



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN



Westsächsische Hochschule Zwickau (FH)
University of Applied Sciences

Dissertation

zum Thema

Experimentelle Bestimmung der elektronischen Eigenschaften anwendungsrelevanter Grenzflächen organischer Halbleiter mittels Photoelektronenspektroskopie

vorgelegt von

Mandy Grobosch

geboren am 09. Juni 1977

in Schlema

und zur Erlangung
des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften
begutachtet von

Prof. Dr. Bernd Büchner
Prof. Dr. Wieland Zahn
Jun.-Prof. Dr. Georgeta Salvan

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	4
Vorwort	6
1 Organische Halbleiter und ihre Anwendung in Halbleiterbauelementen	8
1.1 Konjugierte organische Moleküle	8
1.1.1 Hybridisierung des Kohlenstoffes	8
1.1.2 Hybridisierung in Molekülen mit Doppelbindungen: π -konjugierte Elektronensysteme	9
1.2 Vergleich der Eigenschaften klassischer anorganischer und organischer Halbleiter	10
1.3 Elektronische Bauteile basierend auf π -konjugierten Materialien	12
1.4 Grenzflächen in organischen Halbleiterbauelementen	16
1.4.1 Elektronische Struktur an MO- und OO-Grenzflächen: Stand der Forschung	17
1.4.2 Bedeutung der elektronischen Charakteristik von Grenzflächen für die Weiterentwicklung organischer Halbleiterbauelemente	21
1.5 Modell des Grenzflächendipols Δ	24
1.5.1 Reduzierung der Metallaustrittsarbeit	25
1.5.2 Modell des Ladungsneutralitätsniveaus: CNL-Theorie	27
1.5.3 Ladungstransfer und Chemisorption	35
2 Experimentelle Methoden	37
2.1 Photoelektronenspektroskopie	37
2.1.1 Prozess der Photoemission	37
2.1.2 Drei-Stufen-Modell der Photoemission	38
2.1.3 Definition der Bindungsenergie E_B	41
2.1.4 Oberflächenempfindlichkeit und Ultra-Hochvakuum-Bedingung	43
2.2 Instrumentelle Aspekte	46
2.2.1 Lichtquellen für die Photoelektronenspektroskopie	46
2.2.2 Analysator und Detektor	47
2.2.3 Energiekalibrierung des Spektrometers	49
2.3 Experimentelles Setup	52
2.3.1 Photoelektronenspektrometersystem: PHI 5600ci	52
2.3.2 Dünne Schichten organischer Halbleiter: Schichtdeposition im Vakuum	54

3	Bestimmung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Grenzflächen via Photoelektronenspektroskopie	60
3.1	Bestimmung der elektronischen Struktur via Ultraviolet- Photoelektronenspektroskopie	61
3.2	Analyse von Röntgenphotoelektronenspektroskopie- Spektren	64
3.2.1	Chemische Verschiebung	64
3.2.2	Beobachtung von Endzustandseffekten in XPS-Spektren	66
3.2.3	Satellitenlinien in XPS Spektren	69
3.2.4	Multipllett- Aufspaltung	70
3.2.5	Linienform und Sekundärelektronenhintergrund in XPS-Spektren	72
4	Ideale und realistische Grenzflächen zwischen Metallen und dem organischen Halbleiter α-Sexithiophen	77
4.1	Verwendete Materialien und Präparation der Kontaktoberflächen	81
4.1.1	Präparation idealer Metallkontakte	81
4.1.2	Präparation realistischer Metallkontakte	82
4.1.3	Verwendete Materialien: Organischer Halbleiter α -Sexithiophen	84
4.2	Grenzflächen idealer Metallkontakte	86
4.2.1	Grenzfläche: 6T/Ag	86
4.2.2	Grenzfläche: 6T/Pd	95
4.2.3	Zusammenfassung: Ideale 6T/Metall Grenzflächen	103
4.2.4	Abweichende Ionisationspotenziale im Falle idealer α -6T/ Metall Grenzflächen: Mögliche Ursachen	104
4.3	Vergleich realistischer und idealer α -6T/Metall Grenzflächen	106
4.3.1	Die α -6T/Pd Grenzfläche als ein Beispiel für realistische α -6T/Metall Grenzflächen	106
4.3.2	Zusammenfassung: Ideale und realistische α -6T/ Metall Grenzflächen	112
5	Grenzflächen zwischen LSMO und den organischen Halbleitern α-6T und CuPc	115
5.1	Verwendete Materialien und Präparation der Kontaktoberflächen	119
5.1.1	Verwendete Materialien: Kupfer(II)-Phthalocyanin	119
5.1.2	Präparation idealer und realistischer LSMO-Kontaktoberflächen	121
5.2	Grenzflächen realistischer LSMO-Kontakte: CuPc/LSMO und α -6T/LSMO	126
5.3	Grenzflächen idealer LSMO-Kontakte: CuPc/LSMO und α -6T/LSMO	133
5.4	Zusammenfassung: Grenzflächen idealer und realistischer LSMO-Kontakte	140
6	Zusammenfassung	144
	Danksagung	146
	Publikationsliste	148
	Selbstständigkeitserklärung	150
	Literaturverzeichnis	151

Abkürzungen

Abkürzung

AFM	Atom-Kraft-Mikroskopie
Ag	Silber
Alq ₃	Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium
α -NPD	N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1-biphenyl-4,4'-diamine
Au	Gold
BE	Bindungsenergie
CBP	4,4'-N,N'-dicarbazolyl-biphenyl
CNL	Ladungsneutralitätspunkt
CuPc	Kupfer(II)-Phthalocyanin
Cu	Kupfer
C ₆₀	Fulleren
DH4T	α - ω -Dihexyl-Quaterthiophen
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DOS	Zustandsdichte
DSSC	Dye-sensitized Solar Cells
EA	Elektronaffinität
EBB	Elektronenblockierende Schicht
EIB	Elektroneninjektionsbarriere
EL	Elektrolumineszenzschicht
ETL	Elektronentransportschicht
FAQ	Octafluoroanthraquinone
FWHM	Halbwertsbreite
F4-TCNQ	Tetrafluorotetracyanoquinodimethan
GMR	Riesenmagnetowiderstand
HBB	Lochblockierende Schicht
H.F.	Hartree-Fock-Näherung
HIB	Lochinjektionsbarriere
HOMO	Höchste besetzte molekulare Orbital
HOPG	Hochorientiertes Pyrographit
HTL	Lochtransportschicht
HV	Hochvakuum

Abkürzung

IDIS	Induced Density of Interface States
IFF	Institut für Festkörperforschung
IFW	Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden
IMW	Institut für Metallische Werkstoffe
IP	Ionisationspotenzial
IPES	Inverse Photoelektronenspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid
LT	Temperatur des flüssigen Stickstoffs
LUMO	Niedrigste unbesetzte molekulare Orbital
Mg	Magnesium
ML	Monolage
OLED	Organische Leuchtdiode
OPV	Organische Solarzelle
OTFT	Organischer Dünnschicht-Transistor
PEDOT:PSS	Polystyrolsulfonat dotiertes Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PES	Photoelektronenspektroskopie
Pd	Palladium
PH3T	Poly(3-Hexylthiophen)
Pt	Platin
PTCBI	3,4,9,10-Perylenetetracarboxyl
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
RT	Raumtemperatur
S.A.	Sudden Approximation
TCAQ	Tetracyanoanthraquinodimethan
TMR	Tunnelmagnetowiderstand
TPD	N,N'-di-(3-methylphenyl)-N,N'diphenyl-4,4'diaminobiphenyl
UHV	Ultra-Hochvakuum
UPS	Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZnTPP	5,10,15,20-Zinktetraphenylporphyren
1T	Thiophen
2T	Bithiophen
4T	Quaterthiophen
6P	Sexiphenyl
α -6T	α -Sexithiophen

Vorwort

Diese Dissertation unter dem Titel *Experimentelle Bestimmung der elektronischen Eigenschaften anwendungsrelevanter Grenzflächen organischer Halbleiter mittels Photoelektronenspektroskopie* wurde am Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden am Institut für Festkörperforschung (IFF) unter der Betreuung von Prof. Dr. B. Büchner angefertigt. Zur wissenschaftlichen Untersuchung kamen hierbei zwei Typen anwendungsrelevanter Grenzflächen. Zum einem wurde der Einfluss einer Elektrodenpräparation unter Normalbedingungen mittels ex-situ Reinigungsverfahren im Vergleich zu in-situ präparierten Kontakten auf das elektronische Verhalten des organischen Halbleiters α -Sexithiophen an Grenzflächen zu metallischen Substraten studiert. Als Substratmaterialien kamen hierbei die Metalle Silber, Palladium, Gold und Platin zum Einsatz. In einer zweiten Studie wurden die Grenzflächen der organischen Halbleiter α -Sexithiophen und Kupfer(II)-Phthalocyanin in Kontakt zu dünnen Filmen des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ untersucht. Auch hier wurde eine vergleichende Untersuchung für ex-situ und in-situ gereinigte $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kontakte durchgeführt. Die hierzu verwendeten Filme wurden im IFW Dresden am Institut für Metallische Werkstoffe (IMW) hergestellt. Auch im Rahmen dieser Untersuchungen stand der Einfluss von Sauerstoff auf das elektronische und chemische Verhalten an den Grenzflächen im Vordergrund.

Das Ziel dieser Arbeit stellte die Schaffung einer gesicherten experimentellen Grundlage zu den elektronischen und chemischen Eigenschaften ausgesuchter anwendungsrelevanter Grenzflächen zum Beispiel im Rahmen organischer Leuchtdioden bzw. organischen Spintronik-Bauelementen dar. Die hier vorliegende Arbeit gliedert sich dazu in drei Komplexe:

- Kapitel 1 beschäftigt sich mit den Grundlagen organischer Halbleiter sowie deren Anwendungen in verschiedenen Bauelementen. Im Vordergrund steht hierbei die Verdeutlichung der besonderen Bedeutung der elektronischen und chemischen Eigenschaften an den Grenzflächen innerhalb der Bauelemente.
- Die theoretischen als auch experimentellen Grundlagen der zur Anwendung kommenden Methode einer kombinierten Röntgen- und Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie werden im Kapitel 2 vorgestellt. Im sich anschließenden Kapitel 3 werden die für die Auswertung der experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Eigenschaften sowie des elektronischen Verhaltens der untersuchten Grenzflächen notwendigen Grundlagen aufgezeigt.
- Die Diskussion der experimentell gewonnenen Erkenntnisse der untersuchten Grenzflächen erfolgt im Kapitel 4 für den Fall idealer und realistischer Grenzflächen des

organischen Halbleiters α -Sexithiophen in Kontakt zu den Metallen Silber, Palladium, Gold und Platin. Den Abschluss bildet die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse zu den elektronischen und chemischen Eigenschaften für Grenzflächen der organischen Halbleiter α -Sexithiophen und Kupfer(II)-Phthalocyanin in Kapitel 5. Als Kontakt dienen hierbei dünne Filme des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) als ein Beispiel für ein anwendungsrelevantes Elektrodenmaterial in Spintronik-Bauelementen.

1 Organische Halbleiter und ihre Anwendung in Halbleiterbauelementen

1.1 Konjugierte organische Moleküle

1.1.1 Hybridisierung des Kohlenstoffes

Die elektronischen Zustände des Kohlenstoffs spielen eine wesentliche Rolle bei der Diskussion der Delokalisierung von Elektronen in konjugierten Molekülen. Kohlenstoff, als vierwertiges Element, besitzt im Grundzustand entsprechend seiner Kernladungszahl $Z = 6$ eine elektronische Konfiguration mit zwei Elektronen im $1s$ -Orbital, zwei Elektronen im $2s$ -Orbital sowie ungepaarte Elektronen in zwei der $2p$ -Orbitale ($1s^2 2s^2 2p^2$) für den Grundzustand. Im angeregten Zustand besitzt das Kohlenstoffatom vier ungepaarte Valenzelektronen, welche sich in verschiedenen Orbitalen befinden (vgl. Abbildung 1.1)

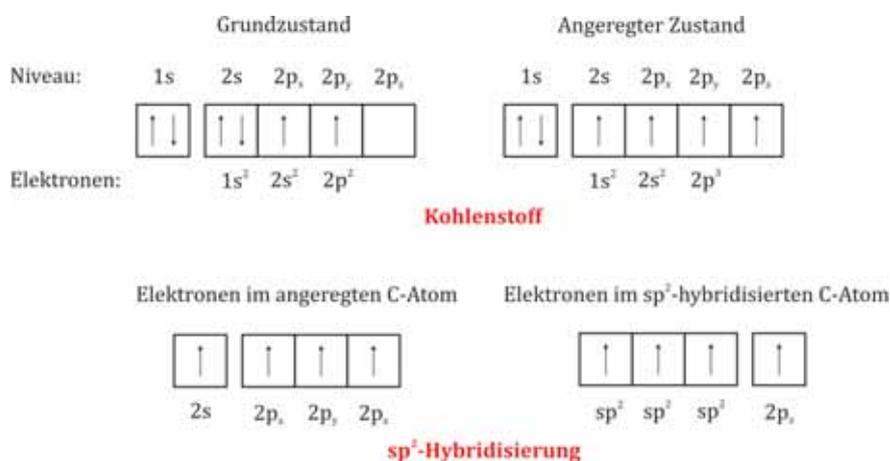


Abbildung 1.1: Elektronenkonfigurationen des Kohlenstoffs [Graphik nach [Fittkau (1976)]]

Kommt es zur Bindung eines Kohlenstoffatoms an ein anderes Atom tritt eine Mischung der Atomorbitale auf. Dies resultiert in der Entstehung von Hybridorbitalen. Dieser Transformationsprozess wird als Hybridisierung¹ bezeichnet.

¹Der Begriff der Hybridisierung bezeichnet, die bei vielen Elementen auftretenden Mischung (Linearkombination) von Atomorbitalen zu Hybridorbitalen beim Eingehen von chemischen Bindungen. Die erzeugten Hybridorbitale erfüllen hierbei die Forderung nach minimaler Gesamtenergie des Moleküls [Brown & LeMay (1988); Jakubke (1999); Killian & Weber (2000)].

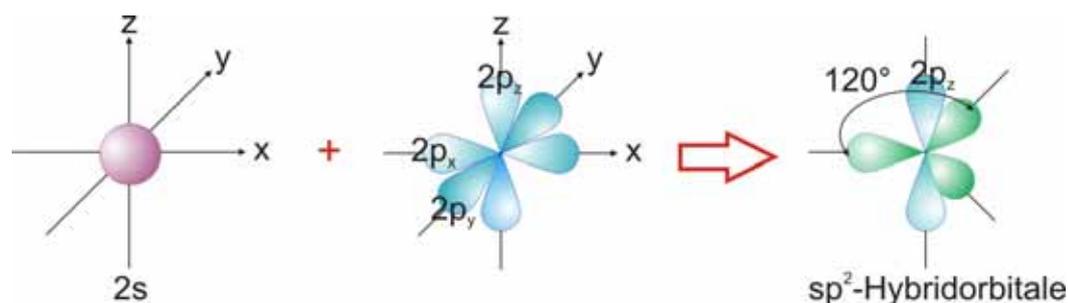


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung. Aufgrund der Linearkombination zweier $2p$ -Orbitale mit einem $2s$ -Orbital kommt es zur Ausbildung dreier sp^2 -Hybridorbitale in einer Ebene mit dem Kohlenstoffkern. Diese nehmen eine trigonal-planare Anordnung mit einem Winkel von 120° untereinander ein. Das $2p_z$ -Orbital wird hierbei nicht hybridisiert und verbleibt hantelförmig [Nach [Fittkau (1976)]].

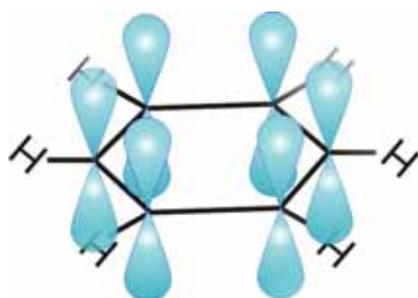
Eine elektronische Konfiguration des Kohlenstoffes ergibt sich durch die Linearkombination des $2s$ -Orbitals mit den drei $2p$ -Orbitalen. Dies führt zur Ausbildung von vier energetische äquivalenten sp^3 -Hybridorbitalen. Sie nehmen eine tetragonale Anordnung mit einem Winkel von 109.28° zueinander ein. Diese Möglichkeit der Hybridisierung tritt auf, wenn Kohlenstoff Bindungen zu vier anderen Atomen aufbaut. Für das $2s$ -Orbital sowie zwei der $2p$ -Orbitale ist eine weitere Mischung der Atomorbitale möglich in deren Zuge es zur Ausbildung von drei sp^2 -Hybridorbitalen (sp^2 -Hybridisierung) kommt. Diese liegen ko-planar in der Ebene mit dem Kohlenstoffkern. Der Winkel zwischen zwei sp^2 -Hybridorbitalen beträgt 120° . Das verbleibende p_z -Orbital wird nicht hybridisiert und behält seine hantelförmige Orbitalform bei. Es steht senkrecht auf der Ebene der sp^2 -Hybridorbitale, wobei jeweils einer seiner beiden Orbitallappen oberhalb bzw. unterhalb der Ebene liegt. Er bildet den Aufenthaltsort für ein Elektron. Diese Art der Hybridisierung tritt auf, wenn ein Kohlenstoffatom Bindungen mit drei anderen Atomen eingeht. Die sp^2 -Hybridisierung ist der charakteristische Hybridisierungsmechanismus für viele π -konjugierte Moleküle, auf denen organische Halbleiter basieren. Die der sp^2 -Hybridisierung entsprechende Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffes ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Des Weiteren wird eine 3D-Darstellung der sp^2 -Hybridisierung in Abbildung 1.2 gezeigt [Fittkau (1976); Brown & LeMay (1988); Morrison & Boyd (1986); Pope & Swenberg (1999); Brütting (2005a)].

1.1.2 Hybridisierung in Molekülen mit Doppelbindungen: π -konjugierte Elektronensysteme

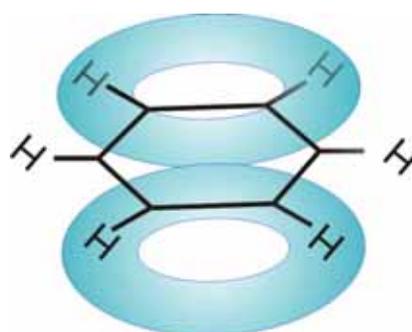
Durch die Anwendung des Konzeptes der Hybridisierung auf organische Moleküle, welche Mehrfachbindungen meist in Form von Doppelbindungen enthalten, können diese Bindungen klassifiziert werden. Infolge der Überlappung von Hybridorbitalen oder Atomorbitalen kommt es zur Ausbildung von Bindungen zwischen Atomen. Es ist zwischen zwei Bindungstypen zu unterscheiden: π - und σ -Bindungen.

