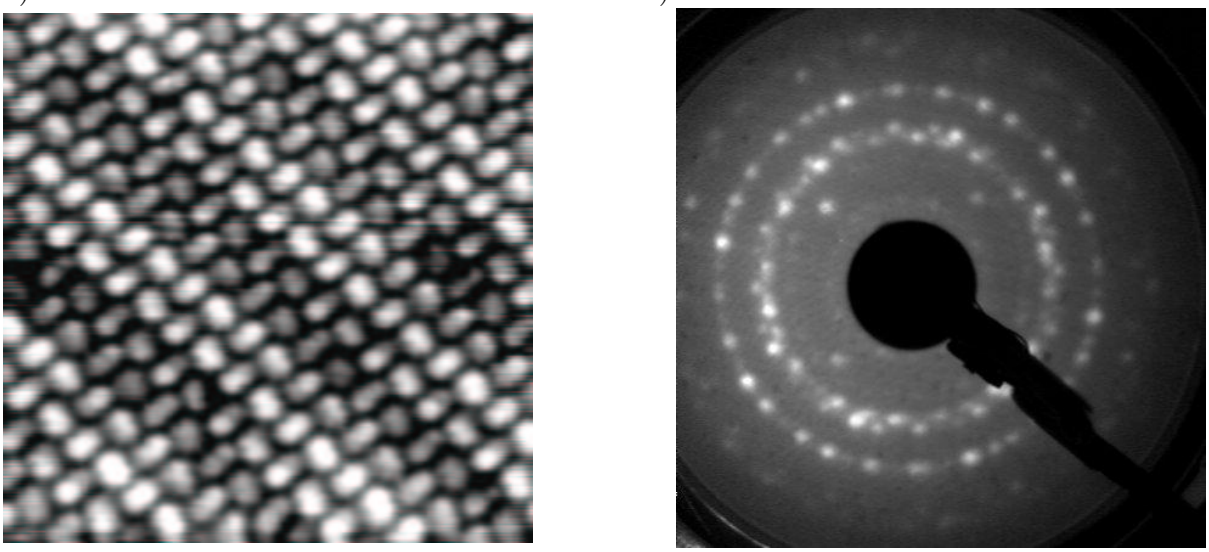

Abbildung 4.31: (a) STM Aufnahme von 1 ML PTCDA auf Au(100) (15x15 nm^2 aus [153]). (b) LEED Aufnahme von 3–4 ML PTCDA/Au(100), Strahlenergie E=12,7 eV. Durch die Symmetrie des Substrats Au(100) und dessen Oberflächenrekonstruktion ergibt sich eine hohe Zahl von LEED-Reflexen durch das Wachstum symmetrieäquivalenter PTCDA-Domänen auf der Probe, für Einzelheiten siehe [50].

4.3.3 DRS - PTCDA/Au(100)

Die Entwicklung der ΔR/R-Spektren während der Abscheidung von PTCDA auf der frisch präparierten Au(100)-Oberfläche sind in Abb. 4.32 dargestellt. Die Spektren bis zu einer Bedeckung von 1 ML sind völlig strukturlos und weisen eine sehr breite Bande um 2,35 eV auf. Ab der Herausbildung der zweiten Monolage treten erste spektrale Strukturen hervor, gekennzeichnet durch Banden an 2,33 eV (Bande ***ii***) und 2,47 eV (Bande ***iii***). Mit weiter zunehmender Schichtdicke scheinen die Spektren nahezu unverändert, nur das Intensitätsverhältnis der Banden ***ii*** und ***iii*** verschiebt sich zugunsten der höherenergetischen Bande ***iii***. Doch ab einer Dicke von 3 ML wird eine Schulter an 2,18 eV erkennbar (Bande ***i***), die mit weiter zunehmender Schichtdicke an Intensität gewinnt (s.u.).

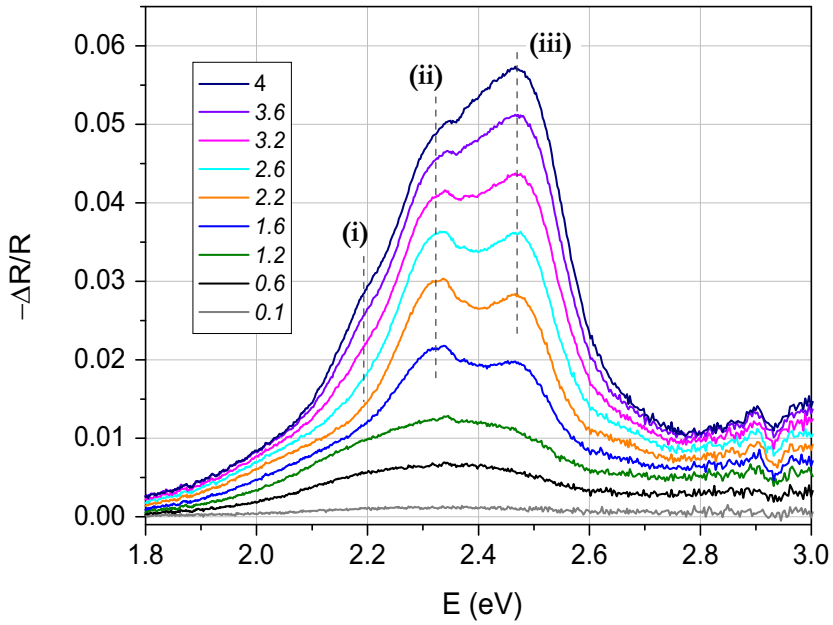

Abbildung 4.32: Bedeckungsabhängige $\Delta R/R$-Spektren hochgeordneter PTCDA-Filme auf Au(100). Drei Banden, ***i***–***iii***, sind charakteristisch für die dicksten Schichten. Die Monolage weist nur eine sehr breite unspezifische Bande an 2,35 eV auf, die erst mit der beginnenden zweiten Moleküllage in zwei Banden ***ii,iii*** zerfällt.

Um die feinen spektralen Veränderungen besser auflösen zu können, sollen nun die Differenzen aufeinanderfolgender DR-Spektren analysiert werden. Falls bei dem Wachstum der Schicht die optischen Eigenschaften unverändert bleiben, kann die Differenz zwischen aufeinanderfolgenden DR-Spektren, ausgehend von Gleichung 3.3, in der Form

$$\frac{\Delta R}{R}_{|i} - \frac{\Delta R}{R}_{|i-1} = -\Delta d \cdot [A \times \mathrm{Im}(\hat{\epsilon}) + B \times \mathrm{Re}(1-\hat{\epsilon})] \tag{4.8}$$

mit $\Delta d = d_i - d_{i-1}$ dargestellt werden, die DRS-Differenzspektren (ΔDRS) bleiben über der Schichtdicke konstant. Änderungen der Differenzspektren sind dann ein Abbild von Änderungen in der zugrundeliegenden dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ des Adsorbates.[30]

Ausgewählte DRS-Differenzspektren, ermittelt aus den in Abb. 4.32 gezeigten $\Delta R/R$-Spektren, sind in Abb. 4.33 gezeigt. Während die Spektren der Monolage hier äquivalent

[30] Ausgehend von Gl. 3.2 und 3.3 ergibt sich für die Differenz aufeinanderfolgender DR-Spektren in linearer

zu Abb. 4.32 wiedergegeben werden, zeigt sich mit dem beginnenden Wachstum der zweiten Moleküllage eine deutliche Doppelbandenstruktur, die mehr an das Monomerspektrum als an das Dimer von PTCDA auf Glimmer erinnert. Diese Doppelbandenstruktur weist auch die in den $\Delta R/R$ Spektren sichtbaren Banden ***ii*** und ***iii*** auf. Zusätzlich tritt eine weitere niederenergetische Bande (***o***) an 2,05 eV in Erscheinung, die in der herkömmlichen Darstellung in Abb. 4.32 untergeht. Ab einer Filmdicke von ∼3 ML bleibt die Form der ΔDRS-Spektren weitgehend konstant, deshalb wurde in Abb. 4.33 nur ein Spektrum für d ∼3.6 ML eingezeichnet. Dieser Typ Spektrum kann als Urheber für die Bande ***i*** ausgemacht werden. Zudem ist die Bande ***iii*** auch hier ausgebildet. Es ist im weiteren ersichtlich, daß das ΔDRS-Spektrum der 2,6 ML dicken Schicht weitgehend durch eine Mischung aus den gezeigten Spektren von 1,6 und 3,6 ML beschrieben werden kann.

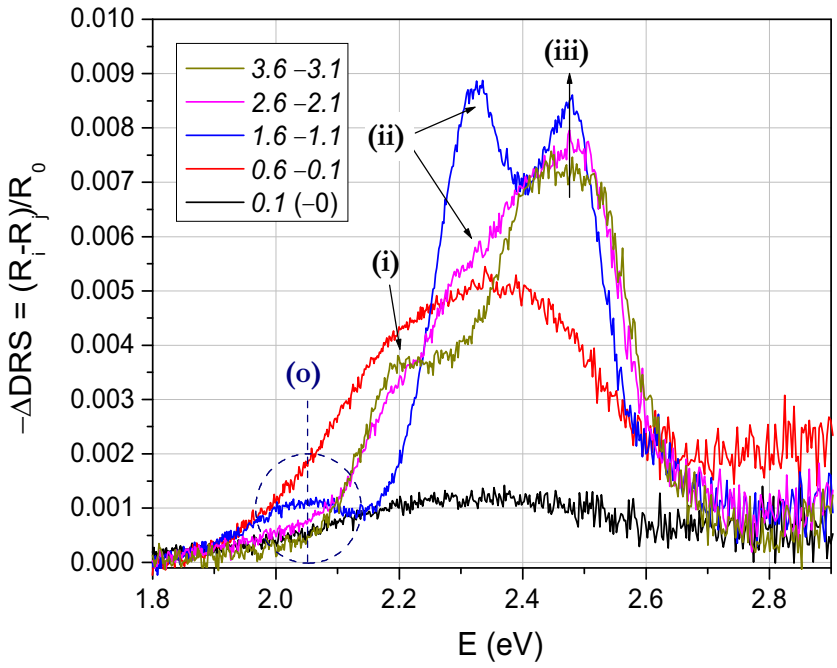

Abbildung 4.33: Bedeckungsabhängige ΔDRS-Spektren hochgeordneter PTCDA-Filme auf Au(100). Man erkennt deutlich drei im Wesen verschiedene Spektrentypen: Ein sehr verbreitertes Spektrum des Monolagenwachstums, einen durch eine Doppelbandenstruktur gekennzeichneten spektralen Zuwachs beim Wachstum der Doppellage, sowie ein weitgehend konstant bleibendes ΔDRS-Spektrum ab der dritten Moleküllage.

Bevor im weiteren die spektralen Änderungen diskutiert werden, soll mit den Spektren von PTCDA auf polykristallinem Gold verglichen werden.[31] In diesem Falle sollten die opti-

Näherung folgende Relation:

$$\begin{aligned}\Delta\mathrm{DRS} &= \frac{\Delta R}{R}_{|i} - \frac{\Delta R}{R}_{|i-1} = \frac{R_i - R_{i-1}}{R_0} \\ &= d_{i-1}\cdot[A\times\Delta\epsilon'' + B\times\Delta\epsilon'] \\ &+ \Delta d\cdot[A\times(\epsilon''_{i-1}+\Delta\epsilon'') + B\times(\epsilon'_{i-1}+\Delta\epsilon'-1)],\end{aligned} \tag{4.9}$$

wobei $\hat{\epsilon}_i - \hat{\epsilon}_{i-1} = \Delta\hat{\epsilon} = \Delta\epsilon' - \imath\Delta\epsilon''$ die Änderung in der zugrundeliegenden dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ des Adsorbats darstellt. Dieser Ansatz setzt voraus, daß die optischen Eigenschaften des Substrates während des Schichtwachstums konstant sind.

[31]Die polykristallinen Au-Filme wurden durch Aufdampfen von Gold auf ausgeheizte Glassubstrate bei

schen Eigenschaften der PTCDA-Schicht außerhalb des Einflußbereichs der Au-Oberfläche durch die bekannten optischen Konstanten für PTCDA beschrieben sein. Die DRS-Spektren sowie ausgewählte DRS-Differenzspektren sind in Abb. 4.34 gezeigt.

Es läßt sich erkennen, daß auf polykristallinem Gold die DR-Spektren für Schichtdicken größer 1 ML ein gleichbleibendes Aussehen behalten, deren Intensität mit der Bedeckung steigt. Der Charakter der Spektren von Filmdicken größer 2–3 ML kann gut durch die bekannten optischen Konstanten von polykristallinem PTCDA [92] beschrieben werden (gestrichelte Linie in Abb. 4.34*a)*). Die spektralen Zuwächse bleiben bereits ab ca. 1,6 ML im wesentlichen konstant und tragen polykristallinen Charakter. Im Fall der dünneren Schichten schmieren die Banden zunehmend aus, und bei Schichtdicken kleiner 0,5 äquivalenten Moleküllagen verwischen sie vollständig. Dies ist ein erstes Anzeichen für eine relativ große Substrat-Molekül-Wechselwirkung. Die Spektren größerer Bedeckungen sind charakterisierbar durch zwei Banden ***i*** und ***iii***, deren Position an 2,23 und 2,45 eV für verschiedene Bedeckungen nahezu konstant bleibt (vgl. Ref. [144, 154]). Während die Bande ***i*** im Fall PTCDA auf Glimmer *Peak1* entspricht, ist die Bande ***iii*** weder mit *Peak2* noch mit *Peak3* vergleichbar, sondern ist auf den Verlauf der dielektrischen Konstanten bzw. der Koeffizienten A, B des Goldsubstrates zurückzuführen. Sie ist hauptsächlich durch die Flanke des Koeffizienten B an 2,5 eV verursacht, vgl. Abb. 4.29*b)*. Aus diesem Grund wurde eine vom vorigen Kapitel abweichende Bezeichnung der Banden gewählt.

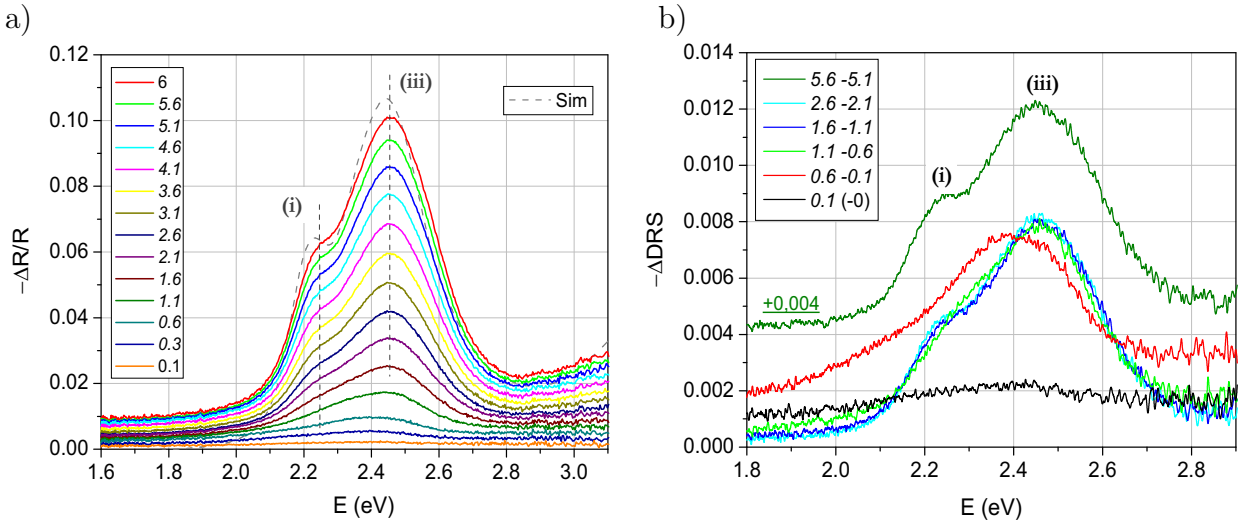

Abbildung 4.34: (a) Bedeckungsabhängige $\Delta R/R$-Spektren polykristalliner PTCDA-Filme auf polykristallinem Gold, bis zu eine Dicke äquivalent zu 6 ML. Die Spektren sind durch die zwei Banden ***i*** und ***iii*** gekennzeichnet. Sie sind, abgesehen von der noch nicht sehr deutlichen Ausprägung von Bande ***i***, weitgehend durch die bekannten optischen Konstanten von pc-PTCDA [92] beschrieben, wie aus dem Vergleich mit einem errechneten/simulierten Spektrum für 2 nm ($\sim$ 6 ML, gestrichelte Linie) Filmdicke ersichtlich ist. (b) Ausgewählte ΔDRS-Spektren: Bereits ab einer Dicke von 1.6 ML tragen die Spektren die für polykristallines Wachstum typischen Züge.

Bevor die DR-Spektren im einzelnen diskutiert werden, sollen die wesentlichen Unterschiede zwischen polykristallinen Filmen und hochgeordneten Filmen von PTCDA auf Au(100) zusammengefaßt werden: Als Hauptunterschied ist das Auftreten einer neuen Bande ***ii*** an $\simeq$ 2,32 eV auf Au(100) ab einer Filmdicke von größer als ca. 1,5 ML festzuhalten.

Raumtemperatur im Hochvakuum hergestellt.

Allerdings nimmt die Intensität dieser Bande mit zunehmender Filmdicke wieder leicht ab (Abb. 4.32). Die PTCDA-Doppellage ist zudem durch eine schwache Bande ***o*** bei 2,1 eV gekennzeichnet. Für Filme geringerer Dicke finden wir im Fall PTCDA/Au(100) sowie PTCDA/Au(pc) nur eine unspezifische breite Struktur, die zuvor genannte Bande ***o*** kann jedoch durchaus zu der relativ langen niederenergetischen Taille beitragen. Die Bande ***i*** ist in den Spektren sehr dünner Filme noch nicht vertreten, wird ab 3,5 ML Filmdicke ausgeprägter und intensiver. Für große Schichtdicken (> 6 ML) gleichen sich die Spektren hochgeordneter und polykristalliner Filme. Doch sollen nun, beginnend mit der Monomerlage, die Spektren näher untersucht werden.

Monolage Die breite unstrukturierte Bande im Spektrum der Monolage deutet auf eine recht starke Wechselwirkung des PTCDA mit dem Goldsubstrat hin. Um Aufschluß über die Art der Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat zu erhalten, soll nun qualitativ überprüft werden, ob sich diese spektrale Verbreiterung schon durch alleinige Annahme einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklären läßt. Während sich im Fall von Glimmer, als nahezu absorptionsfreies Substrat, der Einfluß des Substrates auf die PTCDA-Absorptionseigenschaften recht einfach als vergrößerter dielektrischer Hintergrund beschreiben ließ, ist nun, im Falle der stark veränderlichen DF des Goldsubstrates, eine ausführlichere Betrachtungsweise nötig. Dazu wurde das Modell eines (Punkt-)Dipolgitters vor einer dielektrischen bzw. metallischen Oberfläche von Bagchi *et al.* benutzt [22, 155]. Es ergibt sich als Erweiterung des im Abschnitt 2.1.4 vorgestellten Dipol-Spiegeldipol-Modells, durch Summation über ein ausgedehntes 2-dimensionales isotropes Gitter. Folgende Unzulänglichkeit dieses Modells muß beachtet werden: die Annahme von Punktdipolen wird der Ausdehnung des Übergangsdipoles des $S_0 - S_1$ Übergangs (entlang der langen Achse des Perylenchromophores) im Fall PTCDA nicht gerecht. Dadurch kommt es zu einer Überschätzung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Desweiteren soll eine PTCDA-Einheitszelle als ein isotropes $PTCDA_2$-Supermolekül angenommen werden, das die zwei nahezu orthogonal ausgerichteten Moleküle in der Einheitszelle widerspiegelt. Die optischen Eigenschaften des PTCDA-Gitters werden durch die im vorigen Kapitel vorgestellten DF einer molekularen Monolage ϵ_{ML} beschrieben. Diese DF wird nun ebenfalls für das ausgedehnte isotrope $PTCDA_2$-Gitter angenommen (Fall einer Monolage) um daraus eine supermolekulare, in der x,y-Ebene isotrope, Polarisierbarkeit $\alpha_{\square}$ für $PTCDA_2$ zu bestimmen. Mit Berücksichtigung der Anteile der substratinduzierten Spiegeldipole $\tilde{\alpha}_{\square}^{Au}$ kann dann die effektive DF des adsorbierten Films ϵ_{BM} zusammengesetzt werden, wie Schema 4.10 zusammenfaßt.[32] Die intermolekularen Wechselwirkungen mit Effekten wie der Davydov-Aufspaltung sind durch die Nutzung der im vorigen Kapitel vorgestellten DF einer molekularen Monolage ϵ_{ML} schon berücksichtigt – sie spiegelten sich in der Breite der Banden wider, es wird somit nur die dielektrische Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat ergänzt.

[32] Hierbei wird ein quadratisches Gitter der isotropen $PTCDA_2$-Supermoleküle mit einer Gitterkonstante von $a_{\square} = \sqrt{A_{EZ}}$ (Fläche der Einheitszelle $A_{EZ} = 240$ Å^2) gewählt. Die Ausdehnung des Übergangsdipols entlang der molekularen Achse von PTCDA mit ca. 10 Å wird hier außer Acht gelassen, dies ist für den kleinen Abstand der Spiegelebene sicherlich problematisch. Um das Punktdipolmodell dennoch für die Spiegeldipole anwenden zu können, wurde der Abstand der Spiegelebene von den Molekülebenen nach [156] um 1 Å vergrößert. Dadurch wurde eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung in einer korrekten Größenordnung erhalten. Die wesentlichen Einzelheiten dieses Modells sind im Anhang A.4 zusammengestellt.

$$\epsilon_{\mathrm{ML}} \xrightarrow[a_\square=\sqrt{A_{EZ}}]{} \alpha_\square$$

$$\alpha_\square + \tilde{\alpha}_\square^{Au} \xrightarrow[a_\square=\sqrt{A_{EZ}}]{} \epsilon_{\mathrm{BM}} \tag{4.10}$$

Diese doch recht gewagte Näherung schwacher Substratbindung läßt sich rechtfertigen, denn aus aktuellen Ergebnissen geht hervor, daß PTCDA nur schwach und nicht chemisorptiv an die Au-Oberfläche gebunden ist – die vibronischen Eigenschaften der PTCDA-Monolage werden durch das Au-Substrat kaum verändert [90, 157].

Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abb. 4.35 dargestellt.[33] Unter Nutzung der dielektrischen Modellfunktion für die PTCDA-Monolage auf Glimmer, die bereits im vorigen Abschnitt eingeführt wurde, ist das resultierende DRS-Spektrum in Abb. 4.35*a)* dargestellt. Die Berücksichtigung des dielektrischen Einflusses der Goldoberfläche durch die Annahme virtueller (Übergangs-)Spiegeldipole bewirkt neben einer starke Rotverschiebung des Spektrums auch einen (scheinbaren) Zugewinn an Oszillatorstärke (Hyperchromie). Dies ist in Abb. 4.35*b)* deutlich sichtbar. Die starke Verbreiterung der Banden kann mit diesem rein elektrodynamischen Modell jedoch nicht erklärt werden, d.h. Ursache hierfür sind die elektronischen Wechselwirkungen von Molekül und Metallzuständen.

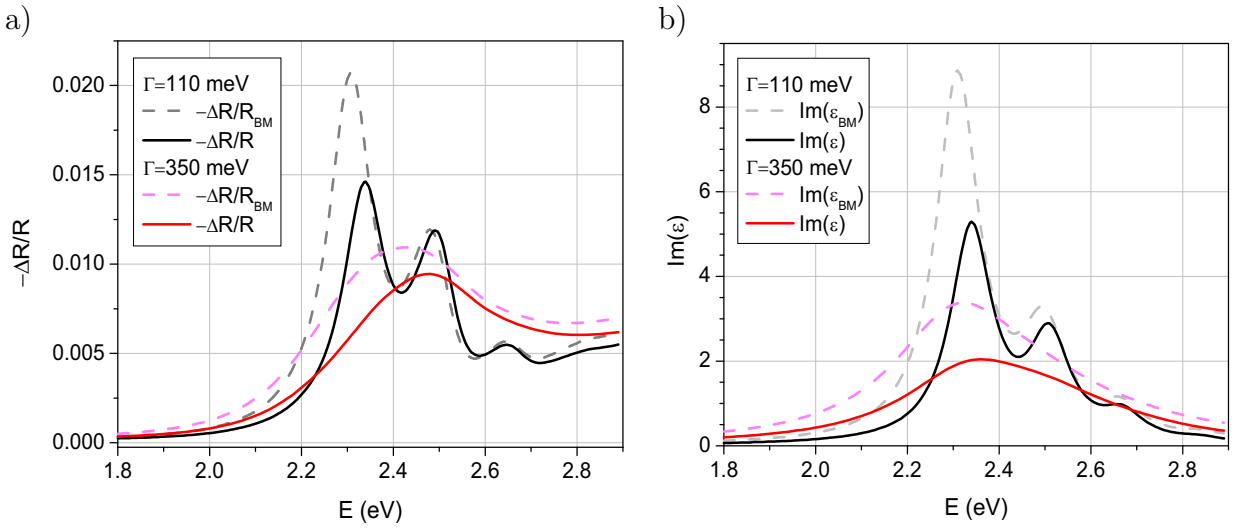

Abbildung 4.35: (a) $\Delta R/R$-Spektren für die PTCDA-Monolage auf Gold (opt. Konstanten für Au nach [145]). Es sind die $\Delta R/R$-Spektren, die sich direkt aus der dielektrischen Funktion des Adsorbatfilms in linearer Näherung ergeben (durchgezogene Linie), sowie die über das Spiegeldipolmodell ($\Delta R/R_{\mathrm{BM}}$) nach Schema 4.10, [22] ermittelten DRS-Spektren (gestrichelte Linie) gezeigt. Dazu wurde zum einen eine spektrale Breite der Banden von $\Gamma_i = 0{,}11$ eV analog zum System/PTCDA Glimmer, zum anderen $\Gamma_i = 0{,}35$ eV im Lorentzoszillatormodell der Monolage verwendet, siehe Text.
(b) Die der $\Delta R/R$-Berechnung (lineare Näherung) zugrundeliegenden Im($\hat{\epsilon}$)-Spektren.

[33] In den Simulationen zeigte es sich, daß für die DF der Monolage ein frequenzabhängiger dielektrischer Hintergrund nach [57] angenommen werden muß, um die DRS-Spektren auch im Bereich >2,5 eV gut wiederzugeben. Im Fall von PTCDA auf Glimmer trat dieser Effekt in den Hintergrund, da dort das DRS-Signal keine Anteile von Re($\hat{\epsilon}$) enthielt.

Der verschmierte Charakter der DRS-Spektren wird erhalten, wenn die spektrale Breite der vibronischen Banden in der Größe $\Gamma_i \geq 0{,}35$ eV gewählt wird.[34] Die Im(ϵ)-Spektren sind ebenfalls in Abb. 4.35*b)* zu sehen. Bei verbreiterten Banden wird das $\Delta R/R$-Signal durch die dielektrische Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat weit weniger beeinflußt, jedoch sind in 4.35*b)* immer noch Rotverschiebung und Hyperchromie festzustellen. Die Position und Form der Bande an 2,4 eV wird gut wiedergeben.

Die qualitative Übereinstimmung dieses einfachen Punktdipolgittermodells mit dem Experiment läßt eine Modellierung mit delokalisierten Übergangsdichten (wie z.B. die Aufteilung auf virtuelle Atomladungen [26]) wünschenswert und aussichtsreich erscheinen. So wurde kürzlich auf ähnlichen Niveau die elektronische Polarisation von Molekülkristallen und auf Metallen adsorbierten Molekülen quantitativ erfolgreich beschrieben [158, 159, für PTCDA]. Dabei wurden ebenfalls Ladungen und Polarisierbarkeiten auf atomarer Ebene verwendet, die mit ihren Spiegelpotentialen wechselwirken.

Doch wenden wir uns wieder dem Spektrum der PTCDA-Monolage zu. Die Ursache der großen spektralen Verbreiterungen liegt in der Wechselwirkung zwischen PTCDA-Molekül und Au-Substrat: So wurde für auf Au adsorbiertes PTCDA eine Verbreiterung der molekularen Grenzorbitale HOMO und LUMO, die sich direkt in einer Verbreiterung des $S_0 - S_1$ Übergangs wiederspiegeln sollte, durch DFT Rechnungen zu $\approx$ 0,5–1 eV ermittelt [160]. Diese Verbreiterung wurde durch die Hybridisierung der energetisch lokalisierten Molekülzustände mit den Au-6s Elektronen erklärt. Sie wird zum einen durch die energetische Streuung (multiple Aufspaltung) der Au 6s-Zustände und zum anderen durch eine große Transferwahrscheinlichkeit zwischen Molekül und Metall ('hopping integral', $T \approx 0{,}5$ eV) als Lebensdauerverbreiterung verständlich [156].

Spektrale Verbreiterungen vergleichbarer Größenordnung (die die apparativen Verbreiterungen bei weitem übersteigen) werden in der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), für PTCDA-Mono- und Multilagen gemessen [161, 162]. Da der UPS-Messung eine optische Anregung mit anschließender Autoionisation zugrunde liegt, sollten die dort gemessen Bandenbreiten mit denen der Absorptionsmessung vergleichbar sein. Aber auch mittels Rastertunnelspektroskopie (STS), in der keine (optischen) Auswahlregeln gelten, wurden z.B. für PTCDA/Au(100) Halbwertsbreiten um 400 meV [153] ermittelt. Eine eventuelle Mischung/Hybridisierung von besetzten Gold 6s-Zuständen mit besetzten und unbesetzten Zuständen der adsorbierten PTCDA-Moleküle ist allerdings nur dann optisch meßbar bzw. sichtbar, wenn diese Beimischungen für besetzte und unbesetzte PTCDA-Zustände unterschiedliche Parität haben und somit optisch anregbar sind. Nur eine Lebensdauerverbreiterung wird stets Niederschlag in den optischen Spektren finden.

Dimer Aus den zum Teil bereits erwähnten STS- und PES-Untersuchungen von adsorbierten Molekülen auf Metallen gibt es zudem Hinweise, daß sich insbesondere die erste Monolage auf Gold und anderen Metallen als Grenzschichtlage in ihren Eigenschaften von den weiteren Lagen unterscheidet [163–165].

Auch in unserem Fall treten mit Wachstum der zweiten Moleküllage PTCDA-typische Strukturen im DR-Spektrum auf: Aus der breiten Bande der Monolage entwickelt sich eine Doppelbandenstruktur, wie Abb. 4.32 zeigt. In den ΔDRS-Spektrum kann der Zuwachs sehr gut vom unterliegenden Signal der Monolage getrennt werden, siehe Abb. 4.33. Die

[34] Die Intensitätsverhältnisse der Übergänge blieben dabei unverändert. Sie entsprechen den bei der Modellierung des Monolagenspektrums auf Glimmer (s.o) verwendeten.

zwei Banden an $\sim$ 2.33 und $\sim$ 2.48 eV sind klar zu erkennen. Das Differenzspektrum läßt sich gut mit der DF der freien Monolage, ϵ_{ML}, erklären: Im Vergleich mit Abb. 4.35 wird die Übereinstimmung deutlich: Die Banden können der 1. und 2. vibronischen Progression des Monomer S_0-S_1-Übergangs zugeordnet werden. Die im Fall PTCDA/Glimmer gut sichtbare 3. vibronische Bande, die an ca. 1,65 eV zu erwarten ist, läßt sich hier allerdings nur im Rauschen erahnen. Sie wird durch den Verlauf der Substratreflexion stark gedämpft (vgl. Abb. 4.35). Aus den Bandenpositionen dieser zweiten PTCDA-Lage auf Au(100) folgt im Vergleich zur vollen Monolage von PTCDA/Glimmer eine Rotverschiebung der Doppellage von ca. 10 meV. Aus Abb. 4.33 läßt sich zudem die Dimerlage als Ursache der Bande ***ii*** eindeutig identifizieren.