Durch den Überlapp der sp^2 -Hybridorbitale zweier benachbarter C-Atome kommt es zur Bildung von σ -Bindungen, welche eine rotationssymmetrische Elektronendichteverteilung entlang der Kernverbindungsachse aufweisen. Es handelt es sich um stark lokalisierte Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Es kommt ebenfalls zur Überlappung der hantelförmigen $2p$ -Orbitale zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen und hierbei zur Paarung

der beiden enthaltenen Elektronen, d.h. eine weitere zusätzliche Bindung kommt zustande. Die π -Bindung weist eine Konzentration der Elektronendichte auf, welche nicht rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse ist. Sie besteht aus zwei Elektronenwolken, welche jeweils ober- bzw. unterhalb der Ebene der Atome liegen. Aufgrund der geringen Überlappung der p -Orbitale ist die π -Bindung schwächer als die Kohlenstoff-Kohlenstoff σ -Bindung. Die Elektronen einer π -Bindung sind daher delokalisiert über die beiden beteiligten Kohlenstoffatome. Daraus folgend setzt sich die Kohlenstoff-Kohlenstoff- Dop-



(a): p_z -Orbitale des Benzolmoleküles



(b): Delokalisierte π -Elektronenwolke des Benzolmoleküles

Abbildung 1.3: *Delokalisierung der π -Elektronenwolke eines Benzolmoleküles. In Teilabbildung (a) sind die 6 p_z -Orbitale des Benzolmoleküles abgebildet, welche mit ihren jeweiligen Nachbarn überlappen und π -Bindungen ausbilden. Die daraus resultierende delokalisierte π -Orbitalwolke ist auf der rechten Seite in Teilabbildung (b) graphisch dargestellt [Nach [Waser (2003)]].*

pelbindung aus einer starken σ -Bindung und einer schwachen π -Bindung zusammen. Die starke σ - Bindung stellt dabei das Bindungsgerüst der Moleküle zur Verfügung. Erstrecken sich nun konjugierte Doppelbindungen über ein ganzes Molekül spricht man von einem π - konjugierten Elektronensystem. Der Term konjugiert bezeichnet hierbei alternierende Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Moleküle. Diese π -Elektronen bestimmen die Eigenschaften der Moleküle und sind unter anderem verantwortlich für deren Leitfähigkeit. Exemplarisch ist dies am Beispiel des Benzols in Abbildung 1.3 dargestellt.

1.2 Vergleich der Eigenschaften klassischer anorganischer und organischer Halbleiter

Organische Halbleiter stellen Kohlenstoffverbindungen auf der Basis organischer Moleküle (vgl. Kapitel 1.1.1) dar, welche über ein π -konjugiertes Elektronensystem verfügen. Dieses wird durch die p_z -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome in den Molekülen hervorgerufen und erstreckt sich über weite Teile des Moleküls. Aufgrund dessen können die Einzelmoleküle keine kovalente Bindungen zueinander ausbilden. In organischen Festkörpern und Molekulkristallen treten daher nur schwache van-der-Waals- Wechselwirkungen als intermolekulare Bindungen auf, was im Vergleich zu klassischen anorganischen Halbleitern zu völlig anderen elektronischen, thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften führt. Die Delokalisierung von Elektronen innerhalb der Moleküle aufgrund der sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs stellt die Basis der halbleitenden Eigenschaften

organischer Moleküle dar. Das π -Elektronensystem sowie die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen in organischen Festkörpern und Molekulkristallen bestimmen im Wesentlichen die Eigenschaften wie z. Bsp. den Ladungstransport, die optische Eigenschaften sowie die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter [Brütting & Rieß (2008); Brütting (2005a)].

Organische Halbleiter sind deutlich von klassischen anorganischen Halbleitern zu unterscheiden. Besonders wird dies in der im Vergleich zu anorganischen Halbleitern sehr viel geringeren Leitfähigkeit deutlich (undotierte organische Halbleiter 10^{-14} S/cm gegenüber 10^{-6} S/cm für undotiertes Silizium). Trotz dieser sehr geringen Leitfähigkeit, welche eine klassische Einstufung als Isolator erfordern würde, weisen sie für Halbleiter charakteristische Eigenschaften auf wie zum Beispiel die Möglichkeit der Erhöhung der Leitfähigkeit durch Dotierung mit Fremdatomen/Molekülen sowie eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Organische Halbleiter besitzen einige spezielle physikalische, chemische und mechanische Eigenschaften, durch welche sie viele Vorteile für die Anwendung in Halbleiterbauelementen aufweisen:

- Sehr hohe Absorptionskoeffizienten verschiedener Farbstoffmoleküle (Dyes) im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen die Herstellung sehr dünner Photodetektoren und organischer Solarzellen. Die optischen Eigenschaften der organischen Halbleiter werden dabei durch die Bildung von Frenkel-Exzitonen bestimmt. Hierbei handelt es sich um stark gebundene Elektron-Loch-Paare, welche auf einem Molekül lokalisiert sind.
- Viele fluoreszierende Farbstoffmoleküle emittieren in einem Bereich, welcher im Vergleich zu ihrer Absorption sehr weit rotverschoben ist. Somit treten in organischen Leuchtdioden keine Verluste durch Reabsorption auf. In Verbindung mit ihren niedrigen Brechungsindizes können hierdurch viele Probleme anorganische Leuchtdioden umgangen werden.
- Aufgrund der Tatsache das organische Halbleiter aus Molekülen mit einem gesättigten π -Elektronensystem aufgebaut sind, ist die Anzahl intrinsischer Defekte in ungeordneten System sehr viel geringer als in anorganischen amorphen Halbleitern.
- Es ist möglich aufgrund der fast unbegrenzten Anzahl an verfügbaren chemischen Verbindungen den Anforderung der Anwendung entsprechende organische Materialien auszuwählen bzw. entsprechend zu synthetisieren.
- Organische Halbleitermaterialien haben einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, welcher für einzelne Vertreter sogar unter $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Sie sind von ihren mechanischen Eigenschaften sehr weich bzw. zerbrechlich.
- Im allgemeinen ist eine Abscheidung organischer Halbleiter auf Substraten mit Raumtemperatur möglich. Diese Eigenschaft ist sehr gut kompatibel und der Abscheidung organischer Halbleitern auf flexiblen Substraten.
- Eine Erhöhung der Leitfähigkeit bzw. eine Verschiebung der Wellenlänge der optischen Absorption kann zudem durch eine Modifizierung des organischen Halbleitermaterials mittels verschiedener Dotierungsmaterialien (Alkalimetalle, Moleküle und ihre chemischen Modifikationen) erreicht werden.

Im direkten Vergleich zu anorganischen Halbleitern sind für organische Halbleiter eine geringe Dichte und Beweglichkeit der Ladungsträger charakteristisch, welche es für Anwendungen zu erhöhen gilt [Walzer *et al.* (2007); Brütting & Rieß (2008)].

1.3 Elektronische Bauteile basierend auf π -konjugierten Materialien

Wissenschaft und Forschung, aber auch die verschiedensten Industrien versprechen sich vom Einsatz organischer Halbleiter ein großes Anwendungspotenzial u.a. in der Licht- und Displaytechnik, der flexiblen Elektronik sowie der Photovoltaik. Für ihre Anwendung sprechen dabei [Brütting (2005a); Walzer *et al.* (2007); Brütting & Rieß (2008)]:

- Eine Verarbeitung zu Filmen aus der flüssigen Phase bzw. eine Abscheidung aus der Gasphase bei vergleichsweise sehr niedrigen Verdampferemperaturen. Dies führt zu einer Verarbeitung mittels kostenreduzierender Fabrikationstechnologien wie zum Beispiel Print-Techniken, Spin-Coating, Injekt-Techniken bzw. thermischer Verdampfung.
- Es ist kein epitaktisches Wachstum erforderlich. Organische Halbleiter weisen daher eine Kompatibilität mit einer Vielzahl von Substraten - insbesondere auch flexiblen Substraten wie Folien oder sogar Papier - auf. Aufgrund dessen wird die Anwendung völlig neuer Herstellungsverfahren bis zum Massendruck elektronischer Schaltungen sowie flexibler Solarzellen ermöglicht.
- Die große Anzahl an wählbaren Substratmaterialien (anorganische Materialien, leitfähige Polymere, Gläser, flexible Substrate u.a.) ermöglicht zudem die Realisierung großflächiger Anwendungen.

Die unter Kapitel 1.2 genannten physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften organischer Halbleiter ermöglichen ihre Integration in verschiedene elektronische Bauelemente wie zum Beispiel organische Leuchtdioden, organische Dünnschicht-Transistoren und Solarzellen, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Elektrolumineszenz² als ein optischer und elektrischer Prozess ist das Ergebnis der Rekombination von Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) in einem Material, gewöhnlich in einem Halbleiter. Die in diesem Prozess freiwerdende Energie wird in Form elektromagnetischer Strahlung (Photonen) abgegeben. Die Elektrolumineszenz stellt den Schlüsselprozess für die Lichtemission in organischen Leuchtdioden dar. Prinzipiell sind OLEDs in Form eines Schichtstapels zwischen den Elektroden Anode zur Lochinjektion und Kathode zur Elektroneninjektion aufgebaut (vgl. Abbildung 1.4 (a)). Für eine dreischichtige OLED (vgl. Abbildung 1.4 (c)) bestehend aus einer Lochtransportschicht (HTL) und einer Elektronentransportschicht (ETL), welche die Elektrolumineszenzschicht (EL) umschließen, kann das Wirkungsprinzip durch die nachfolgenden vier Schritte beschrieben werden.

²Sie wurde erstmals 1963 für einen organischen Halbleiter durch Pope *et al.* [Pope *et al.* (1963)] für eine Sandwich-Struktur bestehend aus Antrazen-Einkristallen zwischen zwei Elektroden demonstriert.

1. Injektion positiver/negativer Ladungsträger über Anode/Kathode in die Lochtransportschicht bzw. Elektronentransportschicht durch Anlegen einer Spannung an den Elektroden
2. Bewegung der Ladungsträger innerhalb dieser im Allgemeinen amorphen Schichten mittels eines Hopping-Mechanismus zwischen den lokalisierten π -Elektronensystemen der organischen Moleküle des HTL/ETL. Aufgrund des an den Elektroden angelegten externen elektrischen Feldes springen die Ladungsträger in Richtung der jeweils entgegengesetzt gepolten Elektrode entlang der Moleküle.
3. Bildung von Exzitonen in der sog. aktiven Zone, d.h. der Elektrolumineszenzschicht, der OLED.
4. Zerfall der Exzitonen unter Lichtemission

Schematisch ist das Prinzip einer OLED bestehend aus Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht und Elektrolumineszenzschicht in Abbildung 1.4 (b) abgebildet, wobei zusätzlich eine elektronblockierende Schicht (EBB) und lochblockierende Schicht (HBB) dargestellt sind. Die Schichten EBB und HBB dienen der Blockierung einer Rekombination von Elektronen und Löchern an den Grenzflächen zwischen den Schichten für den Ladungsträgertransport und der Elektrolumineszenzschicht. Sie ermöglichen somit eine effektivere Rekombination in der aktiven Zone resultierend in einer größeren Lichtausbeute der OLED [Blochwitz *et al.* (2001); Hung & Chen (2002); Koch (2007); Walzer *et al.* (2007); Klein & Heuser (2008)].

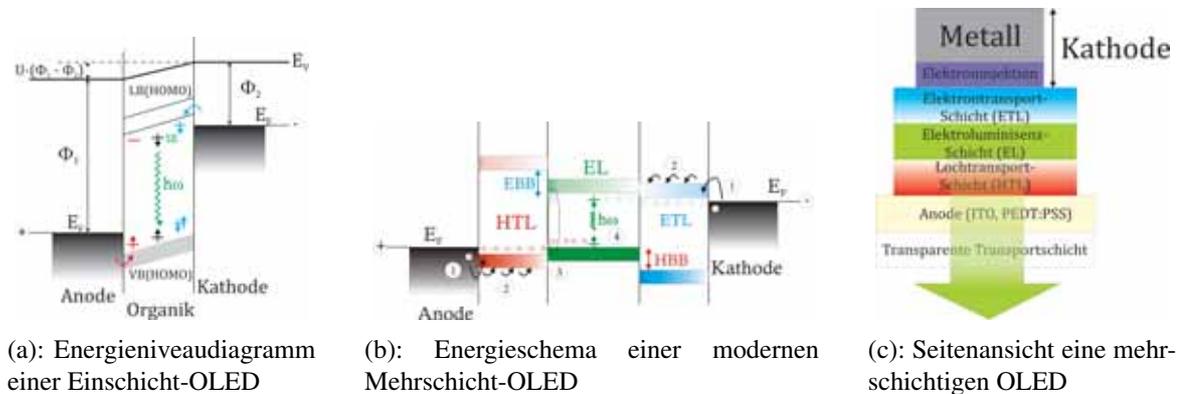


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer organischen Leuchtdiode [Graphik nach [Koch (2007)]].

Die Anwendungsmöglichkeiten organischer Leuchtdioden sind sehr vielseitig³. Benannt wird daher exemplarisch ihre Anwendung in neuartigen Beleuchtungskonzepten auf den Gebieten der Werbung, Architektur und Inneneinrichtung. Von besonderem Vorteil für einen Einsatz in Beleuchtungsanwendungen ist dabei, dass OLEDs sehr dünn, flach, transparent und flexibel sind, womit es möglich ist sie auch auf flexible Substraten wie Folien aufzubringen. Derzeitig sind bereits Anwendungen wie zum Beispiel als Signalleuchten (Notausgang) möglich [Klein & Heuser (2008)].

³Anwendung als Farbd Displays für energiesparende, selbstleuchtende und sehr dünne Flachbildschirme, kleine Displays zum Beispiel für Mobiltelefone u.a.

Organische Dünnschicht-Transistoren(OTFTs)

Eine zweite Integration π -konjugierter Materialsysteme auf dem Gebiet der organischen Elektronik wird durch organische Dünnschicht-Transistoren repräsentiert. Es handelt sich hierbei um dreidimensionale Bauelemente, in denen das organische Halbleitermaterial den Kanal zum Ladungstransport zwischen den Elektroden Source und Drain bildet. Ein organischer Dünnschicht-Transistor besteht im wesentlichen aus vier verschiedenen Komponenten:

- einem dünnen organischen Halbleiterfilm,
- einer Isolatorschicht, welche die Gate-Elektrode und den organischen Halbleiterfilm von einander trennt,
- drei Elektroden (Gate, Source und Drain) aus leitfähigem Material sowie
- einem Substrat, auf welches der Transistor prozessiert wird.

In Abbildung 1.5 (a) und Abbildung 1.5 (b) sind die Fabrikationsmöglichkeiten eines OTFT in Bottom-Kontakt Geometrie bzw. in Top-Kontakt Geometrie schematisch abgebildet. Ein OTFT wird bereits als „organisch“ bezeichnet, wenn nur der Halbleiterfilm aus einem π -konjugierten Materialsystem besteht. Tatsächlich ist es aber möglich alle Komponenten eines organischen Dünnschicht-Transistors durch organische Materialien zu substituieren. Somit ist der Ausdruck „organischer Transistor“ nicht exakt definiert und umfasst eine Vielzahl verschiedener Realisierungskonzepte: vom Transistor mit nur einer organischen Halbleiterschicht bis zu einem komplett aus π -konjugierten Materialien designten Transistor [Dodalapur (2006); Clemens *et al.* (2004); Horowitz (2004); Koch (2007); Cicoira & Santato (2007)].

Die Anwendung von OTFTs auf der Basis von Small Molecules und Polymeren war und ist weltweit Gegenstand einer intensiven Forschungstätigkeit auch mit dem Ziel großflächiger und kostengünstiger Anwendungsmöglichkeiten. Im Fokus stehen hierbei zum Beispiel Anwendungen unter Verwendung flexibler Schaltkreise prozessiert auf Plastiksubstraten. Als Anwendungsmöglichkeiten von OTFTs sind beispielhaft ihr Einsatz als Displayschalter, Display Driver, RFID-Tags und Sensoren zu nennen. Auch kommen sie in Prototypen elektronischer Zeitschriften zum Einsatz. Polymer basierte OTFTs finden Verwendung in integrierten Systemen in Verbindung mit optischen Elementen wie Flüssigkristallen oder Leuchtdioden [Clemens *et al.* (2004); Scheinert & Paasch (2004)].

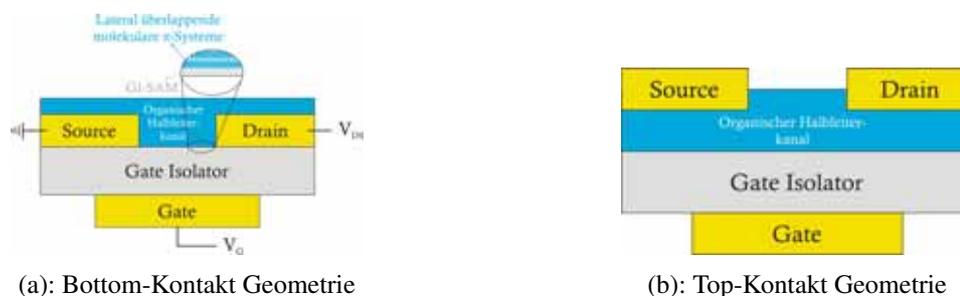


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung eines organischen Dünnschicht-Transistors [Graphik nach [Koch (2007)]].

Organic Solarzellen (OPVs)

Organische Solarzellen als eine weitere Anwendungsmöglichkeit π -konjugierten Materialsysteme in elektronischen Bauelementen zeigen einen möglichen Weg zu großflächigen und dabei kostengünstigen photovoltaischen Systemen auf. Ermöglicht wird dies durch eine einfache Präparation, niedrigen Prozesstemperaturen, niedrigen Materialkosten sowie den anwendbaren Prozesstechnologien, welche eine Prozessierung von flexiblen Bauelementen auf Plastiks substraten ermöglichen. Mögliche Anwendungen organischer Solarzellen sind ebenso auf dem Gebiet semitransparenter Fenster zur Energieproduktion in Uhren oder Taschenrechnern sowie flexiblen Systemen auf Rollen zu sehen [Maennig *et al.* (2004); Walzer *et al.* (2007)]. Beispielhaft wird in Abbildung 1.6 das Schema einer Zweischicht-Struktur für eine Small Molecule basierte organische Solarzelle gezeigt. Zwischen Anode und Kathode mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ist in einer Sandwich-Struktur die aktive Zone der organischen Solarzelle bestehend aus zwei unterschiedlichen Halbleitern mit Elektronenakzeptor- und Elektrodendonor-Charakter eingebettet. Die Wirkungsweise einer solchen zweischichtigen Solarzelle kann wie folgt beschrieben werden:

1. Erzeugung gebundener Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) innerhalb einer organischen Halbleiterschicht durch Lichtabsorption,
2. Diffusion der Exzitonen zur OO-Grenzfläche zwischen den beiden Halbleiterschichten,
3. Elektronentransfer in Richtung Akzeptormaterial bzw. Transfer der Löcher in Richtung Donormaterial als Folge der Dissoziation der Exzitonen und
4. Transport der neu erzeugten Ladungsträger zu den Elektroden.

Beispielhaft wird die Wirkungsweise organischer Solarzellen schematisch in Abbildung 1.6 verdeutlicht. Die Effizienz organischer Solarzellen beträgt heutzutage in Abhängigkeit der gewählten technischen Realisierung $\eta \approx 4\text{-}5\%$ (siehe zum Beispiel für DSSC [Schmidt-Mende *et al.* (2005)], Polymer-Heterojunktions [Li *et al.* (2005); Ma *et al.* (2005)] sowie für Heterojunktions basierend auf kleinen Molekülen [Xue *et al.* (2005); Drechsel *et al.* (2005); Maennig *et al.* (2004); Peumans *et al.* (2000)]).

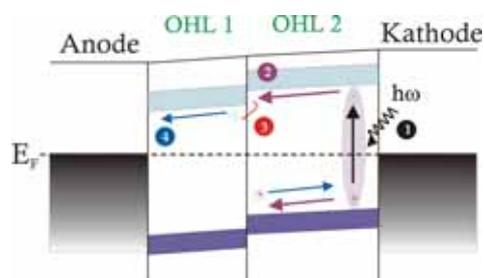


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle [Graphik nach [Koch (2007)]].