Diese Beobachtungen belegen, daß die erste Monolage PTCDA auf Gold durch die auftretende Bindung so stark beeinflußt wird, daß sie nicht mehr in der (von PTCDA auf Glimmer) gewohnten Weise elektronisch mit der nächsten Moleküllage wechselwirken kann. Dies hat zufolge, daß wir ein nahezu ungestörtes Monomer auf einer hybridisierten PTCDA-Monolage auf Au vorfinden. Es fällt jedoch ein zusätzlicher Übergang ***o*** bei 2,1–2,2 eV auf. Wie ist diese Bande mit dem eben gesagten in Einklang zu bringen?

Es bieten sich zwei Möglichkeiten der Erklärung an: Zum einen wurde von Hennessy *et al.* [66] ein Feature ähnlichen spektralen Charakters in Messungen von Bulovic *et al.* [55] (an $\simeq$ 2,17 eV) als phononenassistierte Absorption interpretiert. In unserem Fall kann eine nichtverschwindende vibronische Kopplung mit der unterliegenden, hybridisierten PTCDA-Schicht durchaus zu einer solchen Bande führen, denn wie bereits oben angedeutet, bleiben die vibronischen Eigenschaften sehr dünner PTCDA-Schichten vom Au-Substrat weitgehend unbeeinflußt.

Zum anderen besteht die Möglichkeit, diese Bande ebenfalls durch einen Ladungstransfer auf das PTCDA zu erklären, der von der Goldoberfläche induziert wird. Für verschiedene organische Moleküle wurde im Kontakt zu Metallen ein Ladungstransfer beobachtet, der sich insbesondere durch eine Dipolschicht in der Nähe der Grenzfläche äußert [166]. Im Fall der PTCDA/Au-Grenzfläche wurde diese Dipolbarriere zu $\Delta \sim 0{,}2$ eV bestimmt [161]. Als deren Ursache wird ein partieller Ladungstransfer zwischen PTCDA und Substrat angenommen ($\mathrm{PTCDA}^{+\delta}$). Im Falle der Monolage würde diese Bande in der sehr breiten Bande des $S_0 - S_1$ Übergangs aufgehen bzw. verschmieren, wie der Vergleich von Abb. 4.33*b)* und 4.35*a)* nahelegt.

Damit ist auch verständlich, daß sich die PTCDA-Dimerlage auf Gold grundsätzlich von dem (wenig beeinflußten) Dimer auf Glimmer unterscheidet. Während auf Glimmer das Dimerspektrum in seiner Form dem Spektrum der langen Kette schon sehr ähnelt (vgl. Abb. 4.12) ist hier die Wechselwirkung zwischen erster und zweiter Lage nur schwach, die Perylenchromophore wechselwirken, obwohl sie gestapelt angeordnet sind, nicht 'resonant'. Die erste PTCDA-Lage ist durch die Wechselwirkung mit dem Goldsubstrat elektronisch so gestört, daß sie für die Moleküle der zweiten PTCDA-Lage als Teil eines schwach wechselwirkenden Substrats wirkt. Oder anders gesagt, die PTCDA-Monolage auf Au wirkt als Puffer zwischen Metall und zweiter PTCDA-Moleküllage.

Oligomer Es wurde bereits erwähnt, daß die Position von *Peak1* an (2,34 eV) mit der Position der Bande ***i*** Fall PTCDA/Au korrespondiert. Das Auftreten der Bande ***ii*** aus der PTCDA-Doppellage in Spektren auch größerer Dicke als 2–3 ML deutet darauf hin, daß Probenbereiche größerer Dicke mit Bereichen geringer Dicke koexistieren. Dies wird

insbesondere im Vergleich mit den ΔDRS-Spektren in Abb. 4.33 deutlich, denn bereits ab Vollendung der zweiten Moleküllage sind die spektralen Zuwächse schon rein oligomerischen Charakters.

Bereiche größerer PTCDA-Filmdicken besitzen bereits weitgehend die Eigenschaften langer Molekülstapel bzw. -Ketten, und sind durch eine rotverschobene niederenergetische Bande ***i*** charakterisiert, wie im Fall PTCDA/Glimmer festgestellt wurde (*Peak1* bei 4 ML an $\simeq$ 2,25 eV). Deshalb wird die Bande ***i*** mit zunehmender Filmdicke intensiver. Auch die Bande ***iii***, die durch die optischen Eigenschaften des Substrats induziert ist, wächst, da durch die Zunahme der Filmdicke auch die spektrale Intensität des unterliegenden PTCDA ansteigt. Die spektrale Form ändert sich jedoch nicht. Dieses Verhalten ist ein weiterer Beleg für Stranski-Krastanov-Wachstum[35] von PTCDA auf Au-Oberflächen, gekennzeichnet durch ein schon bei geringen Filmdicken beginnendes Aufrauhen der Schicht, wie bereits für das Wachstum von PTCDA auf Au(111) [144, 151, 167] berichtet wurde. Somit ist durch die Überlagerung der optischen Eigenschaften verschiedener Filmdickenbereiche die Verschiebung der niederenergetischen Bande ***i*** bei steigender Filmdicke weniger auffällig als die Verschiebung von *Peak1* im Fall von PTCDA auf Glimmer.

Vergleich mit anderen PTCDA/Metall-Systemen Auf anderen einkristallinen Goldoberflächen werden ähnliche $\Delta R/R$-Spektren gemessen. In Abb. 4.36 ist der Fall PTCDA auf Au(111) gezeigt [120]. Man erkennt, daß sich mit weiter steigender Schichtdicke > 6 ML die DRS-Spektren denen polykristalliner Schichten angleichen. So ist im Spektrum der 8 ML dicken Schicht in Abb. 4.36 kein Einfluß des Dimers mehr zu zu erkennen.

Das oben diskutierte Stranski-Krastanov-Wachstum wurde auch für das Wachstum von PTCDA auf einer Reihe von anderen einkristallinen Metallsubstraten beschrieben, siehe u.a. [167–169]. Bei erhöhten Temperaturen kann zudem das Wachstum von Kristalliten beobachtet werden [170]. Es sind jedoch nur wenig vergleichbare optische Untersuchungen der Absorptionseigenschaften von dünnen PTCDA-Filmen auf Metallen bekannt. Ein größerer Teil der optischen Untersuchungen widmet sich Phänomenen wie Lumineszenz und PL-Löschung an Metallberflächen. Von Schneider [65] wurden Photolumineszenz (PL) und PL-Anregungsspektren von 30 ML dicken PTCDA/Ag(111)-Filmen dokumentiert. Bei verschiedenen Wachstumsbedingungen wurden die spektralen Änderungen mit dem Übergang von Stranski-Krastanov-Wachstum zu Insel- und Kristallitwachstum und den damit verbundenen PTCDA-Strukturen zugeordnet. Für dünnere Filme sind, wegen der zunehmenden Lumineszenzlöschung durch das Metallsubstrat, mit dieser Methode leider keine Aussagen möglich.

Mit den $\Delta R/R$-Messungen liegen nun optische Daten für den PTCDA-Goldkontakt, als Molekül/Metall-Interface vor. Es bietet sich deshalb die Möglichkeit, in einem kleinen Exkurs auf die Excitonenbindungsenergie einzugehen, einem Schlüsselparameter in der Physik organischer optoelektronischer Bauelemente. Die Excitonenbindungsenergie ist die Energie, die benötigt wird, aus einem einfach angeregten Molekül ('molekulares' Elektron-Loch-Paar) durch Ladungstrennung ein freies Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Sie ist durch die Differenz zwischen optischer und elektrischer Bandlücke bestimmt, wobei sich die elektrische

[35] Auch als *layer-plus-island-growth* bezeichnet. Dies beschreibt sehr gut, daß ein unvollständiges Lagenwachstum erfolgt, d.h. eine hohe Zahl unvollständiger Lagen auf der Probe existieren, aber auch kein reines Türmchen-/Inselwachstum erfolgt. Für eine Diskussion dieser Wachstumstypen, auch in Bezug auf die spektroskopischen Auswirkungen, sei auf [130] verwiesen.

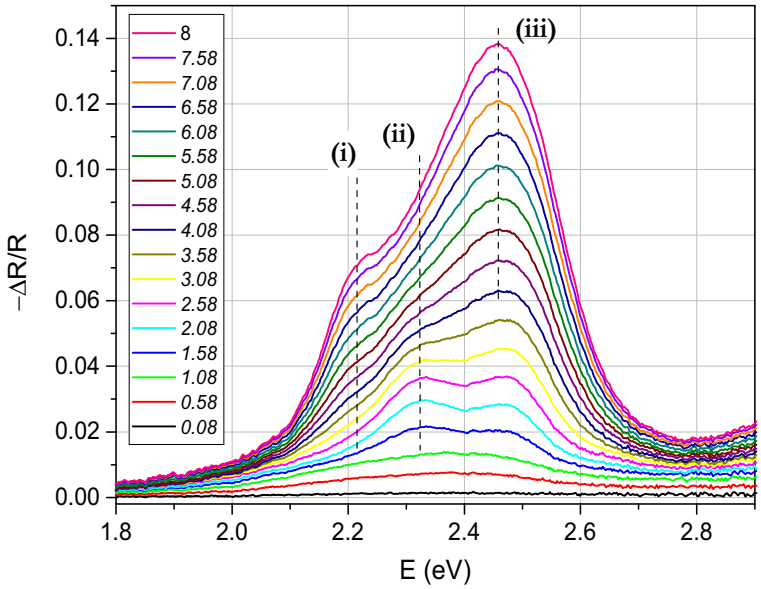

Abbildung 4.36: Bedeckungsabhängige $\Delta R/R$ Spektren hochgeordneter PTCDA Filme auf Au(111), adaptiert aus [120]. Die Bande ***ii*** verliert mit zunehmender Schichtdicke relativ zu den Banden ***i*** und ***iii*** an Gewicht. Mit zunehmender Schichtdicke gleichen die Spektren immer mehr den DRS Spektren von PTCDA-Filmen auf polykristallinem Gold, vgl. Abb. 4.34*a)*.

Bandlücke aus dem energetischen Abstand zwischen höchstem besetzen Zustand (HOMO) und niedrigstem unbesetzten Zustand (LUMO) der Schicht ergibt.[36] Bei Untersuchungen der Molekül-Metall Grenzfläche wurde mangels experimenteller Daten bisher stillschweigend davon ausgegangen, daß die optische Bandlücke der Moleküle in der Grenzschicht identisch dem des Molekülkristalls bzw. dicker Molekülfilme ist. Im Fall von PTCDA ist für dicke Filme eine Excitonenbindungsenergie in der Größenordnung von 0,6 – 0,8 eV ermittelt worden [115, 162].[37] Aus STS und PES Untersuchungen geht hervor, daß im Vergleich zum dicken Film die elektrische Bandlücke im Fall einer Monolage von PTCDA auf Au um ca. 0,5 eV und im Fall von 2–3 ML dicken Filmen um 0,25 eV reduziert ist [158]. Wie in den Untersuchungen in diesem Kapitel beschrieben, ist für dünne Schichten eine ebenfalls reduzierte Übergangsenergie feststellbar. In der Monolage auf Au finden wir als optische Übergangsenergie einen Wert von ca. 1.9–2.0 eV für die Monolage und 2,05 bis 2,1 eV für das Oligomer, siehe Abb. 4.33. Im Vergleich zum Kristall bzw. zu dicken Schichten läßt sich das Maximum des niederenergetischen Übergangs [in $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$] an 2,22 eV ausmachen. In der Differenz der Werte ergibt sich für die Monolage im Vergleich zum Volumen eine um 0,25 eV reduzierte Excitonenbindungsenergie. Auch im Fall von 2–3 ML dicken Schichten läßt sich ein um 0,1 eV verringerter Wert ermitteln. Diese, über eine bloße Verschiebung hinausgehende Beeinflussung der molekularen elektronischen Zustände, deutet abermals auf einen nicht zu unterschätzende Wechselwirkung zwischen Goldoberfläche und Molekülschicht hin.

[36]Diese Positionen lassen sich mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) und inverser PES, oder (Raster-)Tunnelspektroskopie (STS) ermitteln, siehe z.B. [166].

[37]Die Methoden der Ermittelung unterscheiden sich in der Literatur, zum einen werden zur Ermittelung der elektrischen und optischen Bandlücke (*transport gap & optical gap*) die Flanken der Banden in den PES/IPES Spektren sowie die der niederenergetischen Absorptionskante herangezogen, zum anderen die Positionen der Bandenmaxima in PES/IPES und der Absorption [besser in $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon})$] unter Beachtung der vibronischen Verbreiterung.

Auch richten sich die elektronischen Niveaus der adsorbierten PTCDA-Schicht so nach der Fermienergie des Metallsubstrates aus, daß das HOMO-Band um $\sim$ 2.2 eV unter der Fermienergie zu liegen kommt, wie aus STS und PES/IPES-Messungen [153, 158], sowie aus den bereits erwähnten DFT-Simulationen hervorgeht. Die DFT-Modellierungen geben Indiz für ein Ladungsneutralitätsniveau der Molekülschicht, das energetisch im oberen Drittel des HOMO-LUMO-Lücke liegt, und seine Ursache in einer hohen lokalen Zustandsdichte in der Bandlücke hat. Dies wäre ebenfalls ein Anzeichen einer relativ starken chemischen Wechselwirkung an der PTCDA/Au-Grenzfläche [160].

4.3.4 Zusammenstellung der Ergebnisse PTCDA/Au

Am Ende dieses Abschnitts sollen als wesentliche Ergebnisse für das System PTCDA/Au(100) noch einmal festgehalten werden:

- Das strukturlose Spektrum der Monolage deutet auf eine starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung mit durch Hybridisierung verbreiterten Zuständen hin.
- Eine nur schwach vom (ungestörten) Monomer abweichende Signatur der Dimerlage kann mit einer sehr schwachen Wechselwirkung der zweiten Monolage mit der hybridisierten Monolage erklärt werden.
- In den Spektren der Dimerlage taucht an ca. 2,15 eV ein breiterer niederenergetischer Übergang auf. Sein Vorkommen auch in der Monolage kann nicht ausgeschlossen werden.
- Eine während der Beschichtung noch lange sichtbare Bande der Dimerlage ist eine optische Bestätigung für vorherrschendes Stranski-Krastanov-Wachstum.
- Aus den optischen Messungen läßt sich schließen, daß die Excitonenbindungsenergie für Multilagen von PTCDA am Au-Metallkontakt nur geringfügig kleiner ist als der Wert für dicke Schichten. Nur im Bereich der PTCDA-Monolage, als Grenzschicht zum Metall, ist die Excitonenbindungsenergie deutlich um 0,25 eV abgesenkt.

4.4 Zusammenfassung

Mit PTCDA/Mica(0001) und PTCDA/Au(100) sind zwei Systeme untersucht worden, in denen hochgeordnetes epitaktisches Wachstum der PTCDA-Filme zu finden ist. Die sehr differierenden spektralen Änderungen können zum einen auf rein optische Effekte als auch auf chemische Wechselwirkungen, die durch die höchst verschiedene Natur der Substrate sehr unterschiedliches Ausmaß haben, erklärt werden. Ab einer Filmdicke von ca. 2–3 Moleküllagen ist dieser Einfluß jedoch schon nicht mehr zu spüren, und spektrale Änderungen beruhen ausschließlich auf unterschiedlichen Wachstumsmodi, wie Frank-van-der-Merve- oder Stranski-Krastanov-Wachstum, die über dielektrische Effekte, z.B. durch von verschiedene Oberflächen-Rauhigkeiten oder Wachstum von Kristalliten, ihren Niederschlag in den Spektren finden.

Im nächsten Kapitel wird unter Nutzung der gewonnenen Kenntnisse das Heteroschichtsystem Phoalocyanin/PTCDA untersucht. Eine Vielzahl von Effekten illustriert die Bedeutung der intermolekularen Wechselwirkungen die zwischen verschiedenen Molekülsorten in Heteroschichten und Molekülstapeln auftreten.

5 Ausblick: Phthalocyanin/PTCDA Heteroschicht

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften des Heteroschichtsystems von Titanylphthalocyanin (TiOPc) auf PTCDA vorgestellt und diskutiert. Diese Heteroschichten wurden durch sequentielles Abscheiden von TiOPc und PTCDA auf der Glimmer(0001)-Oberfläche präpariert und mittels $\Delta R/R$- und Photolumineszenzmessungen charakterisiert. Ein Großteil dieser Schichten wurden in einer mitbetreuten Diplomarbeit von T. Dienel untersucht [6]. Zur Einführung werden die optischen Eigenschaften von TiOPc Schichten auf Glimmer(0001) in Ergänzung kürzlich berichteter AFM-Untersuchungen [171] vorgestellt.

5.1 TiOPc - Filme

5.1.1 Stand der Literatur/Vorbemerkungen

Das Molekül TiOPc

Neben den Perylenderivaten steht die Molekülgruppe der Phthalocyanine (Pc) schon lange im Blickfeld der Forschung. Ihre hohe Stabilität förderte früh die die Verwendung als Pigmente. Dies äußert sich in einer guten Verfügbarkeit, wie auch in der großen Vielfalt erhältlicher Phthalocyaninderivate. Eine weiterer Aspekt ist, daß die Phthalocyanine neben den Porphyrinen zur Stoffklasse der Pyrrolderivate gehören, und so enge Verwandschaft zu den Chromophoren von Biomolekülen wie Chlorophyll oder Hämoglobin besteht.

a) b)

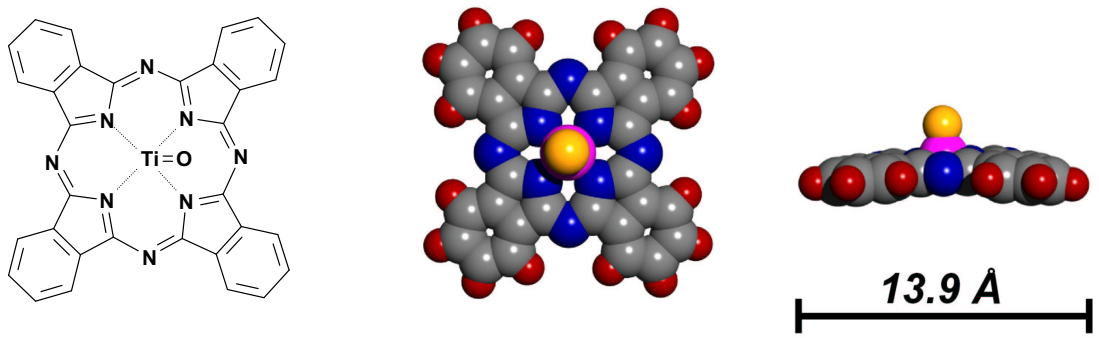

Abbildung 5.1: (a) Strukturformel (ohne Wasserstoffatome) und (b) van-der-Waals Kalottenmodell des Titanylphthalocyanin (TiOPc) Moleküls.

Das Grundgerüst eines Pc-Moleküls besteht aus vier Benzol-kondensierten Pyrrolringen, die über Stickstoffbrücken zu einem Ringsystem verbunden sind. Die in das Molekülzen-

trum orientierten 4 Stickstoffatome dieses 16-gliedrigen Ringes gehen zur Befriedigung freier Valenzen Bindungen mit Liganden ein. So kann durch Komplexierung ein zweiwertiges Metallion eingebunden werden (Metallphtalocyanine, wie ZnPc, PbPc...), oder es werden 2 Wasserstoffatome eingebaut (H_2Pc). Bedingt durch die unterschiedliche Größe dieser Liganden, können die so entstehenden (Metall-)Phthalocyanine in ihrer Geometrie von flachen bis zu hütchenförmigen Molekülen variieren. Die Monomereigenschaften (z.B. Spektren gelöster Moleküle) bleiben dabei sehr ähnlich [172]. Die jeweilige molekulare Geometrie führt jedoch zu recht unterschiedlichen molekularen Packungen der verschiedenen Phthalocyanine in den Molekülkristallen, und somit zu unterschiedlichen Chromophorwechselwirkungen [173–175]. Diese Eigenart findet Niederschlag in weit streuenden optischen Eigenschaften verschiedener Phthalocyaninderivate im festen Zustand [176].

In diesem Kapitel wird Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc) im Mittelpunkt des Interesses stehen, das auch weitere Trivialnamen wie Oxotitanium(IV)-Phthalocyanin oder Titanoxid-Phthalocyanin trägt. Wie aus den Namen deutlich wird, erfolgt hier die Komplexierung über das 2-wertige Titan-Atom des TiO^{2+}. Die Strukturformel und die räumliche Darstellung sind in Abb. 5.1 gegeben. Die Monomerspektren (Emission und Absorption), gezeigt in Abb. 5.2, sind typisch für gelöste Phthalocyaninderivate: Der $S_0 - S_1$-Übergang ist durch die hohe Symmetrie des Moleküls mehrfach entartet, jedoch sind die Schwingungsbanden nicht so klar strukturiert wie bei den Perylenderivaten. Aus der Lage des Absorptionsmaximums an 1,79 eV und der niederenergetischsten Emissionsbande bei $1{,}75_5$ eV läßt sich eine Stokesverschiebung in CH_2Cl_2 zu ∼35 meV ermitteln.

Die große Vielfalt der Phthalocyaninderivate bedingt eine sehr breit gestreute Literatur. So wird im weiteren Verlauf des Kapitels, falls konkrete Untersuchungen zu TiOPc fehlen, auch Bezug auf das sehr verwandte Vanadyl-Phthalocyanin (VOPc) genommen, das auch in seinen Festkörpereigenschaften viele Ähnlichkeiten zu TiOPc aufweist [177].

TiOPc - Kristallstruktur und Festkörperabsorptionsspektren

Es wurden in Strukturuntersuchungen eine Vielzahl von Phasen des TiOPc-Molekülkristalls, teils unter verschiedenen Namen, beschrieben. Die wichtigsten Strukturen sind α-Phase (auch Phase II genannt), β-Phase (Phase I) und die Y-Phase. Die Daten der Kristallstrukturen sind in Tabelle 5.1 angegeben, die molekulare Packung ist in Abb. 5.3 illustriert. Für das Wachstum von Molekülfilmen auf glatten Oberflächen erscheinen Strukturen günstig, die der β- oder der Y-Phasenstruktur nahekommen, denn in diesen Phasen gibt es Ebenen, in denen die Pyrrolgrundgerüste der Moleküle flach und dicht liegen. Die Molekülordnung der α-Phase bietet keine derartigen 'glatten' Ebenen an.

Die unterschiedlichen Kristallphasen von TiOPc sind mit verschiedenen Absorptionsspektren verknüpft. Deshalb läßt sich aus den verschiedenen Spektren auf die Struktur in aufgedampften Filmen rückschließen, ohne auf Röntgenbeugung angewiesen zu sein. Die Spektren dieser Kristallphasen, und das Monomerspektrum zum Vergleich, zeigt Abb. 5.4. Es wird deutlich, daß in der Literatur zum Teil recht widersprüchliche Angaben bzgl. der Stärke der Absorption und auch in der konkreten Form der Spektren gibt (insbesondere β-Phase). Wie Messungen von Yonehara *et al.* zeigen, könnten sich diese Unterschiede durch die Ausrichtung der Molekülebenen relativ zur Substratebene erklären lassen, wobei überwiegend senkrecht stehende Moleküle bei senkrechtem Lichteinfall eine verringerte Absorption aufweisen [181]. Durch die im nahen Infrarot liegende Absorption hat TiOPc als organischer Halbleiter bereits seit geraumer Zeit technische Relevanz als Photoleiter z.B. in

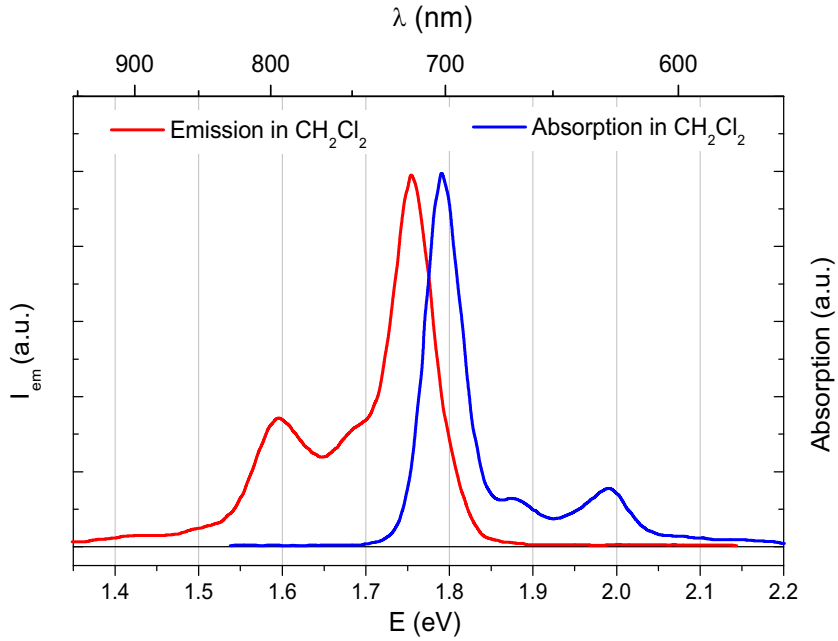

Abbildung 5.2: Nahezu symmetrische Absorptions- und Fluoreszenzspektren von TiOPc, gelöst in Methylenchlorid (CH_2Cl_2) (aus [178]). Aus der Lage der Hauptbanden von Absorption und Fluoreszenz läßt sich eine Stokes-Verschiebung von ca. 35 meV bestimmen. Weiterhin erkennt man Substrukturen im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum mit Banden bei 1,59 eV und 1,69 eV sowie 1,87 eV und 1,99 eV [172].

Laserdruckern in Kombination mit GaAs-Halbleiterlasern (speziell die Kristallmodifikation Y-Phase [182, 183]). Die Absorptionseigenschaften der verschiedenen TiOPc-Kristallphasen wurden jüngst von Nakai *et al.* quantenchemisch näher untersucht [184]. Auf ZINDO/S-Basis und unter Einbezug von CT-Excitonen konnte eine gute Beschreibung der Absorption von α- und β-Phase erreicht werden; Auch in zeitaufgelösten Absorptionsmessungen wurden Anzeichen für Ladungstransferprozesse gefunden [178].

Für die optische Auswertung der Schichtdicken sollen im weiteren folgende *spezifische* integrale optische Dichten dienen: α-Phase $\frac{1}{d}\int \mathrm{OD}(d,E)\,\mathrm{d}E \simeq 0{,}009\ \mathrm{nm}^{-1}\ \mathrm{eV}$, amorphe Filme $0{,}006\ \mathrm{nm}^{-1}\ \mathrm{eV}$, jeweils im Schichtdickenbereich von $d_{\mathrm{TiOPc}} \sim 100$ nm (Integrationsintervall [1,3–2,4] eV). Diese Werte lassen sich durch Vergleich der recht unterschiedlichen Werte aus [178, 181, 182] abschätzen. Für dünnere Schichten ist, wie bereits für Fall PTCDA im vorigen Kapitel erläutert, die spezifische integrale optische Dichte höher. Für Schichtdicken um $d_{\mathrm{TiOPc}} \sim 10$ nm ergibt sich für eine amorphe Schicht $\frac{1}{d}\int \mathrm{OD}(d,E)\,\mathrm{d}E \simeq 0{,}0065\ \mathrm{nm}^{-1}\ \mathrm{eV}$, ein im Vergleich etwa 8% höherer Wert. Neben den Absorptionsspektren unterscheiden sich auch die Photolumineszenzspektren der verschiedenen Kristallphasen deutlich, wie Abb. 5.15 zeigt. Somit kann durch die Auswertung von Absorptions- und Emissionsmessungen eine gute Strukturzuordnung getroffen werden.

Tabelle 5.1: Die Kristalldaten der wichtigsten TiOPc Kristallphasen.

	α-Phase (Phase II) *triklin*	β-Phase (Phase I) *monoklin*	Y-Phase *monoklin*
a /Å	12,16	13,41	13,85
b /Å	12,58	13,23	13,92
c /Å	8,64	13,81	15,14
α	96,3°	90°	90°
β	95,0°	103,7°	120,2°
γ	67,9°	90°	90°
N	2	4	4
V_{EZ}/Å^3	1216,5	2380,4	2522,2
V_{mol}/Å^3	608,2	595,1	630,6
Ref.	[179]	[179]	[180]

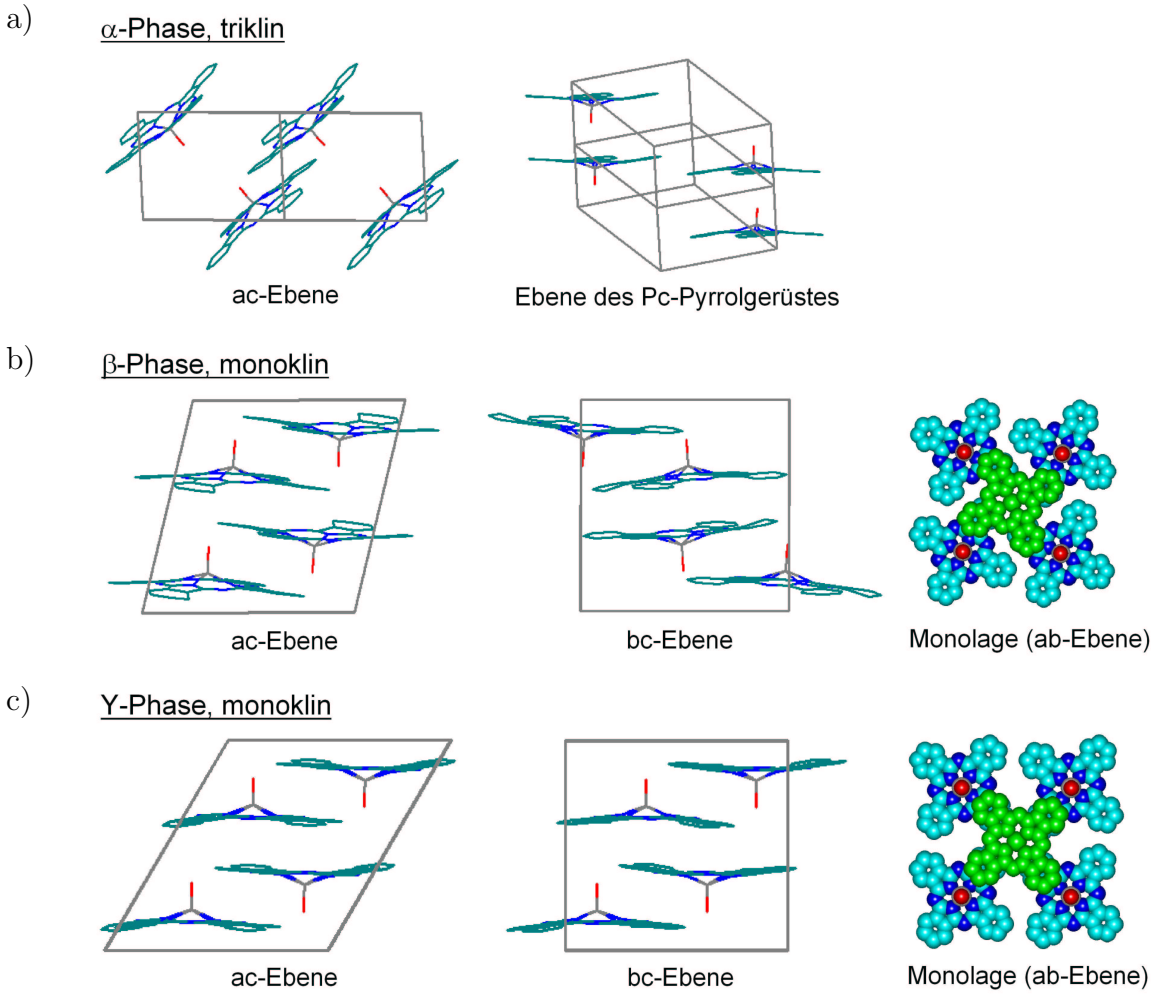

Abbildung 5.3: Die Molekülanordnung in den wichtigsten Kristallphasen von TiOPc: (a) α-Phase (Phase II), (b) β-Phase (Phase I) und (c) Y-Phase, (Strukturdaten aus Cambridge Structural Database). Dargestellt sind zudem die resultierende Molekülanordnung in einer Monolage (ab-Ebene) von β-Phase und Y-Phase, die epitaktisches geordnetes Wachstum ermöglichen. Zusätzlich ist ein (kopfstehendes) Molekül der zweiten Lage in grüner Färbung eingezeichnet.

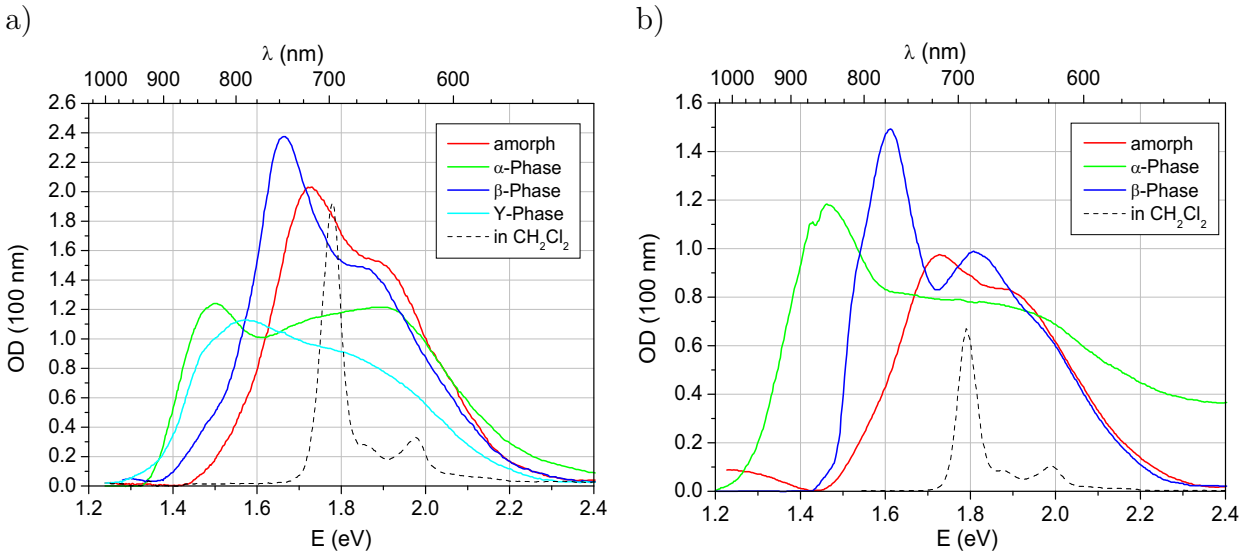

Abbildung 5.4: Die Absorptionsspektren der wichtigsten Kristallphasen von TiOPc in Aufdampfschichten: (a) α-Phase (auch als Phase II bezeichnet), β-Phase (auch Phase I) und Y-Phase nach Mizugichi *et al.* [182].
(b) α-Phase und β-Phase nach Tsushima *et al.* [178]. Weiterhin sind die Spektren amorpher Filme und von TiOPc gelöst in CH_2Cl_2 gezeigt. Man beachte die unterschiedliche Skalierung auf der OD-Achse!

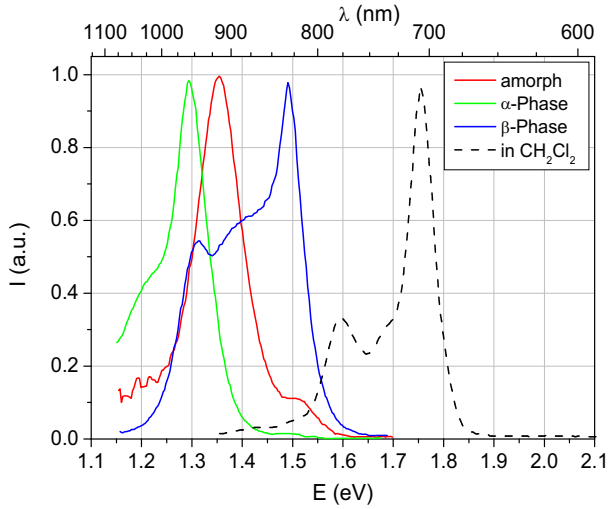

Abbildung 5.5: Die Emissionsspektren der wichtigsten Kristallphasen von TiOPc (Aufdampfschichten): α-Phase (Phase II), β-Phase (Phase I). Zum Vergleich ist das Spektrum eines amorphen Films und das Spektrum von gelöstem TiOPc gezeigt. (Daten aus Tsushima *et al.* [178]).

5.1.2 TiOPc auf Glimmer(0001)

Für TiOPc gibt es eine Reihe von Untersuchungen an Aufdampfschichten. Die Struktur von dünnen Schichten hängt stark von den Präparationsparametern wie Substrattemperatur, Depositionsrate und Oberflächenbeschaffenheit des Substrats ab. Bei Raumtemperatur herrscht auf einer Vielzahl von Substraten amorphes Filmwachstum vor, bei erhöhter Substrattemperatur kann das Wachstum der α-Phase induziert werden [185]. Auch die Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen oder nachträgliches Tempern der Schichten kann die Struktur der Filme beeinflussen [182]. Hochgeordnetes epitaktisches Wachstum ist für TiOPcauf Au(111) berichtet. Es wird eine quadratische Struktur gefunden, die mit einer Gitterkonstante von 13,9 Å in einer point-on-line Koinzidenz zum Substrat steht [186, 187]. Diese Struktur ist vergleichbar mit der Epitaxie anderer flacher und hütchenförmiger Phthalocyanine [49, 53, 80, 188, 189, um nur eine Auswahl zu geben]. STM-Untersuchungen zeigen, daß die Monolage dabei dicht gepackt ist, die TiO-"Köpfe" stehen aufrecht. Die zweite Lage wächst dann kopfüber um eine dichte Packung bzw. eine hohe Bindung zu erreichen, wie schon in Abb. 5.3 dargestellt. Dieses Wachstumsverhalten wurde ebenso für TiOPc auf Graphit festgestellt [190, 191].

Literaturangaben epitaktischer Strukturen verschiedener Phthalocyanine, sowie die Gitterstrukturen der TiOPc-Kristallphasen die geordnetes Schichtwachstum ermöglichen, sind in Tab. 5.2 im Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Eine Auswahl berichteter Gitterparameter von epitaktischen, dicht gepackten Phthalocyaninstrukturen auf verschiedenen Substraten sowie die Struktur der (001)-Ebene des TiOPc-Kristalls (β- und Y-Modifikation) im Vergleich. Da die Doppellage mit ihrer Kopf-an-Kopf-Orientierung der Moleküle eine geschlossene Einheit bildet (und damit wieder als glattes Quasi-Substrat für die nächsten Lagen fungieren kann), wurde deren Dicke als d_{DL} angegeben.

Phase/ Substrat	a [Å]	b [Å]	$\angle(\vec{a},\vec{b})$ [°]	A [Å^2]	d_{DL} [Å]	Ref.
TiOPc-β	13,41	13,23	90,0	177,4	6,71	[179]
TiOPc-Y	13,85	13,92	90,0	192,8	6,54	[180]
TiOPc/Au(111)	13,9	13,9	90	193,2		[186, 187]
TiOPc/KBr(001)	14,0	14,0	90	196		[189, und Ref. darin]
VOPc/MoS_2	13,7	13,7	90	187,7		[53, und Ref. darin]
VOPc/Si(111):H	13,8	13,8	90	190,4		[53, und Ref. darin]
VOPc/KBr(001)	14,0	14,0	90	196		[53, 189, und Ref. darin]

Auch zur Abscheidung von TiOPc auf Glimmer gibt es bereits Untersuchungen. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur wurde hier ein Übergang von amorphem Filmwachstum zum Wachstum von Kristalliten der α-Phase berichtet [171, 192]. In diesen Untersuchungen wurden die optischen Daten der Schichten jeweils nach Ende der Präparation *ex situ* bestimmt. Es bleibt die Frage ungeklärt, ob im System TiOPc/Glimmer(0001) das phasenselektive Wachstum bereits ab Start der Bedampfung auftritt, also vom Substrat induziert wird, oder anderen Ursprungs ist. Dies soll nun mit Hilfe von optischen *in situ* Messungen, die einen Einblick in die schichtdickenabhängigen optischen Eigenschaften gestatten, untersucht werden.

DRS

Zu Beginn der Betrachtungen sollen bei Raumtemperatur präparierte Filme im Mittelpunkt stehen. Für diese Filme wird, zumindest für große Dicken, amorphes Wachstum erwartet. In Abb. 5.6 sind die Spektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die Form der

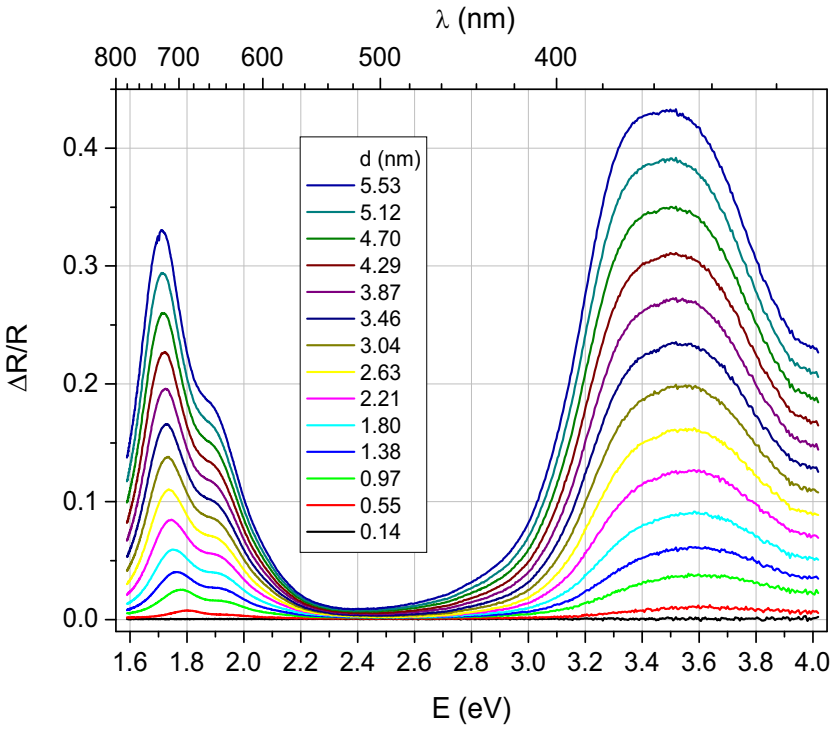

Abbildung 5.6: Die Entwicklung der DRS-Spektren von TiOPc auf Glimmer(0001) bei Raumtemperatur (Rate: 0,42 nm/min). Die Spektrenform ist charakteristisch für amorphes Wachstum. Mit zunehmender Schichtdicke zeigen sowohl das niederenergetische *Q-Band* (Maximum bei $\sim$ 1,7–1,8 eV) als auch das höherenergetische *B-Band* mit Maximum bei ca. 3,5 eV eine dielektrisch bedingte Rotverschiebung. Da die Intensität der Lichtquelle (Wolfram-Halogen-Lampe) bei hohen Energien (kleine Wellenlängen) sehr gering ist, ist gesichert, daß die Beugungen 2. Ordnung des Gittermonochromators im niederenergetischen Bereich nur unbedeutenden Einfluß auf das Spektrum haben [vgl. Abb 3.8, im konkreten Fall $I(\lambda = 380\text{nm})/I(\lambda = 750\text{nm}) \cong 5\%$].

Spektren bleibt von Beginn der Bedampfung an unverändert. Sie ist charakterisiert durch das niederenergetische *Q-Band* an 1,7 eV mit einer Schulter an 1,9 eV sowie durch das strukurlose hochenergetische *B-Band* an 3,5 eV. Diese Spektrenform ist typisch für amorphes Filmwachstum, und entspricht weitgehend dem verbreiterten Spektrum in Lösung. Dieser Wachstumsmodus kann zwei verschiedene Ursachen haben: Entweder ist die Substratwechselwirkung in diesem System so schwach, daß die Moleküle durch (ungeordnete) Aggregation eine weitaus höhere Bindungsenergie erreichen als bei flachem Wachstum (Entnetzung), oder die Moleküle erfahren im Gegenteil eine sehr starke Bindung zum Substrat, so daß sie an der Stelle, an der sie das Substrat erreichen, binden. Die fehlende laterale Mobilität verhindert dann eine Ordnung in der ersten molekularen Lage (*'hit-and-stick'*). Dieser Wachstumsmodus ist jedoch nach den Untersuchungen vom System PTCDA/Glimmer nicht wahrscheinlich. Beide Fälle verhindern jedoch eine Ordnung in der Monolage.

In Abb. 5.6 kann man eine deutliche Rotverschiebung der Übergänge mit zunehmender Schichtdicke feststellen, genauer spezifiziert für das Q-Band in Abb. 5.7. Die Verschie-

bung des B-Bandes parallel zum Q-Band legt nahe, daß im vorliegenden Fall amorphen Wachstums, die schichtdickenabhängigen Bandenverschiebungen weniger auf 'Confinement'-Effekte, sondern auf die Effekte lokaler Felder zurückzuführen sind. Amorphes Filmwachstum ist i. allg. dadurch charakterisiert, daß in (Röntgen-) Strukturuntersuchungen keine feste Gitterstruktur zugeordnet werden kann – es liegt auf den Größenskalen der untersuchten Probe keine Fernordnung vor. Es wird aber durchaus eine determinierte Nahordnung existieren, denn bei der Anordnung nächster Nachbarn können energetische Zwänge (vorgegeben durch die räumliche Struktur der Moleküle) eine bevorzugte Ausrichtung und so ähnliche lokale Umgebungen um einzelne Moleküle hervorrufen.

Wie schon im vorigen Kapitel beschrieben wurde, ist der Einfluß lokaler Felder auf die optischen Spektren von der Ausdehnung der Objekte abhängig. Eine Modellierung nach Agranovich *et al.* [60] wie zuvor bei PTCDA kann jedoch keine befriedigende Anpassung liefern, die Abhängigkeit von der Schichtdicke d unterschiedet sich hier gravierend von der d^{-1} Abhängigkeit dieses Modells. AFM-Aufnahmen zeigen für diese bei Raumtemperatur gewachsenen Filme eine granulare Struktur, siehe Abb. 5.8. Deshalb sollte die Annahme von Körnchen dieses Wachstum besser charakterisieren als ein homogenes Schichtmodell. Beim Übergang zu einem 3-dimensionalen Wachstumsmodus ändert sich das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenmolekülen. Im Falle des isotropen Wachstums von kugelförmigen oder kubischen Objekten erhält man beispielsweise eine $d^{-1/3}$-Abhängigkeit der Bandenverschiebung:[1]

$$E \approx E_0 + \Delta \frac{\chi}{\sqrt[3]{d}} \tag{5.1}$$

wobei χ von der konkreten Gestalt und der Anzahl der Partikel abhängt (s. Anhang A.5). Die Anpassung liefert für die Übergangsenergie im Volumen $E_0 = 1{,}66$ eV und $\chi\Delta = 0.08\ \mathrm{eV/nm}^{1/3}$. Leider kann auf die energetische Verschiebung zwischen Volumen- und Oberflächenmolekülen Δ nur geschlossen werden, wenn die genaue Form und die Größe der Partikel bekannt ist.[2]

Der Wert von $E_0 = 1.66$ eV liegt überraschend nahe an dem Wert der Bandenposition für dicke TiOPc Filme in β-Phase von 1,62 eV. Dies, und die Ähnlichkeit der Spektrenform von β-Phase und amorphen Filmen, kann als Indiz dafür gelten, daß die Nahordnung in amorphen Filmen ähnlich der β-Phase des TiOPc-Molekülkristalls ist. Wie ein Blick in Tabelle 5.1 zeigt, hat die β-Phase zudem die höchste Packungsdichte der verschiedenen TiOPc-Kristallphasen. Zudem bestätigen quantenchemische Rechnungen, daß bei Phthalocyaninen der Charakter der Kristallspektren im wesentlichen von der Molekül-Molekül-Wechselwirkung auf nächster Nachbarebene abhängt [173, 174, 185].

Die im Vergleich zur β-Phase beobachtete kurzwelligere Lage der Q-Bande im amorphen Fall ist dann weitestgehend dielektrischen Effekten geschuldet. Die im Vergleich geringen Aggregatgrößen amorpher Filme gegenüber Kristalliten (poly-) kristalliner Filme (vgl. Abb.

[1] In diesem Fall steht d für die effektive Schichtdicke, wie sie sich aus der Rate und der Bedampfungszeit bzw. aus optischen Messungen ermitteln läßt. Sie ist der aufgebrachten Molekülmenge proportional. Die tatsächliche Schichtdicke, wie sie sich z.B aus AFM-Messungen ergibt, kann durch 3-d oder poröses Wachstum größer sein.

[2] Man kann eine Abschätzung durchführen: Aus Abb. 5.8 kann man schließen, daß Körner von typ. 25 nm Durchmesser und 2–3 nm Höhe auf der Probe zu finden sind. Daraus folgt eine Körnergröße von 1200–1500 nm^3. Wenn wir dies nun auf isotrope Körner umrechnen($\Rightarrow r \sim 10$–12 nm), erhält man nach Kap. A.5 bei Annahme dichter Packung ein χ in der Größenordnung 0,8–0,9, d.h. $\Delta \approx 0{,}1$ eV (isotrop $d_{\mathrm{mol}} = \sqrt[3]{V_{\mathrm{EZ}}/N} \approx 0{,}85$ nm).

5.8) bedingen einen geringeren dielektrischen Hintergrund, auch ist durch die fehlende Fernordnung die molekulare Packungsdichte im amorphen Fall effektiv geringer. Somit sind die intermolekularen Wechselwirkungen in der Summe schwächer als im kristallinen Fall, und rufen einen geringeren dielektrischen Hintergrund hervor. Confinement-Effekte sollten bei diesem amorphen Wachstum nur von untergeordneter Rolle sein. Während, wie bereits angedeutet, die Nahordnung für den größten Teil der TiOPc-Moleküle durchaus vergleichbar sein könnte (flaches Anschmiegen, zur Maximierung der Bindungsenergie) sind ausgedehnte delokalisierte Zustände, die auf Reduktion der Schichtdimensionen reagieren könnten, eher unwahrscheinlich.

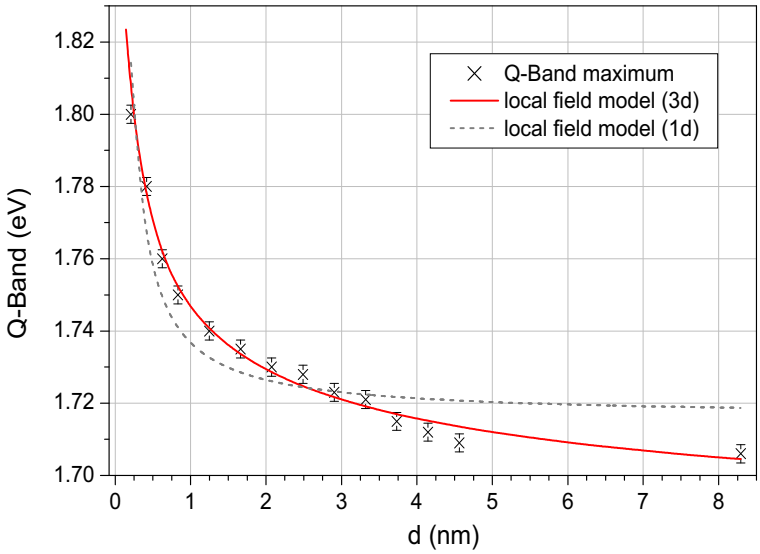

Abbildung 5.7: Verschiebung des Maximums der Q-Bande für einen amorphen TiOPc-Film über der Schichtdicke d. Eine Anpassung der Bandenposition mit dem 1-dimensionalen Model nach Agranovich *et al.* [60] (d^{-1}-Abhängigkeit) ist nicht möglich (gestrichelte Kurve). Die Abwandlung dieses Modells für das isotrope Wachstum 3-dimensionaler Objekte ($d^{-1/3}$-Abhängigkeit) liefert jedoch eine sehr gute Anpassung.

Bei erhöhter Substrattemperatur wird auf Glimmer das Wachstum von α-TiOPc berichtet: Es werden auf der Glimmeroberfläche mesoskopische Kristallite gefunden, siehe Abb. 5.8, jedoch ist auch der Bereich zwischen den Kristalliten dünn mit TiOPc-Molekülen bedeckt [171]. Die $\Delta R/R$-Spektren, aufgenommen während der Abscheidung von TiOPc auf einem auf 215°C erhitzten Glimmersubstrat, sind in Abb. 5.9 gezeigt. Man erkennt, beginnend ab einer Schichtdicke von 0,5 bis 0,8 nm, die Herausbildung einer neuen niederenergetischen Bande bei 1,55 eV. Im Vergleich mit Abb. 5.4 kann sie der α-Phase des TiOPc-Molekülkristalls zugeordnet werden. Es ist auffällig, daß diese Bande erst mit erhöhter Schichtdicke an Gewicht gewinnt, d.h. das Wachstum der α-Phase setzt erst ab einer gewissen Mindestschichtdicke merklich ein.[3] Auch diese Bande zeigt eine mit der Schichtdicke abnehmende Rotverschiebung (von 1,55 eV nach ∼1,51 eV), jedoch ist diese weniger stark als die der Bande an 1,75 eV (diese wandert von ∼1,8 eV zu 1,73 eV). Dies weist somit auf eine weniger starke Änderung des Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenmolekülen in Abhängigkeit von der Materialmenge hin, erklärbar durch die Bildung von größeren Kristalliten.

Diese Befunde legen die Koexistenz von Material in α-Phase und amorphem Material auf

[3] Diese Beobachtung tritt im Bereich niedrigerer Temperaturen (< 215°C) noch deutlicher hervor.

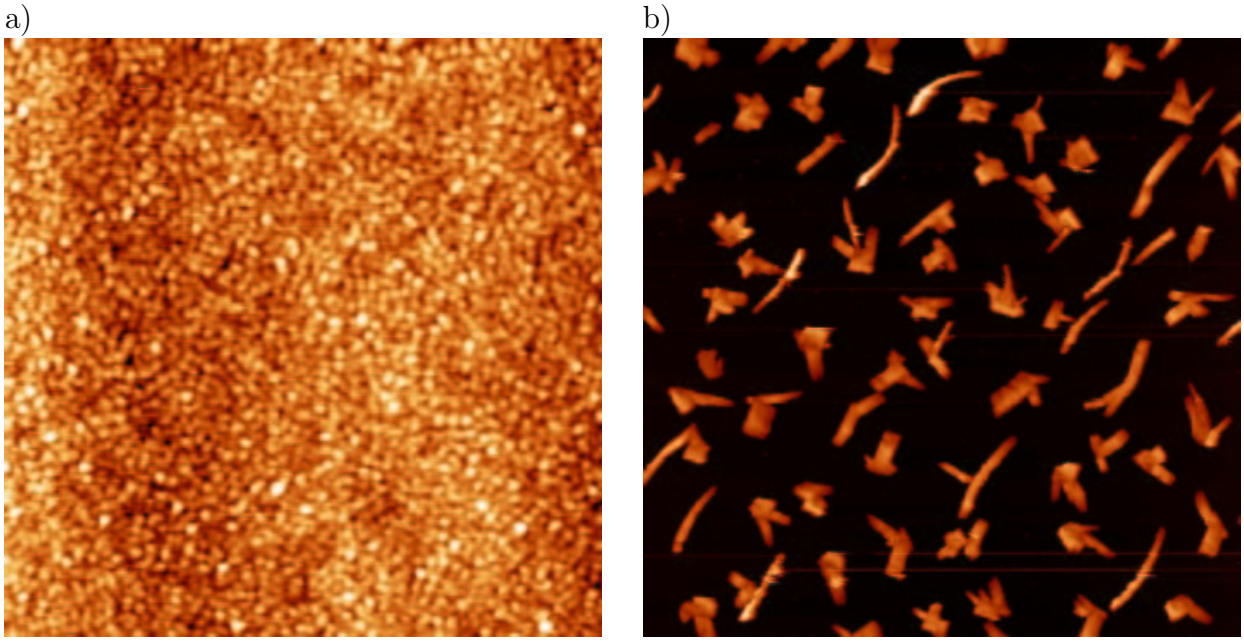

Abbildung 5.8: (a) AFM-Aufnahme von TiOPc (effektiv ca. 2 nm) auf Glimmer, aufgedampft bei Raumtemperatur, (Bildausschnitt 2x2 μm^2, z-Skala 3 nm [193]). Deutlich zu erkennen ist die granulare Struktur der amorphen Schicht, mit insgesamt niedriger Oberflächenrauhigkeit.
(b) AFM-Aufnahme von TiOPc (eff. ca. 3 nm) auf Glimmer, aufgedampft bei erhöhter Substrattemperatur von 220°C (Bildausschnitt 10x10 μm^2, z-Skala 22 nm [171]). Sichtbar sind sehr verschiedene Formen der gebildeten Kristallite.

der Probe nahe. Dies wird in Abb. 5.10*a)* verdeutlicht. Hier wurde die Intensität der Hauptabsorptionsbanden der beiden Strukturen (an ∼1,5 eV für α-Phase, und an ∼ 1,73 eV für amorphes Material) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Ab einer Schichtdicke von 0,7 nm ist eine Änderung des Wachstumsmodus zugunsten der α-Phase zu erkennen. Wenn eine lineare Superposition zwischen den beiden spektralen Komponenten angenommen wird, kann durch Abzug des amorphen Intensitätsanteils das Spektrum des verbleibenden Restmaterials abgeschätzt werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die α-Phase ebenfalls zu ca. 2/3 zur gemessenen Höhe der Bande des amorphen Anteils beiträgt. Durch Integration der spektralen Komponenten läßt sich unter Zuhilfenahme der integralen Absorption beider Phasen ein Verhältnis von amorphem zu kristallinem-α-Schichtanteil von ca. 1:5–1:8 ermitteln. Damit entspricht der amorphe Anteil einer mittleren Schichtdicke von 0,7–1 nm. Das resultierende Restspektrum kann der α-Phase zugerechnet werden, wie Abb. 5.10 zeigt. In *ex situ* AFM-Untersuchungen von TiOPc/Glimmer-Hochtemperaturfilmen wurde die Dicke des sogenannten *"wetting layer"*, einer Schicht ungeordneten granularen Charakters, zwischen den einzelnen Kristalliten mit 1–1,5 nm angegeben [171]. Der hier abgeschätzte amorphe Schichtanteil von ≈15% kann diese Beobachtung bestätigen. Eine klare Zuordnung der Kristallstruktur kann jedoch erst die Auswertung der Photolumineszenzspektren im nächsten Abschnitt liefern.

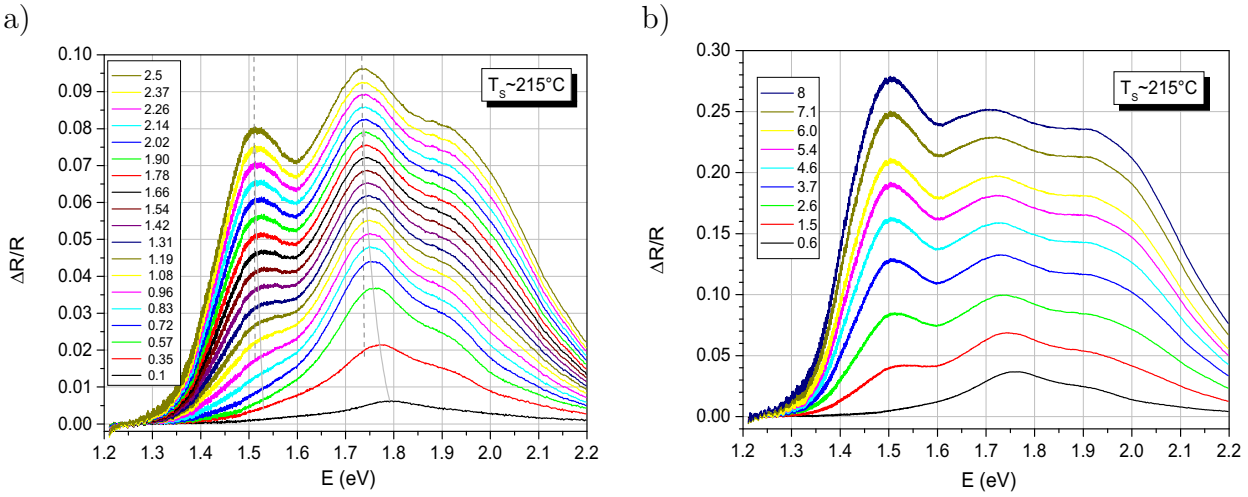

Abbildung 5.9: Entwicklung der DRS-Spektren von TiOPc auf Glimmer(0001) bei einer Substrattemperatur von ∼215°C (Rate: 0,12 nm/min): (a) Kleine Dicken 0,1–2,5 nm, (b) Dickenbereich 0,6–8 nm. Ab einer Schichtdicke von ca. 0,5–0,8 nm nimmt das spektrale Gewicht der α-Phase zu. Die dielektrische Verschiebung des der α-Phase zugeordneten Übergangs an $\sim$ 1,5 eV ist weit geringer als die des amorphen Schichtanteils, begründet durch die relativ großen Abmessungen der Kristallite im Vergleich zu den Körnchen der amorphen Schicht (vgl. auch Abb. 5.8).