In einer Vielzahl von Übersichtsartikeln und Monographien wurden bis heute die vielseitigen theoretischen, experimentellen als auch technologischen Aspekte der organischen Elektronik veröffentlicht. An dieser Stelle möchte ich für den interessierten Leser daher auf ausgewählte Übersichtsartikel zu den einzelnen oben kurz skizzierten organischen Bauelementen verweisen: OLEDs [Walzer *et al.* (2007); Berner *et al.* (2005); Hung & Chen (2002)],

OTFTs [Dimitrakopoulos & Mascaro (2001); Dimitrakopoulos & Malenfant (2002); Scheinert & Paasch (2004); Clemens *et al.* (2004); Horowitz (2004); Kulkarni *et al.* (2004)] und OPVs [Hoppe & Sariciftci (2004); Spanggaard & Krebs (2004); Rand *et al.* (2007); Walzer *et al.* (2007)]. Ebenso möchte ich auf die im Mai 2008 im Physik Journal der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erschienen Einführungsartikel zum Thema „Organische Elektronik“ [Leo *et al.* (2008); Klein & Heuser (2008); Fix (2008); Schwoerer & Wolf (2008)] hinweisen. Exemplarisch für bis dato erschienene Monographien möchte ich die Arbeiten von W. Brütting [Brütting (2005b)], K. Müllen & U. Scherf [Müllen & Scherf (2006)] sowie H. Klauk [Klauk (2007)] nennen.

1.4 Grenzflächen in organischen Halbleiterbauelementen

In modernen elektronischen Bauelementen basierend auf organischen Halbleitern (Organik) kann eine Vielzahl verschiedener Grenzflächen benannt werden. So sind zum Beispiel am Aufbau einer Multischicht-OLED (vgl. Abbildung 1.4) verschiedene Organik/Metall-(OM)-⁴ und Organik/Organik (OO)-Grenzflächen⁵ beteiligt. Die Ladungsträgerinjektion in den organischen Halbleiterfilm, der Ladungsträgertransport über die verschiedenen Grenzflächen, die Separierung von Ladungsträgern im Falle organischer Solarzellen als auch die Arbeitsweise organischer elektronischer Bauelemente werden direkt beeinflusst durch die Transportbarrieren für Elektronen und Löcher sowie der molekularen Energieniveau-Offsets an OO-Grenzflächen. Von dieser Betrachtung ausgehend, kommt der elektronischen Struktur an OM/MO- und OO-Grenzflächen eine Schlüsselrolle in organischen Halbleiterbauelementen wie OFETs, OLEDs und OPVs zu. Hierbei ist das Verständnis der Mechanismen, welche die elektronische Struktur an OM/MO- und OO-Grenzflächen dominieren von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis und die Kontrolle der Prozesse von Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport durch die Bauelemente sowie für die Behinderung der Ladungsträgerbewegung für eine effiziente Strahlungsrekombination. Ausgehend von der fundamentalen Bedeutung von OM/MO- und OO-Halbleitergrenzflächen für die Performance und die Charakteristik von organischen Halbleiterbauelementen sind diese bis heute ein weltweiter Forschungsschwerpunkt auf dem Gebiet einer kombinierten anwendungs- und grundlagenorientierten Festkörperphysik. Von besonderen Interesse sind dabei die elektronischen und chemische Eigenschaften von OM/MO- und OO-Grenzflächen mit der Intention der Kontrolle von Energiebarrieren und, für den Fall OM-Grenzflächen, der Optimierung der Ladungsträgerinjektion in das organische Halbleitermaterial [Salaneck *et al.* (1996, 2002)].

⁴In dieser Arbeit werden mit Organik/Metall-Grenzfläche (OM-Grenzfläche) allgemein Grenzflächen zwischen einem Elektrodenmaterial und organischen Halbleiter bezeichnet. Als Elektrodenmaterial kommen dabei Metalle, leitfähige Polymere (zum Beispiel PEDOT:PSS) oder auch dünne Filme von Übergangsmetalloxiden in Betracht. Für die spätere Diskussion der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Grenzflächen wird das jeweils verwendete Elektrodenmaterial spezifiziert werden. Im weiteren Kontext dieser Arbeit v.a. im Rahmen der Ergebnisdiskussion wird mit OM-Grenzfläche der Fall der Abscheidung des organischen Halbleitermaterials auf dem Elektrodenmaterial (organic-on-metal) bezeichnet. Für die ebenfalls mögliche Deposition des Elektrodenmaterials als Top-Kontakt auf dem organischen Halbleiter wird die Bezeichnung MO-Grenzfläche (metal-on-organic) verwendet.

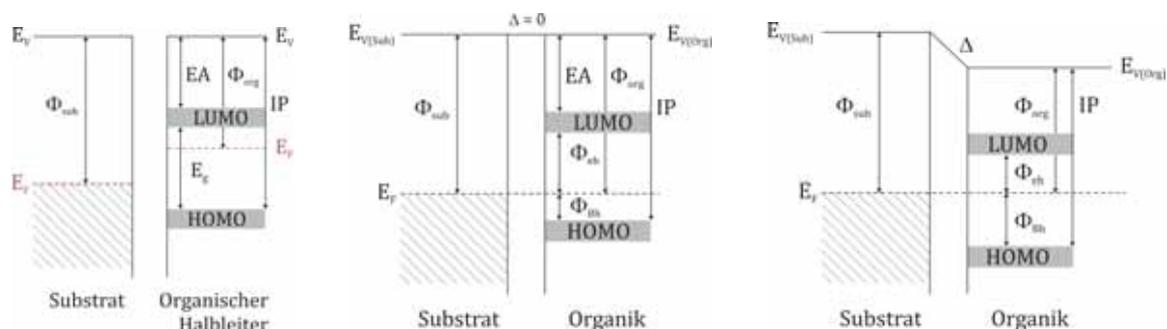
⁵Als Organik/Organik-Grenzfläche (OO) wird im Folgenden der Kontakt zwischen zwei verschiedenen organischen Halbleitermaterialien bezeichnet.

1.4.1 Elektronische Struktur an MO- und OO-Grenzflächen: Stand der Forschung

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Grenzflächen zwischen organischen Halbleitermaterialien und verschiedenen Elektrodenmaterialien in Form von OM/MO-Grenzflächen als auch Heterogrenzflächen zwischen verschiedenen π -konjugierten Systemen mit verschiedensten Methoden untersucht [Salaneck *et al.* (1996); Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Peisert (2004); Crispin (2004); Koch (2007, 2008) und darin enthaltene Referenzen]. Am Beginn der Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der organischen Halbleiterbauelemente wurde für die elektronische Struktur von OM-Grenzflächen die Gültigkeit der einfachen Regel der Ausrichtung der Vakuumniveaus von Elektrodenmaterial und organischem Halbleiter angenommen wie in Abbildung 1.7 (b) verdeutlicht wird. Diese Regel ist aus der inorganischen Halbleiterphysik unter dem Namen Schottky-Mott-Regel [Sze (1981)] bekannt. Der Anwendung des Schottky-Mott-Modells lag die Annahme zu Grunde, dass es an der Grenzfläche nicht zur Ausbildung eines Grenzflächendipols kommt, sondern dass die Position der molekularen Energieniveaus in Bezug auf das Fermi-Niveau durch die Ausrichtung der Vakuumniveaus des Elektrodenmaterials und des organischen Halbleiters bestimmt wird. Die elektronische Struktur an der Grenzfläche und die sie charakterisierenden Parameter wurden im Rahmen des Schottky-Mott-Modells durch separat ermittelte Werte für das Elektrodenmaterial und den organischen Halbleiter bestimmt. Die Lochinjektionsbarriere (HIB) Φ_{Bh} entspricht dabei der Differenz zwischen dem Ionisationspotenzial (IP) des organischen Halbleiters und der Austrittsarbeit der Elektrode Φ_{M} . Die Energiebarriere für Elektroneninjektion (EIB) Φ_{Eh} ist gleich der Differenz von Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials Φ_{M} und der Elektronenaffinität (EA) des organischen Halbleiters. Jedoch zeigte die Arbeit vieler Forschungsgruppen seit Mitte der 1990er Jahre, dass für die elektronische Struktur an Grenzflächen zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien und organischen Halbleitern als auch für Heterogrenzflächen die Schottky-Mott-Regel, und daraus folgend die Annahme eines gemeinsamen Vakuumniveaus an der Grenzfläche, als nicht gültig und anwendbar betrachtet werden muss [Narioka *et al.* (1995); Rajagopal *et al.* (1998); Hill & Kahn (1998); Koller *et al.* (2000); Hill *et al.* (2000a,c); Yan *et al.* (2002); Peisert *et al.* (2002b) sowie Ishii *et al.* (1999); Kahn *et al.* (2003); Scott (2003); Crispin (2004); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004)].

Durch die Abbildung 1.7 (c) wird ein qualitatives Bild des heutigen Verständnisses der elektronischen Struktur an Grenzflächen organischer Halbleiter gegeben. Dabei erfolgt die Diskussion anhand des Modells der Ausbildung eines Grenzflächendipols (Δ) unmittelbar an der Grenzfläche. Der sich einstellende Grenzflächendipol, welcher auf eine schmale Grenzflächenregion (in der Größenordnung von ca. 1 nm) begrenzt ist, bewirkt einen plötzlichen Potenzialabfall entlang der Dipolschicht. Im Falle einer OM-Grenzfläche entspricht dies einer Verschiebung der Vakuumniveaus von Elektrodenmaterial und organischem Halbleiter. Die Energieniveaus des organischen Halbleiters werden daraus folgend durch die Dipolschicht an der Elektrode bestimmt [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Kahn *et al.* (2003); Scott (2003); Crispin (2004); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004); Koch (2007, 2008)]. Die Ausbildung des Grenzflächendipols beruht dabei auf ver-

schiedenen Mechanismen, welche in der Forschungsgemeinschaft kontrovers diskutiert werden⁶.



(a): Substrat und organischer Halbleiter nicht in Kontakt

(b): Energieniveaudiagramm bei Annahme der Schottky-Mott-Regel

(c): Energieniveaudiagramm unter Zuhilfenahme des Modells des Grenzflächendipols

Abbildung 1.7: Schematisches Energieniveaudiagramm für eine OM-Grenzfläche. [Graphiken nach [Ishii et al. (1999); Kahn et al. (2003); Ishii et al. (2004)]]

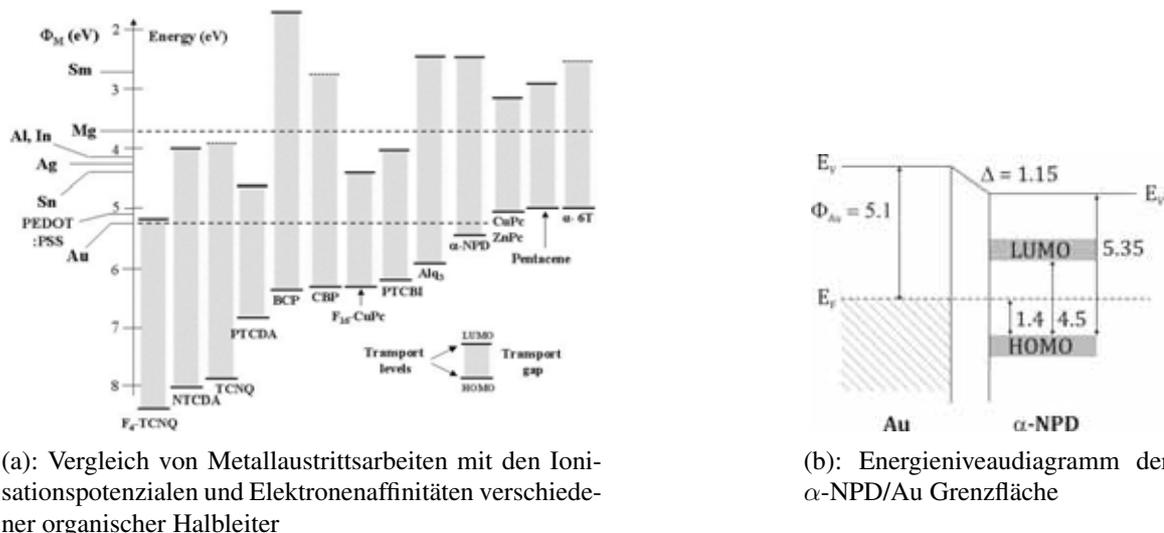
Beispielhaft soll das Modell des Grenzflächendipols an der OM-Grenzfläche α -NPD/Au verdeutlicht werden. Aus Abbildung 1.8 (a) kann eine Energiebarriere für die Lochinjektion von 0.2 – 0.3 eV abgeschätzt werden, wobei der Nullpunkt der Energieskala durch ein gemeinsames Vakuumniveau definiert ist wie es durch das Schottky-Mott-Modell angenommen wird. Durchgeführte Experimente zur Untersuchung der elektronischen Struktur der α -NPD/Au Grenzfläche mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie (PES) sowie inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) demonstrierten die Ausbildung eines Grenzflächendipols Δ von 1.15 eV an dieser Grenzfläche. Resultierend daraus konnte eine Lochinjektionsbarriere von 1.4 eV nach dem Modell des Grenzflächendipols bestimmt werden wie durch das Energieniveau-Diagramm, dargestellt in Abbildung 1.8 (b), deutlich wird [Koch et al. (2003a)].

An dieser Stelle ist aber auch darzustellen, dass mit dem heutigen Stand der Forschung noch kein vollständiges mikroskopisches Bild des sog. „Energy Level Alignments“ and OM/MO- und OO-Grenzflächen existiert. Dieser Forschungsgegenstand auch für die nächsten Jahre im Fokus des Interesses theoretischer und experimenteller Arbeiten stehen.

OM/MO-Grenzflächen

Wie bereits einleitend erwähnt, stehen als Elektroden in organischen Bauelementen verschiedene Materialien wie Metalle, leitfähige Polymere (zum Beispiel PEDOT:PSS) oder auch dünne Filme von Übergangsmetalloxiden zur Verfügung, wobei im Folgenden von Metallen als Elektrodenmaterial ausgegangen wird. In diesem Zusammenhang wurden OM-Grenzflächen zur Aufklärung der elektronischen Struktur sowie der chemischen Eigenschaften unter Ultra-Hochvakuum- Bedingungen (UHV) abgeschieden und mittels Photoelektronenspektroskopie und anderen Methoden untersucht. Es muss dabei zwischen den

⁶Eine Darstellung der Ursachen für die Ausbildung eines Grenzflächendipols wird im späteren Abschnitt 1.5 gegeben.



(a): Vergleich von Metallaustrittsarbeiten mit den Ionisationspotenzialen und Elektronenaffinitäten verschiedener organischer Halbleiter

(b): Energieniveaudiagramm der α -NPD/Au Grenzfläche

Abbildung 1.8: Beispiel für das Modell der Ausbildung eines Grenzflächendipols an OM-Grenzflächen: α -NPD/Au Grenzfläche [Graphik aus [Kahn et al. (2003)] und Daten für Abbildung 1.8 (b) aus [Koch et al. (2003a)]]

zwei nachfolgenden Typen von Grenzflächen in Abhängigkeit der Abscheidesequenz von Elektroden- und Halbleitermaterial unterschieden werden.

- **OM-Grenzflächen:** Abscheidung des organischen Halbleitermaterials auf einem Substrat (organic-on-metal)

Im Falle der Abscheidung des organischen Halbleiters auf dem Substrat sind verschiedene Prozesse für die Grenzflächenbildung und damit für das Alignment der Energieniveaus verantwortlich. Diese Prozesse reichen von nicht-reaktiven, sich abrupt einstellenden Grenzflächen bis zu Grenzflächen mit starken Wechselwirkungen zwischen Halbleiter und Elektrodenmaterial. Als ein Beispiel sei auf die Arbeit von I. G. Hill et al. [Hill et al. (2000e)] aus dem Jahre 2000 verwiesen, in welcher mittels Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die elektronische Struktur an der Grenzfläche des organischen Halbleiters PTCBI zu den Metallen Au, Ag sowie Mg untersucht wurde. Es konnten in dieser Studie drei verschiedene Möglichkeiten der Grenzflächenbildung nachgewiesen werden. Verdeutlicht wird dies durch die drei entsprechenden Energieniveaudiagramme dargestellt in Abbildung 1.9. Die Grenzfläche PTCBPB/Au ist charakterisiert durch eine sich abrupt einstellende, nicht-reaktive Grenzfläche. Eine schwach reaktive Grenzflächenbildung resultierend in einem Elektronentransfer von Silber auf die PTCBI-Moleküle und daraus folgend negativer PTCBI-Moleküle nah an der Grenzfläche. Auch kommt es zum Auftreten schwacher Silber- π -Komplexe. Für der Abscheidung von PTCBI auf Magnesium wurde eine starke Wechselwirkung zwischen PTCBI und dem Magnesiumsubstrat beobachtet, was zu chemischen Bindungen zwischen PTCBI und Mg führt. Infolge dessen stellt sich eine Veränderung der elektronischen Struktur der PTCBI-Moleküle an der Grenzfläche ein, was anhand von „gap states“ d.h. neuer induzierter Zustände in der Energielücke des organischen Halbleiters, beobachtet werden konnte.

- **MO-Grenzflächen:** Abscheidung des Elektrodenmaterials auf einen Film organischen Halbleitermaterials (metal-on-organic)

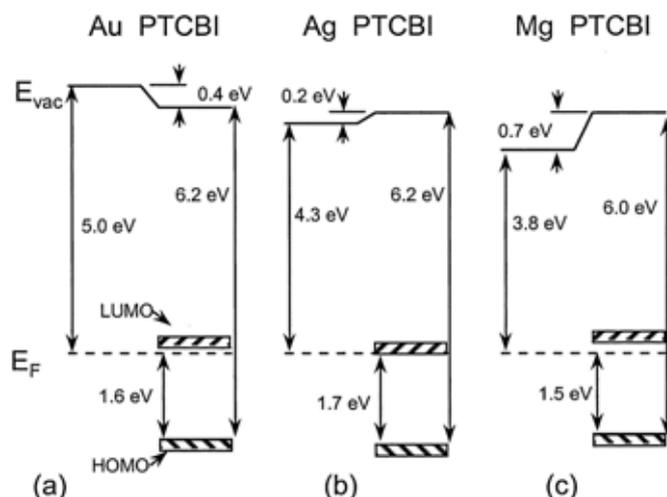


Abbildung 1.9: Energieniveaudiagramme für Grenzflächen zwischen PTCBI und Au, Ag und Mg. [Aus [Hill *et al.* (2000e)]]

Ein Vergleich von OM- und MO-Grenzflächen im Rahmen verschiedener Studien [Hirose *et al.* (1996b,a); Hill *et al.* (1998a); Rajagopal & Kahn (1998); Shen *et al.* (2001); Kahn *et al.* (2003)] machte deutlich, dass beide Grenzflächentypen nicht als equivalent betrachtet werden können. Die Asymmetrie bezüglich der Morphologie von OM- und MO-Grenzflächen ist dabei mit der unterschiedlichen Wärmeeintrag während der Abscheidung von Halbleiter bzw. Metall sowie unterschiedlich starker Bindungsstärken an der Oberfläche von organischen Halbleiter und Metall zu erklären. Im Falle der Abscheidung des Halbleiters auf Metallsubstraten, schematisch verdeutlicht durch Abbildung 1.10 (a), werden die stark gebundenen Oberflächenatome der Metallelektrode nicht durch abgeschiedene, niederenergetische organische Halbleitermoleküle beeinflusst. Diese werden aus Quellen niedriger Temperatur auf die Metallelektrode aufgedampft. Es kommt zur Ausbildung einer abrupten Grenzfläche. Werden hingegen Metalle aus Quellen sehr hoher Temperatur auf Filme organischen Halbleitermaterials abgeschieden, kommt es zur Modifikation der Oberfläche des organischen Halbleiterfilms. Auch ist eine Diffusion der Metallatome in die organische Halbleiterschicht, wie schematisch in Abbildung 1.10 (b) abgebildet ist, möglich. Auf diese Weise gebildete Grenzflächen sind oftmals nicht exakt definiert.