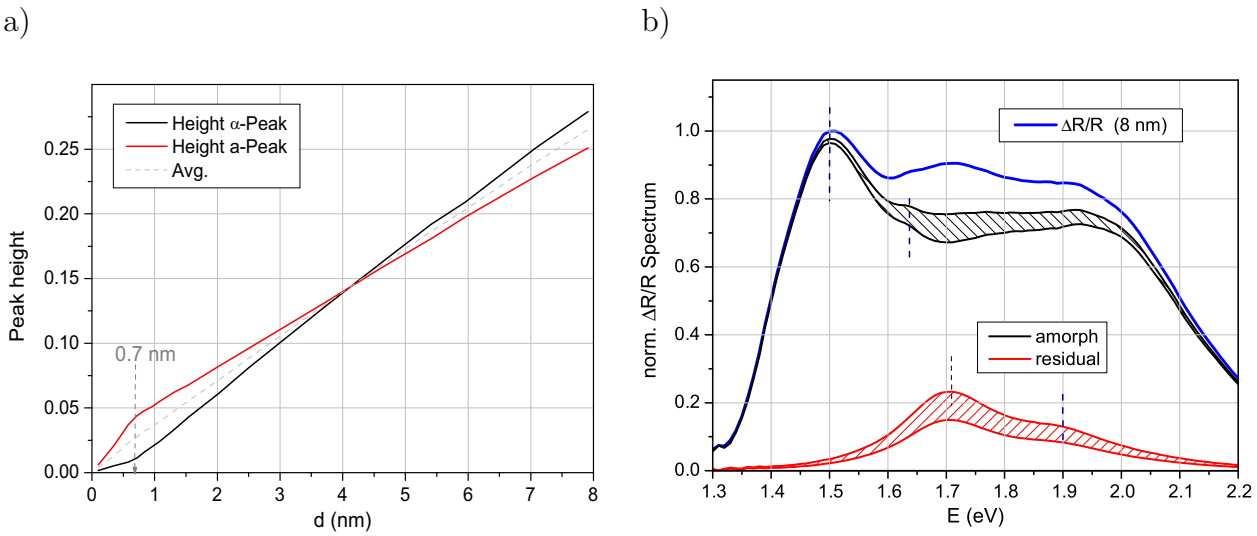

Abbildung 5.10: TiOPc auf Glimmer(0001) bei einer Substrattemperatur von $\sim$ 215°C:
(a) Intensitäten der Hauptbanden für amorphen Schichtanteil ("a-Peak") und Anteil in α-Phase ("α-Peak"). Die Bandenhöhe ist bereits ein gutes Maß für das spektrale Gewicht, da der Durchschnitt der beiden Kurven fast perfektes lineares Verhalten über der Schichtdicke ($d \sim \int [\Delta R/R] \mathrm{d}E$) ergibt. Man erkennt bei einer Schichtdicke von 0,7 nm eine Veränderung des Anstiegs beider Kurven – Anzeichen für eine Änderung des Wachstumsmodus.
(b) Entfaltung des gemessenen Spektrums (8 nm) in amorphen- und in Restanteil (α-Phase ähnlich). Hierfür wurde vereinfachend angenommen, daß die Intensität der α-Phase zu 2/3 zur Intensität der Bande des amorphen Anteils beiträgt sowie, daß die lineare Näherung für $\Delta R/R$ gilt. Es läßt sich über die integrale Absorption das Verhältnis von amorphem Material zu α-Phase-Kristalliten mit 1:5–1:8 ermitteln, wobei die Unsicherheit (schraffierte Flächen) jedoch recht groß ist.

Photolumineszenz (PL)

Die Emissionsspektren von Proben gleicher Schichtdicke (8 nm), die bei verschiedener Substrattemperatur präpariert wurden, zeigt Abb. 5.11. Alle Proben zeigen nur eine geringe Lumineszenz, erkennbar an der hohen Rauschintensität. Die bei Raumtemperatur präparierte Probe zeigt eine besonders schwache Intensität der Photolumineszenz. Sie sei hier bei gleicher Schichtdicke und gleicher Absorption des Anregungslichtes als Maß für die Quantenausbeute genutzt. Das Maximum der Emission liegt bei 1,30–1,35 eV. Dies ist ein weiterer Beleg für amorphes Wachstum, und bestätigt die Beobachtungen der DRS-Messung (vgl. Abb.5.5). Im Vergleich dazu ist die Quantenausbeute der Hochtemperaturprobe um ein Vielfaches höher, die Emission zeigt ein deutliches Maximum bei 1,25 eV mit einer Schulter bei etwa 1,33 eV.[4] Somit bestätigt sich die oben gewonnene Vermutung, daß unter diesen Präparationsbedingungen keine Filme in reiner α-Phase, sondern Mischschichten aus amorphem Material und TiOPc der α-Kristallphase gebildet werden.

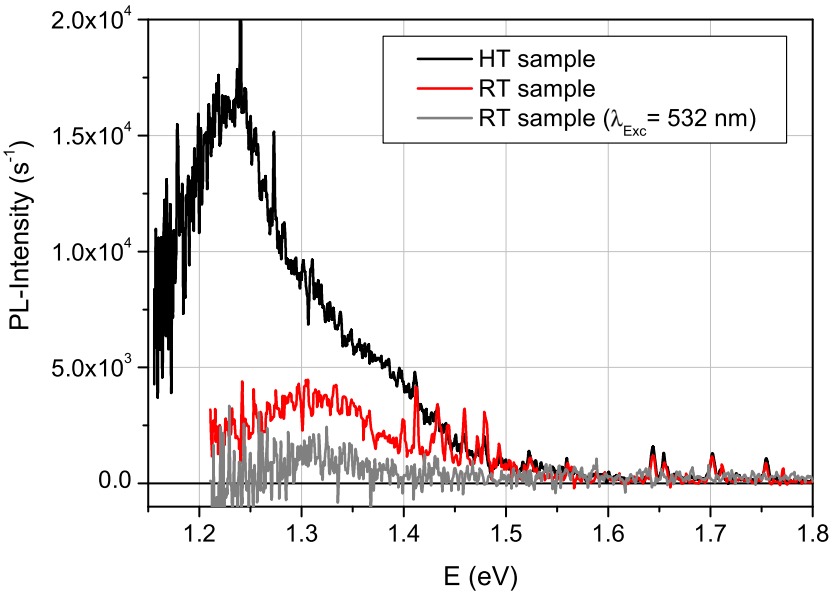

Abbildung 5.11: Photolumineszenzspektren (Anregung an $E_{\mathrm{Exc}} = 1{,}96$ eV [633 nm]) von 8 nm TiOPc auf Glimmer(0001) gemessen bei Raumtemperatur: Die Probe gedampft bei hoher Probentemperatur (HT, 215°C) zeigt eine erheblich größere Quantenausbeute der Lumineszenz, verglichen mit einer bei Raumtemperatur (RT) präparierten amorphen Probe. Im Fall der amorphen Probe ist eine breite Emission um 1,3 eV herum zu erkennen, wohingegen die Emission der Hochtemperaturprobe ein deutliches Maximum an 1,25 eV mit zwei Schultern an ∼1,3 eV und 1,4 eV zeigt. Wird der TiOPc-Film an 2,33 eV (532 nm) angeregt, zeigt er nur geringe Lumineszenz, dies ermöglicht eine gute Trennung von direkter Anregung und Excitonentransfer in der Untersuchung von PTCDA/TiOPc-Heteroschichten (s. nächster Abschnitt).

Mit diesen Vorkenntnissen soll nun das Augenmerk auf die Eigenschaften des aus PTCDA und TiOPc gebildeten Heteroschichtsystems gelenkt werden.

[4] Die bei amorphen TiOPc-Filmen sehr geringe Quantenausbeute deutet sich bereits in dem vergrößerten Rauschniveau der Spektren in [178] an, Zahlenwerte liegen nicht vor.

5.2 TiOPc auf PTCDA auf Glimmer

Wesentliche Prozesse in optoelektronischen und photovoltaischen Bauelementen finden an den Grenzflächen zwischen den Heteroschichten statt. Deshalb ist es wichtig, diese Prozesse im Detail zu charakterisieren und zu verstehen. Schon früh wurden eine Reihe von Untersuchungen von organischen Heterosystemen in Bezug auf die elektronischen, optischen und strukturellen Eigenschaften vorgestellt [53, und Referenzen darin]. Bei Wahl geeigneter Systeme mit verschieden großen Bandlücken (im Fall von Molekülen HOMO-LUMO-Abstand oder optische Bandlücke) bietet die Untersuchung von hochgeordneten Heteroschichten insbesondere die Möglichkeit, Energietransfermechanismen auf molekularer Ebene näher zu untersuchen [194]. Darüber hinaus haben organisch-organische Heterosysteme bereits technische Relevanz erlangt, sie sind in allen Bausteinen organischer Displays, den organischen LED (OLED) zu finden [53].

Als Modellsysteme sind Kombinationen von Phthalocyanin- und Perylenderivaten gut geeignet, beide Systeme für sich sind gut charakterisiert und verstanden. Es sind eine Vielzahl Untersuchungen zu Heterosystemen aus diesen Stoffklassen publiziert worden, siehe z.B. [53, 80, 140, 188, 195–202]. Dieses System ist für organische Photovoltaikanwendungen interessant – bereits die ersten organischen Solarzellen waren aus diesem Heteroschichtsystem aufgebaut, Effektivitäten von 1–2% wurden erreicht [2, 203].

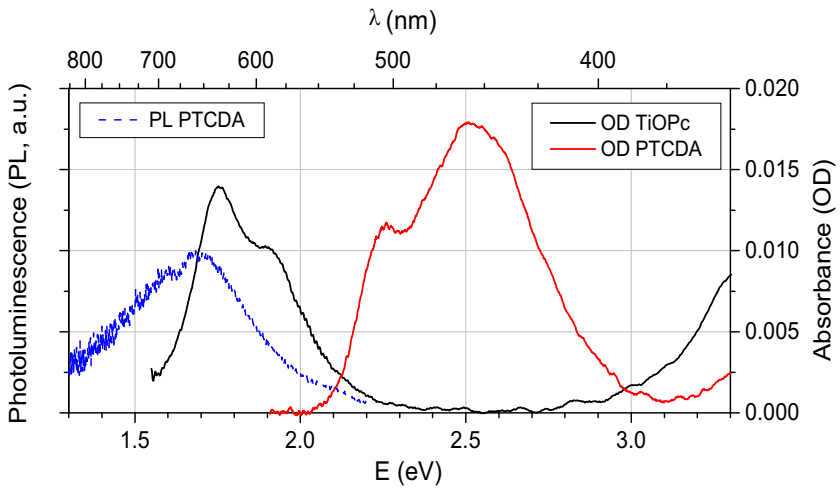

Abbildung 5.12: Schema von Absorption und Photolumineszenz der Einzelkomponenten des Heterosystems: Die Absorption von PTCDA und TiOPc (Schichtdicke je 2 nm) sind energetisch separiert. Die PTCDA-Lumineszenz (Schichtdicke 5 nm) besitzt einen großen spektralen Überlapp mit der TiOPc-Absorption. Dieses Modellsystem eröffnet vielversprechende Möglichkeiten zur Untersuchung excitonischer Prozesse speziell an der Grenzfläche.

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften der PTCDA- und TiOPc-Einzelschichten stellt die Abb. 5.12 noch einmal vergleichend zusammen. Die Absorptionsbänder von TiOPc und PTCDA sind energetisch separiert. Als besonders günstig erweist sich der Umstand, daß TiOPc im Bereich der PTCDA-Absorption fast vollständig transparent ist. Desweiteren liegt die PTCDA-Lumineszenz im Bereich der TiOPc-Absorption, eine Voraussetzung für einen Energietransfer vom PTCDA zum TiOPc. 'Primitiver' Energietransfer (durch PTCDA-Lumineszenz und Reabsorption im TiOPc) kann durch die geringe optische Dichte der TiOPc-Deckschicht von maximal OD $\approx$ 0,013 ($d_{\mathrm{TiOPc}} \approx$ 2nm), entsprechend einer mi-

nimalen Transmittivität von T $\approx$ 97%, faktisch ausgeschlossen werden. Somit besteht eine Chance, in diesem Heteroschichtsystem die indirekte Anregung von TiOPc durch Excitonentransfer vom PTCDA über die Grenzfläche zu finden.

Es soll erwähnt werden, daß das Modellsystem TiOPc/PTCDA durch den Umstand einer effektiven Löschung der PTCDA-Lumineszenz an der TiOPc-PTCDA-Grenzfläche die Möglichkeit bietet, die Eigenschaften der PTCDA-Kristallexcitonen zu bestimmen. So wurden einige Proben, über die hier berichtet wird, u.a. zur Untersuchung Excitonendiffusion im PTCDA genutzt [140, 204]. Diffusionslängen von L=15–25 nm berechtigen im weiteren zur Annahme, daß bei den hier vorgestellten Messungen alle im PTCDA erzeugten Excitonen (PTCDA-Schichtdicke $d_{\mathrm{PTCDA}} \approx 5$ nm) potentiell die TiOPc/PTCDA-Grenzfläche erreichen.

Im folgenden werden DRS- und PL-Untersuchungen am TiOPc-PTCDA-Heterosystem vorgestellt. Um Photolumineszenzmessungen zu ermöglichen, wurden die Heteroschichten auf dem transparenten Substrat Glimmer(0001) präpariert, indem wie bereits beschrieben PTCDA-Schichten abgeschieden werden, auf denen unmittelbar danach TiOPc aufgedampft wird. Für die Untersuchungen ist der mögliche Rückschluß aus Spektrenform auf die Filmstruktur insbesondere wichtig, da auf Glimmer eine Strukturbestimmung mittels AFM oder LEED nur mit sehr hohem Aufwand und in begrenztem Umfang möglich wäre.

5.2.1 DRS

Die Abbildung 5.13*a)* zeigt die $\Delta R/R$-Spektren, die während der Abscheidung von TiOPc auf einer relativ dicken PTCDA-Schicht (4 nm) gemessenen wurden. Man sieht, daß sich die Spektrenform ab einer Schichtdicke von $d \geq 0{,}2$ nm deutlich von der der vorhergehenden Spektren unterscheidet. Die Spektren der frühen Wachstumsphase ähneln den verbreiterten Lösungsmittelspektren, man kann die Position der Hauptbande an 1,68 eV und eine höherenergetischen Schulter an 1,75 eV finden. Das Spektrum des Monomers wird durch die vom PTCDA vorgegebene dielektrische Abschirmung rotverschoben, denn in CH_2Cl_2 liegt der Übergang bei 1,77 eV (siehe Abb. 5.2). Zusätzlich wird das TiOPc-Monomerspektrum durch die Wechselwirkung mit dem unterliegenden PTCDA leicht verbreitert.

Ab einer Schichtdicke von 0,17 nm tritt eine neue Schulter an 1,58 bis 1,6 eV hervor, die aber mit steigender Dicke der Schicht gegenüber dem Hauptmaximum an ca. 1,7 eV an Gewicht verliert. Dies deutet darauf hin, daß in der mit der zweiten molekularen Lage entstehenden Doppellage die Moleküle ähnlich zur α-Kristallphase packen, mit weiter zunehmender Schichtdicke aber das amorphe Wachstum an Einfluß gewinnt. Im Gegensatz dazu zeigen TiOPc-Filme, die auf sehr dünnen PTCDA-Schichten ($\sim$2–3 ML) präpariert wurden, keine kristalline Ordnung, die Spektren tragen bereits ab Beginn der TiOPc-Abscheidung amorphen Charakter (hier nicht gezeigt, vgl. [6]). Als Ursache können zwei Phänomene in Frage kommen: (i) entweder wird die Ordnung der sehr dünnen PTCDA-Schicht bei der Deposition von TiOPc zerstört, oder (ii) die bei größerer PTCDA-Schichtdicke erhöhte Rauhigkeit ist nötig, um eine Aggregation der TiOPc-Moleküle zu verhindern. In diesem Fall würde die Porosität auf molekularer Skala eine großflächige Diffusion der TiOPc-Moleküle auch bei sehr schwacher Substratbindung bzw. -korrugation (vgl. Wachstum von TiOPc auf Glimmer) verhindern. Nur eine minimalinvasive Strukturaufklärung, z.B. durch Beugungsexperimente, kann hier zur Klärung beitragen.

In den Spektren in Abb. 5.13*a)* ist auffällig, daß im höherenergetischen Bereich ab ca. 2,2 eV, in dem TiOPc 'optisch inaktiv' ist, Strukturen sichtbar sind. Diese sind der komplexen

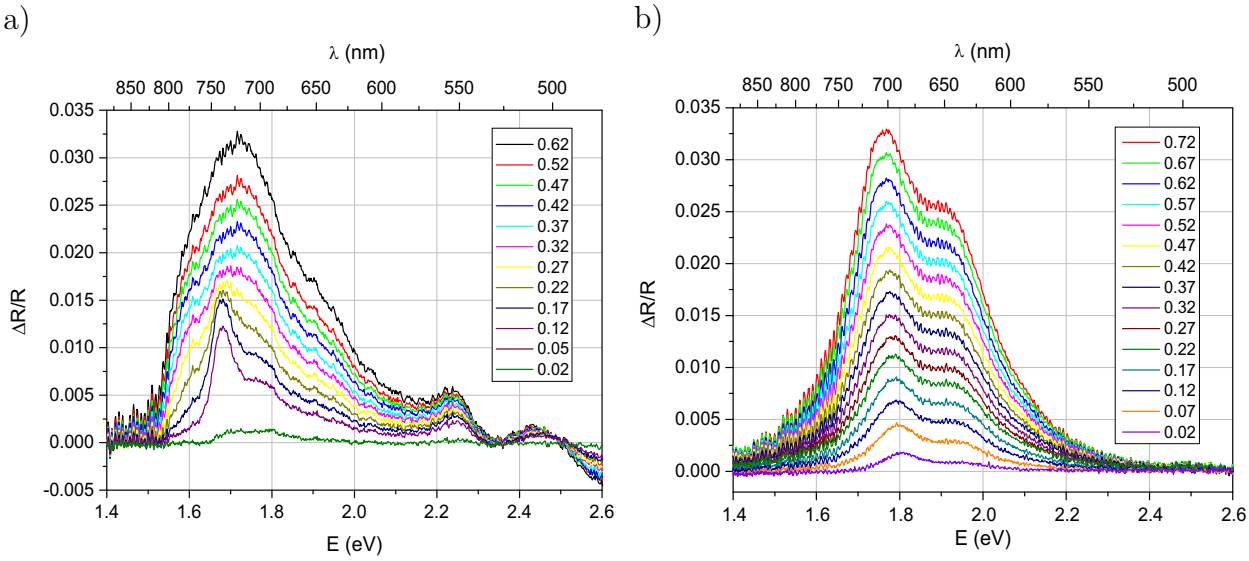

Abbildung 5.13: (a) DRS (nicht driftkorrigiert) von TiOPc auf PTCDA (ca. 4 nm) auf Glimmer. Alle spektralen Änderungen sind bei einer Schichtdicke von ca. 0,5 nm abgeschlossen, die Spektren größerer Schichtdicken zeigen keine wesentlichen Veränderungen. Die Änderung der Spektrenform während des Wachstums der TiOPc-Schicht ab einer Schichtdicke von ca. 0,2 nm resultiert aus dem Übergang von Monomer zu Aggregat (α-Phase und amorph, siehe Text). (b) Zum Vergleich: DR-Spektren von TiOPc auf Glimmer bei gleichen Abscheidebedingungen (Rate 0,05 nm/min, DRS nicht driftkorrigiert). Ab Beginn der Schichtabscheidung bleibt die Form der Spektren konstant und kann einer amorphen Schichtstruktur zugeordnet werden. In diesem Dickenbereich ist bereits eine Rotverschiebung der niederenergetischen Absorptionsbande von 1,80 nach 1,75 eV mit steigender Schichtdicke zu beobachten.

Natur des hier vorliegenden 'optisch aktiven' PTCDA/Glimmer-Substrats geschuldet, denn PTCDA besitzt bei 2,2 und 2,4 eV zwei starke Absorptionsbanden (vgl. Kap. 4). Ein Blick auf Gleichung 3.2 offenbart, daß selbst im Falle eines optisch inaktiven bzw. transparenten Adsorbatfilmes ein dickenabhängiges ΔR/R-Signal zu beobachten ist, wenn das Substrat Absorption zeigt: Sei ϵ reell, d.h. der abgeschiedene Film der Dicke d ist transparent – in diesem Fall gilt für ein massives Substrat

$$\Delta R/R \sim \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon}{\mathrm{Im}(1-\hat{\epsilon}_s)} \ , \tag{5.2}$$

d.h. die Absorptionsbanden des Substrats ($\hat{\epsilon}_s$,) können das Signal eines transparenten Films erheblich beeinflussen.

In Abb. 5.14 ist dieses Verhalten für einen transparenten Film mit der dielektrischen Funktion $\epsilon = 3.2$ (in etwa der Wert, der für TiOPc im nichtabsorbierenden Spektralbereich auftritt) deutlich zu erkennen. Im Energieintervall, in dem PTCDA Absorption zeigt, sind deutliche Signaturen im DRS-Spektrum vorhanden.

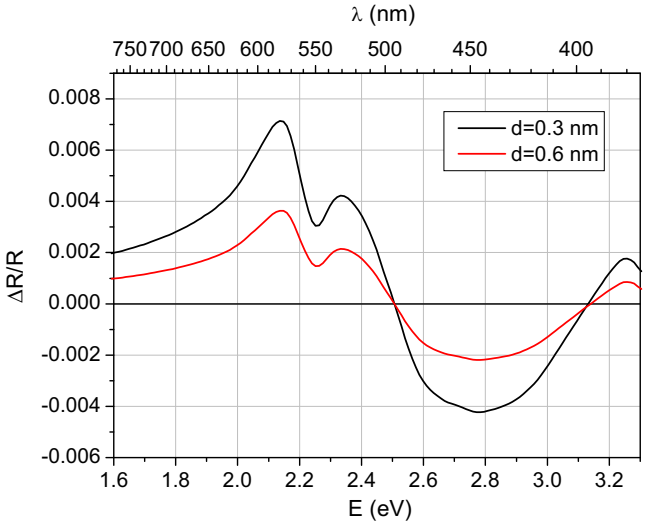

Abbildung 5.14: Simulation von DRS-Spektren, die sich bei Abscheidung von transparentem Material der Dicke 0,3 und 0,6 nm auf einem Substrat aus 4 nm PTCDA auf 150 μm Glimmer ergeben. Die dielektrische Funktion des transparenten Adsorbatfilms wurde zu $\epsilon = 3{,}2$ angenommen, ein Wert der Phthalocyanine im transparenten Bereich repräsentieren kann (siehe optische Konstanten in [205]). Für PTCDA und Glimmer wurden, wie schon zuvor, die optischen Konstanten nach [92, 144] genutzt.

5.2.2 Photolumineszenz

Im folgenden soll auf die schichtdickenabhängige Lumineszenz des TiOPc, deponiert auf PTCDA, eingegangen werden. Ein Überblick auf das Emissionsverhalten des TiOPc/PTCDA-Heterosystems ist für zunehmende TiOPc-Schichtdicke in Abb. 5.15 gezeigt.

Vor dem Beginn der TiOPc-Abscheidung zeigt die ∼5 nm dicke PTCDA-Schicht in Abb. 5.15 eine sehr breite Excimeremission mit einem Maximum an ca. 1,7 eV, wie aus dem vorigen Kapitel bekannt. Mit Einsetzen der TiOPc-Beschichtung treten im Vergleich dazu relativ scharfe Emissionen an 1,38 eV und 1,67 eV hervor, die eine leicht asymmetrische Linienform besitzen, siehe auch Abb. 5.16. Die Emissionsbande an 1,67 eV entspricht der aus der Lösung bekannten Singulettemission, deren vibronische Subbande verschmiert ist und zur asymmetrischen Form der Bande führt. Der dielektrische Einfluß des PTCDA-Substrats äußert sich in Analogie zur DRS-Messung in einer Rotverschiebung der Emission im Vergleich zur CH_2Cl_2-Lösung um ∼80 meV. Aus der Bandenposition in DRS (vgl. Abb. 5.13) und Lumineszenz kann eine Stokes-Verschiebung von ca. 20 meV abgeschätzt werden, ähnlich zum Wert in Lösung.

Da die Anregung bei E =2,33 eV erfolgte, in einem Bereich in dem TiOPc nicht absorbiert, muß es indirekt durch Excitonentransfer aus der PTCDA-Schicht angeregt werden, man spricht von sensibilisierter Emission. Für ein vergleichbares Heterosystem von TiOPc und dem Perylenderivat BNPTCD[5] wurde dieser Excitonentransfer bereits distanzabhängig untersucht [206]. Durch die indirekte Anregung des TiOPc wird eine große Excitonendichte im TiOPc-Film an der Grenzfläche zum PTCDA erzeugt. Dies bietet den Vorteil, besonders sensitiv für Moleküle nahe der Grenzfläche zu sein, was in besonderem Maße für die Untersuchung des TiOPc-Wachstums günstig ist.

Auch die niederenergetische Emission an 1,38 eV sollte, in Anbetracht der sehr geringen Schichtdicke und der leicht asymmetrischen Linienform, TiOPc-Einzelmolekülen zu-

[5]Das Molekül BNPTCD = Bis[neopentyl]-3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäure-diimid) kann man sich als ein vom Me-PTCDI abgeleitetes Perylenderivat vorstellen. Es sind hier die Methyl- (CH_3)-Gruppen durch Pentyl- (C_5H_{11})-Ketten ausgetauscht. Die wesentlichen optischen Eigenschaften bleiben durch das identische Chromophor mit denen des PTCDA vergleichbar. In BNPTCD-Filmen entsteht durch die Seitenketten jedoch keine dichte Packung.

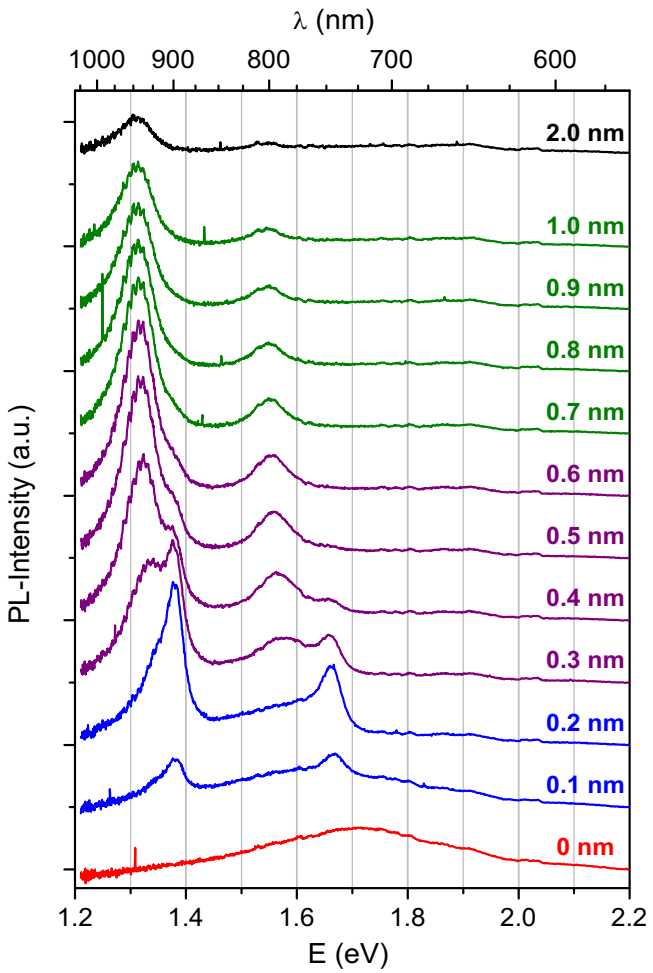

Abbildung 5.15: Schichtdickenabhängige Photolumineszenz von TiOPc auf 5 nm PTCDA. Die Anregung erfolgte bei 2,33 eV (532 nm). Somit wurde TiOPc durch Energietransfer vom PTCDA indirekt angeregt. Mit Beginn der Deposition sind der breiten PTCDA-Excimeremission, zentriert an ca. 1,7 eV, schmale Emissionen bei 1,38 eV und 1,67 eV überlagert, die TiOPc-Einzelmolekülen zuzurechnen sind. Ab einer Schichtdicke von ca. 0,3 nm wird bei 1,56 eV die Emission aus dem TiOPc-PTCDA-Exciplex sichtbar, die Emission aus dem PTCDA-Excimer ist vollständig gelöscht. Weiterhin ist bei ∼1,33 eV eine neue Emissionskomponente zu erkennen, der TiOPc-Aggregate (vermutlich in α-Struktur) zugrundeliegen.

zurechnen sein. Im Vergleich mit den DRS-Messungen existiert aber keine niederenergetische Absorptionsbande, die diesem Übergang zugeordnet werden könnte. Zur Erklärung der für einzelne Phthalocyaninmoleküle ungewöhnlich langwelligen Emission könnte auch eine Emission aus einem TiOPc-PTCDA-Exciplex in Frage kommen. Dagegen spricht jedoch zum einen die noch fehlende Lumineszenz des bekannten TiOPc-PTCDA-Exciplexes an ∼ 1,56 eV (s.u.), zum anderen aber die Bandenform der Lumineszenz. Sie gleicht in ihrer Schärfe und Asymmetrie eher der Monomerbande an 1,67 eV als der symmetrischen Exciplexemission an 1,56 eV (größere Schichtdicken z.B. 0,6 nm).

In dem hier vorliegenden Fall muß jedoch aufgrund deutlicher Exciplexemissionen bei größeren TiOPc-Dicken (s.u.), die auf starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Species hinweisen (zumindest im angeregten Zustand), auch ein direkter Elektron/Loch-Transfer in Betracht gezogen werden: Durch den Zerfall von PTCDA-Excitonen an der Grenzfläche enstehen Elektronen-Loch-Paare, die weiter diffundieren können.[6] Diese Excitonendissoziation zieht geladene TiOPc-Moleküle an der Grenzfläche nach sich, die ein anderes Lumineszenzverhalten besitzen. Ladungstrennung an der Grenzfläche im Phthalocyanin-/Perylenderivat-

[6]So wurde von Schüppel *et al.* [207] nachgewiesen, daß z.B. auch im Fall der PTCDA-Hexabenzocoronen(HBC)-Grenzfläche eine Löschung der PTCDA Lumineszenz zu beobachten ist. Da der erste HBC-Singulettübergang dipolverboten ist, kommt als Excitonen-Entvölkerungsprozeß der PTCDA Schicht daher nur Dexter-Excitonentransfer bzw. durch die Lage der molekularen Grenzorbitale HOMO und LUMO, Elektron/Loch-Transfer in Betracht.

System ist Grundlage für organische Solarzellen, und so bereits Gegenstand von Untersuchungen gewesen [53, 200]. Durch die Lage der Energieniveaus wird bei einer Excitonendissoziation an der Grenzfläche die Phthalocyanin-Seite gegenüber der Perylenderivat-Seite positiv geladen (vgl. z.B. [2, 53, 202]). In der Tat liefern einfache ZINDO/S-CIS Rechnungen für positiv geladene TiOPc-Moleküle (PM3 Geometrie des neutralen Moleküls) einen zusätzlichen langwelligen Übergang bei 1,37 eV (905 nm) sowie an 1,52 eV (813 nm), die bei negativ geladenen bzw. neutralen Molekülen fehlen.[7] Diese Ladungstrennung ist in der DRS-Messung durch die um Größenordnungen geringere Lichtintensität kaum sichtbar. Im Fulleren/TiOPc-System jedoch wurde merkliche Absorption an 1,41 eV (880 nm) berichtet und geladenen $TiOPc^+$-Molekülen zugeordnet [208]. Unter Annahme einer unveränderten Stokesverschiebung von ∼20–40 meV (analog zum neutralen Molekül, s.o.) wäre die rotverschobene Emission aus diesen Molekülen an 1,37–1,39 eV zu erwarten, in Übereinstimmung zur vorliegenden Messung.[8] Die Existenz von geladenen TiOPc-Molekülen zieht umgekehrt auch geladene PTCDA-Moleküle nach sich. Deren Emission hat aber durch die Packung in der Schicht nur eine sehr geringe Quanteneffizienz, und ist deshalb nicht sichtbar. Bei der Umkehrung des Schichtfolge des Experimentes sollten jedoch einzelne, nicht aggregierte, geladene PTCDA-Moleküle auf einer TiOPc-Schicht existieren. Dann hätte man eine Chance, diese Lumineszenz zu beobachten.

Ebenfalls kann eine Triplettemission des neutralen TiOPc nicht ausgeschlossen werden. Denkbar ist die Besetzung dieses Zustandes z.B durch Dexter-Transfer. Ob Titan als relativ leichtes Zentralatom eine genügend starke Spin-Bahn-Kopplung besitzt, die eine strahlende Abregung ermöglichen würde, darf, auch aufgrund mangelnder Hinweise in der Literatur, bezweifelt werden. Zudem lägen die Triplettübergänge im Wellenlängenbereich weit über 1000 nm (siehe Anhang A.3.2).