Für beide Abscheidemöglichkeiten insbesondere für Grenzflächen organischer Halbleiter zu Metallen sind eine Vielzahl von Untersuchungen existent, wobei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von H. Ishii *et al.* [Ishii *et al.* (1999, 2004)], A. Kahn *et al.* [Kahn *et al.* (2003)], M. Knupfer *et al.* [Knupfer & Peisert (2004)] und N. Koch *et al.* [Koch (2008)] sowie den darin angegebenen Referenzen verwiesen wird. Es werden weiterhin die Arbeiten von I. G. Hill *et al.* [Hill *et al.* (2000e,c)], H. Peisert *et al.* [Peisert *et al.* (2002a,c, 2003)] sowie T. Schwieger *et al.* [Schwieger *et al.* (2005)] auf dem Gebiet der OM-Grenzflächen und für das Gebiet der MO-Grenzflächen auf die Publikationen von I. G. Hill *et al.* [Hill *et al.* (1998b); Hill & Kahn (1998); Hill *et al.* (2000d)], Y. Hirose *et al.* [Hirose *et al.* (1996b,a)] sowie O. Moldotsova *et al.* [Moldotsova (2007)] als Referenzen genannt.

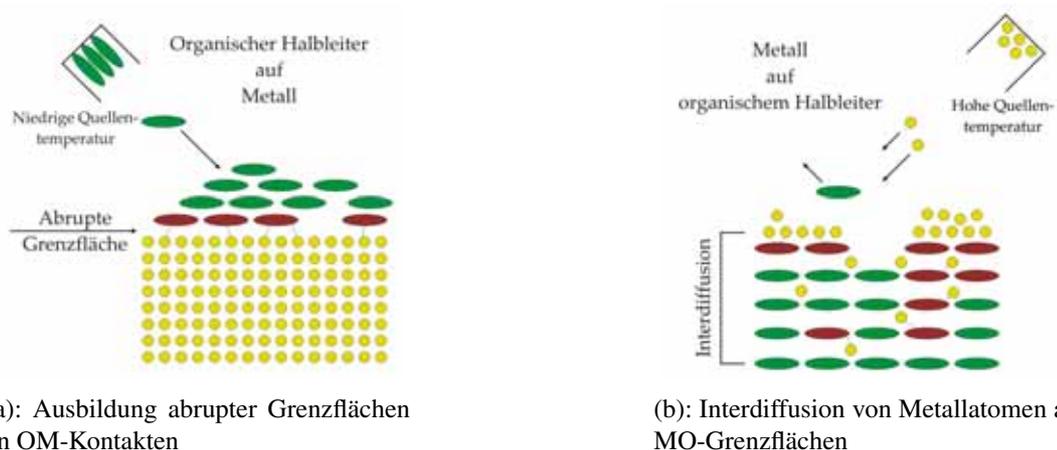


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung von Morphologieunterschieden an OM- und MO-Grenzflächen. In Abbildung 1.10 (a) ist die Ausbildung abrupter Grenzflächen an OM-Kontakten abgebildet. In Abbildung 1.10 (b) ist die mögliche Interdiffusion von Metallatomen bei der Schichtabscheidung von Metallen auf organischen Halbleitern (MO-Kontakt) abgebildet. [Graphiken nach [Kahn et al. (2003)]]

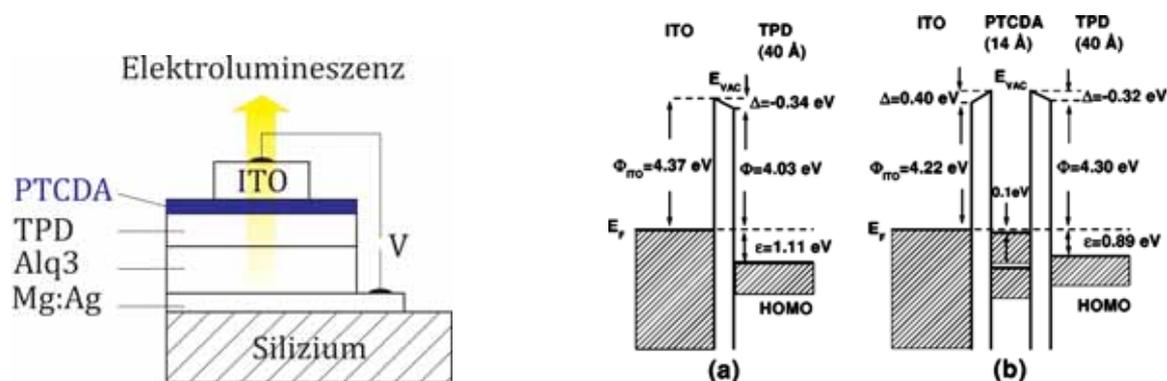
OO-Grenzflächen

Multischicht-Strukturen organischer Halbleiterbauelemente wie zum Beispiel OLEDs beinhalten nicht nur OM-Grenzflächen, sondern auch eine Vielzahl verschiedener OO-Grenzflächen. Diesen kommt somit ebenfalls eine Schlüsselrolle für den Betrieb des Bauelementes zu. Die Verhältnisse der molekularen Energieniveaus an diesen Grenzflächen bestimmen den Ladungstransport bzw. die Separation von Ladungsträgern und daraus resultierend die Wirkungsweise und die elektronischen Kennlinien organischer Halbleiterbauelemente. In einer Vielzahl von Publikationen wurden OO-Grenzflächen hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur und chemischen Eigenschaften untersucht von denen die Arbeiten von I. G. Hill et al. [Rajagopal & Kahn (1998); Hill et al. (1998a); Hill & Kahn (1999a,b)], A. Rajagopal et al. [Rajagopal et al. (1998); Rajagopal & Kahn (1998)], O. Molodtsova et al. [Molodtsova et al. (2005a)], J. X. Tang et al. [Tang et al. (2006, 2007)] sowie W. Zhao et al. [Zhao et al. (2008)] exemplarisch genannt werden. Ebenfalls wurden verschiedene Review-Artikel und Monographien zu diesem Thema publiziert, so zum Beispiel von W. R. Salaneck [Salaneck et al. (1996); Salaneck & Fahlman (2004)], I. Ishii et al. [Ishii et al. (1999)] und A. Kahn [Kahn et al. (2003)].

1.4.2 Bedeutung der elektronischen Charakteristik von Grenzflächen für die Weiterentwicklung organischer Halbleiterbauelemente

Eine Möglichkeit des „interface engineering“ wurde durch die Veröffentlichung von I. Chkoda et al. [Chkoda et al. (2000)] im Jahre 2000 demonstriert. Anhand von Grenzflächenuntersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie konnten I. Chkoda et al. zeigen, dass eine Verringerung der Lochinjektionsbarriere durch einen zusätzlichen dünnen Film PTCDA auf der ITO-Elektrode an der Grenzfläche zum organischen Halbleitermaterial TPD (vgl. Abbildung 1.11 (b)) erreicht werden kann. Aufgrund der Chemisorption der PTCDA-Schicht auf der ITO-Elektrode kommt es zu einer Reduktion der Energiebarriere zwischen

der Fermi-Energie der ITO-Elektrode und dem höchst besetztem molekularen Orbital (HOMO) von TPD. Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass die elektronische Struktur praxisbezogener Grenzflächen durch eine Reduktion der Lochinjektionsbarriere mit Hilfe einer weiteren organischen Halbleiterschicht an der Grenzfläche verbessert werden kann. Der Einsatz einer solchen zusätzlichen Schicht an der Grenzfläche zwischen ITO-Elektrode und der Lochtransportschicht wurde bereits im Jahre 1997 durch V. Bulovic *et al.* [Bulovic *et al.* (1997)] für eine invertierte organische Leuchtdiode (OLED) veröffentlicht, deren Mehrschicht-Struktur in Abbildung 1.11 (a) abgebildet ist. Hierbei wurde die PTCDA-Schicht als Schutzschicht auf die Lochtransportschicht aus TPD aufgedampft, um diese vor einer Schädigung während der Abscheidung der ITO-Elektrode mittels Sputter-Deposition zu schützen. Ein weiteres Beispiel für die Möglichkeit der Optimierung von Lochinjekti-



(a): Schematische Darstellung der Optimierung von Lochinjektionsbarrieren durch eine Vorbedeckung mit Elektronakzeptor-Molekülen

(b): Energieniveaudiagramm für eine (a) TPD/ITO Grenzfläche und (b) TPD/14 Å PTCDA/ITO Grenzfläche.

Abbildung 1.11: Optimierung organischer Bauelementen durch die Modifizierung von Grenzflächen (I): Die Abbildung 1.11 (a) verdeutlicht die Multischicht-Struktur einer invertierten OLED mit einer Kathode als unteren Kontakt und einer zusätzlich implementierten PTCDA Schicht zum Schutz der TPD-Schicht während der Schichtabscheidung der ITO-Elektrode mittels Sputter-Deposition. In Abbildung 1.11 (b) wird die Modifizierung einer TPD/ITO Grenzfläche mittels einer Vorbedeckung mit einer 14 Å dünnen PTCDA-Schicht, resultierend in einer Absenkung der Lochinjektionsbarriere um 0.22 eV, gezeigt. [Schema der dargestellten OLED nach Bulovic *et al.* (1997) und Daten nach Chkoda *et al.* (2000)]

onsbarrieren an OM-Grenzflächen besteht in der Vorbedeckung der Metallelektrode mittels eines starken Elektronenakzeptor-Moleküls wie schematisch durch Abbildung 1.12 (a) dargestellt wird. Beispiele für starke Elektronenakzeptor-Moleküle sind F4-TCNQ (vgl. Inset in Abbildung 1.12 (a)), TCAQ sowie FAQ [Koch *et al.* (2005a); Koch (2007)]. N. Koch *et al.* [Koch *et al.* (2005a)] veröffentlichten im Jahre 2005 hierzu eine experimentelle Studie mittels Photoelektronenspektroskopie, in welcher sie die Wirkung einer Vorbedeckung von Gold mit dem starken Elektronenakzeptor-Molekül F4-TCNQ auf die Lochinjektionsbarriere an OM-Grenzflächen untersuchten. Sie konnten eine direkte Ladungstransfer-Wechselwirkung zwischen F4-TCNQ und der Goldoberfläche nachweisen. Daraus resultierend kommt es zu einem Pinning der Energieniveaus der organischen Moleküle nahe der Grenzfläche. Durch die Modifizierung der Goldoberfläche mit dem Akzeptormolekül kommt es zuerst zu einem Anstieg der Austrittsarbeit des Substrates wie in Abbildung 1.12 (b) deutlich sichtbar ist. Die nachfolgenden Messungen der Lochinjektionsbarrieren an den Grenzflächen zwischen F4-TCNQ/Au und den drei untersuchten π -konjugierten Materialien zeigten in allen drei

Fällen eine deutliche Reduktion derselben im Vergleich zur Grenzfläche zu unmodifiziertem Gold. N. Koch *et al.* konnten nachweisen, dass die Vorbedeckung von Metallelektroden mit starken Elektronenakzeptoren wie zum Beispiel F4-TCNQ zu einer Reduktion der Lochinjektionsbarriere unabhängig von der Formierung von Ladungstransferkomplexen führt. Sie konnten somit eine Möglichkeit der Optimierung von Lochinjektionsbarrieren mittels einer (Sub)-Monolage von F4-TCNQ oder anderen starken Elektronenakzeptor-Molekülen aufzeigen, welche auf alle OM-Grenzflächen angewendet werden kann.

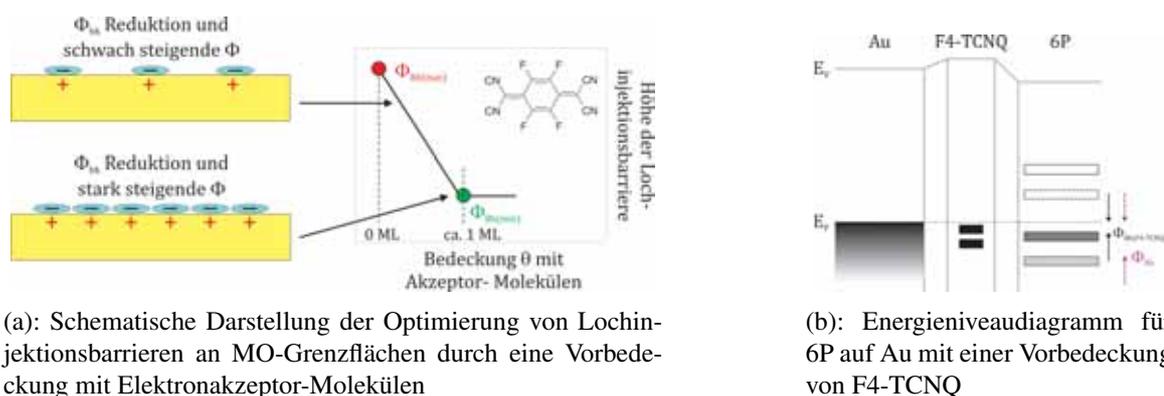


Abbildung 1.12: Optimierung organischer Bauelemente durch die Modifizierung von Grenzflächen (II): Abhängigkeit der Injektionsbarriere von der Vorbedeckung der Elektrode mit dem starken Elektronenakzeptor-Molekül F4-TCNQ. In Abbildung 1.12 (a) ist schematisch die Höhe der Injektionsbarriere für Löcher in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades des Substrates mit Akzeptor-Molekülen dargestellt. Im Inset wird die chemische Struktur des Elektronenakzeptor-Moleküls F4-TCNQ gezeigt [Struktur nach Braun & Salaneck (2007)]. [Graphik nach Koch (2007)] In Abbildung 1.12 (b) wird das schematische Energieniveaudiagramm für die Grenzfläche zwischen 6P und mit F4-TCNQ vorbedecktem Gold gezeigt (F4-TCNQ Region: Schwarze Balken markieren (gefüllte) LUMO- und HOMO-Features von F4-TCNQ nach Elektronentransfer von Au; 6P Region: HOMO (schwarzer Balken) und LUMO (weißer Balken) sowie Injektionsbarriere für Löcher $\Phi_{Bh(F4-TCNQ)}$ (schwarze Pfeile) für 6P/Au-Grenzfläche mit einer Modifizierung durch F4-TCNQ sowie die korrespondierenden Features für die 6P/Au-Grenzfläche ohne Modifizierung (korrespondierende gestrichelte Symbole)) mit einer Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh} [Daten aus Koch *et al.* (2005a)].

Ein weiterer wesentlicher Schlüsselfaktor besteht im Typus der Wechselwirkung zwischen den beiden, den Kontakt bildenden, Materialien. Hier ist zwischen den Fällen der Physisorption und Chemisorption zu unterscheiden. Im Falle der Chemisorption kann es zu einem Ladungstransfer und/oder einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche kommen wie durch eine Vielzahl von Studien an Kontakten verschiedener Elektrodenmaterialien zu organischen Halbleitern gezeigt wurde [Salaneck *et al.* (2002)]. So wurden zum Beispiel chemische Reaktionen und Ladungstransfer an den Grenzflächen zu den organischen Halbleitern PTCDA [Chkoda *et al.* (2000); Tautz *et al.* (2002)], PTCBI [Hill *et al.* (2000e)], C₆₀ [Hunt *et al.* (1995); Tjeng *et al.* (1997)], Alq₃ [Rajagopal & Kahn (1998); Shen *et al.* (2001); Shen & Kahn (2001b); Yan *et al.* (2002)], TPD [Peisert *et al.* (2000)] sowie zu Metall-Phthalocyaninen [Shen & Kahn (2001a); Peisert *et al.* (2002d)] und Thiophenen [Dannetun *et al.* (1993); Grobosch & Knupfer (2007b)] nachgewiesen. Die Existenz von Ladungstransfer als auch von chemischen Reaktionen an Grenzflächen ist von enormer Bedeutung für die Charakterisierung und/oder Simulation der dazu in Beziehung stehenden elektronischen Bauelemente. Zum Beispiel üben chemische Reaktionen einen dramatischen Einfluss

auf die Position der elektronischen Energieniveaus innerhalb des organischen Halbleiters aber auch auf den Ladungstransport entlang der Grenzfläche aus [Peisert *et al.* (2003); Scott (2003)]. Kommt es zum Ladungstransfer und/oder chemischer Reaktionen an den Grenzflächen können die daraus resultierenden neuen lokalisierten elektronischen Zustände in den jeweiligen Bauelementen als Fallen für Ladungsträger an den Grenzflächen fungieren [Brütting *et al.* (2001); Nguyen *et al.* (2001)]. Das Auftreten eines Ladungstransfers und/oder einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche hat somit eine enorme Auswirkung auf den Ladungstransport an bauteilrelevanten Grenzflächen.

Ein weiterer Aspekt, welcher die Performance und Effizienz organischer Halbleiterbauelemente kritisch beeinflusst, ist die Anordnung und Orientierung der organischen Moleküle nach der Schichtabscheidung [Dimitrakopoulos & Malenfant (2002); Forrest (2003); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Peisert (2004); Coropceanu *et al.* (2007); Salleo (2007)]. So konnte zum Beispiel, durch die von J. R. Ostrick *et al.* [Ostrick *et al.* (1997)] veröffentlichte Studie gezeigt werden, dass die Kennlinien organischer Halbleiterbauelemente abhängig sind von der Anisotropie der Transporteigenschaften innerhalb der organischen Schichten. Für PTCDA konnte nur quasi 2-dimensionaler Elektronentransport entlang der Molekülachse und hauptsächlich Lochtransport senkrecht zur Molekülachse, in welcher der Überlapp der π -Orbitale sehr hoch ist, nachgewiesen werden.

1.5 Modell des Grenzflächendipols Δ

Wie bereits einleitend erwähnt, spielen Grenzflächen zwischen Metallen und organischen Halbleitern aber auch Heterogrenzflächen eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung neuer elektronischer Bauelemente. Ebenso sind sie von immanenter Bedeutung für die Verbesserung der Effizienz und Leistung bereits existierende Strukturen. Mit dem heute bereits erreichten Stand der Forschung auf dem Gebiet organischer Halbleiterkontakte sind die Prozesse, welche die Ausbildung von Energiebarrieren an den Grenzflächen bestimmen noch nicht umfassend aufgeklärt. Zu Beginn der Forschungen wurde das aus der konventionellen Halbleiterphysik bekannte Schottky-Mott-Modell zur Beschreibung der elektronischen Struktur von OM-Grenzflächen als gültig betrachtet (vgl. Abbildung 1.7 (b) und Kapitel 1.4.1). Durch die Arbeiten von S. Narioka *et al.* im Jahre 1995 (Narioka *et al.* (1995)) konnte mittels Photoelektronenspektroskopie die Formierung von Grenzflächendipolen in der Größenordnung von 0.5 – 1.0 eV für verschiedene OM-Grenzflächen nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen wurden durch I. G. Hill *et al.* Hill *et al.* (1998b) unabhängig bestätigt. Daraus folgend wurde abgeleitet, dass das Schottky-Mott-Modell nicht auf Grenzflächen zwischen organischer Halbleiter angewendet werden kann.

Für die Ausbildung eines Grenzflächendipols werden in der Literatur verschiedene Mechanismen (vgl. Abbildung 1.13) wie zum Beispiel eine Reduzierung der Austrittsarbeit des Substrates aufgrund der Adsorption organischer Halbleitermoleküle, chemische Reaktionen, Ladungstransfer zwischen Substrat und organischem Halbleiter sowie das Modell des Ladungsneutralitätsniveaus diskutiert [vgl. zum Beispiel Ishii *et al.* (1999); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Paasch (2005)]. Ein molekularer permanenter Dipol, eine reduzierte Bandlücke sowie eine auftretende Bandverbiegung stellen weitere, an dieser Stelle nicht näher diskutierte, mögliche Beiträge zur Ausbildung von Grenzflächendipolen dar [Knupfer & Paasch (2005)].

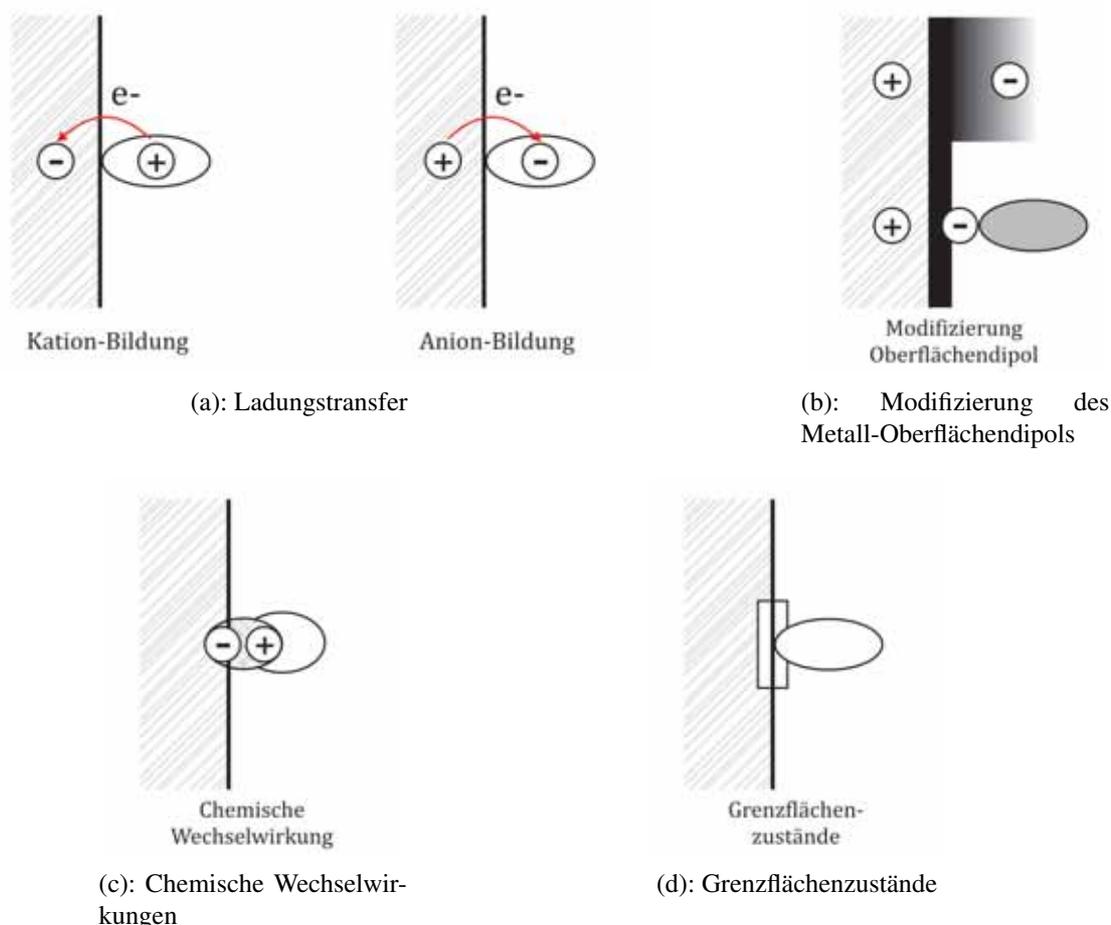


Abbildung 1.13: Mögliche Beiträge zur Bildung eines Grenzflächendipols. Abbildung 1.13 (a): Ladungstransfer über die Grenzfläche, Abbildung 1.13 (b): Modifizierung des Oberflächendipols durch die Adsorption organischer Moleküle, Abbildung 1.13 (c): Starke chemische Reaktionen zwischen Substrat und organischem Halbleiter resultierend in einer Neuordnung der elektronischen Struktur sowie der Molekül- und Oberflächengeometrie (beide Richtungen des Grenzflächendipols sind möglich), Abbildung 1.13 (d): Grenzflächenzustände als Buffer-Schicht für Ladungsträger [Graphik nach Ishii et al. (1999)]

1.5.1 Reduzierung der Metallaustrittsarbeit

Einen ersten möglichen Beitrag zur Ausbildung eines Grenzflächendipols an OM- Grenzflächen stellt die Modifizierung der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Deposition organischer Halbleitermoleküle dar. In Abbildung 1.14 wird die Elektronendichte ρ an einer Metalloberfläche in der unteren Graphik gezeigt. Es wird deutlich, dass es an der Metalloberfläche nicht zu einer plötzlichen Änderung in der Elektronendichte kommt, sondern dass diese ins Vakuum „hinausströmt“ (vgl. Abbildung 1.13 (b)) („spill-out“ Verhalten der Elektronen). Es kommt zur Erzeugung eines Oberflächendipols an der Metalloberfläche. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Elektronendichte an Metalloberflächen wird durch das Jellium-Modell gegeben, welches in der Oberflächen- und Clusterphysik eine breite Anwendung findet. Innerhalb des Jellium-Modells wird das Gitter der Ionenrümpfe im Metall durch einen halbunendlichen konstanten Hintergrund positiver Ladungen genähert. Dieser Hintergrund wird durch eine entsprechende Zahl an Elektronenladungen kompensiert. Schematisch ist diese Näherung in Abbildung 1.14 dargestellt. Außerhalb des Metalls kommt es

zu einem exponentiellen Abfall der Elektronendichte und innerhalb des Metalls erreicht sie einen konstanten Wert. Dabei treten nahe der Oberfläche Oszillationen in der Elektronendichte auf, welche für geringe Elektronendichten weitreichender sind als für höhere Elektronendichten. Nach dem Jellium-Modell wirkt im Vakuum auf ein Elektron eine klassische Bildkraft, wenn ein Bezug des Potenzial auf eine angegebene effektive Metalloberfläche erfolgt wie es in der oberen Graphik in Abbildung 1.14 schematisch dargestellt ist. Es kommt zur Ausbildung eines Oberflächendipols D , wenn das Potenzial der ins Vakuum strömenden Elektronen größer ist als das elektrostatische Potenzial im Volumen.

$$D = v(\infty) - v(-\infty) \quad (1.1)$$

Die Austrittsarbeit ist nun definiert als die Energie, welche mindestens benötigt wird um ein Elektron aus dem Festkörper herauszulösen. Sie steht dabei in einem direkten Zusammenhang mit dem an der Oberfläche ausgebildeten Dipols nach Gleichung 1.2

$$\begin{aligned} \Phi &= v(\infty) + E_{N-1} - E_N \\ &= v(\infty) - \mu \\ &= D - E_F, \end{aligned} \quad (1.2)$$

wobei sowohl das elektrostatische Potenzial als auch das chemische Potenzial μ auf das elektrostatische Potenzial im Festkörper bezogen sind [Zangwill (1988); Henzler & Göpel (1991)].

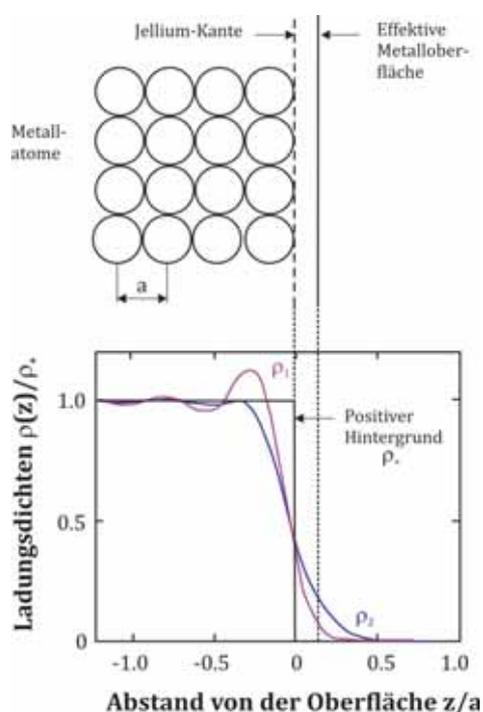


Abbildung 1.14: Reduktion der Substrataustrittsarbeit (I): Jellium-Modell. Die obere Abbildung zeigt einen schematischen Schnitt durch eine Metalloberfläche. In der unteren Abbildung sind die Ladungsdichten der positiven Atomrümpfe ρ^+ und der Elektronen $\rho_{1(2)}$ im Jellium-Modell für zwei charakteristische Elektronendichten mit $\rho_1 > \rho_2$ dargestellt. [Graphik nach Henzler & Göpel (1991); Zangwill (1988)]

Experimentelle und theoretische Studien [Lang (1981); Zangwill (1988)] zur Adsorption von Edelgasen an Metalloberflächen konnten aufzeigen, dass es zu einer Modifikation des Oberflächendipols aufgrund der Adsorption der Edelgasatome und damit verbunden zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit des Metalls kommt. In Folge der Adsorption tritt ein Zurückdrängen der Elektronen in das Metall ein. Dies ist mit einer Reduktion des Ober-

flächendipols aufgrund einer Verringerung des elektrostatischen Potentials der ins Vakuum strömenden Elektronen verbunden. Eine Reduzierung der Metallaustrittsarbeit ist zu beobachten. In Abbildung 1.15 ist dieses Verhalten beispielhaft anhand der Adsorption einer Monolage Xenon auf 20 verschiedenen Metalloberflächen dargestellt.

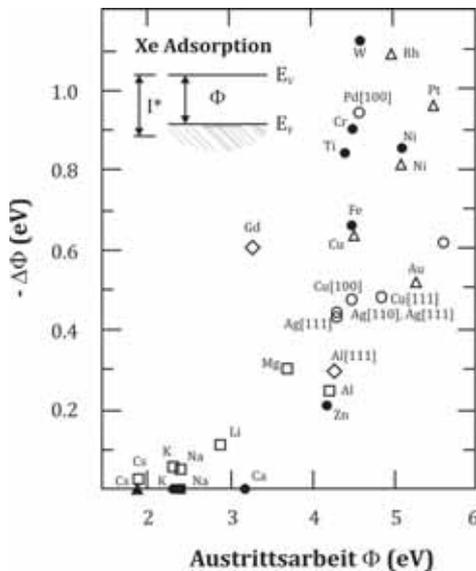


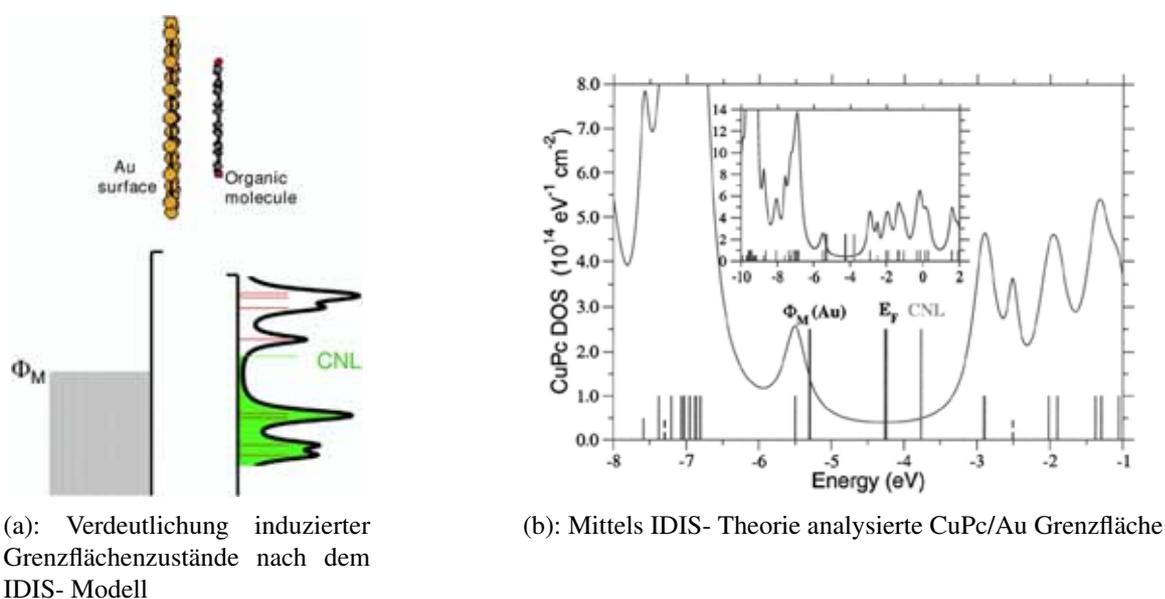
Abbildung 1.15: Reduktion der Substrataustrittsarbeit (II): Adsorption des Edelgases Xenon auf Metalloberflächen. Änderung der Austrittsarbeit von Metallen aufgrund der Adsorption einer Monolage des Edelgases Xenon auf den Metalloberflächen. [Graphik nach Zangwill (1988)]

Auch die Deposition organischer Moleküle auf Metalloberflächen führt in Analogie zur Adsorption von Edelgasatomen auf Metalloberflächen zu einer Reduktion des Oberflächendipols durch Zurückdrängen der Elektronen in das Metall wie in Abbildung 1.13 (b) schematisch dargestellt ist. Damit verbunden ist ebenfalls eine Reduktion der Metallaustrittsarbeit. Schlüssig kann dieser Effekt daher zur Beschreibung eines Beitrages zur Ausbildung von Grenzflächendipolen für Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen bei Physisorption der organischen Moleküle herangezogen werden. Dies konnte durch eine Vielzahl theoretischer [zum Beispiel Crispin *et al.* (2002); Bagus *et al.* (2002); Yan *et al.* (2002)] sowie experimenteller Arbeiten [zum Beispiel Peisert *et al.* (2002b); Koch *et al.* (2003b)] sowie die bereits zitierten Übersichtsartikel von Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Salaneck & Fahlman (2004); Kahn *et al.* (2003) und Knupfer & Paasch (2005)] nachgewiesen werden. In der Literatur wird der Betrag einer reduzierten Austrittsarbeit aufgrund einer Reduzierung des Oberflächendipols auch als „Pillow- Effekt“ oder auch „Push-back- Effekt“ bezeichnet.

1.5.2 Modell des Ladungsneutralitätsniveaus: CNL-Theorie

Das ursprüngliche Modell der induzierten Grenzflächenzustandsdichten (*Induced Density of Interface States model, IDIS model*) wurde vor 30 Jahren für die Erklärung der Barrierenbildung an Grenzflächen konventioneller Halbleiter zu Metallelektroden entwickelt [Heine (1965); Tejedor *et al.* (1977); Flores & Tejedor (1987); Mönch (1995)]. Es beschreibt in Bezug auf Grenzflächen organischer Halbleiter die Anpassung der molekularen Energieniveaus als Konsequenz der Neigung von Metallaustrittsarbeit und des Ladungsneutralitätspunktes (*Charge Neutrality Level, CNL*) des organischen Halbleiters sich einander anzugleichen.

Dies ist beispielhaft in Abbildung 1.16 (a) dargestellt.



(a): Verdeutlichung induzierter Grenzflächenzustände nach dem IDIS- Modell

(b): Mittels IDIS- Theorie analysierte CuPc/Au Grenzfläche

Abbildung 1.16: In Abbildung 1.16 (a) wird das IDIS- Modell anhand einer OM-Grenzfläche verdeutlicht. An schwach wechselwirkenden OM-Grenzflächen führt ein Ladungstransfer zur Angleichung des CNL organischer Halbleiter und der Metallaustrittsarbeit. Dies verursacht einen Grenzflächendipol Δ_{OM} und ein teilweises Pinnen des Fermi- Niveaus in der Energielücke des organischen Halbleiters. [Aus Vazquez et al. (2007c)]. Abbildung 1.16 (b) zeigt die mittels IDIS-Theorie theoretisch analysierte CuPc/Au Grenzfläche. Dargestellt werden die DOS der induzierten Grenzflächenzustände, das Charge Neutrality Level (CNL) sowie das Fermi-Niveau (E_F) der Grenzfläche für einen Molekül-Metall-Abstand von 3.2 Å. Die langen bzw. kurzen senkrechten Linien stellen die π bzw. σ - Zustände unter Vernachlässigung von Metall-Molekül-Wechselwirkungen dar. Der Wert für die Metallaustrittsarbeit Φ_M beträgt 5.1 eV und ist durch eine senkrechte Linie dargestellt. Die Werte des CNL und E_F können gemäß Gleichung 1.17 in Beziehung zueinander gesetzt werden [Graphik aus Vazquez et al. (2007b)].

Bei der Bedeckung eines metallischen Substrates, charakterisiert durch die Austrittsarbeit Φ_M , mit organischem Halbleitermaterial kommt es zur Induzierung von elektronischen Zuständen innerhalb der Energielücke des organischen Halbleiters durch das Kontinuum der metallischen Zustände nahe dem Halbleiter. D.h. die Wellenfunktion des Metalles tunnelt in die Energielücke des organischen Halbleitermaterials (vgl. Abbildung 1.17) und es kommt daraus folgend zur Induzierung von Grenzflächenzustände in der Energielücke. Diese sogenannten IDIS- Zustände repräsentieren virtuelle Zustände, die aus der Bandstruktur des Halbleiters in dessen Energielücke abspalten [Heine (1965); Louie & Cohen (1976); Tejedor et al. (1977)]. Diese Wechselwirkung führt zu einer Verbreiterung der molekularen Energieniveaus. Die diskrete Anfangszustandsdichte (*Initial Density of States, DOS*) wird transformiert in eine kontinuierliche Zustandsdichte mit einer ausdrücklich nicht zu vernachlässigten DOS in der Energielücke des organischen Halbleiters wie in Abbildung 1.16 (b) anhand der schwach wechselwirkenden CuPc/Au Grenzfläche verdeutlicht wird. Die, ebenfalls als IDIS bezeichnete, Zustandsdichte in der Energielücke spielt eine Schlüsselrolle bei der Positionierung des Fermi- Niveaus. Ihre Besetzung bestimmt die Höhe und das Vorzeichen des sich ausbildenden Grenzflächendipols. Die induzierte Grenzflächenzustandsdichte fungiert in diesem Bild als ein Zwischenbereich für den Ladungstransfer und es kommt dement-

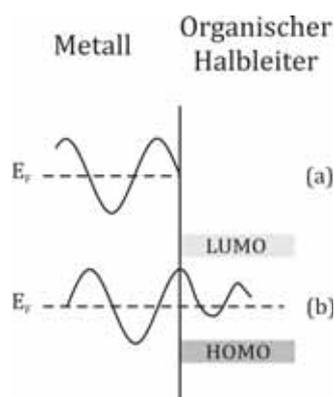


Abbildung 1.17: Verhalten der Metall-Wellenfunktion bei Kontakt zu einem organischen Halbleiter. Die Metall-Wellenfunktion (a) tunnelt in die Energielücke des organischen Halbleiters (b) sobald der Kontakt zwischen beiden Materialien hergestellt ist. [Graphik nach Flores & Tejedor (1987)]

sprechend zu einem Pinning des Fermi-Niveaus relativ zum Charge Neutrality Level des organischen Halbleiters (vgl. Abbildung 1.16 (a)). Innerhalb des IDIS-Modells stellt das Charge Neutrality Level die zentrale Größe dar, welche die Richtung als auch das Ausmaß des Ladungstransfers an der Grenzfläche bestimmt. Das Charge Neutrality Level wie es im Jahre 1984 für konventionelle Halbleiter durch J. Tersoff [Tersoff (1984)] definiert wurde, bezeichnet dabei den Übergangspunkt zwischen donatorartigen und akzeptorartigen induzierten Grenzflächenzuständen. Kommt es zu einem Pinning des Fermi-Niveaus E_F direkt am Charge Neutrality Level können diese induzierten Grenzflächenzustände als ungeladen betrachtet werden. Sowohl der Grenzflächendipol als auch die Position des Fermi-Niveaus E_F sind abhängig von der Zustandsdichte der induzierten Grenzflächenzustände, der Position des Charge Neutrality Levels E_{CNL} dieser Zustände sowie der relativen Position von Fermi-Niveau und Charge Neutrality Level zueinander [Tejedor *et al.* (1977); Flores & Tejedor (1987)]. Das Ausmaß des Ladungstransfers über die Grenzfläche zwischen Metallelektrode und organischem Halbleiter ist bestimmt durch die anfängliche Differenz zwischen der Metallaustrittsarbeit Φ_M und dem Charge Neutrality Level E_{CNL} des Halbleiters sowie dem Abschirmungsparameter S . Durch den Parameter S ($0 < S < 1$) wird die Abhängigkeit des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche von der Metallaustrittsarbeit und daraus folgend der Grad des Fermi-Niveau-Pinnings an der Grenzfläche beschrieben. Der Abschirmungsparameter S wird hierbei in Analogie zur inorganischen Halbleiterphysik [Sze (1981); Mönch (1995)] verwendet und kann nach Gleichung 1.3 angegeben werden, wobei Φ_M die Austrittsarbeit der Metalle und Φ_{Be} die Elektroneninjektionsbarriere der Grenzfläche bezeichnet. Er ist somit definiert als die Änderung der Position des Fermi-Niveaus E_F in der Lücke des Halbleiters, gleich der negativen Änderung der Elektroneninjektionsbarriere, als Funktion der Metallaustrittsarbeit Φ_M .

$$S = \frac{dE_F}{d\Phi_M} = \frac{d\Phi_{Be}}{d\Phi_M} \quad (1.3)$$

Anwendung der IDIS-Theorie auf OM-Grenzflächen

Im Jahre 2004 veröffentlichten H. Vazquez *et al.* [Vazquez *et al.* (2004b,a)] eine erste Anwendung der IDIS-Theorie zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur an OM-Grenzflächen mittels induzierter Zustandsdichten in der Energielücke des organischen Halbleiters als einen möglichen Beitrag zur Ausbildung von Grenzflächendipolen. Die theoretische Analyse für OM-Grenzflächen im Rahmen einer schwachen Wechselwirkung zwischen Metall und organischem Halbleiter erfolgt dabei in den nachfolgenden drei

Schritten [Vazquez *et al.* (2004b,a)]:

- Analyse der Molekülorbitale des organischen Moleküls unter Verwendung eines Dichte-Funktional- Theorie (DFT) basierten Algorithmus
- Berechnung der Wechselwirkungen zwischen Metall und organischem Halbleiter zur Bestimmung der induzierten Zustandsdichte von virtuellen Grenzflächenzuständen in der Energielücke des Halbleiters für den Fall einer schwach wechselwirkenden Grenzfläche.