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Intensität der TiOPc-Monomeremission ab und eine symmetrische Bande wird an 1,56 eV sichtbar. Sie ist der Emission aus TiOPc-PTCDA-Exciplexen zuzuordnen. So wurden kürzlich für TiOPc-BNPTCDI-Misch- und Stapelschichten Exciplexemissionen an 1,59 eV (777 nm) berichtet [210]. Für diese Interpretation spricht auch die Konstanz dieser Emission über einen großen Schichtdickenbereich von ca. 0,4–1 nm. Weiterhin berichten Aroca *et al.* [210], daß die maximale Exciplexemission bei einem TiOPc:PTCDI-Mischungsverhältnis von 2:1 auftritt. Dies legt nahe, daß das Excimer die Wechselwirkung von mindestens 3 dicht benachbarten Partnern, d.h. 2 TiOPc-Moleküle mit einem PTCDI-Molekül, erfordert. Im Einklang damit tritt hier die Exciplexemission erst merklich ab Schichtdicke 0,3 nm (∼1 ML) ein, also genau dann, wenn sich die zweite molekulare TiOPc-Lage auszubilden beginnt. Die Intensität der Exciplexemission bleibt im weiteren Verlauf der Bedampfung nahezu konstant. Die Position des Emissionsmaximums verschiebt sich bis zu einer Schichtdicke von 1 nm nur leicht um 10 meV zu niedrigeren Energien, verursacht durch den mit der Schichtdicke zunehmenden dielektrischen Hintergrund in der TiOPc-Schicht.

Durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche sowie den Excitonentransfer vom PTCDA zum TiOPc wird die Lumineszenz des PTCDA vermindert. Bereits bei einer TiOPc-Schichtdicke von 0,3 nm ist sie nicht mehr sichtbar. Eine effektive Excitonendiffusion im PTCDA

[7] Hier seien zum Vergleich die mit ZINDOS/CIS errechneten Q-Band Energien gegeben; neutrales Molekül: 1,76 & 1,72 eV (702 & 719 nm, CIS: 7x7), vgl. auch [178], Anion $TiOPc^-$ (niederenergetische dipolerlaubte Übergänge): 1,15 & 1,86 eV (1077 & 661 nm, CIS 7x9), siehe Anhang A.3.1.

[8] Diese angenommene energetische Lage des $TiOPc^+$ Überganges harmoniert ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen von Ishikawa *et al.* für Metallphthalocyanin-Kationen [209, und Referenzen darin].

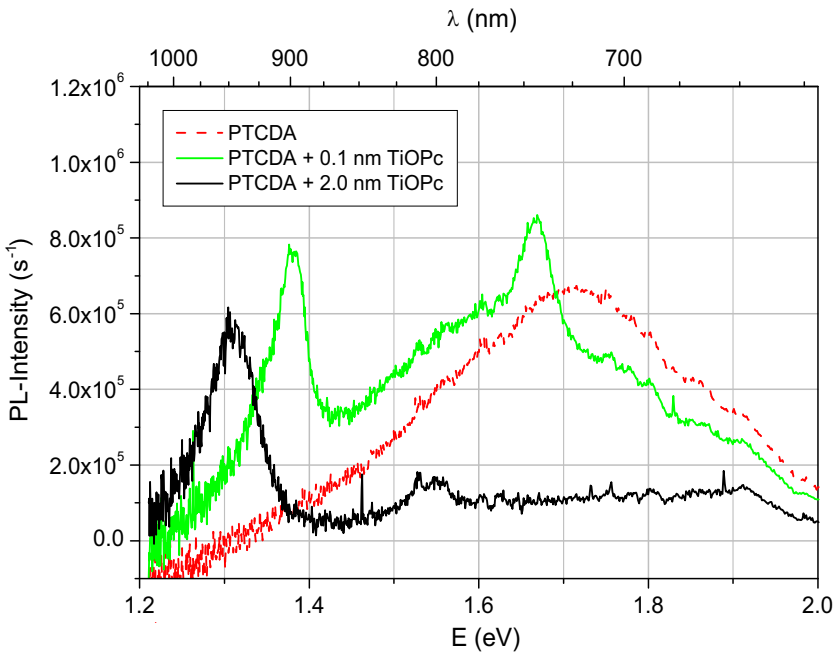

Abbildung 5.16: Zusammenfassend, die Grenzfälle im Lumineszenzverhalten des TiOPc/PTCDA Heterosystems: Die Intensität der TiOPc-Lumineszenz nimmt von 0,1 nm zu 2 nm kaum zu, als Anzeichen einer Reihe nichtstrahlender Zerfallskanäle in der TiOPc-Schicht. Man erkennt zudem, daß die Lumineszenz der 5 nm PTCDA-Schicht bei einer TiOPc-Schichtdicke von bereits 2 nm weitestgehend gelöscht ist. Die unterschiedlichen Verschiebung der Spektren am niederenergetischen Ende des Meßbereiches resultiert aus Dunkelstromkorrektur der CCD: eine leichte Änderung des Dunkelrauschens der CCD (Temperaturdrift) hat bei der sehr niedrigen Zählrate einen gesteigerten Einfluß auf das Meßsignal.

(Diffusionslänge L∼15–25 nm) zieht bei dünnen PTCDA-Schichten eine vollständige Löschung der Lumineszenz nach sich, vgl. Abb. 5.16. Dieser Effekt wurde in Verbindung mit zeitaufgelöster PTCDA-Lumineszenzpektroskopie bereits genutzt, um die Excitonendiffusion in PTCDA näher zu untersuchen [140, 195, 204].

Parallel zur Exciplexemission tritt ab 0,3 nm Schichtdicke im Bereich der niederenergetischsten Emissionsbande an 1,33 eV eine neue Lumineszenzbande auf, die mit zunehmender Schichtdicke die Intensität in diesem Spektralbereich zu Lasten der Bande an 1,38 eV übernimmt. Da in gleichem Maße auch die Emission des Monomers an 1,67 eV abnimmt bzw. verschwindet, muß diese Lumineszenzbande auf eine Aggregatemission zurückgeführt werden. Zudem ist der Übergang von Monomer zu Aggregatabsorption (in DRS) in etwa in demselben Schichtdickenbereich sichtbar. Der Bandenlage nach zu folgern, sollten die Aggregate in Struktur der α-Phase vorliegen. Dies ist eine Bestätigung des DRS-Befundes, unter dem Vorbehalt, daß durch die nur sehr geringe Quantenausbeute amorpher TiOPc-Filme die Photolumineszenz amorpher Gebiete gegenüber der Lumineszenz der α-Phase untergeht. Aus der erst ab einer Schichtdicke von effektiv 1 ML TiOPc einsetzenden Aggregatemission muß zudem gefolgert werden, daß die TiOPc-Moleküle eine nahezu geschlossene Lage bilden. Dies ließe sich am einfachsten mit einer auf den flach liegenden PTCDA-Molekülen ebenfalls liegenden Anordnung der TiOPc-Moleküle erreichen, mit Ausrichtung der Sauerstoffköpfchen "nach oben". Diese Anordnung würde beim Wachstum der Schicht den höchsten energetischen Gewinn für die TiOPc-Moleküle liefern, und die zur Ladungstrennung und Exciplex-

bildung notwendige große intermolekulare Wechselwirkung ermöglichen, siehe Abb. 5.17. Eine derartige Filmstruktur wurde z.B. beim Wachstum von TiOPc auf Graphit beobachtet [190, 191].

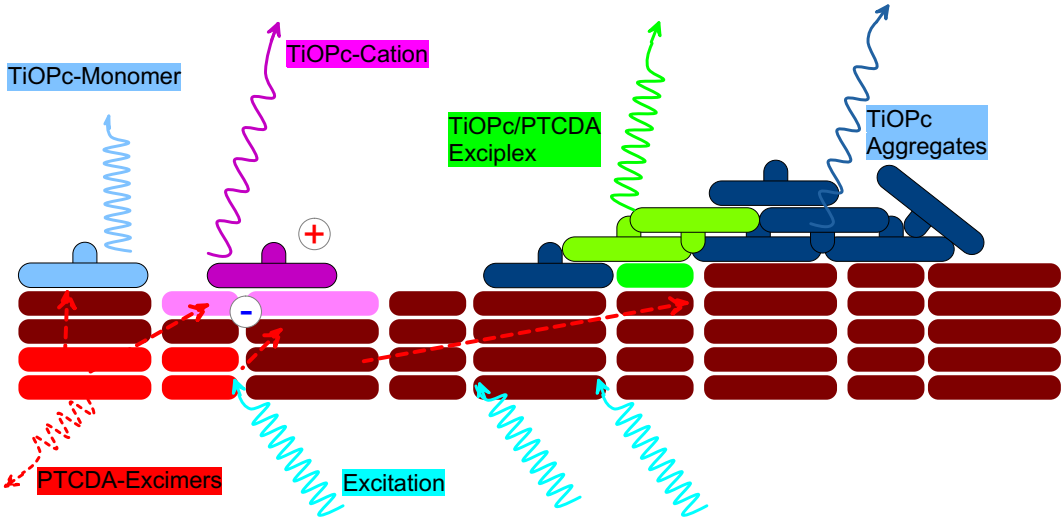

Abbildung 5.17: Zusammenfassung der bei dem TiOPc/PTCDA-Heterosystem auftretenden excitonischen Prozesse, die zu den beobachteten Lumineszenzbanden führen. Das TiOPc wird indirekt durch Excitonentransfer aus der PTCDA-Schicht zu sensibilisierter Emission angeregt. Dabei wird mit zunehmender TiOPc-Bedeckung die PTCDA-Excimeremission vollständig gelöscht, da die Excitonen in der PTCDA-Schicht eine im Vergleich zur Schichtdicke sehr große Diffusionslänge besitzen.

Erste Anzeichen für beginnendes amorphes Filmwachstum liefert die ab ca. 0,9 nm TiOPc-Filmdicke sichtlich abnehmende Gesamtintensität in Abb. 5.15. Diese Beobachtung steht im Übereinstimmung mit den XRD[9]-Untersuchungen von Nanai *et al.* Sie stellten für das sehr verwandte VOPc/PTCDA-Heteroschichtsystem nur geringe Ordnung im Falle mittlerer VOPc-Schichtdicken (∼15 nm) auf PTCDA fest [197]; erst bei sehr großen VOPc-Schichtdicken, ab ca. 100 nm, ist ein höherer kristalliner Filmanteil beobachtet worden.

Es soll noch auf einen für das Schichtwachstum im Heterosystem interessanten Aspekt hingewiesen werden: Während TiOPc und VOPc durch die Komplexierung mit dem Metalloxid nicht vollständig planar bzw. scheibenartig sind, ist ein (eventuell verzerrtes) kristallines Wachstum durch eine vom Substrat vorgegebene Struktur (z.B. PTCDA) anscheinend erschwert, was sich in leichtem Umschlagen des Filmwachstum in amorphes Wachstum äußert. Im Gegensatz dazu ist im Fall des planaren H_2Pc ein sehr gutes kristallines Wachstum dieser Schichten auf PTCDA-Filmen beobachtet worden. Die Struktur flach liegender H_2Pc-Moleküle entspricht dabei keiner originären Kristallphase, ist sondern vom PTCDA aufgeprägt ist [198, 199].

5.3 Zusammenfassung

An dieser Stelle sollen wiederum die wesentlichen Erkenntnisse dieses Kapitels zusammengefaßt werden. Beim Wachstum von TiOPc-Schichten werden in Abhängigkeit vom Substrat folgende Effekte beobachtet:

[9] Röntgenbeugung, engl: *x-ray diffraction* (XRD).

TiOPc auf Glimmer

1. Bei Raumtemperatur wächst TiOPc, in Bestätigung der vorhandenen Kenntnisse, weitgehend amorph auf. Die Rotverschiebungen der Absorptionsbanden mit zunehmender Schichtdicke lassen sich, unter Annahme eines 3-dimensionalen Wachstums, durch dielektrische Effekte erklären. Die Extrapolation der Bandenlage weist auf eine molekulare Nahordnung hin, die der in der β-Phase gefundenen molekularen Anordnung ähnlich ist.

2. Bei erhöhter Temperatur überwiegt nach anfänglichem Wachstum amorphen Materials die Bildung von α-Phase-Kristalliten. Das Wachstum dieser Kristallite setzt erst merklich ab einer Schichtdicke von ca. 0,7 nm ein.

Heteroschicht: TiOPc auf PTCDA/Glimmer

1. Auf PTCDA-Schichten von ca. 5 nm Dicke wächst TiOPc geordnet auf; erst nach Vollendung der erstem Monolage treten aggregationsbedingte Änderungen in den DRS und PL Spektren hervor. Ab dem Schichtdickenbereich von 1–2 nm schlägt das Wachstum in amorphes Wachstum um.

2. Die indirekte Anregung des TiOPc durch Excitonentransfer vom PTCDA führt der in TiOPc-Monolage zu sensibilisierter Emission des Monomers.

3. Eine neue Emissionsbande an 1,38 eV wird der Photolumineszenz des angeregten TiOPc-Kations zugerechnet, als Folge einer Ladungstrennung an der TiOPc/PTCDA-Grenzfläche bei großen Anregungsdichten.

4. Das Auftreten von TiOPc-PTCDA-Exciplexemissionen bestätigt die große intermolekulare Wechselwirkung an der Grenzfläche.

In diesem Kapitel wurde auch für das TiOPc-System betätigt, daß die Entwicklung der Festkörpereigenschaften auf einer Längenskala von 3–4 molekularen Abständen stattfindet. Den größten Einfluß auf die optischen Eigenschaften haben auch hier Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen.

6 Schluß

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit waren die optischen bzw. excitonischen Eigenschaften sehr dünner Molekülfilme des Perylenderivates PTCDA (Kap. 4) und sowie des Phthalocyanins TiOPc (Kap. 5). Nach der Schaffung der apparativen Voraussetzungen (Kap. 3) stand dabei stand der Übergang vom Einzelmolekül zum Molekülkristall im Blickpunkt des Interesses.

Für beide Systeme zeigen die DRS-Messungen, daß die bekannten Festkörpereigenschaften schon bei Schichtdicken in der Größenordnung von 3–4 Gitterkonstanten ausgeprägt sind. Bis zu diesen Dicken sind die wesentlichen Änderungen in den optischen Eigenschaften zu beobachten. Ausgehend von Monomer-typischen Spektren entwickeln sich in dieser Dickenskale bereits alle Charakteristika der Festkörperspektren, wobei der Monomer-Dimerübergang die gravierendsten spektralen Änderungen hervorruft. Diese überraschende Tatsache war von den gängigen Theorien so nicht zu erwarten und ist Beleg für eine starke Wechselwirkung zwischen den dicht gepackten Molekülen. Steigen die Dimensionen des Films weiter, gibt es nur noch marginale Änderungen, die sich hauptsächlich in spektralen Verschiebungen äußern. Diese *finite-size* Effekte lassen sich im Einklang mit gängigen Theorien zum einen über eine Delokalisation der molekularen Anregung erklären, zum anderen durch gestalt- und dickenabhängige dielektrische Effekte. Die Größenordnung der Effekte deutet jedoch darauf hin, daß für PTCDA und TiOPc die dielektrischen Effekte gegenüber Delokalisierung und *Confinement* von Excitonen dominieren.

Diese Beobachtungen wurden möglich, da es gelang, die Absorptionseigenschaften der Filme sehr geringer Dicken von 0,1–100 Å mittels differentieller Reflexionsmessung zu bestimmen. In Kombination mit Photolumineszenzmessungen konnten Aussagen zur molekularen Packung getroffen werden. Diese Erkenntnisse wären ohne die reproduzierbare Präparation hochgeordneter geschlossener Filme, die ultradünne Molekülkristalle darstellen, unmöglich. Die organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE) macht es möglich, solche Filme im Ultrahochvakuum auf einkristallinen glatten Substraten abzuscheiden.

In Kap. 4 wurden die Systeme PTCDA/Glimmer(0001) und PTCDA/Au(100) untersucht. Auf Glimmer wird sehr gut ausgeprägtes Lagenwachstum gefunden, die Moleküle bilden auf dem schwach wechselwirkenden Substrat hochgeordnete epitaktische Filme – dies ermöglichte für PTCDA als quasi-eindimensionalem Molekülkristall die optische Charakterisierung von Monomeren, Dimeren und Oligomeren gestapelter Moleküle während des Filmwachstums mittels DRS und Photolumineszenz.

Die veränderte Substratwechselwirkung auf der Goldoberfläche zeigt sich sowohl in verändertem Filmwachstum als auch abweichenden optischen Eigenschaften. Es wurde beobachtet, daß sich die Einflüsse durch die Substratbindung auf der Längenskala von nur einer Gitterkonstanten auswirken. Die PTCDA-Lagen, die auf dieser hybridisierten Grenzschichtlage wachsen, haben bereits die vom ungestörten System bekannten Eigenschaften. Da auf

der Goldoberfläche mit zunehmender Schichtdicke das Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum) überwiegt, verwischen die schichtabhängigen spektralen Änderungen zusehends.

Die Eigenschaften von TiOPc-Schichten auf Glimmer und auf PTCDA-Multilagen werden in Kap. 5 vorgestellt. Auf Glimmer(0001) wächst TiOPc bei Raumtemperatur amorph auf, die spektralen Veränderungen sind deshalb weniger groß. Zur Untersuchung der excitonischen Eigenschaften dieser Filme sind Substrate mit größerer Wechselwirkung wie Graphit oder Gold vonnöten, auf denen das Phthalocyanin geordnet wächst.

In TiOPc/PTCDA-Heteroschichten auf Glimmer konnte der Energietransfer vom PTCDA zum TiOPc auf molekularer Ebene, durch Löschung der PTCDA-Lumineszenz und anschließender sensibilisierter Emission des TiOPc, nachgewiesen werden. Dabei wurde bei sehr kleinen TiOPc-Schichtdicken die Emission von TiOPc-Monomeren festgestellt. Zusätzlich wurde eine dem Anion $TiOPc^-$ zuzurechnende Emission, als Indiz einer Ladungstrennung auf molekularer Ebene beobachtet. Bei größeren TiOPc-Schichtdicken tritt Exciplexemission auf, als Beleg für die starke Molekül-Molekül-Wechselwirkung an der Grenzfläche. Mit zunehmender Aggregation der TiOPc-Moleküle bei dickeren Schichten wird, wie schon bei PTCDA beobachtet, die Lumineszenzausbeute geringer. Die dichte Packung führt zu starken Wechselwirkungen der π-Elektronensysteme der Chromophore. Da durch die Molekülanordnung in Stapelschichten überwiegend H-Aggregate gebildet werden, ist der niederenergetische Übergang stets dipolverboten, seine lange Lebensdauer ermöglicht nichtstrahlende Rekombination, und senkt so die Lumineszenzausbeute. Molekulare Systeme mit solcher innerer Struktur sind für Emissionsanwendungen nicht geeignet. Die großen $\pi-\pi$-Wechselwirkungen ermöglichen jedoch sehr große Exciton- und Ladungsträgermobilität in den Stapeln [140, 211, 212], die die Anwendung in Transport- oder Absorberschichten ermöglichen sollten. Werden hingegen die Chromophore entkoppelt, z.B. durch Kapselung oder durch molekulare Abstandshalter, kann eine effiziente Lumineszenz erfolgen.

Ausblick

Es zeigte sich in Kap. 4, daß die gängigen Excitontheorien für PTCDA noch nicht in der Lage sind, die spektralen Änderungen auf einer so kurzen Längenskale zu erklären. Zeitaufgelöste Messungen könnten hier zu entscheidender Klärung beitragen. Besonders im Fall des Monomer-Dimer-Überganges könnten diese Messungen im Bezug auf die beobachte Hypochromie und spektrale Verbreiterung weiterhelfen. Eine Herausforderung ist hierbei sicher das durch die geringe Schichtdicke sehr kleine Meßsignal $\Delta T/T = (T^* - T)/T$ der Transienten Absorptionsspektroskopie.[1] Hier könnte der Übergang in Reflexionsgeometrie durch Messung von $\Delta R/R = (R^* - R)/R$ ein Ausweg sein. Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen gestalten sich durch die sehr geringe Lumineszenz der Dimer- und Oligomerlagen noch schwieriger.

Weitere Messungen sollten zudem die in Kap. 5 für die TiOPc/PTCDA-Heteroschicht aufgestellten Vermutungen bestätigen. In diesem System steht eine Strukturaufklärung noch aus. Neben UHV-AFM-Untersuchungen bieten sich hier insbesondere Röntgen- oder Elektronenbeugungsuntersuchungen (XRD, RHEED[2]) an. Mit dem spektroskopischen Nachweis

[1] Diese Messungen werden zumeist als *pump-probe*-Messungen bezeichnet. Die Probe wird durch einen sehr kurzen Lichtimpuls ($\tau \sim 10$ fs) angeregt (*pump*), um unmittelbar danach Absorption/Transmission der angeregten Probe (T^*) durch ultrakurze Lichtimpulse zu vermessen (*probe*).

[2] engl: *reflection high energy electron diffraction* (RHEED), Beugung hochenergetischer Elektronen (streifender Einfall).

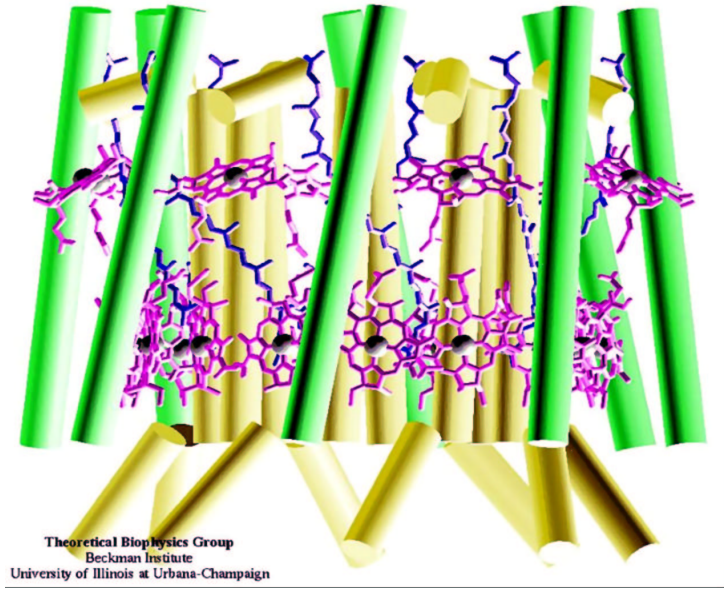

Abbildung 6.1: Der schematische Aufbau des Lichtsammelapparates (Seitenansicht) des Bakteriums (*Rsp. molischianum*) zeigt achtzählige Symmetrie. Die Chromophore sind konzentrisch angeordnet, mit Möglichkeit zur intermolekularen Kopplung. [213]

von $PTCDA^-$ und $TiOPc^+$ in zeit- und intensitätsabhängigen Absorptions- und Lumineszenzmessungen im hier beschriebenen System, wie auch im System mit umgekehrter Schichtfolge, wäre die Vermutung der die Ladungstrennung an einem Modellsystem der organischen Photovoltaik auf molekularer Ebene direkt nachgewiesen.

Weiterhin ist die Substitution des hütchenförmigen TiOPc durch planare Phthalocyanine zu erwägen. So ist für das System H_2Pc/PTCDA das Wachstum flach liegender H_2Pc-Moleküle berichtet worden. Solche Systeme sollten eine sehr hohe (vertikale) Excitonen- und Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Diese Systeme sind beste Kandidaten für optoelektronische Anwendungen, und sollten sich für eine schichtdickenabhängige Untersuchung mittels DRS noch besser eignen als das hier vorgestellte System.

Nicht nur in der technischen Anwendung sind die excitonischen Eigenschaften von molekularen Systemen von Interesse. Besonders in biologischen Systemen ist das Wechselspiel zwischen Lokalisation und Delokalisation der elektronischen Anregung besonders fein abgestimmt [214]. Pflanzen und einige Bakterien nutzen die Sonnenenergie in Photosystemen zur chemischen Energiegewinnung. In Lichtsammelapparaten wird Generation, Speicherung und Transport von Excitonen in beeindruckender Weise demonstriert. Der schematische Aufbau ist in Abb. 6.1 illustriert. Trotz des relativ großen Energieeintrags in das Ringsystem durch Absorption, Excitonentransfer von Karotinmolekülen und benachbarten Photosystemen, wird hier eine die Bildung von Radikalen, d.h. ionisierten Molekülen, effektiv verhindert. Die gesammelte Energie wird kollimiert und dem chemischen Reaktionszentrum zugeführt ohne vorzeitige Degradation. Falls es gelingt, einige dieser Schutzmechanismen in organischen optoelektronischen Bauelementen zu adaptieren, können größere Lebensdauern der organischen Elektronik sicher neue Anwendungsgebiete eröffnen.

Anhang A Tabellen & Formeln

In diesem Teil sollen alle Berechnungen bzw. Auflistungen wiedergegeben werden, die für die Arbeit als wichtig erachtet werden, die den Rahmen der Kapitel aber sprengen würden.

A.1 Lineare Näherungen für das 4-Phasen-System

A.1.1 Das System mit inkohärentem Substrat

Das betrachtete System, in Abb. A.1 dargestellt, besteht aus folgenden Phasen

1. Umgebung (ϵ_1)
2. Adsorbatschicht (interferenzfähig, ϵ_2)
3. Substrat (inkohärent, ϵ_3)
4. Umgebung (ϵ_4).

Die differentielle Reflexion $\Delta R/R$ ist als

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{1234} - R_{134}}{R_{134}} = \frac{R_{1234}}{R_{134}} - 1 \tag{A.1}$$

definiert, in analoger Weise die differentielle optische Dichte ΔOD:

$$\Delta\mathrm{OD} = \mathrm{OD}_{1234} - \mathrm{OD}_{134} = \Delta\{-\lg T\} = -\frac{1}{\ln 10} \cdot \ln\left(\frac{T_{1234}}{T_{134}}\right) \ . \tag{A.2}$$

Die Reflexion und Transmission der interferenzfähigen Adsorbatschicht (2) ist über die (komplexen) Amplitudenkoeffizienten durch R_{123} und $T_{123} = T_{321}|$ gegeben. Das Substrat (3) wird als interferenzfrei (optisch dick) betrachtet, die Intensitätsschwächung in (3) wird durch $T_3 = e^{-\alpha_3 d_3} = \exp(-4\pi\kappa_3/\lambda \cdot d_3)$ berücksichtigt, und an der Grenzfläche 3|4 ist so nur der (reelle) Reflexionskoeffizient der Intensität R_{34} von Belang.

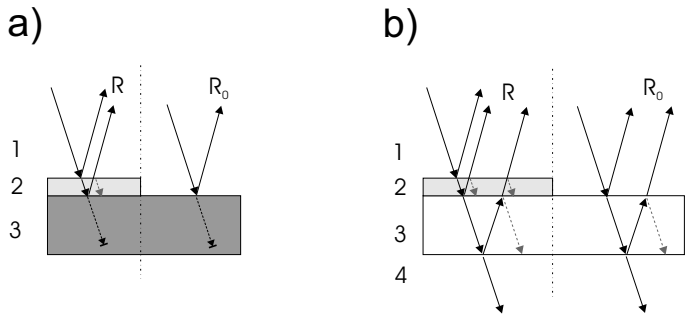

Abbildung A.1: Die differentielle Reflexion wird bei einem 3 Grenzflächensystem (4 Phasen) wird im Gegensatz zum Fall (a) eines undurchsichtigen (stark absorbierenden) Substrat auch von Rückseitenreflexion des Substrats (3) beeinflußt (b).

Reflexion

Die Reflexion R^i_{1234} des 4-Phasensystems 1|2|3|4 mit inkohärenter Phase 3 (Substrat) wird inkohärent zusammengesetzt aus einem Teil R_{123}, der auch bei einem unendlichen Substrat auftritt, und R'_{1234}, dem Teil des Lichts das den Film (2) passiert hat und von 2|3|4 rückreflektiert wird (und wieder 3|2|1 passiert), vgl. Abb. A.1. Der Lichtweg für R'_{1234} ist durch folgende Schritte gegeben

1. Durchgang durch 1|2|3 via T_{123}
2. Ausbreitung in 3 via T_3
3. Reflexion 3|4 via R_{34}
4. Ausbreitung in 3 via T_3
5. an 3|2|1 teilweise T_{321} und R_{321}
6. für den reflektierten Teil weiter bei 2.

Aus 2. bis 4. läßt sich eine geometrische Reihe bilden:

$$\begin{aligned} R'_{1234} &= T_{123}(T_3R_{34}T_3(1+R_{321}T_3R_{34}T_3(1+R^2_{321}...)))T_{321} \\ &= T^2_{123}T_3R_{34}T_3(1+R_{321}(T_3R_{34}T_3)+R^2_{321}(T_3R_{34}T_3)^2...) \\ &= T^2_{123}T_3R_{34}T_3\textstyle\sum_{i=0}^{\infty} q^i \end{aligned} \tag{A.3}$$

und mit $q = R_{321}T_3R_{34}T_3$ ergibt sich

$$R'_{1234} = \frac{T^2_{123}T_3R_{34}T_3}{1-R_{321}T_3R_{34}T_3} \ . \tag{A.4}$$

Somit ist der volle Ausdruck für die Reflexion des Systems durch

$$R^i_{1234} = R_{123} + \frac{T^2_{123}T_3R_{34}T_3}{1-R_{321}T_3R_{34}T_3} \equiv R_d \tag{A.5}$$

gegeben. Falls die Phase 2 fehlt ($d_2 = 0$) erhält man die Substratreflexion

$$R^i_{134} = R_{13} + \frac{T^2_{13}T_3R_{34}T_3}{1-R_{31}T_3R_{34}T_3} \equiv R_0. \tag{A.6}$$

und die differentielle Reflexion kann somit über

$$\Delta R/R = \frac{R_d - R_0}{R_0} \tag{A.7}$$

errechnet werden.

Transmission

Die Transmission T_d durch das adsorbatbedeckte Substrat läßt sich in analoger Weise ermitteln:

$$T^i_{1234} = \frac{T_{123}T_{34}T_3}{1-R_{321}T_3R_{34}T_3} \tag{A.8}$$

und für das unbedeckte Substrat wird T_0 zu

$$T_0 = T^i_{134} = \frac{T_{13}T_{34}T_3}{1-R_{31}T_3R_{34}T_3} \ . \tag{A.9}$$

A.1.2 Fresnelsche Formeln

Es sollen hier die verwendeten Fresnelschen Formeln, die zur Auswertung genutzt werden sollen, in Erweiterung von Abschnitt 2.1.5 kurz vorangestellt werden. Dabei wird im folgenden davon ausgegangen, das bis auf T_x, R_x alle Größen als komplexe Größen zu betrachten sind. Die Schreibweise $[\hat{\cdot}]$ soll zur Übersichtlichkeit nur zur Hervorhebung der komplexen Natur benutzt werden.

Die Amplitude einer reflektierten elektromagnetischen Welle an der Grenzfläche $i|j$ beschreibt der Koeffizient der Reflexion r_{ij}. In der folgenden Betrachtung ist vor allem die Grenzfläche 1|3 von Interesse, mit

$$\hat{r}_{13} \equiv r_{13} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_3}{\hat{n}_1 + \hat{n}_3} \ . \tag{A.10}$$

Es gilt $\hat{r}_{13} = -\hat{r}_{31}$, und somit $R_{13} = |\hat{r}_{13}|^2 = R_{31}$.
Für den transmittierten Teil ist gilt

$$\hat{t}_{13} \equiv t_{13} = \frac{-2\hat{n}_1}{\hat{n}_1 + \hat{n}_3} \ . \tag{A.11}$$

Für die Bestimmung der Transmission ist neben dem "Durchgangskoeffizienten" t_{ij} zudem die Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke von Brechzahl des umgebenden Mediums zu beachten (siehe Gl. 2.9), bzw. die Umkehrbarkeit des Lichtweges: Wegen $T_{31} = T_{13} = 1 - R_{13}$ gilt $T_{13} = |t_{13}t_{31}| = |\frac{\hat{n}_3}{\hat{n}_1} t_{13}|^2$.