Berechnet wurden die elektronische Struktur von Metall und Moleküle auf der Basis von DFT- Algorithmen für den Fall, dass Metall und organischer Halbleiter nicht in Kontakt stehen. Als Ergebnis ist es möglich die Grenzflächenzustandsdichte als Funktion der beiden elektronischen Strukturen sowie der Wechselwirkung zwischen Metall und Molekül anzugeben. Hierbei wurde die Molekül- Molekül- Wechselwirkung vernachlässigt, da diese nur zu einer sehr schwachen Verbreiterung der molekularen Energieniveaus und nicht zur Erzeugung von Elektronzustandsdichten in der Energielücke führt.

- Definition des Ladungsneutralitätspunktes des organischen Halbleiters entsprechend der im zweiten Schritt berechneten induzierten Grenzflächenzustandsdichte.

Resultierend kann nun der Abschirmungsparameter S aus der DOS der induzierten Grenzflächenzustände in der Energielücke, ausgedrückt durch $D(E_F)$, dem Abstand d zwischen Metall und Molekül sowie der Fläche A zugehörig zu jedem Molekül durch Gleichung 1.4 berechnet werden [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2007c)]. Unter Verwendung der, mittels theoretischer Rechnungen ermittelten, Werte für das Charge Neutrality Level E_{CNL} und den Abschirmungsparameter S sowie der für jede Grenzfläche experimentell ermittelten Metallaustrittsarbeit Φ_M kann die Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche bestimmt werden. Ebenso ist es möglich den an der Grenzfläche ausgebildeten Dipol Δ_{OM} nach Gleichung 1.5 und Gleichung 1.6 zu berechnen. An einer OM-Grenzfläche wirkt das Charge Neutrality Level des organischen Halbleitermaterials als ein Zwischenbereich für den Ladungstransfer. Es ist dementsprechend verantwortlich für den ausgebildeten Grenzflächendipol, dem Grad des Fermi-Niveau Pinnings sowie der Barrierenbildung an der Grenzfläche.

$$S_{OM} = \frac{dE_F}{d\Phi_M} = \frac{1}{1 + (4\pi e^2 D(E_F) d/A)} \quad (1.4)$$

$$(E_F - E_{CNL}) = S_{OM} (\Phi_M - E_{CNL}) \quad (1.5)$$

$$\Delta^{IDIS} = (1 - S_{OM}) - (\Phi_M - E_{CNL}) \quad (1.6)$$

Durch H. Vazquez *et al.* [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2005, 2007c)] wurde die IDIS- Theorie in den letzten Jahren bereits auf eine Vielzahl von schwach wechselwirkenden Grenzflächen zwischen Gold und verschiedenen organischen Halbleitern wie zum Beispiel PTCDA [Vazquez *et al.* (2004b)], PTCBI [Vazquez *et al.* (2004a)] und CBP [Vazquez *et al.* (2004a)] angewandt. Das Metall Gold wurde dabei als Beispielmateriale für ein nicht-reaktives Metall gewählt. Die sich ergebenden Grenzflächeneigenschaften wurden hierzu durch eine Vielzahl von Studien bis dato belegt Hill *et al.* (2000e); Peisert *et al.* (2002c); Eremtchenko

	$-E_{CNL}$	-IP	$-\Phi_M$	S	Δ	Δ	Φ_{Bh}	Φ_{Bh}
				Theorie	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.
PTCDA <small>Hill et al. (1998b)</small>	4.8	7.3 (6.8)	5.1	0.16	0.25	0.2	2.45	2.40
PTCBI <small>Hill et al. (2000e)</small>	4.4	6.7 (6.2)	5.0	0.16	0.50	0.4	2.20	2.10
CBP <small>Hill & Kahn (1998)</small>	4.05	6.8 (6.3)	4.9	0.50	0.43	0.5	2.33	2.40
CuPc <small>Peisert et al. (2002c)</small>	4.0	5.7 (5.2)	5.3	0.30	1.05	1.2	1.25	0.90
α -NPD <small>Gao & Kahn (2003)</small>	4.1	6.0 (5.5)	5.14	0.33	0.70	0.86	1.56	1.74
α -NPD <small>Wan et al. (2005)</small>			5.4		0.87	1.3	1.47	1.9
Alq ₃ <small>Hill et al. (1998b)</small>	3.63	6.3 (5.8)	5.2	0.58	0.65	0.65	1.75	1.75
BCP	3.65	6.9 (6.4)	-	0.42	-	-	-	-

Tabelle 1.1: Theoretisch mittels IDIS- Modell bestimmte Grenzflächenparameter für OM-Grenzflächen (Es wurde jeweils die Referenz der experimentellen Werte angegeben) [Werte nach Vazquez et al. (2007c,b)].

et al. (2004)]. Sie zeigen eine sofortige Einstellung der elektronischen Eigenschaften nach der Kontaktbildung mit Goldoberflächen auf. Dies äußert sich in der Ausbildung einer nahezu idealen Grenzfläche. In Tabelle 1.1 sind die bis dato auf der Grundlage der IDIS-Theorie analysierten Organik/Au- Grenzflächen hinsichtlich ihrer Grenzflächenparameter E_{CNL} , Δ_{OM} und S zusammengefasst. Es zeigte sich hierbei eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten. Als ein Beispiel ist in Abbildung 1.16 (b) die unter Anwendung des IDIS-Modells berechnete DOS für CuPc in Kontakt mit Gold dargestellt. Gekennzeichnet sind hierbei die energetische Position des CNLs, der Metallaustrittsarbeit Φ_M sowie des Fermi-Niveaus an der CuPc/Ag Grenzfläche. Ein Vergleich experimenteller Werte für den Grenzflächendipol ($\Delta^{Exp} = 1.2$ eV) und der Lochinjektionsbarriere ($\Phi_{Bh} = 0.90$ eV) liefert eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch bestimmten Energiepositionen für $\Delta^{IDIS} = 1.05$ eV und $\Phi_{Bh} = 1.25$ eV. Die Rechnungen erfolgten unter Verwendung der zuvor ebenfalls theoretisch bestimmten Werte für $CNL = -3.8$ eV und $S = 0.30$ eV sowie der experimentell ermittelten Metallaustrittsarbeit für Gold $\Phi_M = -5.3$ eV (vgl. Tabelle 1.1) [Peisert et al. (2002c); Vazquez et al. (2007b)].

Modifizierung des IDIS- Modell unter Einbeziehung des „Pillow-Effektes“ sowie des permanenten Dipoles von organischen Molekülen

Durch H. Vazquez et al. [Vazquez et al. (2007b,a)] wurde im letzten Jahr eine Modifizierung des IDIS-Modells unter Einbeziehung des Pillow- Effektes sowie des permanenten molekularen Dipoles referiert. Eine erste Modifizierung des IDIS- Modells [Vazquez et al. (2007b)] schließt den Beitrag des Pillow- Effektes am Gesamtdipol einer OM-Grenzfläche ein. Sie berücksichtigt den Potenzialabfall an der Grenzfläche aufgrund der Reduktion der Metallaustrittsarbeit bedingt durch die Adsorption organischer Moleküle auf der Metalloberfläche. In Abbildung 1.18 (b) wird die Reduktion der Metallaustrittsarbeit resultierend in einem Dipol Δ^p an der Grenzfläche als einem Beitrag zum Grenzflächendipol aufgrund des Überlapps der Wellenfunktionen von Metall und organischem Molekül schematisch dargestellt. Die Änderung der Metallaustrittsarbeit Φ_M in die an der Grenzfläche vorliegende effektive Metallaustrittsarbeit Φ_M^* kann mittels Gleichung 1.7 bestimmt werden, wobei Δ^p als negativ zu betrachten ist.

$$\Phi_M^* = \Phi_M - \Delta^p \quad (1.7)$$

Durch einen Ladungstransfer zwischen Metall und organischen Halbleitermolekülen kommt es nun zur Einstellung der die Grenzfläche charakterisierenden elektronischen Eigenschaften, was sich im Auftreten des Grenzflächendipols Δ^{IDIS^*} äußert. Dieser kann nach Gleichung 1.8 berechnet werden.

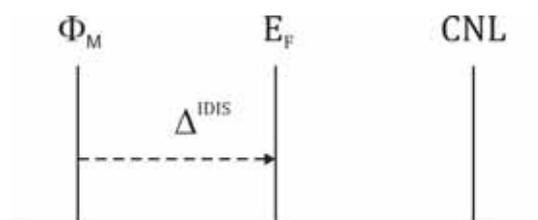
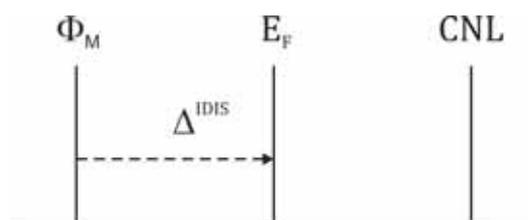
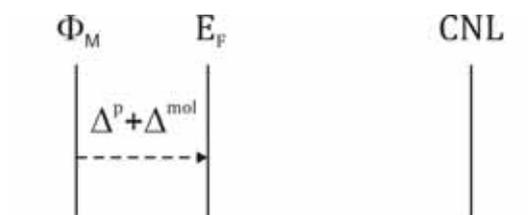
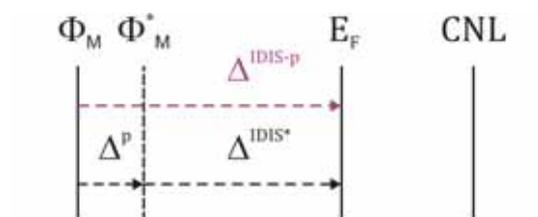
$$\begin{aligned}\Delta^{IDIS^*} &= (1 - S) (\Phi_M^* - CNL) \\ &= (1 - S) (\Phi_M - \Delta^p - CNL)\end{aligned}\quad (1.8)$$

Der Gesamtdipol Δ^{IDIS-p} an der Grenzfläche, schematisch veranschaulicht in Abbildung 1.18 (c), repräsentiert die Summe der beiden Anteile Δ^p und Δ^{IDIS^*} nach Gleichung 1.9.

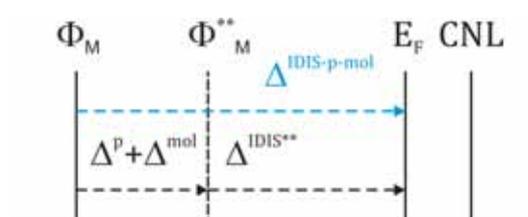
$$\begin{aligned}\Delta^{IDIS-p} &= \Delta^p + \Delta^{IDIS^*} \\ &= \Delta^p + (1 - S) (\Phi_M - \Delta^p - CNL) \\ &= (1 - S) (\Phi_M - CNL) + S\Delta^p\end{aligned}\quad (1.9)$$

Aus Gleichung 1.9 ist ersichtlich, dass der Abschirmungsparameter S in den Grenzen $S = 0$ und $S = 1$ variieren kann. Für den Grenzfall $S = 0$ kommt es zu einem Pinning des Fermi-Niveaus an der energetischen Position des Charge Neutrality Levels, d.h. der Pillow-Effekt muss an dieser Grenzfläche nicht berücksichtigt werden. Sein Einfluss wird komplett abgeschirmt. Der Grenzflächendipol beträgt in diesem Fall $\Delta = \Phi_M - CNL$ und es gilt $E_F = E_{CNL}$. Im zweiten Grenzfall für $S = 1$ erfolgt keinerlei Abschirmung an der Grenzfläche. Es gilt $\Delta = \Delta^p$. Der Gesamtdipol Δ an der Grenzfläche wird nur durch den Dipol Δ^p resultierend aus dem Pillow-Effekt bestimmt und kontrolliert die Energieposition des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche.

In einem zweiten Modifizierungsschritt [Vazquez *et al.* (2007a)] wurde das ursprüngliche IDIS-Modell (vgl. Abbildung 1.18 (a) bzw. Abbildung 1.19 (a)) um den Beitrag des permanenten molekularen Dipoles organischer Moleküle am Grenzflächendipol Δ erweitert. Im ursprünglich entwickelten IDIS-Modell wird der Grad der Angleichung der energetischen Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche E_F und des Charge Neutrality Levels E_{CNL} durch die ursprüngliche Potentialdifferenz zwischen Metallaustrittsarbeit und Charge Neutrality Level bestimmt. Für die Implementierung des Beitrages des permanenten molekularen Dipoles Δ^{mol} am Grenzflächendipol wurde in einem ersten Schritt der Effekt der Reduzierung der Metallaustrittsarbeit Δ^p (Pillow-Effekt) resultierend aus der Adsorption organischer Moleküle auf der Metalloberfläche berücksichtigt. Dies führt zu einer Reduktion der ursprünglichen Metallaustrittsarbeit Φ_M auf den reduzierten Wert Φ_M^* wie durch Abbildung 1.18 veranschaulicht ist. Im zweiten Schritt wird die Wirkung des permanenten molekularen Dipoles in das Modell der induzierten Grenzflächenzustände aufgenommen, da dieser die Ausbildung eines Grenzflächendipols verursachen kann [Kera *et al.* (2004); Knuifer & Paasch (2005)]. In Analogie zum bereits diskutierten Pillow-Effekt wirkt sich die Existenz eines permanenten molekularen Dipoles in einer weiteren Verringerung der Metallaustrittsarbeit Φ_M^* auf Φ_M^{**} (vgl. Abbildung 1.19 (a)) aus. Die energetische Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche kann unter Heranziehung der Gleichung 1.5 und Gleichung 1.6 ermittelt werden, wobei der korrekte Wert für die Metallaustrittsarbeit nach der Beachtung der Auswirkungen des Pillow-Effektes sowie des permanenten molekularen

(a): IDIS-Modell resultierend im Grenzflächendipol Δ^{IDIS} (a): IDIS-Modell resultierend im Grenzflächendipol Δ^{IDIS} (b): Resultierender Grenzflächendipol Δ^p aufgrund des Pillow-Effektes(b): Grenzflächendipol $\Delta^p + \Delta^{mol}$ aufgrund des Pillow-Effektes sowie des molekularen permanenten Dipoles

(c): Kombiniertes Modell aus IDIS und Pillow-Effekt



(c): Modell aus IDIS, Pillow- Effekt und permanenten molekularen Dipol

Abbildung 1.18: *Modifizierung des IDIS-Modelles unter Einbeziehung des Pillow -Effektes* [Graphik nach Vazquez et al. (2007b)].

Abbildung 1.19: *Modifizierung des IDIS-Modells unter Einbeziehung des Pillow-Effektes sowie des permanenten molekularen Dipoles* [Graphik nach Vazquez et al. (2007a)].

ren Dipoles auf die Metallaustrittsarbeit zu verwenden ist. Die nun an der Grenzfläche zu beobachtende Potenzialänderung $\Delta^{IDIS-p-mol}$ als die Summe der Beiträge der induzierten Grenzflächenzustände Δ^{IDIS} , des Pillow-Effektes Δ^p und des permanenten molekularen Dipoles Δ^{mol} kann nach Gleichung 1.10 ermittelt werden.

$$\begin{aligned}
 \Delta^{IDIS-p-mol} &= \Delta^p + \Delta^{mol} + \Delta^{IDIS**} \\
 &= \Delta^p + \Delta^{mol} + (1 - S) (\Phi_M - \Delta^p - \Delta^{mol} - CNL) \\
 &= (1 - S) (\Phi_M - CNL) + S (\Delta^p + \Delta^{mol})
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Zusammenfassend ist anzumerken, dass die Energieniveaus einer OM-Grenzfläche mit Hilfe des Grenzflächenparameters S , des Charge Neutrality Levels E_{CNL} sowie der Austrittsarbeit Φ_M des Metalles charakterisiert werden können. Das Charge Neutrality Level kann dabei als ein effektives Fermi- Niveau für den organischen Halbleiter betrachtet werden. Der Grenzflächenparameter S tritt als Abschirmungsparameter auf. Er drückt aus in welchem Maße die ursprüngliche Energiedifferenz $\Phi_M - E_{CNL}$ zwischen Metallaustrittsarbeit und Charge

Neutrality Level abgeschirmt wird.

Anwendung der CNL- Theorie auf Heterogrenzflächen

Wie ebenfalls durch H. Vazquez *et al.* in den Jahren 2005 und 2007 [Vazquez *et al.* (2005, 2007c)] gezeigt wurde, ist es möglich das Konzept induzierter Grenzflächenzustände (IDIS) auf Heterogrenzflächen anzuwenden. In Analogie zum IDIS- Konzept für OM-Grenzflächen

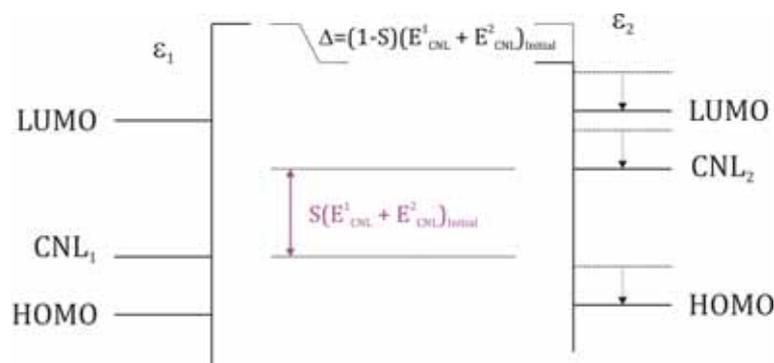


Abbildung 1.20: Anpassung der Charge Neutrality Level im Falle von OO-Grenzflächen. Dargestellt ist die Ausbildung eines Grenzflächendipols $\Delta = (1 - S) (E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)$, welcher eine Verringerung der ursprünglichen Energieniveaus des organischen Materials 2 (Punktlinien) und damit eine Reduktion von $(E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)_{Initial}$ um den Faktor S bewirkt [Graphik nach Vazquez *et al.* (2005)].

werden die energetischen Verhältnisse an OO-Grenzflächen durch den zwischen den beiden organischen Halbleitern stattfindenden Ladungstransfer kontrolliert. Dabei werden sowohl die Richtung als auch das Ausmaß des Ladungsaustausches bestimmt durch die anfängliche Energiedifferenz $(E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)_{Initial}$ der Charge Neutrality Level der beiden an der Barrierenbildung beteiligten organischen Halbleiter. In dem sich an der Grenzfläche ausbildenden Dipol spiegelt sich die Richtung und der Umfang des Ladungstransfers wider. Eine quantitative Ermittlung des Grenzflächendipoles wird durch die Einführung des Grenzflächenparameters S_{OO} ermöglicht. Die sich einstellende Anpassung der Charge Neutrality Level beider organischer Materialien, wie sie in Abbildung 1.20 dargestellt wird, ist gegeben durch Gleichung 1.11.

$$(E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)_{Final} = S_{OO}(E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)_{Initial} \quad (1.11)$$

Der an der Heterogrenzfläche gebildet Dipol Δ_{OO} kann durch Gleichung 1.12 bestimmt werden

$$\Delta_{OO} = (1 - S_{OO}) (E_{CNL}^1 - E_{CNL}^2)_{Initial}, \quad (1.12)$$

wobei der Abschirmungsparameter S_{OO} durch Gleichung 1.13 unter Verwendung der dielektrischen Konstanten ϵ der beiden organischen Halbleiter gegeben ist. Es wird angenommen, dass die Potenzialverschiebung zu gleichen Teilen durch die beiden organischen Halbleitermaterialien abgeschirmt wird [Tersoff (1985)].

$$S_{OO} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} \right) \quad (1.13)$$

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass manchmal aufgrund des Fehlens experimenteller Daten für die dielektrische Konstante ϵ die Bestimmung des Parameters S_{OO} anhand Gleichung 1.13 problematisch ist. Es werden daher die dielektrischen Konstanten ϵ der organischen Halbleiter unter Nutzung der Tatsache, dass sich $(\epsilon - 1)$ umgekehrt proportional zum Quadrat der optischen Energielücke verhält, berechnet.

Durch die Arbeiten von H. Vazquez *et al.* [citeVazquez2005,Vazquez2007] und A. Kahn *et al.* [Kahn *et al.* (2006)] konnte gezeigt werden, dass das IDIS- Konzept für schwach wechselwirkende Grenzflächen sowohl auf OM- als auch auf OO-Grenzflächen angewendet werden kann. Die Grenzflächenparameter S_{OM} und S_{OO} spielen dabei eine Schlüsselrolle bei der Ermittlung mit welcher Effizienz die Potenzialverschiebung an der Grenzfläche abgeschirmt wird.

1.5.3 Ladungstransfer und Chemisorption

An Grenzflächen organischer Halbleitern zu Elektrodenmaterialien wie zum Beispiel Metallen sind Physisorption⁷ und Chemisorption⁸ als Wechselwirkungsmechanismen zwischen Halbleiter und Substrat möglich.

Die bisher diskutierten möglichen Beiträge zum Grenzflächendipol Δ sind für Grenzflächen mit Physisorption als Wechselwirkungsmechanismus zwischen Halbleiter und Substrat generell gültig. Im Falle des Auftretens chemisorpierter organischer Halbleitermoleküle (vgl. Abbildung 1.13 (c)) ist die Analyse der elektronischen und chemischen Eigenschaften an der Grenzfläche komplexer. Durch eine chemische Wechselwirkung, zum Beispiel in Form einer Umordnung chemischer Bindungen oder auch der Neubildung von Bindungen, an der Grenzfläche kommt es zur Induzierung neuer elektronischer Zustände. Diese können besetzter oder unbesetzter Natur sein. Ihre energetische Lage ist in der Energielücke des organischen Halbleiters angesiedelt. Diese neuen chemisch-induzierten Zustände führen zu einem Pinning des Fermi-Niveaus an einer entsprechenden Energieposition innerhalb der Energielücke. Bisher veröffentlichte Studien zeigten dabei auf, dass es zur Chemisorption an der Grenzfläche organischer Halbleiter und Metalle für den Fall kommt, dass die Metallaustrittsarbeit die Elektronenaffinität des Halbleiters nicht um mehr als ein 1 eV übersteigt. Der an Grenzflächen auftretende Grenzflächendipol ist für den Fall der Chemisorption dementspre-

⁷Die Physisorption (auch physikalische Adsorption) ist die schwächsten Form der Adsorption an einer Festkörperoberfläche. Sie ist charakterisiert durch das Fehlen chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat, d.h die Adsorbatteilchen bleiben unverändert an der Substratoberfläche erhalten. Das Adsorbat ist dabei nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen an die Oberfläche des Substrates gebunden. Die dabei auftretenden van-der-Waals-Wechselwirkungen haben eine große Reichweite, sind aber sehr schwach. Es ergeben sich Bindungsenergien typischerweise unter 0.5 eV/Teilchen. Durch diese geringe Bindungsenergie kann es nicht zum Bruch chemischer Bindungen kommen [Zangwill (1988); Henzler & Göpel (1991)].

⁸Von Chemisorption spricht man, wenn die Bindung zwischen Adsorbat und der Substratoberfläche mehr kovalente Bindungsanteile aufweist. Es handelt sich um eine starke Wechselwirkung mit Wechselwirkungsenergien von typischerweise größer 0.5 eV/Teilchen. Die Chemisorption ist dabei von einer chemischen Bindung durch die Tatsache zu unterscheiden, dass die chemisorptierten Teilchen an der Oberfläche des Substrates beweglich sein können. Die Adsorbatteilchen können statistisch verteilt oder in einer streng geometrischen Struktur, welcher der Struktur des Substrates entspricht, vorliegen. Im Falle der Chemisorption kann es zum Zerfall des Adsorbates kommen [Zangwill (1988); Henzler & Göpel (1991)].

chend stark beeinflusst durch die an der Grenzfläche stattfindenden chemischen Wechselwirkungen. Ein weiterer möglicher Beitrag zum Grenzflächendipol ist in Abbildung 1.13 (a) schematisch dargestellt. Der Ladungstransfer zwischen organischem Halbleiter und Substrat führt zur Bildung einer Dipolschicht an der Grenzfläche. Es kann ein Ladungstransfer ausgehend vom Elektrodenmaterial in Richtung organischem Halbleiter (Anion-Bildung) oder ausgehend vom organischen Halbleiter auf das Substrat (Kation-Bildung) erfolgen. In der Literatur wurden bis heute eine Vielzahl an Studien⁹ publiziert, welche Chemisorption bzw. Ladungstransfer an Grenzflächen organischer Halbleiter nachweisen konnten. So zum Beispiel für die Grenzflächen PTCBI/Ag [Hill *et al.* (2000e); Tautz *et al.* (2002)], CuPcF₄/Ag [Schwieger *et al.* (2004)], C₆₀/Ag [Tjeng *et al.* (1997)] oder auch für die Grenzfläche Alq₃/Mg [Shen *et al.* (2001); Meloni *et al.* (2003)].

⁹Vgl. auch die Übersichtsartikel von Ishii *et al.* (1999), Kahn *et al.* (2003), Knupfer & Paasch (2005) und Koch (2008) sowie darin enthaltene Referenzen.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) stellt eine weitverbreitete Methode zur Untersuchung der chemischen (Bindungsverhältnisse, chemischen Zusammensetzung) sowie der elektronischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen, Festkörpern aber auch von Ober- und Grenzflächen zur Verfügung. Sie ist ein wichtiges Instrument für das Studium organischer Halbleiter sowie deren Oberflächen und Grenzflächen. Hierfür ist die Photoelektronenspektroskopie besonders geeignet, da sie als ein, für die meisten organischen Systeme, zerstörungsfreies Verfahren ein Maximum an chemischen und elektronischen Informationen mit Hilfe einer einfachen und sehr oberflächenempfindlichen Technik zur Verfügung stellt. Einer detaillierten Schilderung der theoretischen und experimentellen Grundlagen dieser Methode widmeten sich bis heute eine Vielzahl an Monographien und Übersichtsartikeln. An dieser Stelle sei für den interessierten Leser auf die Arbeiten von D. Briggs und J. T. Grant [[Briggs & Grant \(2003\)](#)], G. Ertl *et al.* [[Ertl *et al.* \(1997\)](#)], S. Hüfner [[Hüfner \(1995\)](#)], M. Cardona und L. Ley [[Cardona & Ley \(1978\)](#)] und H. Ibach [[Ibach \(1977\)](#)] hingewiesen.

2.1.1 Prozess der Photoemission

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem von H. Hertz [[Hertz \(1887\)](#)] und W. Hallwachs im Jahre 1887 erstmals beobachteten photoelektrischen Effekt (Photoeffekt) bzw. den Prozess der Photoemission. In den folgenden Jahren wurden die Experimente hierzu durch J. J. Thompson [[Thompson \(1899\)](#)] und P. Lenard [[Lenard \(1900\)](#)] präzisiert. Auf der Basis der bis dato vorliegenden experimentellen Arbeiten war es A. Einstein 1905 möglich eine theoretische Erklärung des Photoeffektes unter Beachtung der Quantennatur des Lichtes zu geben [[Einstein \(1905\)](#)]¹.

In [Abbildung 2.1](#) ist der, in der Photoelektronenspektroskopie angewandte, Prozess der Photoemission graphisch veranschaulicht. Die Probe wird dabei mit elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Energie $h\nu$ bestrahlt. Beim Überschreiten einer Grenzenergie, welche die Austrittsarbeit der Probe beschreibt, führt dies zur Emission von Elektronen.

Im quantenmechanischen Bild trifft ein Photon einer definierten Energie $h\nu$ auf die Probe. Durch die Übertragung seiner gesamten Energie auf ein Elektron kann dieses aus seinem

¹Im Jahre 1921 wurde A. Einstein mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Dieser wurde ihm „for his services to Theoretical Physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect“ verliehen.

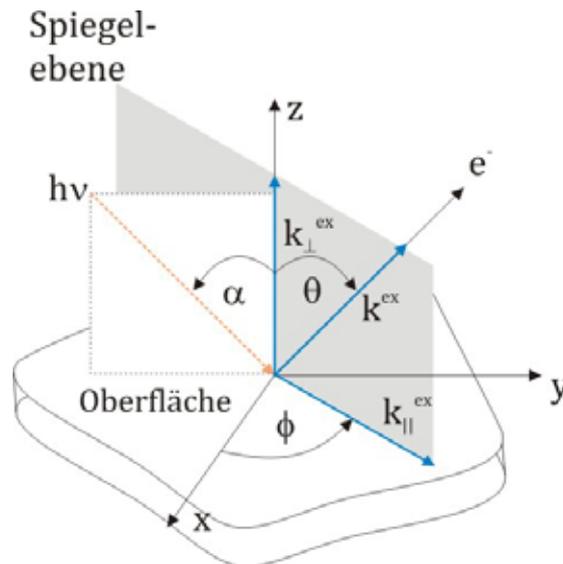


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Photoeffektes [Nach Hüfner (1995); Lüth (1993)].

gebundenen Zustand unterhalb des Fermi-Niveaus in einen ungebundenen Zustand des Quasikontinuums oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden. Ein auf diese Weise durch den Photoeffekt angeregtes Elektron kann, in Abhängigkeit von der Bindungsenergie E_B des Elektrons und der Austrittsarbeit Φ der Probe, mit einem Überschuss an kinetischer E_{kin} die Probe verlassen. Dabei gilt:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B \quad (2.1)$$

Elektronen, welche durch den Photoeffekt angeregt wurden, sogenannte Photoelektronen, können nach dem Verlassen der Probenoberfläche anhand ihrer kinetischen Energie und ihres Impulses detektiert werden. Wichtige Meßparameter sind dabei die kinetische Energie und der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Normalen auf der Probenoberfläche wie durch Abbildung 2.1 verdeutlicht wird [Hüfner (1995)].

2.1.2 Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Eine konsequente Beschreibung des Photoemissionsprozesses erfordert eine vollständige quantenmechanische Behandlung dieses komplizierten kohärenten Vorgangs. Die einfallenden Photonen der Energie $h\nu$ regen nach dem „Einteilchenmodell“ sowohl Elektronen aus den Rumpfniveaus als auch aus den Valenzzuständen des Festkörpers an. Möglich ist dies für eine Anregung aus besetzten Zuständen Ψ_i mit einer Energie E_i entsprechend dem Anfangszustand i in unbesetzte Zustände Ψ_f der Endzustandsenergie E_f des Endzustandes f . Voraussetzung dafür ist, dass die Photonenenergie $h\nu$ größer ist als die Austrittsarbeit Φ des Festkörpers, bei welchem es sich um ein Vielteilchensystem handelt. Eine quantenmechanisch schlüssige Darstellung des Photoemissionsprozesses kann daher nur unter Angabe des Anfangs- und Endzustandes mittels eines „Ein-Stufen-Modelles“ erfolgen [Mahan (1970)]. Zur näherungsweisen Beschreibung des Prozesses der Photoemission kann für gewöhnlich das Drei-Stufen-Modell der Photoemission nach C. N. Berglund und W. E. Spicer [Berglund & Spicer (1964a,b)] herangezogen werden. Dieses wird schematisch durch Abbildung 2.2 (a) graphisch dargestellt. Es stellt eine rein phänomenologische Betrachtungsweise

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H} | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.2)$$

wobei die Deltadistribution δ zur Sicherung der Energieerhaltung in Abhängigkeit der Energie E_i des Anfangszustandes, der Energie des Endzustandes E_f sowie der Energie der eingestrahelten Photonen auftritt. Mit \mathcal{H} wird an dieser Stelle der Störoperator bezeichnet, welcher in Dipol-Näherung der Beschreibung der Kopplung des elektromagnetischen Feldes an das angeregte Elektron dient. Durch die Anwendung geeigneter Vereinfachungen kann der Störoperator \mathcal{H} in der folgenden Form angegeben werden

$$\mathcal{H} = \frac{e}{m \cdot c} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (2.3)$$

Für das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes des einfallenden Photons und den Impulsoperator des Elektrons stehen hierbei \vec{A} und \vec{p} . Neben der durch die Delta-Funktion δ beschriebenen Energieerhaltung gilt natürlich auch die Impulserhaltung (vgl. Gleichung 2.4), welche in Gleichung 2.2 im Matrixelement enthalten ist

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} + \vec{k}_{Phonon}, \quad (2.4)$$

wobei die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f die Wellenvektoren des Anfangs- und Endzustandes vor und nach der Anregung des Elektrons aufgrund des photoelektrischen Effektes beschrieben. \vec{G} stellt einen reziproken Gittervektor dar und \vec{k}_{Phonon} beschreibt den kleinen, in der Regel zu vernachlässigen Phononenimpuls. Für die Energie E und einen Wellenvektor nahe bei \vec{k} kann der interne Elektronenstrom nach Gleichung 2.5 angegeben werden²

$$I_{int}(E, \hbar\omega, \vec{k}) = \sum |\Psi_f| \mathcal{H} |\Psi_i|^2 f(E_i) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \cdot (E - E_f(\vec{k})), \quad (2.5)$$

wobei durch $f(E_i)$ die Fermi-Verteilung beschrieben wird. Für eine Detektion muss die Energie des Endzustandes E_f der Energie E entsprechen. Der Anfangszustand muss hierbei einem besetzten Zustand repräsentieren.

- Propagation:

Nach der Anregung der Elektronen in einen unbesetzten Zustand oberhalb des Vakuumniveaus aufgrund des Photoeffektes bewegen sich diese durch den Festkörper zur Oberfläche. Im Rahmen der Bewegung zur Festkörperoberfläche unterliegen sie dabei einer großen Anzahl an inelastischen Streuprozessen hauptsächlich mit anderen Elektronen oder Phononen. Die so wechselwirkenden Elektronen verlieren dabei einen Teil ihrer kinetischen Energie und damit verbunden die Informationen über ihren Anfangszustand (vgl. Abbildung 2.2 (b)). Sie tragen auf diese Weise zum Sekundärelektronenhintergrund des Photoelektronenspektrums bei. Die auftretenden Streuprozesse schränken die mittlere freie Weglänge der Elektronen ein, wodurch es nur Elektronen aus oberflächennahen Atomlagen möglich ist den Festkörper zu verlassen. Dies spiegelt sich in der sehr hohen Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie wieder.³

²Es ist notwendig an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass nur Elektronen mit Energien oberhalb des Vakuumniveaus detektiert werden können (vgl. Abbildung 2.2 (b)).

³Eine genauere Beschreibung des Einflusses inelastischer Streuprozesse auf die mittlere freie Weglänge

- Austritt der Elektronen ins Vakuum

Nachdem die angeregten Photoelektronen mit der durch Gleichung 2.1 gegebenen kinetischen Energie an die Oberfläche des Festkörpers gelangen, durchdringen sie diese und treten ins Vakuum aus. Hierbei überwinden sie die Oberflächenbarriere, welche durch die Austrittsarbeit Φ der Probe beschrieben wird. Im Vakuum ist dann die Dispersionsrelation für freie Elektronen nach Gleichung 2.6 gültig.

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2 \cdot m_e} \quad (2.6)$$

Bei Brechung der Elektronen an der Festkörperoberfläche bleibt nur die parallele Komponente des Wellenvektors erhalten ($\vec{K}_{f||} = \vec{k}_{f||}$). Unter der Voraussetzung, dass die Endzustände der angeregten Photoelektronen in Form freier Elektronenparabeln beschrieben werden können, ist eine Bestimmung der Parallelkomponente des Wellenvektors nach Gleichung 2.7 möglich.

$$\vec{k}_{||}^{ex} = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} \cdot E_{kin}} \sin \Theta \quad (2.7)$$

Die senkrechte Komponente des Wellenvektors bleibt hingegen beim Durchtritt durch die Oberfläche des Festkörpers nicht erhalten. Damit verbunden werden für die Endzustände E_f freie Elektronenparabeln angenommen, welche um ein sogenanntes „inneres Kristallpotential“ V_0 verschoben sind. Die hierfür gültige Beziehung lautet:

$$\vec{k}_{\perp}^{ex} = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} \cdot E_{kin} + e|V_0|}. \quad (2.8)$$

Unter Heranziehung der beiden Fundamentalgleichungen Gleichung 2.7 und Gleichung 2.8 ist es möglich sowohl die Parallelkomponente des Wellenvektors als auch seine senkrechte Komponente zu bestimmen. Daraus folgend kann die komplette Bandstruktur besetzter Zustände mit Hilfe winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie experimentell erschlossen werden.

Für eine detaillierte und weiterführende Beschreibung der oben dargestellten Stufen des Photoemissionsprozesses möchte ich auf die Werke von S. Hüfner [Hüfner (1995)], H. Lüth [Lüth (1993)] sowie M. Cardona und L. Ley [Cardona & Ley (1978)] verweisen. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Unterteilung des Photoemissionsprozesses um eine „künstliche“ Vereinfachung. Diese Trennung kann aber als gerechtfertigt begriffen werden, da die Resultate nach dem Ein-Stufen-Modell nicht signifikant von Resultaten nach dem Drei-Stufen-Modell abweichen [Hüfner (1995)].

2.1.3 Definition der Bindungsenergie E_B

Mit Hilfe des Photoeffektes angeregte Elektronen können den Festkörper mit einem Überschuss an kinetischer Energie (vgl. Gleichung 2.1) verlassen. Sie können anhand ihrer kinetischen Energie detektiert werden. Die auf diesem Wege gemessene Energieverteilungskurve

sowie der daraus resultierenden Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie wird im späteren Kapitel 2.1.4 gegeben.

stellt ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte (*Density of States, DOS*) im Festkörper dar.