Das Verhalten von Reflexion und Transmission an einer dünnen interferenzfähigen Schicht kann man durch eine Reihenentwicklung (analog zur obigen Betrachtung des 4-Schichtsystems) erhalten:

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-2\imath\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2\imath\delta_2}}, \tag{A.12}$$

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{-\imath\delta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-2\imath\delta_2}} \ , \tag{A.13}$$

mit dem Phasenfaktor $\delta_2 = \frac{2\pi d}{\lambda}\hat{n}_2$. In diesem Term wird unten die lineare Näherung an der Stelle $\delta_2 \to 0$ erfolgen, d.h. $d \ll \lambda$.

Die Linearisierung des Koeffizienten der Reflexion r_{123} in δ_2 ergibt:[1]

$$r_{123} \simeq \frac{r_{12} + r_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} + [2\imath\delta]\frac{r_{12}^2 r_{23} - r_{23}}{(1 + r_{12}r_{23})^2} = r_{13} + [2\imath\delta]\frac{r_{23}(r_{12}^2 - 1)}{(1 + r_{12}r_{23})^2} \tag{A.14}$$

mit Nutzung der Relation $r_{13} = \frac{r_{12}+r_{23}}{1+r_{12}r_{23}}$, die sich durch Einsetzen schnell prüfen läßt. Zudem kann man unter Berücksichtigung von $r_{ij} = -r_{ji}$ erkennen, daß bei linearer Näherung gilt $r_{123} = -r_{321}$, und somit ist $R_{123} = R_{321}$, weshalb im weiteren nur von R_{123} gesprochen werden wird.

Für den Koeffizienten der Transmission t_{123} erhält man analog

$$t_{123} \simeq \frac{t_{12}t_{23}}{1 + r_{12}r_{23}} + [\imath\delta_2]\frac{t_{12}t_{23}(r_{12}r_{23} - 1)}{(1 + r_{12}r_{23})^2} \tag{A.15}$$

$$= t_{13} + [2\imath\delta_2]\frac{t_{13}(r_{12}r_{23} - 1)}{2(1 + r_{12}r_{23})} \tag{A.16}$$

$$= t_{13}\left\{1 + [2\imath\delta_2]\frac{(r_{12}r_{23} - 1)}{2(1 + r_{12}r_{23})}\right\} \ , \tag{A.17}$$

wobei hier die Relation $t_{13} = \frac{t_{12}t_{23}}{1+r_{12}r_{23}}$ gilt.

[1] Hier und im folgenden wird die Taylorentwicklung erster Ordnung an $x \to 0$, $\mathcal{T}^1_{x\to 0}$, benutzt werden: $\mathcal{T}^1_{x\to 0}\left(\frac{a+be^{-cx}}{d+ee^{-fx}}\right) = \mathcal{T}^1_{x\to 0}\left(\frac{a+b(1-cx)}{d+e(1-fx)}\right) = \frac{a+b}{d+e} + x\frac{aef+b(ef-c[d+e])}{(d+e)^2}$.

A.1.3 Linearisierung von $\Delta R/R$

Wir betrachten den Fall einer einheitlichen Umgebung $4 \equiv 1$:

$$\begin{aligned} R^i_{131} &= R_{13} + \tfrac{T^2_{13} R_{13} T^2_3}{1 - R^2_{31} T^2_3} \\ R^i_{1231} &= R_{123} + \tfrac{T^2_{123} R_{31} T^2_3}{1 - R_{123} R_{31} T^2_3} \ . \end{aligned} \tag{A.18}$$

Die Struktur der Gleichungen $R^i_{131} \simeq R_{13} + \zeta_0$ und $R^i_{1231} = R_{123} + \zeta_d$ läßt vermuten, daß sich bei einer Linearisierung ein zum Ergebnis von McIntyre & Aspnes [33] (siehe Gl. 3.2) ähnliches Resultat ergeben wird. Im folgenden soll $R_{13} T^2_3 = Y$ substituiert werden, damit wird Gl. A.18 zu:

$$\begin{aligned} R^i_{1231} &= R_{123} + \tfrac{T^2_{123} Y}{1 - R_{123} Y} \equiv R_{123} + \diamondsuit \\ R^i_{131} &= R_{13} + \tfrac{T^2_{13} Y}{1 - R_{31} Y} \ . \end{aligned} \tag{A.19}$$

Zudem wird δ_2 zu $\delta_2 \equiv \delta$ abgekürzt.

Auswertung von $\underline{R(d) \equiv R^i_{1231}}$:

Erster Term R_{123}: Die Taylor-Entwicklung 1. Ordnung von r_{123} soll im folgenden geschrieben werden als

$$r_{123} \simeq r_{13} \left\{ 1 + [2\imath\delta] \frac{r_{23}(r^2_{12} - 1)}{r_{13}(1 + r_{12} r_{23})^2} \right\} \equiv r_{13}(1 + x\rho) \ . \tag{A.20}$$

Um $R_{123} = |r_{131}|^2$ in erster Ordnung in δ zu berechnen, nutzen wir $|1 \pm z|^2 = \mathrm{Re}^2(1 \pm z) + \mathrm{Im}^2(1 \pm z) = \{1 \pm \mathrm{Re}(z)\}^2 \pm \mathrm{Im}^2(z)$ für $z \epsilon \mathbb{C}$. Die erste Ordnung in δ wird bei Mitnahme des Mischterms $1 \pm 2\mathrm{Re}(z)$ erhalten, und es folgt mit $\mathrm{Re}(\imath z) = -\mathrm{Im}(z)$

$$R_{123} = |r_{13}|^2 \left[1 + 4\mathrm{Re}\left(\imath\delta \cdot \rho\right)\right] \tag{A.21}$$

$$= R_{13} \left[1 - 4\mathrm{Im}\left(\delta \cdot \rho\right)\right] \ . \tag{A.22}$$

Zweiter Term $\diamondsuit$: Wir nutzen analog zu oben die Taylor-Entwicklung erster Ordnung von t_{123}, in folgender Form:

$$t_{123} \simeq t_{13} \left\{ 1 + [2\imath\delta_2] \frac{(r_{12} r_{23} - 1)}{2(1 + r_{12} r_{23})} \right\} \equiv t_{13}(1 + x\tau) \ . \tag{A.23}$$

Unter Beachtung von $T_{13} = |\hat{\nu} t^2_{13}|$ ($\hat{\nu} = \frac{\hat{n}_3}{n_1}$), kann Term $\diamondsuit = \frac{T^2_{123} Y}{1 - R_{123} Y}$ als

$$\diamondsuit = \frac{|(1 + x\tau)^4 |\hat{\nu} t^2_{13}|^2 Y}{1 - |(1 + x\rho)^2 ||r_{13}|^2 Y} \tag{A.24}$$

geschrieben werden (mit Ergebnis für r_{123} von oben). Mit Bestimmung der 1. Ordnung von $|1 - z|^{2(4)}$ in z erhält man:

$$\diamondsuit = \frac{[1 + 4\mathrm{Re}(x\tau)] \cdot T^2_{13} Y}{1 - [1 + 2\mathrm{Re}(x\rho)] \cdot R_{13} Y} \ , \tag{A.25}$$

wobei die 1. Ordnung in $x \epsilon \mathbb{C}$ über einen Zwischenschritt

$$\diamondsuit = \frac{(1 + 4|x|\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|} \cdot \tau)) \cdot T^2_{13} Y}{1 - (1 + 2|x|\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|} \cdot \rho)) \cdot R_{13} Y} \tag{A.26}$$

mit Hilfe von $|x|$ erhalten wird:

$$\diamondsuit \simeq \frac{T_{13}^2 Y}{1-R_{13}Y} + |x| \cdot T_{13}^2 Y \cdot \frac{4\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|}\cdot\tau)(1-R_{13}Y) + 2\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|}\cdot\rho)\cdot R_{13}^2 Y}{(1-R_{13}Y)^2} \ . \tag{A.27}$$

Die Resubstitution von $x = 2\imath\delta$

$$\diamondsuit \simeq \frac{T_{13}^2 Y}{1-R_{13}Y} + T_{13}^2 Y \cdot \frac{4\mathrm{Re}([2\imath\delta]\cdot\tau)(1-R_{13}Y) + 2\mathrm{Re}([2\imath\delta]\cdot\rho)\cdot R_{13} Y}{(1-R_{13}Y)^2} \tag{A.28}$$

und die Relation $\mathrm{Re}(\imath z) = -\mathrm{Im}(z)$ ergibt letztendlich:

$$\diamondsuit \simeq \frac{T_{13}^2 Y}{1-R_{13}Y} - 4T_{13}^2 Y \cdot \frac{2\mathrm{Im}(\delta\cdot\tau)(1-R_{13}Y) + \mathrm{Im}(\delta\cdot\rho)\cdot R_{13} Y}{(1-R_{13}Y)^2} \ . \tag{A.29}$$

Für die Bestimmung von $\Delta R/R$ muß nun noch der Fall $d_2 = 0$, also die reine Substratreflexion R_0, näher untersucht werden.

Substratreflexion $R_0 = R_{131}^i$

Es war

$$R_0 = R_{13} + \frac{T_{13}^2 R_{31} T_3^2}{1 - R_{13}^2 R_{31} T_3^2} \tag{A.30}$$

$$= R_{13} + \frac{T_{13}^2 Y}{1-R_{13}Y} \ , \tag{A.31}$$

und es fällt sofort auf, daß der zweite Term von R_0 dem 1. Term von $\diamondsuit$ entspricht, so daß man für $R_d = R_{1231}^i$ schreiben kann:

$$R_d \simeq R_0 - 4R_{13}\cdot \mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho) - 4T_{13}^2 Y \cdot \frac{2\mathrm{Im}(\delta\cdot\tau)(1-R_{13}Y) + \mathrm{Im}(\delta\cdot\rho) R_{13} Y}{(1-R_{13}Y)^2} \ ! \tag{A.32}$$

Somit ist alles vorbereitet für die

Auswertung von $\Delta R/R$:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{-4R_{13}\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho) - 4T_{13}^2 Y \cdot \frac{2\mathrm{Im}(\delta\cdot\tau)(1-R_{13}Y)+\mathrm{Im}(\delta\cdot\rho)\cdot R_{13}Y}{(1-R_{13}Y)^2}}{R_{13} + \frac{T_{13}^2 Y}{1-R_{13}Y}} \tag{A.33}$$

Die Resubstitution von $Y = R_{13}T_3^2$ und kürzen einiger R_{13} liefert

$$= \frac{-4\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho)}{1+\frac{T_{13}^2 T_3^2}{1-R_{13}^2 T_3^2}} - \frac{4T_{13}^2 T_3^2\left[2\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\tau)\,(1-R_{13}^2 T_3^2) + \mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho)\cdot R_{13}^2 T_3^2\right]}{\left(1+\frac{T_{13}^2 T_3^2}{1-R_{13}^2 T_3^2}\right)(1-R_{13}^2 T_3^2)^2} \ , \tag{A.34}$$

d.h. für ein undurchsichtiges oder halbunendliches Substrat ($T_3 = 0$) trägt nur der erste Term zu $\Delta R/R$ bei und man erhält wieder das Ergebnis McIntyre & Aspnes. Einsetzen von $T_{13}^2 = (1-R_{13})^2$ liefert folgende vereinfachte Ausdrücke:

$$= -4\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho)\cdot\frac{R_{13}^2\cdot T_3^2-1}{T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1}$$
$$+8\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\tau)\cdot\frac{T_3^2\cdot(R_{13}-1)^2}{T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1} \tag{A.35}$$
$$-4\mathrm{Im}\,(\delta\cdot\rho)\cdot\frac{R_{13}^2\cdot T_3^4\cdot(R_{13}-1)^2}{(R_{13}^2\cdot T_3^2-1)(T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1)}\ . \tag{A.36}$$

Durch Einsetzen von $\delta=\frac{2\pi d}{\lambda}\hat{n}_2$, $\rho=\frac{r_{23}(r_{12}^2-1)}{r_{13}(1+r_{12}r_{23})^2}=\frac{n_1(\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2)}{\hat{n}_2(n_1^2-\hat{n}_3^2)}$ und $\tau=\frac{r_{12}r_{23}-1}{2(1+r_{12}r_{23})}=\frac{-(n_1\hat{n}_3+\hat{n}_2^2)}{2\hat{n}_2(n_1+\hat{n}_3)}$ erhalten wir zu guter Letzt:

$$= -\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2}{n_1^2-\hat{n}_3^2}\right)\cdot\frac{R_{13}^2\cdot T_3^2-1}{T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1}$$
$$-\frac{8\pi d}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_2^2+n_1\hat{n}_3}{n_1+\hat{n}_3}\right)\cdot\frac{T_3^2\cdot(R_{13}-1)^2}{T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1}$$
$$-\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2}{n_1^2-\hat{n}_3^2}\right)\cdot\frac{R_{13}^2\cdot T_3^4\cdot(R_{13}-1)^2}{(R_{13}^2\cdot T_3^2-1)\cdot(T_3^2\cdot(2\cdot R_{13}-1)-1)}\ . \tag{A.37}$$

Es fällt auf, daß der erste und letzte Ausdruck sich im Im(.) Term gleichen. Die Potenzen von T_3 steigen von Term zu Term, und im Falle $T_3=0$ haben wir, wie schon gesagt, den von McIntyre und Aspnes diskutierten Fall vorliegen (siehe Gl. 3.2). Es soll zuletzt noch der voll transparente Fall ($T_3=1$) untersucht werden.

Transparentes Substrat $T_3=1$: Einsetzten von $R_{13}=\frac{(n_1-n_3)^2}{(n_1+n_3)^2}$ ergibt

$$= -\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{n_3^2-\hat{n}_2^2}{n_1^2-n_3^2}\right)\cdot\frac{n_1^2+n_3^2}{(n_1+n_3)^2}$$
$$+\frac{8\pi d}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_2^2+n_1 n_3}{n_1+n_3}\right)\cdot\frac{2\cdot n_1\cdot n_3}{(n_1+n_3)^2}$$
$$-\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{n_3^2-\hat{n}_2^2}{n_1^2-n_3^2}\right)\cdot\frac{(n_1-n_3)^4}{4\cdot(n_1+n_3)^2\cdot(n_1^2+n_3^2)}\ , \tag{A.38}$$

weiteres Vereinfachen und Ausnutzen der Transparenz von Phase 3, $\mathrm{Im}(n_3)=0$, führt auf

$$= +\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{n_1^2+n_3^2}{(n_1^2-n_3^2)(n_1+n_3)^2}$$
$$+\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{2\cdot n_3}{(n_1+n_3)^3}$$
$$+\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{(n_1-n_3)^4}{4\cdot(n_1+n_3)^2\cdot(n_1^2+n_3^2)\cdot(n_1^2-n_3^2)} \tag{A.39}$$

oder kompakter

$$= -\frac{8\pi d_2 n_1}{\lambda}\cdot\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{5\cdot n_1^3-n_1^2\cdot n_3+7\cdot n_1\cdot n_3^2-3\cdot n_3^3}{4\cdot(n_1-n_3)\cdot(n_1+n_3)^2\cdot(n_1^2+n_3^2)}\ .$$

Im Vergleich zum Fall eines halbunendlichen (transparenten) Substrats, das bei $T_3=0$ erhalten wird

$$\frac{\Delta R}{R}|_\infty = +\frac{8\pi d n_1}{\lambda}\cdot\frac{\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)}{n_1^2-n_3^2} \tag{A.40}$$

kann also $\Delta R/R|_f$ im Fall des endlichen (transparenten) Substrats dargestellt werden als

$$\frac{\Delta R}{R}|_f = \frac{\Delta R}{R}|_\infty \times f \tag{A.41}$$

mit einem Schwächungsfaktor ($n_1 = 1$)

$$f = \frac{5 - n_3 + 7{\cdot}n_3^2 - 3{\cdot}n_3^3}{4{\cdot}(1+n_3){\cdot}(1+n_3^2)} \ . \tag{A.42}$$

Unter der Annahme von $n_3 = 1.5$ hat der Faktor f den Wert $f \approx 0.3$, im Fall von $n_3 = 2$ ergibt sich $f \approx 0.12$, bei $n_3 = 2.47$ verschwindet er. Somit ist klar, daß eine obere Schranke der Schwächung im Fall eines schwach absorbierenden Substrates wie z.B. Glimmer oder Glas durch das Ergebnis für den volltransparenten Fall gegeben ist, und der Faktor im Experiment (je nach Dicke und 'Güte' des Substrats) zwischen 1..f liegt. Für schwach absorbierende Substrate kann man in 1. Näherung einen Ausdruck linear zu d_3 erhalten ($T_3 = e^{-\alpha_3 d_3} = \exp(-4\pi\kappa_3/\lambda \times d_3) \approx 1 - \alpha_3 d_3$)

$$f = \frac{5 - n_3 + 7{\cdot}n_3^2 - 3{\cdot}n_3^3}{4{\cdot}(1+n_3){\cdot}(1+n_3^2)} + d_3{\cdot}\alpha_3{\cdot}\frac{(n_3+1){\cdot}(3{\cdot}n_3^5 + 5{\cdot}n_3^3 - 3{\cdot}n_3^2 + 4{\cdot}n_3 - 1)}{8{\cdot}n_3{\cdot}(n_3^2+1)^2} \ . \tag{A.43}$$

Für die schnelle allgemeine Bestimmung von f bietet sich jedoch die direkte Ermittlung über $f = (\frac{\Delta R}{R}|_f)/(\frac{\Delta R}{R}|_\infty)$, unter Annahme eines transparenten Adsorbates dünner Dicke d_2 mit $\mathrm{Re}(\epsilon_2) = \epsilon_2 \neq \epsilon_3, \epsilon_1$ an.

A.1.4 Linearisierung von $\triangle$OD

Analog zu obiger Betrachtung der Reflexion wird $4 \equiv 1$ gesetzt:

$$\begin{aligned} T^i_{131} &= \frac{T_{13}^2 T_3}{1 - R_{13}^2 T_3^2} \\ T^i_{1231} &= \frac{T_{123} T_{13} T_3}{1 - R_{123} R_{13} T_3^2} \ , \end{aligned} \tag{A.44}$$

und unter Nutzung der Zwischenergebnisse des vorangehenden Abschnitts soll analog für die zweite Gleichung eine Taylor-Entwicklung $T^i_{1231} \simeq T^i_{131}(1 - d_2 \cdot \theta + ..)$ um $d_2 = 0$ durchgeführt werden. Dann kann die Entwicklung für ln(.) genutzt werden, um einen linearen Ausdruck für ΔOD zu finden:

$$\Delta\mathrm{OD} \sim -\ln(1 - d_2\theta) \simeq \left\{ d_2\theta \left[+ \left(\frac{d_2\theta}{2}\right)^2 + \left(\frac{d_2\theta}{3}\right)^3 ... \right] \right\} \ . \tag{A.45}$$

Für die Linearisierung von T^i_{1231} nutzen wir die Näherungen für $T_{123} = |\hat{\nu} t_{123}^2|$ und $R_{123} = |r_{123}|^2$ von oben, und erhalten:

$$T^i_{1231} = \frac{T_{123} T_{13} T_3}{1 - R_{123} R_{13} T_3^2} = \frac{T_{123} X}{1 - R_{123} Y} = ... \tag{A.46}$$

$$= \frac{|(1 + x\tau)^2 \hat{\nu} t_{13}^2 X|}{1 - |(1 + x\rho)^2 r_{13}^2 Y|} = \frac{[1 + 2\mathrm{Re}(x\tau)]|\hat{\nu} t_{13}^2| X}{1 - [1 + 2\mathrm{Re}(x\rho)]|r_{13}|^2 Y} \ . \tag{A.47}$$

Das Glied 1. Ordnung für x um 0 führt zu:

$$T^i_{1231} \simeq \frac{T_{13} X}{1 - R_{13} Y} + |x| \cdot T_{13} X \cdot \frac{2\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|} \cdot \tau)(1 - R_{13} Y) + 2\mathrm{Re}(\frac{x}{|x|} \cdot \rho) \cdot R_{13} Y}{(1 - R_{13} Y)^2} \ , \tag{A.48}$$

somit erhält man mit $X = T_{13}T_3$, $Y = R_{13}T_3^2$:

$$\frac{T^i_{1231}}{T^i_{131}} = 1 + |x| \left[2\mathrm{Re}\left(\frac{x}{|x|}\cdot\tau\right) + 2\mathrm{Re}\left(\frac{x}{|x|}\cdot\rho\right)\frac{R_{13}^2T_3^2}{(1-R_{13}^2T_3^2)}\right] . \tag{A.49}$$

Wir ersetzen nun wieder $x = 2\imath\delta$, $\rho = \frac{n_1(\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2)}{\hat{n}_2(n_1^2-\hat{n}_3^2)}$, $\tau = \frac{-(\hat{n}_2^2+n_1\hat{n}_3)}{2\hat{n}_2(n_1+\hat{n}_3)}$, und nutzen $\mathrm{Re}(\imath z) = -\mathrm{Im}(z)$ (vergl. Gl. A.34):

$$= 1 + 2\left[+2\mathrm{Im}\left(\delta\cdot\frac{\hat{n}_2^2+n_1\hat{n}_3}{2\hat{n}_2(n_1+\hat{n}_3)}\right) - 2\mathrm{Im}\left(\delta\cdot\frac{n_1(\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2)}{\hat{n}_2(n_1^2-\hat{n}_3^2)}\right)\cdot\frac{R_{13}^2T_3^2}{(1-R_{13}^2T_3^2)}\right].$$

Mit $\delta = \left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right)\hat{n}_2$ ergibt sich letztendlich

$$\frac{T^i_{1231}}{T^i_{131}} = 1 + \frac{4\pi d}{\lambda}\left[\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_2^2+n_1\hat{n}_3}{(n_1+\hat{n}_3)}\right) - 2\mathrm{Im}\left(\frac{n_1(\hat{n}_3^2-\hat{n}_2^2)}{(n_1^2-\hat{n}_3^2)}\right)\cdot\frac{R_{13}^2T_3^2}{(1-R_{13}^2T_3^2)}\right] \tag{A.50}$$

Im Spezialfall eines volltransparenten Substrates ($T_3 = 1$) vereinfacht sich das Ergebnis bei Einsetzen von R_{13}:

$$\begin{aligned}\frac{T^i_{1231}}{T^i_{131}} &= 1 + \frac{4\pi d}{\lambda}\left[\mathrm{Im}\left(\frac{\hat{n}_2^2+n_1n_3}{n_1+n_3}\right) - 2\mathrm{Im}\left(\frac{n_3^2-\hat{n}_2^2}{n_1^2-n_3^2}\right)\cdot\frac{n_1(n_1-n_3)^4}{8n_1n_3(n_1^2+n_3^2)}\right] \\ &= 1 + \frac{4\pi d}{\lambda}\left[\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{1}{n_1+n_3} + \mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)\cdot\frac{(n_1-n_3)^3}{4n_3(n_1+n_3)(n_1^2+n_3^2)}\right] .\end{aligned} \tag{A.51}$$

Der erste Term ist der einflußreichere, bei Annahme von $n_1 = 1$ und n_3 =1,5 ergeben sich die vom Substrat abhängigen Faktoren zu 0,4 und -0,0026. Beide Terme lassen sich zusammenfassen zu:

$$= 1 + \frac{4\pi d}{\lambda}\cdot\frac{n_1^2+3n_3^2}{4n_3(n_1^2+n_3^2)}\,\mathrm{Im}(\hat{n}_2^2) . \tag{A.52}$$

In Erwartung eines Resultats der Art $(1-|.|)$ soll hier noch kurz das Vorzeichen von $\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}) = \mathrm{Im}(\hat{n}^2)$ diskutiert werden. Eine komplexe Zahl ist definiert via $z = x+\imath y$ (!) (siehe oben $\mathrm{Re}(1+z)^2 = \mathrm{Re}^2 z \pm 2...$). Da die DF aber durch $\epsilon = \epsilon' - \imath\epsilon''$ gegeben ist, ist $\mathrm{Im}(\epsilon) = -\epsilon'' < 0$ denn man fordert $\epsilon'' > 0$. Somit ist die differentielle optische Dichte ΔOD gegeben als

$$\Delta\mathrm{OD} = -\frac{\pi d}{\lambda\, n_3\cdot\ln 10}\cdot\frac{\epsilon_1+3\epsilon_3}{\epsilon_1+\epsilon_3}\cdot\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_2) \tag{A.53}$$

und > 0 wie erwartet. Zusätzlich wird ersichtlich, daß $\Delta T/T$ eine Näherung weniger in seiner Linearisierung erfuhr ($\lg(1-x)$) und somit sicherlich die bessere Approximation ist:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\pi d}{\lambda\, n_3}\cdot\frac{\epsilon_1+3\epsilon_3}{\epsilon_1+\epsilon_3}\cdot\mathrm{Im}(\hat{\epsilon}_2) \tag{A.54}$$

$$= -\frac{\pi d}{\lambda\, n_3}\cdot\frac{\epsilon_1+3\epsilon_3}{\epsilon_1+\epsilon_3}\cdot|\mathrm{Im}\left(\hat{\epsilon}_2\right)| < 0 . \tag{A.55}$$

Die Größe ΔOD bietet hingegen den Vorteil der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Filmdicken, in denen die lineare Näherung nicht mehr zulässig ist.

Der Fall von Absorption im Substrat läßt sich durch Betrachtung des Grenzfalles $R_{31}T_3 = 0$, d.h. ein halbunendliches Substrat, diskutieren. Hier ändert sich das Signal zu

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{4\pi d}{\lambda}\cdot\frac{\mathrm{Im}\left(\hat{n}_2^2\right)}{n_1+n_3} \tag{A.56}$$

wird also i. allg. größer werden ($1 = n_1 < n_3$). Somit wird der experimentell zu beobachtende Fall immer zwischen diesem Extremfall und dem Fall $T_3 = 1$ liegen.

A.2 PTCDA: Absorptionsindex, integrale Absorption

Die effektive Dicke von PTCDA-Schichten läßt sich recht sicher über die integrale optische Dichte bestimmen. Für PTCDA Filme von ca. ~ 30 nm Dicke auf Glimmer wurde von Hoffmann *et al.* [56] die integrale Absorptionskonstante $\frac{1}{d}\int \tilde{\alpha}\mathrm{d}E$ im Bereich des S_0-S_1-Übergangs zu $2.2\cdot 10^{+5}$ cm^{-1}eV bestimmt (Energieintervall [2–3] eV). Diesem Wert liegt die Differenz der optischen Dichten der Probe vor und nach der Beschichtung mit PTCDA zugrunde (d.h. ΔOD-Messung, $\tilde{\alpha} = \ln(10)\cdot \Delta\mathrm{OD}$). In dieser Quelle wurde die Ordnung in den Filmen mit Röntgenbeugung kontrolliert, und geordnetes Wachstum (Molekülebenen senkrecht zur Oberflächennormalen) diagnostiziert, d.h. in den Kristalliten liegt die 102-Ebene des PTCDA-Kristallgitters parallel zum Substrat. Für isotrope polykristalline Schichten sollten, aufgrund des Übergangsdipols in PTCDA Längsachse, nur 2/3 dieses Wertes zu beobachten sein.

Mithilfe der optischen Konstanten (Ref. [92]) lassen sich für jede Schichtdicke die optischen Eigenschaften von PTCDA ermitteln. Im Kontinuumlimit ist die Absorptionskonstante über $\alpha = \ln\{I(d)/I_0\}/d = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ definiert, es ergibt sich als integraler Wert für den $S_0 - S_1$ Übergang ein Zahlenwert von $\frac{1}{d}\int \tilde{\alpha}\mathrm{d}E \cong 1.8\cdot 10^{+5}$ cm^{-1}eV.

Für o.g. Schichten von 30 nm Dicke auf Glimmer läßt sich unter Anwendung der Fresnelschen Formeln oder Mithilfe von geeigneter Dünnschichtsoftware aus der Differenz der optischen Dichten eines nicht interferenzfähigen Glimmersubstrats und des Substrats mit Film ebenfalls ein Wert für die integrale optische Dichte ermitteln. Es ergibt sich im Intervall [2–3] eV ein Wert von $\frac{1}{d}\int \tilde{\alpha}\mathrm{d}E \cong 2.2\cdot 10^{+5}$ cm^{-1}eV. Dieses Ergebnis ist überraschenderweise identisch zum obigen Wert für PTCDA auf Glimmer. Daraus läßt sich nur schlußfolgern, daß die den Untersuchungen in [92] zugrundeliegenden Schichten ebenfalls eine Vorzugsorientierung der Molekülebenen parallel zum Substrat aufwiesen. Damit können diese optischen Konstanten ohne Modifikation durchaus zur Beschreibung hochgeordneter PTCDA-Filme herangezogen werden, wie in dieser Arbeit geschehen.

Zudem zeigt sich, daß für sehr dünne Filme die optische Dichte von PTCDA effektiv ansteigt, denn die Reflexion an den Grenzflächen gewinnt an Gewicht. Im Dickenbereich von 0.3–5 nm kann ein Wert von $\frac{1}{d}\int \tilde{\alpha}\mathrm{d}E \simeq 2.5\cdot 10^{+5}$ cm^{-1}eV für Filme auf Glimmer ermittelt werden, wenn die optischen Konstanten aus [89, 92] für PTCDA und Glimmer zugrundegelegt werden. Dies bedeutet eine Zunahme von ca. 13% im Vergleich zu 30 nm Filmdicke. Der Einfluß der Reflexion an den Filmgrenzflächen läßt sich eindrucksvoll demonstrieren: Für freistehende PTCDA-Filme dieser Dicke steigt die spezifische integrale Absorption auf $\frac{1}{d}\int \tilde{\alpha}\mathrm{d}E = 3.2\cdot 10^{+5}$ cm^{-1}eV, da durch die nun größere Brechzahldifferenz an der sonst am Substrat anliegenden Grenzfläche die Reflexion größer wird.

A.3 Quantenchemische Rechnungen

A.3.1 Neutrales und einfach geladenes PTCDA

Zur Bestimmung der Übergangsenergien wurden vergleichbare CIS (occ./unocc.) gewählt. Aus den Orbitalniveauschemata ergaben sich jeweils pro PTCDA-Molekül: CIS 5/6, PTCDA$^+$ CIS 5/7, PTCDA$^-$ CIS 6/8. Die CIS wurde bewußt klein gehalten, mit der Konsequenz leicht verschlechterter (kurzwelligerer) Übergangsenergien für den neutralen Fall. Andererseits wird, da in der Singulett-CI nur der angeregte Zustand, nicht aber der Grundzustand optimiert wird (d.h. energetisch absinkt), die mit Größe der CIS zunehmende Verringerung der Übergangsenergien in den offenschaligen Systemen PTCDA$^\pm$ vermieden. Die Berechnungen können mit der Dublett-CI verbessert werden, die auch den Grundzustand beeinflußt, die aber in dem zur Verfügung stehenden Programmsystem [215] nicht implementiert war.

Die INDO/S-Methode wurde ursprüngliche für kleinere Moleküle parametrisiert, man kann eine systematische Überschätzung der Übergangsenergien mit zunehmender Größe des π-konjugierten Systems feststellen. Von Adachi *et al.* wurde deshalb die Korrektur $\lambda(\text{obs}) = 1.65 \cdot \lambda(\text{calc}) - 187$ (nm) vorgeschlagen [216]. Sie äußert sich im hier betrachteten Energiebereich in einer Rotverschiebung der Anregungsenergien um ca. 0.5 eV und kann die experimentelle Position gut wiedergeben.

Tabelle A.1: Übergangsenergien mit den größten Oszillatorstärken im Bereich um den beobachteten Übergang an 1.85 eV für das neutrale PTCDA-Molekül, das Kat- und das Anion $\text{PTCDA}^{\pm 1}$ und für die korrespondierenden PTCDA A-Dimere ($\widehat{=}$ $\text{PTCDA}^{0,\pm 0.5}$), berechnet auf ZINDO/S-CIS bzw. PM3-CIS Ebene. Da die Übergangsenergien nur gering von der gewählten Molekülgeometrie abhingen, wurde zur Berechnung die Kristallgeometrie gewählt. Die Übergänge, die dem $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang entsprechen, sind *kursiv*, die Übergänge, die der neuen Bande entsprechen könnten, sind **fett** hervorgehoben. Im Dimer ist der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang aufgespalten (Davydov-Aufspaltung). Der Fall der einfach geladenen Dimere läßt sich nahezu als Superposition von neutralem und geladenem Molekül beschreiben, da durch die geringen Orbitalüberlappungen nur die Dipol-Wechselwirkung eine wesentliche Rolle spielt. Zusätzlich zu den errechneten Energien wurden die nach [216] korrigierten Werte E_{corr} angegeben, siehe Text.

q/e	E_{calc}/eV	E_{corr}/eV	f_{osz}	f/f_0	E_{calc}/eV	E_{corr}/eV	f_{osz}	f/f_0	E_{obs}/eV
	(ZINDO/S)				(PM3)				
0	2.91	*2.40*	*1.27*$_6$	*1*	2.87	*2.36*	*0.80*	*1*	*2.37*
+1	1.92	(1.41)	0.09		1.66	(1.19)	0.07		**1.85**
	2.55	**2.02**	**1.16**	0.91	**2.57**	2.04	0.79	0.99	⇓
−1	1.54	(1.09)	0.11	–	1.62	(1.15)	0.08	–	
	2.21	**≃1.68**	**0.87**	0.69	**2.43**	**1.89**	**0.72**	0.9	
−2	2.05	(1.53)	0.39		2.11$_5$	(1.59)	0.15	0.11	
	2.17	**≃1.64**	**1.67**		**2.24**	**1.71**	**1.24**	0.83	
	2.38	**1.84**	**0.04**		**2.35**	**1.81**	**0.24**	0.16	
0	2.88	*2.36*	1.18	⇓	2.85	*2.34*	0.78	⇓	*2.37*
×2	2.93	*2.43*	1.44	*1*	2.89	*2.39*	0.89	*1*	
+0.5	1.73–1.75	1.25–1.26	$\sum$0.18	0.07	1.49	(1.04)	0.02	0.01	**1.85**
×2	1.84	1.34	0.04	0.02	1.62	1.15	0.22	0.14	⇓
	2.52	**1.98**	**0.72**	0.28	2.44	1.90	0.13	0.08	
	2.58	2.04	0.30	0.12	**2.69**	**2.17**	**0.69**	0.41	
	3.00	*2.51*	*0.95*	0.35	*3.03*	*2.54*	*0.71*	0.42	
–0.5	1.44	1.01	0.31	0.12	1.49	(1.05)	0.24	0.14	
×2	2.16	1.63	0.04	0.01	1.67	1.19	0.12	0.07	
	2.23	**1.70**	**0.70**	0.27	2.46	1.93	0.08	0.05	
	2.95	*2.45*	*0.94*	0.36	**2.50**	**1.97**	**0.56**	0.34	
					3.02	*2.53*	*0.60*	0.36	

Als Test, ob die zur Berechnung der Anregungsenergien verwendete RHF-Methode nicht eine zu große Einschränkung bei der Berechnung der $\text{PTCDA}^{\pm\delta}$ Systeme ist (offene Schalen), wurden die elektronischen Bindungsenergien von UHF- und RHF-Verfahren verglichen. Man erkennt, daß auf Grund der Größe der elektronischen Systeme die RHF-Rechnung gute Ergebnisse liefert. Als Nebenprodukt lassen sich die Ionisierungsenergien als die Differenz der Bindungsenergien von geladenem und neutralem Molekül bestimmen. Dies ergibt, im Vergleich zu den HOMO/LUMO - Energien des neutralen Moleküls ($\widehat{=}$ Koopmans Theorem), erheblich bessere Werte.

Tabelle A.2: Ionisierungsenergien für das PTCDA Kat- und das Anion bzw. das PTCDA A-Dimer, ermittelt aus den auf PM3 Ebene berechneten Bildungsenthalpien H_B. Zur Berechnung wurde wie zuvor die Kristallgeometrie gewählt.

q/e	Geometrie	H_B (kcal/mol)		ΔH_B (kcal/mol)	I_p bzw. A_e (eV)
		RHF	UHF		
0	PM3-opt.	-148.248		—	—
+1		60.340		208.59	9.05
−1		-221.313		-73.06	-3.17
0	Kristall	-22.255		—	—
+1		187.334		209.59	9.09
−1		-98.021		-75.77	-3.29
0	Kristall		-22.255	—	—
+1			179.494	201.75	8.75
−1			-102.377	-80.12	-3.48
0 ×2	Kristall	-45.136		—	—
+0.5 × 2		162.661		207.80	9.02
−0.5 × 2		-120.221		-75.08	-3.26
+1 × 2		431.398		476.53	20.68
−1 × 2		-135.492		-90.36	-3.92

A.3.2 Neutrales und einfach geladenes TiOPc

Zur Bestimmung der Übergangsenergien wurden wieder möglichst kleine vergleichbare CIS gewählt. Die Gruppierungen im Orbitalschema ließen folgende CIS günstig erscheinen: neutrales TiOPc CIS 10/8, TiOPc$^+$ CIS 10/8, TiOPc$^-$ CIS 10/7(je besetzt/unbesetzt). Der an 1,38 eV beobachtete TiOPc-Übergang sollte eher dem geladenen TiOPc$^+$ zuzuordnen sein, wie Tab. A.3 nahelegt.

Beim Vergleich der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten wird ersichtlich, daß TiOPc eine geringere Elektronenaffinität, aber auch eine geringere Ionisierungsenergie als PTCDA hat. Geht man im Heterosystem von Gleichheit des Vakuumenergieniveaus an der TiOPc/PTCDA Grenzfläche aus [166], sollte im Falle einer stärkeren Wechselwirkung Ladungstransfer auftreten, und würde sich in einem Elektronenübertrag auf das PTCDA äußern.

Tabelle A.3: Übergangsenergien mit den größten Oszillatorstärken für das neutrale TiOPc-Molekül, das Kat- und das Anion TiOPc$^{\pm 1}$ berechnet auf ZINDO/S-CIS Ebene. Berechnungen in den Molekülgeometrien der Kristallphasen lieferten stark blauverschobene Übergangsenergien, deshalb wurde zur Berechnung die PM3-optimierte Geometrie des neutralen Moleküls gewählt. Die ermittelten Energien stehen in recht gutem Einklang zum Experiment, zusätzliche Korrekturen wie im Fall PTCDA erwiesen sich nicht als notwendig.

q/e	E_{calc}/eV	f_{osz}	E_{obs}/eV
0	*0.53*	*(T)*	
	1.69	0.912	**1.68**
	1.73	0.895	
	2.35	0.003	
+1	**1.36**	0.302	[**1.38**]
	1.52	0.262	
	2.69	0.001	
−1	0.32	0.001	[**1.38**]
	0.71	0.011	
	1.15	0.025	
	1.87	0.097	
	1.95	0.572	
	2.02	0.424	
	2.08	0.125	
	2.16	0.543	
	2.35	0.055	
	2.49	0.265	

Tabelle A.4: Ionisierungsenergien für Kat- und das Anion von TiOPc, ermittelt mit PM3 auf RHF Ebene. Zur Berechnung wurde die PM3-optimierte Geometrie des neutralen Moleküls gewählt.

Ladung q/e	Bildungsenthalpie H_B (kcal/mol)	Differenz ΔH (kcal/mol)	I_p bzw. A_e (eV)
0	76.65		
+1	240.53	163.88	7.12
−1	8.37	-68.27	-2.96

A.4 Optische Eigenschaften von Molekül - Monolagen nach dem 2-d Gittermodell

Die optischen Eigenschaften von Monolagen (adsorbierter) Atome und kleiner Moleküle (wie CO) wurden für planare Molekülgitter von Dignam & Moskovits bereits 1972 aus den Eigenschaften der Einzelmoleküle zur Erklärung von Reflexions- und Ellipsometriemessungen abgeleitet [217]. Zur Verknüpfung von mikroskopischen Polarisierbarkeiten zu einer makroskopischen dielektrischen Funktion ist, wie im 3-dimensionalen Fall, die Summierung über alle induzierten Dipole $\mathbf{p}_i$ der Moleküle notwendig. Sie werden durch ein angelegtes elektrischen Feld induziert, und sind über $\hat{\mathbf{p}}_i = \hat{\alpha}_i \mathbf{E}$ durch die frequenzabhängige Polarisierbarkeit der Moleküle bestimmt. Im 3-dimensionalen kubischen Fall führte diese Summation auf die Clausius-Mossotti-Gl. (vergleiche Gl. 2.13 in Abschnitt 2.1.1). Für den 2-dimensionalen Fall eines freien Punkt-Dipolgitters wurde diese Summation erstmals von Topping beschrieben und durchgeführt [218]. Im Fall von Molekülen auf Oberflächen müssen zusätzlich die im Substrat induzierten Ladungen berücksichtigt werden, siehe auch die kurze Einführung im Abschnitt 2.1.4. Für weitere Aspekte dieses Themenkomplexes – Modellierung der optischen Eigenschaften adsorbierter Moleküle auf (Metall-)Oberflächen, soll auf die Literatur verwiesen werden [219, 220, und Referenzen darin]. In dieser Arbeit wurde der klassische Ansatz nach [155, 217, 221] verwendet, der in der Notation von Bagchi *et al.* [22, 155] kurz erläutert werden soll (cgs-System) .

Für die Tangential- und Normalkomponenten der dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}(\omega) \equiv \epsilon$ erhält man für ein isotropes Gitter an $z = 0$ mit der frequenzabhängigen mikroskopischen Polarisierbarkeit $\hat{\alpha}(\omega) \equiv \alpha$:

$$\epsilon_{x,y} - 1 = \frac{4\pi\alpha}{a^2 d} \times \left(1 - \frac{\alpha}{2a^3}[\xi_0 + \xi_I]\right)^{-1} \tag{A.57}$$

$$\epsilon_z^{-1} - 1 = -\frac{4\pi\alpha}{a^2 d} \times \left(1 + \frac{\alpha}{a^3}[\xi_0 - \xi_I]\right) \ . \tag{A.58}$$

Hierbei steht a für die Gitterkonstante des isotropen 2-dimensionalen Gitters der Dicke d (Ausdehnung in z-Richtung) und ξ_0 für die 2-dimensionale Dipolsumme

$$\xi_0 = \sum_{i,j=-\infty\, i,j\neq 0}^{+\infty} (i^2 + j^2)^{-3/2} = 9.336.. \ .$$

Die Summierung über die Spiegeldipole im Substrat (Substrat-DF ϵ_S), die in einer Ebene an z_0 liegen, wird durch den Term

$$\xi_I = \left(\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + 1}\right) \sum_{i,j=-\infty}^{+\infty} \frac{3(2z_0/a)^2 - [i^2 + j^2 + (2z_0/a)^2]}{[i^2 + j^2 + (2z_0/a)^2]^{5/2}} \tag{A.59}$$

$$= \left(\frac{\epsilon_S - 1}{\epsilon_S + 1}\right) 16\pi \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{j=0}^{+\infty} (i^2 + j^2)^{1/2} \exp[-(4\pi z_0)(i^2 + j^2)^{1/2}] \tag{A.60}$$

wiedergegeben, wobei hier letzterer Ausdruck aufgrund besserer Konvergenz zu Berechnung herangezogen wurde.

Im Falle der Anwendung auf PTCDA ergeben sich folgende Schwierigkeiten:

1. Die mikroskopische Polarisierbarkeit α ist nicht bekannt.

2. PTCDA besitzt kein quadratisches Gitter und ist nicht isotrop.

Diese Schwierigkeiten lassen die Anwendung des einfachen Punktdipolmodells unmöglich erscheinen. Die Struktur der PTCDA-Monolage mit nahezu orthogonal angeordneten Molekülen in der Einheitszelle läßt unter folgenden Annahmen die Untersuchung mit diesem Modell jedoch möglich werden:

1. PTCDA besitzt im untersuchten Energiebereich keinen optisch aktiven Übergang in z-Richtung (Normalkomponente), $\hat{\epsilon}_z = \mathrm{Re}(\epsilon_z) = \text{konst.}$

2. Die Einheitszelle von PTCDA sei ein in der x,y-Ebene isotropes Supermolekül, welches ein quadratisches Gitter mit der Gitterkonstante $a = \sqrt{A_{EZ}}$ formt.

3. Die mikroskopische Polarisierbarkeit $\alpha_{x,y}$ dieser Supermoleküle in der x,y-Ebene ergibt sich über Gl. A.57 ($\xi_i = 0$ bzw. $\epsilon_S = 1$) aus dem bekannten $\hat{\epsilon}_{\mathrm{ML}}$ der Monolage.

Man erhält für das quadratische Gitter des $\mathrm{PTCDA_2}$-Supermoleküls der Fläche $A_{EZ} \approx 240$ Å^2 eine Gitterkonstante von $a \approx 15.5$ Å. Die mikroskopische Polarisierbarkeit dieses Supermoleküls ergibt sich über Gl. A.57 zu:

$$\alpha_{x,y} = \frac{2a^3(\epsilon_{\mathrm{ML}} - 1)}{\xi_0(\epsilon_{\mathrm{ML}} - 1) + 8\pi a/d}. \tag{A.61}$$

Durch die Beschreibung der ausgedehnten Übergangsladungsdichten durch Punktdipole wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung überschätzt. Dies hat aber nur auf den Term der Spiegeldipole Einfluß, da die Monolage identisch zur Aufspaltung in einzelne Supermoleküle wieder zusammengesetzt wird. Nur die Wechselwirkung der Übergangsdipole mit deren Spiegeldipolen wurde dahingehend verändert, als daß der Abstand der Spiegeldipolebene um 1 Å vergrößert wurde, und so auch die nicht abrupt endende, sondern verwaschene Elektronenverteilung an der Oberfläche besser berücksichtigt [156]. Vergleiche mit einem Modell eines ausgedehnten Dipols ($l = 10$Å, sollte im Falle von PTCDA den Übergangsdipol annähernd charakterisieren) zeigen, daß für das Punktdipolmodell mit der Spiegelebene $z_0 = d_{\mathrm{ML}} + 1$ Å $= 4.4$ Å, Wechselwirkungen in einer ähnlichen Größenordnung erhalten werden.

A.5 Erweiterung des Modells nach Agranovich *et al.*

Die Position des Maximum der Absorptionsbande E_m bei lokalen (dielektrischen) Effekten ergibt sich allgemein über die Superposition der Absorption von Volumen- und Oberflächenmolekülen nach Agranovich *et al.* [60] (Gl. 4.4) als:

$$E_m \approx \frac{(N - N_{\mathrm{surf}})E_0 + N_{\mathrm{surf}}E_{\mathrm{surf}}}{N} \quad = \quad E_0 + \Delta\frac{N_{\mathrm{surf}}}{N} \ , \tag{A.62}$$

mit N_{surf} den Molekülen in einer Oberflächenschicht, und N der Gesamtzahl der betrachteten Moleküle. Die schichtdickenabhängige spektrale Verschiebung wird durch den Unterschied der Übergangsenergien im Volumen, E_0, und an der Oberfläche, E_{surf}, bestimmt: $\Delta = E_{\mathrm{surf}} - E_0$. Es gilt somit, das Verhältnis N_{surf}/N zu bestimmen. Da $V = V_{\mathrm{mol}} \times N$ gilt, ist nun das Verhältnis $N_{\mathrm{surf}}/N = V_{\mathrm{surf}}/V$ mit d in Verbindung zu bringen:

$$E_m \quad \cong \quad E_0 + \Delta \cdot f(d) \ . \tag{A.63}$$

Vorbemerkung: Homogene Filme

In der Beschichtungstechnik wird die Rate zu $\dot{d} = \partial d/\partial t$ ermittelt. Die Rate im eigentlichen Sinne sollte die zeitliche Zunahme $\dot{N}$ der Molekülmenge N spezifizieren. Durch die Annahme von flächigem Wachstum läßt sich zwischen $\dot{d}$ und $\dot{V}$ eine Verbindung herstellen: $\dot{V} = \dot{N}V_{\text{mol}} = \dot{d} \times A$. Die Fläche A der Probe ist im allgemeinen nicht bekannt oder nicht von Interesse, da nicht die totale Verdampfungsrate, sondern die Beschichtung der betrachteten Probe interessiert (beide sind über die Dampfausnutzung miteinander verbunden).

Bei der Ermittelung der Beschichtungsrate wird stets von flächigem Wachstum ausgegangen d.h. die Rate oder besser der Fluß (*flux*) ist $r = \dot{N}/A \sim \dot{V}/A = \dot{d}$. Damit ist im Fall planaren Wachstums $\dot{d} = d_{\text{mol}}A_{\text{mol}} \cdot \dot{N}/A$.

1-d Wachstum: Türmchen

Im Fall von Insel- bzw. Türmchenwachstum ist nur der Bruchteil $\alpha = A_F/A$ der Probenfläche mit Film bedeckt, und es ergibt sich dadurch eine größere Filmdicke d_F in den Inseln:

$$\dot{d}_F \cdot A_F/A = \dot{d}_F \cdot \alpha = \dot{d} = \text{const} \ .$$

Deshalb sei im folgenden die deponierte totale Filmdicke als $d_{\text{dep}} \equiv d$ bezeichnet ($N \sim d_{\text{dep}}$).

Für das Wachstum von Türmchen gilt in erster Näherung vorstehende Formel mit

$$d_F = d_{\text{dep}} \left(\frac{A_F}{A}\right)^{-1} = d_{\text{dep}}/\alpha \ .$$

Für eine zweckmäßige Beschreibung sollte die Flächenbedeckung α als Anfangsbedingung bekannt sein und konstant bleiben. In der Draufsicht, z.B. mittels AFM, werden die Inseln eine typische Fläche A_i besitzen, somit gilt $A_F = A_i n_i$ und zweckmäßigerweise sei auch $\frac{n_i}{A} = \text{const}$.

Bei kleinen Türmchen sollte korrekterweise die Mantelfläche mit beachtet werden. Die Inseln seien einfacherweise scheibenartig mit Radius $R_i = \sqrt{A_i/\pi}$, die Oberflächenschicht habe die Dicke d_s. Damit ist

$$V = \pi R^2 d_F \tag{A.64}$$

die äußere Schale mit

$$V_{\text{surf}} = 2 \times \pi R_i^2 \times d_s + 4\pi(R_i - d_s)d_F \times d_s \tag{A.65}$$

$$\approx 2\pi d_s \times (R_i^2 + 2R_i d_F) \tag{A.66}$$

und das Verhältnis

$$\frac{N_{\text{surf}}}{N} = \frac{V_{\text{s}}}{V} \approx 2\pi d_s \times (R_i^2 + 2Rd_F)/\pi R_i^2 d_F \tag{A.67}$$

$$\approx 2d_s \times (1/d_F + 2/R_i) \tag{A.68}$$

Bei flachem Wachstum kann $d_{\text{mol}} = d_{\text{ML}}$ (Deckflächen) aber auch $d'_{\text{mol}} \approx \sqrt{d_{\text{EZ}}}$ (Mantelfläche) gelten, für isotrope Filme bietet sich $d_s = \sqrt[3]{V_{\text{mol}}}$ an.

2-d Wachstum: Inseln

In der Submonolage oder Monolage gibt es keine eigentlichen Volumenmoleküle, es macht nur Sinn, Moleküle im Inneren von Molekülen am Rand von Inseln zu unterscheiden. Es gilt wie oben

$$\frac{N_{\text{surf}}}{N} = \frac{V_{\text{s}}}{V} \approx 2d_s \left(\frac{1}{d_F} + \frac{2}{r_i}\right) \ ,$$

nur ist die Abhängigkeit $r_i(d_{\text{dep}})$ zu bestimmen.

In der Submonolage ist $d_F = d_{\text{ML}}$ festgelegt, zudem sei die Zahl der Inseln pro Flächeneinheit $\frac{n_i}{A}$ konstant. Während der Bedampfung steigt die bedeckte Fläche d.h. $\alpha = d_{\text{dep}}/d_F = 0 \rightarrow 1$, und die Größe der Inseln ist mit d_{dep} verknüpft über $d_{\text{dep}} = d_F \cdot \frac{A_F}{A} = d_F \cdot \frac{A_i n_i}{A}$. Für eine quadratische [kreisförmige] Inselform folgt daraus:

$$r_i = [1/\sqrt{\pi}]\sqrt{\frac{d_{\text{dep}}}{d_F} \cdot \left(\frac{n_i}{A}\right)^{-1}} \; .$$

3-d Wachstum:

In diesem Falle wollen wir ebenfalls eine konstante Zahl von Körpern pro Fläche, die Aggregatdichte $\frac{n_K}{A}$, fordern. Somit ist

$$V_K = \frac{d_{\text{dep}} A}{n_K} = d_{\text{dep}} \left(\frac{n_K}{A}\right)^{-1}$$

Die Größe oder Dichte der Aggregate läßt sich z.B. mittels AFM bestimmen ("Draufsicht") und daraus n_i/A und r_i. Liegen würfelartige [sphärische] Objekte auf der Probe vor, dann gilt

$$a_K[r_K] = [\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}]\sqrt[3]{V_K} = [\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}]\sqrt[3]{d_{\text{dep}} \left(\frac{n_K}{A}\right)^{-1}} .$$

Einfacherweise sollen wieder isotrope Filme angenommen sein: $d_s \sim \sqrt[3]{V_{\text{mol}}}$, und man erhält folgende Relationen, für Kugel und Würfelgestalt: Es ist klar, daß die im Verhältnis von Oberfläche

—	Würfel	Kugel
V	a^3	$4/3\pi r^3$
V_s	$\approx 6a^2 d_s$	$\approx 4\pi r^2 d_s$
$\frac{V_s}{V}$	$\frac{6d_s}{a}$	$\frac{3d_s}{r}$
$f(d)$	$\frac{6}{\sqrt[3]{d_{\text{dep}}}}\sqrt[3]{V_{\text{mol}}\left(\frac{n_K}{A}\right)}$	$\frac{4.84}{\sqrt[3]{d_{\text{dep}}}}\sqrt[3]{V_{\text{mol}}\left(\frac{n_K}{A}\right)}$

.

zu Volumen herausragende kugelform durch den kleineren Vorfaktor ausgezeichnet ist, d.h. in Fall kugeliger Objekte sind die Oberflächeneffekte weniger stark.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Der Grundaufbau von organischer 2-Schicht-Photozelle und Leuchtdiode 5

2.1 Die frequenzabhängige Polarisation im Lorentzmodell 11
2.2 Vergleich wichtiger EMT 14
2.3 Der Einfluß von polarisierbaren Oberflächen auf den Übergangsdipol 16
2.4 Das Franck-Condon-Prinzip 21
2.5 Das Kasha-Modell für das Dimer 22
2.6 Die Emission des Excimer 24

3.1 PTCDA und TiOPc: Strukturformel 27
3.2 Strahlengang des DRS-Setup 28
3.3 Ansicht der Linsensysteme in der OMBE-Kammer 29
3.4 Schema des (UV-vis) DRS-Linsensystems 30
3.5 Wellenlängenabhängige Brechzahl von SiO_2 und CaF_2 31
3.6 Meßprinzip der Differentiellen Reflexionsspektroskopie (DRS) 32
3.7 Polarisationsanisotropie des DRS-Strahlengangs 35
3.8 Auswirkung thermischer Drift der Lichtquelle auf das DRS-Signal 35
3.9 Spektrale Empfindlichkeit der CCD-Detektion 36
3.10 Schema des STM 39
3.11 Schema des AFM 40
3.12 Schema der LEED-Messung 41

4.1 Die Molekülgeometrie von PTCDA 42
4.2 Absorption und Fluoreszenz von PTCDA in Lösung (CH_2Cl_2, DMSO) und in He-Nanotröpfchen 44
4.3 Ansichten von α und β-Modifikation des PTCDA-Molekülkristalls 45
4.4 Absorption eines dicken PTCDA-Films 46
4.5 Oberflächenstruktur von Muskovit-Glimmer 47
4.6 Optische Eigenschaften von Muskovit-Glimmer 48
4.7 AFM: PTCDA auf Glimmer I 49
4.8 AFM: PTCDA auf Glimmer II 50
4.9 Zur erwartende $\Delta R/R$- und ΔOD-Spektren von PTCDA auf Glimmer(0001) . . . 51
4.10 DRS von PTCDA auf Glimmer(0001) von 0 ML bis 2,7 ML 52
4.11 DRS von PTCDA auf Glimmer(0001) von 0 ML bis 4,1 ML 54
4.12 Imaginärteil der dielektrischen Konstanten von PTCDA auf Glimmer 55
4.13 Monomer-Oligomer Übergang: FE/CTE-Modell der PTCDA-Absorption nach Hoffmann & Schmidt 57
4.14 Monomer-Oligomer-Übergang: Im($\hat{n}$) Spektren nach Vragović 58
4.15 Monomer-Oligomer-Übergang: Vergleich von Im($\hat{\epsilon}$) nach Vragović & Hennessy . . . 59
4.16 Normierte $\Delta R/R$-Spektren von PTCDA-Submonolagen auf Glimmer 60

4.17 DRS von polykristallinen und amorphen PTCDA auf Glimmer 62
4.18 Submonolage PTCDA/Glimmer(0001): Intensität der Bande an 1,87 eV 65
4.19 Position der niederenergetischen Absorptionsbande *Peak1* für PTCDA (DRS) . . . 67
4.20 Entwicklung der Oszillatorstärke PTCDA/Glimmer 70
4.21 Vergleich Oszillatorstärke PTCDA/Glimmer 72
4.22 PTCDA/Glimmer, hohe Schichtdicken: DRS und Rauhigkeitseinfluß 74
4.23 ΔOD von PTCDA-Filmen auf Glimmer(0001) 76
4.24 Zeitabhängigkeit von ΔOD sehr dünner PTCDA-Filme an Luft 77
4.25 Vergleich der Verschiebung von *Peak1* in $\Delta R/R$ und ex situ ΔOD 78
4.26 Emissionsspektren von PTCDA auf Glimmer: Monomer-Oligomer 79
4.27 Dickenabhängige totale PL-Intensität von PTCDA auf Glimmer 81
4.28 Emissionsspektren von PTCDA auf Glimmer: dickere Schichten 82
4.29 Optische Eigenschaften von Gold 84
4.30 Einfluß verschiedener optischer Konstanten des Au auf die DRS Spektren 85
4.31 Struktur epitaktischer PTCDA/Au(100) Filme: STM & LEED 87
4.32 PTCDA/Au(100), DRS für 0–4 ML 88
4.33 PTCDA/Au(100), ΔDRS für 0–4 ML 89
4.34 PTCDA/pc-Au, DRS für 0–6 ML 90
4.35 Simulation von $\Delta R/R$ für PTCDA/Au – Dipolgittermodell 92
4.36 PTCDA/Au(111), DRS für 0–8 ML 96

5.1 Die Molekülgeometrie von TiOPc 99
5.2 TiOPc in Lösung (CH_2Cl_2) 101
5.3 Kristallphasen von TiOPc 102
5.4 Die Absorptionsspektren der wichtigsten TiOPc Kristallphasen 103
5.5 Photolumineszenzspektren der TiOPc Kristallphasen 103
5.6 $\Delta R/R$-Spektren TiOPc/Glimmer(0001), Raumtemperatur 105
5.7 Schichtdickenabhängige Verschiebung des Q-Bandes 107
5.8 Filmmorphologie TiOPc/Gimmer (AFM) 108
5.9 $\Delta R/R$-Spektren TiOPc/Glimmer(0001), Substrattemp. $\sim$ 215°C 109
5.10 Anteil von α-Phase und amorpher Schicht in $\Delta R/R$ 109
5.11 Photolumineszenz von TiOPc/Glimmer(0001) I 110
5.12 PTCDA/TiOPc-Heterosystem: Schema von Absorption und Lumineszenz 111
5.13 $\Delta R/R$ von TiOPc auf PTCDA/Glimmer(0001) 113
5.14 Einfluß des PTCDA/Glimmer-Heterosubstrates auf die TiOPc-DRS-Spektren . . . 114
5.15 PL von TiOPc auf PTCDA/Glimmer(0001) I 115
5.16 PL von TiOPc auf PTCDA/Glimmer(0001) II 117
5.17 Excitonische Prozesse am TiOPc/PTCDA-Heterointerface 118

6.1 Schema des Lichtsammelkomplexes LH2 des Bacteriochlorophyll 122

A.1 Die Reflexion am 4-Phasensystem 123

Literaturverzeichnis

[1] S. R. Forrest, J. Phys.: Cond. Mat. **15**, S2599 (2003).

[2] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).

[3] C. W. Tang und S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).

[4] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, und K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 729 (1998).

[5] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, und S. Liu, Appl. Phys. Lett. **80**, 139 (2002).

[6] T. Dienel, *Spektroskopie hochgeordneter organischer Molekülschichten*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 2003).

[7] J. Monecke, phys. stat. sol. (b) **154**, 805 (1989).

[8] D. E. Aspnes, Am. J. Phys. **50**, 704 (1982).

[9] A. Jayaraman, M. L. Kaplan, und P. H. Schmidt, J. Chem. Phys. **82**, 1682 (1985).

[10] V. M. Agranovich und M. D. Galanin, *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*, Modern Problems in Condendensed Matter Sciences (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1982).

[11] O. Wiener, Abh. Math. Phys. Königl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig **32**, 512 (1912).

[12] J. C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. **203**, 385 (1904).

[13] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. **24**, 636 (1935).

[14] G. W. Milton, Appl. Phys. Lett. **73**, 300 (1980).

[15] D. J. Bergman, Phys. Rev. B **23**, 3058 (1981).

[16] G. A. Niklasson und C. G. Granquist, J. Appl. Phys. **55**, 3382 (1984).

[17] E. David, Z. Phys. **114**, 389 (1939).

[18] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Elektrodynamik der Kontinua*, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 8 (Akademie-Verlag, Berlin, 1980).

[19] J. Monecke, J. Phys.: Cond. Mat. **6**, 907 (1994).

[20] H. Looyenga, Physica **31**, 401 (1965).

[21] A. Bagchi, R. G. Barrera, und A. K. Rajagopal, Phys. Rev. B **20**, 4824 (1979).

[22] A. Bagchi, R. G. Barrera, und R. Fuchs, Phys. Rev. B **25**, 7086 (1982).

[23] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals* (Oxford University Press, New York, 1982).

[24] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V. M. Agranovich, und K. Leo, Chem. Phys. **258**, 73 (2000).

[25] K. Schmidt, Phys. Lett. A **293**, 83 (2002).

[26] I. Vragović, R. Scholz, und M. Schreiber, Europhys. Lett. **57**, 288 (2002).

[27] I. Vragović, *Frenkel exciton model of excitation and recombination processes in crystalline α-PTCDA*, Dissertation (Technische Universität Chemnitz, 2003).

[28] E. Johnson und R. Aroca, Appl. Spectrosc. **49**, 472 (1995).

[29] S. Mannsfeld, *Investigation of organic thin films with low energy electron diffraction*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 1999).

[30] C. Günther, *Organische Molekularstrahlepitaxie: Ordnungsprinzipien großer Aromaten auf Schichthalbleitern*, Dissertation, Universität Stuttgart (LOGOS Berlin, Universität Stuttgart, 1998).

[31] T. Schmitz-Hübsch, *Von der organischen Heteroepitaxie zu organisch-organischen Heterostrukturen*, Dissertation (Technische Universität Dresden, 2003).

[32] H. Proehl, *Rastertunnelspektroskopie an hochgeordneten organischen Schichten*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 2000).

[33] J. D. E. McIntyre und D. E. Aspnes, Surf. Sci. **24**, 417 (1971).

[34] J. D. Axe und R. Hammer, Phys. Rev. **162**, 700 (1967).

[35] S. Selci, G. Chiarotti, P. Chiarada, und A. Cricenti, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 327 (1987).

[36] R. Del Sole und G. Onida, Phys. Rev. B **60**, 5523 (1999).

[37] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (Wiley, New York, Weinheim, 1999).

[38] G. Binnig und H. Rohrer, IBM Journal of Research and Development **30**, 355 (1986).

[39] V. A. Ukraintsev, Phys. Rev. B **53**, 11176 (1996).

[40] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).

[41] D. M. Cyr, B. Venkatamaran, G. W. Flynn, A. Black, und G. M. Whitesides, J. Phys. Chem. **100**, 13747 (1996).

[42] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer, und N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1189 (1991).

[43] N. D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).

[44] L. C. Giancarlo und G. Flynn, Annu. Rev. Phys. Chem. **49**, 297 (1998).

[45] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids* (Springer, Berlin, 1993).

[46] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, W. L. Feldmann, und E. Yanowski, Appl. Phys. Lett. **41**, 90 (1982).

[47] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, und P. H. Schmidt, J. Appl. Phys. **56**, 543 (1984).

[48] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Böhringer, R. Berndt, und W. Schneider, Surf. Sci. **405**, 1 (1998).

[49] T. Fritz, *Molecular Architecture in Heteroepitaxially Grown Organic Thin Films* (s.f.p.s. Wissenschaftlicher Fachverlag, Dresden, 1999).

[50] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz, und K. Leo, Organic Electronics **2**, 121 (2001).

[51] T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, R. Staub, M. Törker, T. Fritz, C. Kübel, K. Müllen, und K. Leo, Surf. Sci. **445**, 358 (2000).

[52] D. Schlettwein, A. Back, B. Schilling, T. Fritz, und N. R. Armstrong, Chem. Mater. **10**, 601 (1998).

[53] S. R. Forrest, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).

[54] K. Gustav, M. Leonhardt, und H. Port, Monatsh. f. Chemie / Chem. Monthly **128**, 105 (1997).

[55] V. Bulović, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, und M. E. Thompson, Chem. Phys. **210**, 1 (1996).

[56] M. Hoffmann und Z. G. Soos, Phys. Rev. B **66**, 024305 (2002).

[57] I. Vragović und R. Scholz, Phys. Rev. B **68**, 155202 (2003).

[58] E. I. Haskal, Z. Shen, P. E. Burrows, und S. R. Forrest, Phys. Rev. B **51**, 4449 (1995).

[59] Z. Shen und S. R. Forrest, Phys. Rev. B **55**, 10578 (1997).

[60] V. M. Agranovich, R. D. Atanasov, und G. F. Bassani, Chem. Phys. Lett. **199**, 621 (1992).

[61] U. Beckers, O. Stenzel, S. Wilbrandt, U. Flake, und C. von Borczyskowski, J. Phys.: Cond. Mat. **10**, 1721 (1998).

[62] M. Leonhardt, O. Mager, und H. Port, Chem. Phys. Lett. **313**, 24 (1999).

[63] U. Gómez, M. Leonhardt, H. Port, und H. C. Wolf, Chem. Phys. Lett. **268**, 1 (1997).

[64] M. Wewer und F. Stienkemeier, J. Chem. Phys. **120**, 1239 (2004).

[65] M. Schneider, *Vibronische und optische Eigenschaften ultradünner organischer Filme am Beispiel PTCDA/Ag(111)*, Dissertation (Bayrische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002).

[66] M. H. Hennessy, Z. G. Soos, R. A. Pascal jr., und A. Girlando, Chem. Phys. **245**, 199 (1999).

[67] M. I. Alonso, M. Garriga, N. Karl, J. O. Osso, und F. Schreiber, Organic Electronics **3**, 23 (2002).

[68] M. Möbus, N. Karl, und T. Kobayashi, J. Cryst. Growth **116**, 495 (1992).

[69] S. R. Forrest und Y. Zhang, Phys. Rev. B **49**, 11297 (1994).

[70] M. L. Kaplan, C. S. Day, A. I. Lovinger, P. H. Schmidt, und S. R. Forrest (1998), private Mitteilung an T. Fritz.

[71] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, und N. Karl, Acta. Cryst. Sect. B **55**, 123 (1999).

[72] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, und W. Eisenmenger, Z. Phys. B **93**, 365 (1994).

[73] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, und T. Kobayashi, J. Appl. Phys. **76**, 4113 (1994).

[74] A. Schmidt, T. J. Schuerlein, G. E. Collins, und N. R. Armstrong, J. Phys. Chem. **99**, 11770 (1995).

[75] M. Tengelin-Nilsson, L. Ilver, und J. Kanski, Org. Electron. **3**, 73 (2002).

[76] B. Uder, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, und W. Eisenmenger, Z. Phys. B **97**, 389 (1995).

[77] C. Seidel, C. Awater, X. D. Liu, R. Ellerbrake, und H. Fuchs, Surf. Sci. **371**, 123 (1997).

[78] M. Möbus, M. Schreck, und N. Karl, J. Cryst. Growth **175**, 89 (1989).

[79] H. Yanagi, Y. Toda, und T. Noguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3808 (1995).

[80] M. L. Anderson, V. S. Williams, T. J. Schuerlein, G. E. Collins, C. D. England, L.-K. Chau, P. A. Lee, K. W. Nebesny, und N. R. Armstrong, Surf. Sci. **307-309**, 551 (1994).

[81] R. Scholz, M. Friedrich, G. Salvan, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, und T. Frauenheim, J. Phys.: Cond. Mat. **15**, S2647 (2003).

[82] K. Akers, R. Aroca, A.-M. Hor, und R. O. Loutfy, J. Phys. Chem. **91**, 2954 (1987).

[83] A. Y. Kobitzki, *Time-resolved Photoluminescence and Theoretical Study of exitons in PTCDA*, Dissertation (Technische Universität Chemnitz, 2003).

[84] S. Dorel, *Nanostructuration de la muscovite: Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant*, Dissertation (Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 2000).

[85] P. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen, und M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. **81**, 5876 (1998).

[86] R. Erlandsson, G. Hadziioannou, C. M. Mate, G. M. McCelland, und S. Chiang, J. Chem. Phys. **89**, 5190 (1988).

[87] F. Balzer und H.-G. Rubahn, Surf. Sci. **584**, 170 (2004).

[88] H. Plank, R. Resel, H. Sitter, A. Andreev, N. S. Sariciftci, G. Hlawacek, C. T. A. Thierry, und B. Lotz, Thin Solid Films **443**, 108 (2003).

[89] R. Nitsche und T. Fritz, Appl. Opt. **43**, 3263 (2004).

[90] R. Kaiser, M. Friedrich, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. U. Kampen, und D. R. T. Zahn, Fresenius J. Anal. Chem. **363**, 189 (1999).

[91] *Material Safety Data Sheet: PTCDA*, Merck KGaA, Darmstadt (1998).

[92] A. B. Djurišić, T. Fritz, und K. Leo, Opt. Commun. **183**, 123 (2000).

[93] A. D. McNaught und A. Wilkinson, eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology 'The Gold Book', 2nd Edition* (Blackwell Science, www.iupac.org, 1997), vol. 66, p. 1129.

[94] H. Mauser, Z. Naturforschg. **23 b**, 1021 (1968).

[95] S. Verlaak, S. Steudel, P. Heremans, D. Janssen, und M. S. Deleuze, Phys. Rev. B **86**, 195409 (2003).

[96] D. N. de Vries Reilingh und P. R. Rettschnick, J. Chem. Phys. **54**, 2722 (1971).

[97] E. A. Chandross, J. Ferguson, und E. G. McRae, J. Chem. Phys. **44**, 3546 (1966).

[98] J. Ferguson, W.-H. Mau, und J. M. Morris, Aust. J. Chem. **26**, 103 (1973).

[99] T. Christ, F. Petzke, P. Bordat, A. Herrmann, E. Reuther, K. Müllen, und T. Basché, J. Lumin. **98**, 23 (2002).

[100] R. L. Fulton und M. Gouterman, J. Chem. Phys. **41**, 2280 (1964).

[101] S. Kirstein und H. Möhwald, J. Chem. Phys. **103**, 826 (1995).

[102] K. Schmidt, *Quantenchemische Modellierung elektronischer Anregungszustände in organischen Molekülkristallen*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 1999).

[103] M. H. Hennessy, R. A. Pascal jr., und Z. G. Soos, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **355**, 41 (2001).

[104] D. Ino, K. Watanabe, N. Takagi, und Y. Matasumoto, Chem. Phys. Lett. **383**, 261 (2004).

[105] E. Engel, M. Koschorreck, K. Leo, und M. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. **95**, 157403 (2005).

[106] A. Y. Kobitzki, R. Scholz, und D. R. T. Zahn, Phys. Rev. B **68**, 155201 (2003).

[107] G. Mazur, P. Petelenz, und M. Slawik, J. Chem. Phys. **118**, 1423 (2003).

[108] R. Scholz, A. Y. Kobitzki, I. Vragović, H. P. Wagner, und D. R. T. Zahn, Org. Electron. **5**, 99 (2004).

[109] S. Tokito, J. Sakata, und Y. Taga, J. Appl. Phys. **77**, 1985 (1995).

[110] M. Odelius, M. Bernasconi, und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **78**, 2855 (1997).

[111] S. Hamm und H. Wachtel, J. Chem. Phys. **103**, 10689 (1995).

[112] J. M. Turner, M. W. Karl, und J. F. Kauffman, J. Photochem. Photobiol. A **163**, 443 (2004).

[113] X. D. F. Chillier, B. M. Stone, F. Salama, und L. J. Allamandola, J. Chem. Phys. **111**, 449 (1999).

[114] T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruiterkamp, T. J. Lee, F. Salama, und M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. A **107**, 3660 (2003).

[115] N. Sato, H. Yoshida, und K. Tsutsumi, J. Mater. Chem. **10**, 85 (2000).

[116] V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer, und M. Sokolowski, Surf. Sci. **482-485**, 1241 (2001).

[117] F. F. So und S. R. Forrest, Phys. Rev. Lett. **66**, 2649 (1991).

[118] M. Hoffmann, in *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*, edited by V. Agranovich und G. Bassani (Elsevier Inc., 2003), vol. 31 of *Thin Films and Nanostructures*, chap. 5, pp. 221–292.

[119] H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, D. Yoshimura, K. Seki, und N. Ueno, Phys. Rev. B **68**, 033102 (2003).

[120] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, K. Leo, und T. Fritz, Phys. Rev. B **71**, 165207 (2005).

[121] M. Knupfer, T. Schwieger, J. Fink, K. Leo, und M. Hoffmann, Phys. Rev. B **66**, 035208 (2002).

[122] J. Wörmer, M. Joppien, G. Zimmerer, und T. Möller, Phys. Rev. Lett. **67**, 2053 (1991).

[123] K. Schmidt, *Electronic excited states in quasi-onedimensional organic solids with strong coupling of Frenkel and charge transfer excitons*, Dissertation (Technische Universität Dresden, 2002).

[124] D. Y. Zhang, F. F. So, und S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **59**, 823 (1991).

[125] R. Resta, Phys. Rev. B **16**, 2717 (1977).

[126] J. Ferguson, J. Chem. Phys. **44**, 2677 (1966).

[127] R. K. Bullough, J. Chem. Phys. **43**, 1927 (1965).

[128] I. Tinoco, Jr., J. Am. Chem. Soc. **82**, 4785 (1960).

[129] J. Ferguson, W.-H. Mau, und J. M. Morris, Aust. J. Chem. **26**, 91 (1973).

[130] P. I. Cohen, G. S. Petrich, P. R. Pukite, und G. J. Whaley, Surf. Sci. **216**, 222 (1989).

[131] G.-Z. Yang, Z.-Y. Li, B.-Y. Gu, und S. T. Lee, J. Appl. Phys. **87**, 739 (2000).

[132] J.-S. Lee, Opt. Engineering **25**, 636 (1986).

[133] A. Y. Kobitzki, R. Scholz, G. Salvan, T. U. Kampen, H. P. Wagner, und D. R. T. Zahn, Appl. Surf. Sci. **212-213**, 428 (2003).

[134] K. Puech, H. Fröb, M. Hoffmann, und K. Leo, Opt. Lett. **21**, 1606 (1998).

[135] K. Puech, H. Fröb, und K. Leo, J. Lumin. **72-74**, 524 (1997).

[136] R. Katoh, S. Sinha, S. Murata, und M. Tachiya, J. Photochem. Photobiol. A **145**, 23 (2001).

[137] H. Graaf, D. Schlettwein, und N. I. Jaeger, Synth. Met. **109**, 151 (2000).

[138] E. G. McRae und M. Kasha, J. Chem. Phys. **58**, 721 (1958).

[139] A. Nollau, M. Hoffmann, K. Floreck, T. Fritz, und K. Leo, J. Appl. Phys. **87**, 7802 (2000).

[140] R. Schüppel, T. Dienel, K. Leo, und M. Hoffmann, J. Lumin. **110** (2004).

[141] M. Leonhardt, *UHV-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau*, Dissertation (Universität Stuttgart, 2002).

[142] A. Y. Kobitzki, G. Salvan, H. P. Wagner, und D. R. T. Zahn, Appl. Surf. Sci. **179**, 209 (2001).

[143] S. Heutz, A. J. Ferguson, G. Rumbles, und T. S. Jones, Org. Electronics **3**, 119 (2002).

[144] R. Nitsche, H. Proehl, und T. Fritz, in *Organic Nanophotonics*, edited by F. Charra, V. M. Agranovich, und F. Kajzar (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2003), vol. 100 of *NATO SCIENCE SERIES: II: Mathematics, Physics and Chemistry*, pp. 103–117.

[145] E. E. Palik, ed., *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, New York, 1985), vol. I, p. 286.

[146] P. B. Johnson und R. W. Christy, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972).

[147] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry an Physics* (CRC Press, London, 1993).

[148] D. E. Aspnes, E. Kinsbron, und D. D. Bacon, Phys. Rev. B **21**, 3290 (1980).

[149] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, R. Staub, A. Back, N. R. Armstrong, und K. Leo, Surf. Sci. **437**, 163 (1999).

[150] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub, und K. Leo, Phys Rev. B **55**, 7972 (1997).

[151] I. Chizov, A. Kahn, und G. Scoles, J. Cryst. Growth **208**, 449 (2000).

[152] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, Phys. Rev. B **69**, 075416 (2004).

[153] M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, F. Sellam, und K. Leo, Surf. Sci. **491**, 255 (2001).

[154] R. Nitsche, *Optical Properties of Ultrathin Organic Films*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 2001).

[155] A. Bagchi, R. G. Barrera, und B. B. Dasgupta, Phys. Rev. Lett. **44**, 1475 (1980).

[156] R. I. Masel, *Priciples of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (Wiley Interscience, New York, 1996).

[157] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer, und F. S. Tautz, New Journal of Physics **6**, 4 (2004).

[158] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, und A. Kahn, Chem. Phys. Lett. **360**, 47 (2002).

[159] J. M. Sin, E. V. Tsiper, und Z. G. Soos, Europhys. Lett. **60**, 743 (2002).

[160] H. Vázquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores, und A. Kahn, Europhys. Lett. **65**, 802 (2004).

[161] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, und Y. Hu, Appl. Phys. Lett. **73**, 662 (1998).

[162] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, und J. R. A. Pascal, Chem. Phys. Lett. **327**, 181 (2000).

[163] H. Proehl, M. Toerker, F. Sellam, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson, und K. Müllen, Phys. Rev. B **63**, 205409 (2001).

[164] T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. Kroll, H. J. Weaver, R. Haufler, und R. E. Smalley, Phys. Rev. B **44**, 13747 (1991).

[165] E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R. Li, und A. Soukopp, phys. stat. sol. (b) **192**, 389 (1995).

[166] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, und K. Seki, Adv. Mater. **11**, 605 (1999).

[167] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger, und S. R. Forrest, Phys. Rev. B **56**, 3046 (1997).

[168] B. Krause, *Growth and Structure of the Organic Molecule PTCDA on Ag(111)*, Dissertation (Universität Stuttgart, 2002).

[169] B. Krause, A. C. Dürr, K. A. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, und D. Smilgies, Phys. Rev. B **66**, 235404 (2002).

[170] T. Wangner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, M. Stöhr, M. Gabriel, und R. Möller, Org. Electron. **5**, 35 (2004).

[171] K. Walzer, T. Toccoli, A. Pallaoro, S. Ianotta, C. Wagner, T. Fritz, und K. Leo, Surf. Sci. **600**, 2064 (2006).

[172] L. Edwards und M. Gouterman, J. Mol. Spectr. **32**, 292 (1970).

[173] Y. Sakakibara, K. Saito, und T. Tani, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 695 (1998).

[174] A. Holzhey, *Quantenchemische Untersuchungen an Mg-Phthalocyanin-Dimeren*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 2003).

[175] A. Endo, S. Matsumoto, und J. Mizugichi, J. Phys. Chem. A **103**, 8193 (1999).

[176] Y. Sakakibara, R. N. Bera, T. Mizutani, K. Ishida, M. Tokumoto, und T. Tani, J. Phys. Chem. B **105**, 1547 (2001).

[177] T. J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, J. Pankow, K. W. Nebesny, und N. R. Armstrong, J. Phys. Chem. **91**, 5644 (1987).

[178] M. Tsushima, N. Ikeda, H. Yonehara, H. Etori, C. Pac, und T. Ohno, Coord. Chem. Rev. **229**, 3 (2002).

[179] W. Hiller, J. Strahle, W. Kobel, und M.Hanack, Z. Kristallog., Kristallg., Kristallp., Kristallch. **159**, 173 (1982).

[180] K. Oka, O. Okada, und K. Nukada, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2181 (1992).

[181] H. Yonehara, K. Ogawa, H. Etori, und C. Pac, Langmuir **18**, 7557 (2002).

[182] J. Mizugichi, G. Rihs, und H. R. Karfunkel, J. Phys. Chem. **99**, 16217 (1995).

[183] J. Mizugichi, H. Yamakami, Y. Kojima, C. Sasaki, und Y. Osano, J. Img. Sci. Techn. **47**, 25 (2003).

[184] K. Nakai, K. Ishii, N. Kobayashi, H. Yonehara, und C. Pac, J. Phys. Chem. B **107**, 9749 (2003).

[185] A. Yamashita, T. Maruno, und T. Hayashi, J. Phys. Chem. **98**, 12695 (2004).

[186] K. Walzer, S. Mannsfeld, H. Pröhl, T. Dienel, T. Fritz, und K. Leo (2004), DPG Frühjahrstagung Regensburg.

[187] S. C. B. Mannsfeld und T. Fritz, Phys. Rev. B **71**, 235405 (2005).

[188] A. H. Schäfer, C. Seidel, und H. Fuchs, Adv. Funct. Mater. **11**, 193 (2001).

[189] D. Schlettwein, in *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, San Diego, 2001), pp. 211–338.

[190] S. Kera, K. K. Okudaira, Y. Harada, und N. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 783 (2001).

[191] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K. K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota, und T. Tsuzuki, Thin Solid Films **327–329**, 278–282 (1998).

[192] K. Walzer, T. Toccoli, A. Pallaoro, R. Verucchi, T. Fritz, K. Leo, A. Boscetti, und S. Ianotta, Surf. Sci. **573**, 346 (2004).

[193] K. Walzer, private Mitteilung (2004).

[194] H. Kuhn und D. Möbius, Angew. Chem. **83**, 662 (1971).

[195] L. Staemmler, *Stationäre und zeitaufgelöste Grenzflächenlöschung an aufgedampften PTCDA-Farbstoffschichten*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 1999).

[196] Y. Imanishi, S. Hattori, A. Kakuta, und S. Namuta, Phys. Rev. Lett. **71**, 2098 (1993).

[197] N. Nanai, M. Yudasaka, Y. Ohki, und S. Yoshimura, Thin Solid Films **265**, 1 (1995).

[198] S. Heutz, R. Cloots, und T. S. Jones, Appl. Phys. Lett. **77**, 3938 (2000).

[199] S. Heutz, G. Salvan, S. D. Silaghi, T. S. Jones, und D. R. T. Zahn, J. Phys. Chem. B **107**, 3782 (2003).

[200] J. Danziger, J.-P. Dodelet, P. Lee, K. W. Nebesny, und N. R. Armstrong, Chem. Mater. **3**, 821 (1991).

[201] Y. Shirota, J. Mater. Chem. **10**, 1 (2000).

[202] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, und N. R. Armstrong, J. Phys. Chem. B **103**, 2984 (1999).

[203] S. R. Forrest, L. Y. Leu, F. F. So, und Y. Yoon, J. Appl. Phys. **66**, 5908 (1989).

[204] R. Schüppel, *Exzitonentransport in PTCDA-Schichten: Lumineszenzlöschexperimente und Modellierung durch Diffusion in einem Drei-Niveau-System*, Diplomarbeit (Technische Universität Dresden, 2003).

[205] T. Fritz, *Untersuchungen zum Einsatz farbstoffhaltiger Aufdampfschichten als optische Filter*, Dissertation (Technische Universität Dresden, 1989).

[206] T. Del Caño, M. L. Rodríguez-Méndez, R. Aroca, und J. A. de Saja, Mat. Sci. Eng. C **22**, 161 (2002).

[207] R. Schüppel und T. Dienel (2004), private Mitteilung.

[208] H. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, und M. Kimura, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **156**, 31 (2003).

[209] N. Ishikawa, O. Ohno, und Y. Kaizu, J. Phys. Chem. **97**, 1004 (1993).

[210] R. Aroca, T. Del Caño, und J. A. de Saja, Chem. Mater. **15**, 38 (2003).

[211] A. M. van de Craats, J. B. Warman, A. Fechtenkötters, J. D. Brandt, M. A. Harbison, und K. Müllen, Adv. Mater. **11**, 1469 (1999).

[212] C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koejorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, et al., J. Am. Chem. Soc. **122**, 11057 (2000).

[213] This image was made with VMD and is owned by the Theoretical and Computational Biophysics Group, an NIH Resource for Macromolecular Modeling and Bioinformatics, at the Beckman Institute, University of Illinois at Urbana-Champaign, *http://www.ks.uiuc.edu/* (2004).

[214] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, und J. Schmidt, Science **285**, 400 (1999).

[215] Hypercube, Inc., HyperChem® *rel. 7.1, molecular modeling system* (2002).

[216] M. Adachi und Y. Nagao, Chem. Mater. **13**, 662 (2001).

[217] M. Dignam und M. Moskovits, J. Chem. Soc. Faraday II **69**, 56 (1973).

[218] J. Topping, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **114**, 67 (1927).

[219] P. Dub, Surf. Sci. **135**, 307 (1983).

[220] W. L. Mochán und R. G. Barrera, Phys. Rev. Lett **56**, 2221 (1986).

[221] G. D. Mahan und A. A. Lucas, J. Chem. Phys. **68**, 1344 (1978).

Veröffentlichungen

Artikel

H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo und T. Fritz, *In situ Differential Reflectance Spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates*, **Phys. Rev. B 71**, 165207 (2005).

H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche und T. Fritz, *Formation of solid state excitons in ultrathin crystalline films of PTCDA: From single molecules to molecular stacks*, **Phys. Rev. Lett. 93**(9), 097403 (2004).

T. Dienel, H. Proehl, T. Fritz und K. Leo, *Novel near-infrared photoluminescence from platinum-(II)-porphyrin (PtOEP) aggregates*, **J. Lumin. 110**, 253-257 (2004).

R. Nitsche, H. Proehl und T. Fritz, *Differential reflection spectroscopy of ultrathin highly ordered films of PTCDA on Au(111)*, in **Organic Nanophotonics** (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2003), Ed. F. Charra, V. M. Agranovich und F. Kajzar, *NATO SCIENCE SERIES II: Mathematics, Physics and Chemistry*, Vol. **100**, Kap. *Photonics at surfaces*, S. 103-117 (2003).

M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, R. Gutierrez, F. Großmann und R. Schmidt, *Electronic transport through occupied and unoccupied states of an organic molecule on Au: Experiment and theory*, **Phys. Rev. B 65**, 245422 (2002)

S. Mannsfeld, T.W. Canzler, S. Stumpf, T. Fritz, H. Proehl, K. Gloe und K. Leo, *The structure of 4-Phenylazophenoxyhexane-1-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)*, **J. Phys. Chem. B 106**, 2255-2260 (2002).

F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, H. Proehl, K. Müllen und K. Leo, *LEED and STM investigation of organic-organic heterostructures grown by molecular beam epitaxy*, **Surf. Sci. 478**, 113 (2001).

H. Proehl, M. Toerker, F. Sellam, T. Fritz, K. Leo, C. Simpson und K. Müllen, *Comparison of UPS and STS measurements on highly ordered thin films of HBC on Au(111)*, **Phys. Rev. B 63**, 205409 (2001).

M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, F. Sellam und K. Leo, *Tunneling Spectroscopy Study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) on Au(100)*, **Surf. Sci. 491**, 255 (2001).

Konferenzbeiträge

T. Dienel, H. Proehl, S. C. B. Mannsfeld, K. Walzer und T. Fritz, *Correlation between structural and optical properties in organic semiconductors: titanylphthalocyanine (TiOPc) on Au(111)*, 7th International Symposium on Functional p-Electron Systems (Fπ7), Osaka, 2006.

T. Dienel, H. Proehl, S. C. B. Mannsfeld, K. Walzer und T. Fritz, *Correlation between structural and optical properties: The case of titanylphthalocyanine on Au(111)*, 8th European Conference on Molecular Electronics - ECME8, Bologna, 2005.

H. Proehl, R. Nitsche, S. Mannsfeld, T. Dienel, und T. Fritz, *Optical Properties of Ordered Ultrathin Films of the Organic Semiconductor PTCDA*, EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2003.

M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, R. Gutierrez, F. Großmann, und R. Schmidt, *Electronic properties of highly ordered organic ultrathin films studied by scanning tunneling spectroscopy*, EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2003.

H. Proehl, M. Toerker, S. Mannsfeld und T. Fritz, *Investigations of Structure and Properties of Organic Ultrathin Films on Au(100)*, 5th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (Fπ5), Ulm/Neu-Ulm, 2002.

T. Fritz, R. Nitsche, H. Pröhl und S. Mannsfeld, *Optical Properties of Ultrathin Epitaxial Films of PTCDA on Au(111)*, NATO advanced researchworkshop on 'Organic Nanophotonics', Aix-en-Provence, 2002.

R. Nitsche, H. Pröhl, S. Mannsfeld T. Dienel, und T. Fritz, *Optical Properties of Ordered Ultrathin Films of PTCDA*, 49th International Symposium of the American Vacuum Society, Denver, 2002.

T. Fritz, S. Mannsfeld, R. Nitsche, H. Proehl und M. Toerker, *Spectroscopic Measurements on Highly Ordered Organic Thin Films*, International Conference on Solid Films and Surfaces Marseilles, 2002.

T. Fritz, R. Nitsche, S. Mannsfeld, und H. Proehl, *Optical Properties of Highly Ordered Ultrathin Epitaxial Films of PTCDA on Au(111)*, 48th International Symposium of the American Vacuum Society / 11th International Conference on Solid Surfaces, San Francisco, 2001.

H. Proehl, M. Toerker, T. Fritz. F. Sellam, R. Gutierrez, F. Großmann, und R. Schmidt: *Electronic Properties of HBC on Au investigated by STS & UPS*, 6th European Conference on Molecular Electronics (ECME 6), Rolduc, Kerkrade (Niederlande), 2001.

T. Fritz, M. Törker, H. Pröhl, F. Sellam, and K. Leo, *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Investigation of the Organic Molecules PTCDA and HBC on Au(100)*, 47th International Symposium of the American Vacuum Society / NANO 6, Boston, 2.-6. Oktober 2000.

T. Fritz, F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch, M. Toerker, S. Mannsfeld, H. Proehl, and K. Leo, *LEED and STM investigations of the heteroepitaxy of perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on hexa-peri- benzocoronene (HBC) on reconstructed Au(111) surfaces*, 47th International Symposium of the American Vacuum Society / NANO 6, Boston, 2000.

T. Fritz, Th. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, M. Törker, S. Mannsfeld, H. Pröhl und K. Leo, *Observation of organic-organic-heteroepitaxy by STM and LEED: PTCDA on hexabenzocoronene*, The 9th International Conference on Organised Molecular Films, Potsdam, 2000.

M. Toerker, T. Fritz, S. Mannsfeld, H. Pröhl, F. Sellam, T. Schmitz-Hübsch und K. Leo, *Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy investigation of the organic molecules PTCDA and HBC on Au(100)*, 2nd International Conference on Scanning Probe Spectroscopy (SPS 2000), Hamburg, 2000.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen Kollegen bin ich für die angenehme Zeit am Institut für Angewandte Photophysik dankbar. Eine offene, zum Teil familiäre Atmosphäre hat durch Diskussion und wissenschaftliche Querinformation (aber auch musischen Ausgleich!) immer wieder neue Impulse zur Arbeit geliefert. Im besonderen gilt mein Dank:

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Karl Leo, für die stete Unterstützung und für die langjährige Projektstelle, sowie die gute technische, apparative Ausstattung am Institut für Angewandte Photophysik.

Dem Arbeitsgruppenleiter der OMBE, Dr. Torsten Fritz, für die zahlreichen Diskussionen und Visionen. Die Freiheit in der Bearbeitung der Thematik hatte seinen besonderen Reiz und hat erst die überraschenden Erkenntnisse ermöglicht.

Meinen ehemaligen Kollegen in der OMBE Arbeitsgruppe Thomas Dienel, [Dr.] Stefan Mannsfeld, Robert Franke, Dr. Karsten Walzer, Roman Forker, und [Dr.] Robert Nitsche. Insbesondere Thomas hat mit seiner Mitarbeit (optisch und mechanisch) viel bewegt.

Den ehemaligen OMBE-Mitstreitern, [Dr.] Thomas Schmitz-Hübsch, [Dr.] Michael Törker, Hakon Reichardt, Christian Schröter und Dr. Farid Sellam. Farid und Micha danke ich insbesondere für die Unterstützung beim Umbau der UHV-Kammer in der Anfangsphase.

Der Arbeitsgruppe um Dr. Stefan Grafström für 'grünes Licht' aus dem Mammut-Labor, insbesondere Herrn Grafström für den Verweis auf fast 'vergessene' Literatur.

Herrn Volker Trepte in der (Photo-) Physikwerkstatt für die schnelle Hilfe und die angenehme Ausgestaltung der Nachbarschaft im Geschoß N° -1.

Meinen 'neuen' Kollegen, die nicht minder, durch stetiges Nachfragen, die Fertigstellung dieser Arbeit voranbrachten.

Und nicht zuletzt Virginia, meiner Schwester und meinen Eltern.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde am Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Karl Leo angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften vom 20. März 2000 an.

Dresden, den 7. August 2006

(Holger Pröhl)