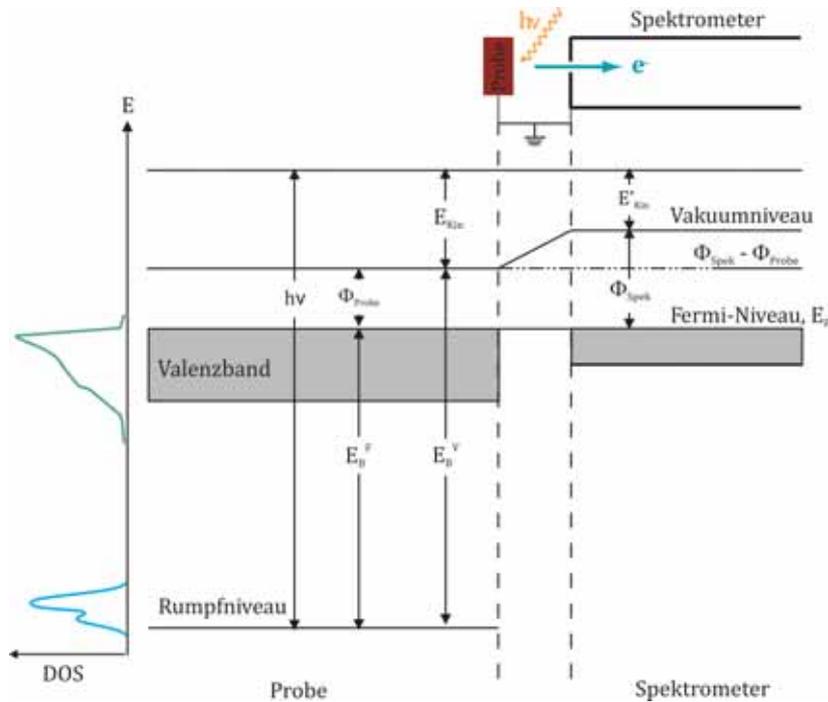


Abbildung 2.3: Schema der bei PES-Experimenten relevanten Energien am Beispiel einer metallischen Probe. Die mit dem Spektrometer elektrisch leitend verbundene Probe weist ein dem Spektrometers identisches elektrochemisches Potential auf. Durch ein Photon der Energie $h\nu$ wird ein Elektron mit der Energie E_{kin} relativ zum Vakuumniveau emittiert. Das Elektron wird vom Spektrometer (Austrittsarbeit Φ_{Spek}) mit der Energie E'_{kin} gemessen. Auf der linken Seite wird schematisch die elektronische Zustandsdichte (DOS) für Valenzbandanregungen als auch für die Anregung von Rumpfniveauelektronen gezeigt [Graphik nach [Alfredsson (2005)]].

Die in Gleichung 2.1 angegebene kinetische Energie E_{kin} entspricht der kinetischen Energie der Photoelektronen an der Probenoberfläche. Im Spektrometersystem kommt es aber zur Detektion der kinetischen Energie E'_{kin} . Beide Energien sind, grundsätzlich aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten vom Probe Φ_{Probe} und Spektrometers Φ_{Spek} , verschieden. Dies schließt ebenfalls unterschiedliche Vakuum-Niveaus von Probe und Spektrometer ein wie anhand Abbildung 2.3 deutlich wird. Während der Durchführung eines Photoelektronenspektroskopie- Experimentes sind Probe und Spektrometer zur Minimierung von Aufladungseffekten als auch zur Aufrechterhaltung eines wohldefinierten und vorgegebenen Potentials elektrisch leitend miteinander verbunden. Die entsprechenden Energieniveaus unter der Annahme einer metallischen Probe sind ebenfalls in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Da sich Probe und Spektrometer somit im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sind die elektrochemischen Potentiale bzw. die Fermi-Niveaus der Probe und des Spektrometers identisch. Auf seinem Weg zwischen Probenoberfläche und Spektrometer wirkt auf das emittierte Photoelektron eine Potentialdifferenz $\Phi_{Spekt} - \Phi_{Probe}$. Diese ergibt sich als Differenz der Spektrometerraustrittsarbeit Φ_{Spek} und der Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} . Daraus folgend ergibt sich die kinetische Energie eines Elektrons oberhalb der Probe nach Gleichung 2.9.

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B^F - \Phi_{Probe} \quad (2.9)$$

Vom Spektrometer wird sie jedoch als kinetische Energie E'_{kin} , beschrieben durch nachfolgende Gleichung 2.10, gemessen.

$$E'_{kin} = \hbar\omega - E_B^F - \Phi_{Spek} \quad (2.10)$$

E_B^F bezeichnet dabei die Bindungsenergie des Photoelektrons relativ zum Fermi-Niveau. Die ebenfalls in Abbildung 2.3 abgebildete Bindungsenergie E_B^V repräsentiert das Ionisationspotential. Es ist zu beachten, dass die Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} nicht explizit auftaucht, wohl aber die Spektrometerraustrittsarbeit Φ_{Spek} . Die kinetische Energie eines Elektrons an der Probenoberfläche im Spektrometer kann demnach nach Gleichung 2.11 ermittelt werden.

$$E'_{kin} = E_{kin} + (\Phi_{Spek} - \Phi_{Probe}) \quad (2.11)$$

Durch eine Subtraktion des Kontaktpotenziales $\Phi_{Spekt} - \Phi_{Probe}$ in Gleichung 2.1 kann die Probenaustrittsarbeit als unbekannt Größe eliminiert werden (vgl. Gleichung 2.12).

$$E'_{kin} = \hbar\omega - E_B^F - \Phi_{Spek} \quad (2.12)$$

Konventionsgemäß erfolgt dabei die Zuordnung der Lage des Fermi-Niveaus metallischer Proben zu einer Bindungsenergie von $E_B^F = E_B = 0$ eV. Dies entspricht einer Bindungsenergieachse relativ zum Fermi-Niveau anstelle des meist nicht bekannten Vakuumniveaus. Aufgrund der Unabhängigkeit der Austrittsarbeit des verwendeten Photoelektronenspektrometers von der zu untersuchenden Probe kann eine in regelmäßigen Abständen durchzuführende Kalibrierung der Energieachse des Spektrometers durch die Ermittlung der Lage des Fermi-Kante oder anhand bekannter Bindungsenergien der Rumpfniveaus zum Beispiel anhand metallischer Referenzproben erfolgen.

2.1.4 Oberflächenempfindlichkeit und Ultra-Hochvakuum-Bedingung

Die sehr hohe Oberflächen sensitivität der Photoelektronenspektroskopie ist eine ihrer bedeutendsten Eigenschaften. Hierfür sind hauptsächlich die folgenden zwei Punkte maßgeblich verantwortlich:

- die geringe mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen im Festkörper sowie
- die Empfindlichkeit einer Festkörperoberfläche gegenüber Restgas-Adsorbaten,

welche in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Die Photonen der Anregungsstrahlung dringen sehr tief (wenigstens mehrere 100 nm) in die Festkörper- Probe ein und regen dabei Elektronen aufgrund des Photoeffektes an, welche sich anschließend durch den Festkörper in Richtung Oberfläche bewegen. Auf ihrem Weg zur Oberfläche (Schritt 2 im 3-Stufen-Modell der Photoemission, vgl. Abschnitt 2.1.2) werden die Photoelektronen elastisch und inelastisch gestreut. Mögliche auftretende Wechselwirkungsprozesse sind dabei die inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die Anregung von Plasmonen sowie Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Elektron-Phonon-Wechselwirkungen treten dabei besonders bei geringen Energien auf. Die charakteristischen

Emissionen eines Photoelektronenspektrums werden durch ungestreute bzw. elastisch gestreute Photoelektronen hervorgerufen, während dessen inelastisch gestreute Photoelektronen im Festkörper verbleiben. Diese tragen zum Sekundärelektronenhintergrund des Photoelektronenspektrums bei. Der Grund hierfür liegt im Verlust kinetischer Energie und der auftretenden Impulsänderung aufgrund der inelastischen Wechselwirkungsprozesse. Dieser Zusammenhang kann mittels der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Festkörper erklärt werden, welche für zwischen fünf bis zu einigen 100 Å beträgt, wobei typische Werte im Bereich 5 – 50 Å liegen.

Die mittlere freie Weglänge λ beschreibt dabei die Entfernung, welche ein Elektron im Mittel wechselwirkungsfrei zurücklegt. Sie ist durch verschiedene inelastische Wechselwirkungsmöglichkeiten begrenzt. Es handelt sich hierbei um eine elementspezifische Größe, welche abhängig ist von der kinetischen Energie der Elektronen [Wertheim *et al.* (1992); Seah & Dench (1979)]. In Abbildung 2.4 wird diese Energieabhängigkeit der mittleren freien

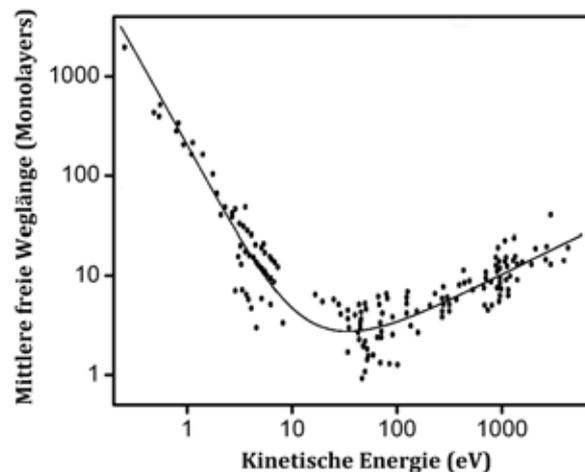


Abbildung 2.4: „Universelle Kurve“ der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Die mittlere freie Weglänge entspricht dabei der Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie. Die Punkte entsprechen Messwerten für verschiedene Elemente [Seah & Dench (1979)] [Graphik nach [Lüth (1993)]].

Weglänge durch die „universelle Kurve“ beschrieben. Diese stellt aufgrund der Elementspezifität der mittleren freien Weglänge einen rein qualitativen Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen und deren kinetischer Energie dar. Zunächst kommt es zu einem Abfall bis zu einem Minimum der mittleren freien Weglänge im Bereich von 20 eV, gefolgt von einem erneutem Anstieg, welcher durch ein Potenzgesetz der Form $E^{1/2}$ beschrieben werden kann [Briggs & Grant (2003); Wertheim *et al.* (1992); Seah & Dench (1979); Attard & Barnes (1998)]. Ursächlich für den zuletzt genannten potentiellen Verlauf der mittleren freien Weglänge sind insbesondere Elektron-Elektron-Streuprozesse. Die mittlere freie Weglänge ist dabei ein Parameter, welcher die Austrittstiefe der durch Photoionisation angeregten Elektronen begrenzt. Im Energiebereich, welcher für diese Arbeit von Interesse ist, zwischen 10 eV und 1500 eV beträgt sie nur wenige Å. Dies bedeutet, dass nur Elektronen aus oberflächennahen Schichten die Probe verlassen können ohne an Streuprozessen beteiligt gewesen zu sein. Es kann daher zusammenfassend festgestellt werden,

dass ein erster Punkt, welcher die sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie bestimmt, durch die starken Wechselwirkungen der Photoelektronen im Festkörper bedingt ist, was sich in einer sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen und somit in einer sehr geringen Elektronenaustrittstiefe niederschlägt.

Die Lebensdauer einer sauberen Festkörperoberfläche wird begrenzt durch Restgas-Adsorptionen (vgl. Abbildung 2.5). Es kann sich hierbei um Atome sowie Moleküle aus der Luft, so zum Beispiel um Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Wasser (H_2O) oder auch um Kohlenmonoxid (CO) handeln.

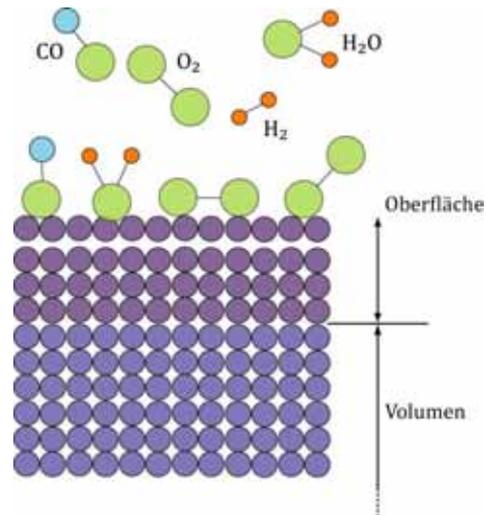


Abbildung 2.5: Oberflächenempfindlichkeit- und Reinheit [Die Graphik wurde nach <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP4/lehre/> angefertigt].

Unter der Annahme eines Haftungskoeffizienten von $S = 1$, d.h. es kommt zur Adsorption aller Fremdatome- und Moleküle an der Oberfläche, sowie eines Vakuumdruckes von $p = 1.3 \times 10^{-6}$ mbar (Hochvakuum-Bedingung) wird in einer Sekunde eine Monolage (ML) an Restgas-Adsorbaten auf der Oberfläche abgeschieden. Die Zeit t_{ML} zur Bildung einer Monolage an Verunreinigungen ist abhängig vom Vakuumdruck und kann mit Hilfe von Gleichung 2.13 bestimmt werden.

$$t_{ML} = \frac{3.8 \times 10^{-6}}{p \times S} \text{ mbar s} \quad (2.13)$$

Um einen Zeitrahmen von mehreren Stunden zu gewährleisten, wie er für die Untersuchung elektronischer Eigenschaften von Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie erforderlich ist, muss daher notwendiger Weise unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen (UHV) gearbeitet werden. Dafür ergibt sich nach Gleichung 2.13 ein Zeitfenster von 3.5 bis 10.6 Stunden unter der Voraussetzung eines Haftkoeffizienten von $S = 1$, sowie eines Druckes von $p = 1.3 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-10}$ mbar. Da aber der Haftkoeffizient der Fremdatome i.A. kleiner als 1 ist, d.h. es kommt nicht zur Adsorption aller Fremdatome, resultiert daraus eine Ausdehnung der Zeitskala. Es kann nur bei Untersuchungen unter UHV-Bedingungen die atomare Reinheit der untersuchten Substratoberflächen sowie Grenzflächen ohne Kontaminationen durch Restgas über eine längere Messzeit gewährleistet werden [Hüfner (1995); Lüth (1993); Attard & Barnes (1998); Henzler & Göpel (1991)].

Quelle	Anregungsenergie [eV]	Relative Intensität [Photonen/s]	Typische Intensität auf der Probe [Photonen/s]	Linienbreite [meV]
He I	21.21	100	1×10^{12}	3
Satelliten	23.09, 23.75, 24.05	< 2		
He II	40.82	20*	2×10^{11}	17
	48.38	2*		
Satelliten	51.0, 52.32, 53.00	jeweils < 1		
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486.6	100	1×10^{12}	830
Satelliten $K_{\alpha 3}$	1496.3	7		
Satelliten $K_{\alpha 4}$	1498.3	3		
Al $K_{\alpha 1,2}$ Mono	1486.6		3×10^{12}	165
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253.6	100	1×10^{12}	680
Satelliten $K_{\alpha 3}$	1262.1	9		
Satelliten $K_{\alpha 4}$	1263.1	5		

Tabelle 2.1: Typische Anregungslichtquellen für die Photoelektronenspektroskopie. Die in einigen Fällen mit (*) gekennzeichneten relativen Intensitäten repräsentieren Schätzwerte und sind jeweils abhängig von den Bedingungen während der Gasentladung. [Werte nach Liith (1993); Cardona & Ley (1978); Fellner-Feldegg et al. (1974)]

2.2 Instrumentelle Aspekte

2.2.1 Lichtquellen für die Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie kann entsprechend der Anregungsenergie der verwendeten Photonenquelle unterschieden werden in:

- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) mit Anregungsenergien von $\hbar\omega = 100\text{--}1500$ eV und
- Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit Anregungsenergien von $\hbar\omega = 5\text{--}100$ eV.

Die Auswahl der Lichtquelle für die Photoelektronenspektroskopie wird bestimmt durch die experimentellen Anforderungen an die maximale Auflösung, die benötigte Intensität und Photonenenergie. Zur Anregung von Photonen der benötigten Photonenenergie- und Intensität stehen im Rahmen der Photoelektronenspektroskopie verschiedenen Anregungslichtquellen zur Verfügung. Diese sind in Tabelle 2.1 anhand ihrer Anregungsenergien, relativen Intensitäten, Photonenintensitäten auf der Probe sowie Linienbreiten zusammengefasst. Im Folgenden werden die, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, verwendeten Lichtquellen vorgestellt.

Als Lichtquelle für die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) werden vor allem Edelgasresonanzlampen vorwiegend mit Helium als Füllgas verwendet, welche einen Bereich der Anregungsenergie von 10 bis 50 eV abdecken (vgl. hierzu Tabelle 2.1). Die charakteristische Emission einer He-Gasentladungslampe besitzt eine natürliche Linienbreite von

nur wenigen meV. Es ist zwischen zwei Energien für die angeregte Strahlung zu unterscheiden. Zum einem kommt es bei Anregung neutraler Atome zu einem $\text{He}2p \rightarrow \text{He}1s$ Übergang und es wird die intensitätsstarke HeI-Strahlung ($\hbar\omega = 21.21 \text{ eV}$) angeregt. Die, die HeI-Strahlung begleitenden, weiteren Spektrallinien der Satelliten tragen nur sehr gering zum Untergrund bei. Im Allgemeinen wird bei Verwendung der HeI-Strahlung ohne Monochromator zwischen Lampe und Probe gearbeitet. Werden hingegen $\text{He}^+2p \rightarrow \text{He}^+1s$ Übergänge angeregt, kommt es zur Erzeugung von HeII-Strahlung ($\hbar\omega = 40.82 \text{ eV}$) aus in der Entladung angeregten He^+ -Ionen. Die Kombination aus einfacher technischer Realisierung einer Ausbeute an hohen Lichtintensitäten und hohem Photoionisationsquerschnitt für die HeI- als auch die HeII-Strahlung im Energiebereich von 10 bis 50 eV macht die He-Gasentladungslampe besonders attraktiv für Valenzbandstudien. Realisierbare Auflösungen liegen hierbei im Bereich von 0.1 – 0.3 eV. Die Aufnahmezeit eines Spektrums für einen Energiebereich von $\Delta E = 20 \text{ eV}$ beträgt dabei nur einige Sekunden bis wenige Minuten [Cardona & Ley (1978)].

Für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Durchführung von Rumpfniveau-Untersuchungen sind höhere Anregungsenergien im Bereich von 100–1500 eV erforderlich. Daher werden für diesen Energiebereich Standard-Röntgenröhren als Anregungslichtquellen verwendet. Es handelt sich hierbei um konventionelle Photonenquellen, deren charakteristische Emissionslinien durch das Anodenmaterial bestimmt werden. Als Anodenmaterial werden gebräuchlichsterweise Aluminium oder Magnesium verwendet. In einer Röntgenröhre kommt es dabei zur Beschleunigung von Elektronen mit einer Energie von bis zu 15 keV auf die Anode. Die dabei angeregte Röntgenstrahlung besteht größtenteils aus $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung des jeweiligen Anodenmaterials. Die Anregungsenergie einer solchen Lichtquelle beträgt für Al $\text{K}_{\alpha 1,2}$ 1486.6 eV und für Mg $\text{K}_{\alpha 1,2}$ 1253.6 eV. Die natürliche Linienbreite der emittierten $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung beträgt einige 100 meV (vgl. hierzu Tabelle 2.1). Aufgrund der schlechten Auflösung der $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -Linien, resultierend aus ihrem Doublet-Charakter, des Auftretens von Satellitenlinien und eines nicht zu vernachlässigenden Untergrundes hervorgerufen durch Röntgenbremsstrahlung, kann $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung nicht zu Untersuchung der Linienformen und Feinstrukturuntersuchungen der Rumpfniveaus, der Analyse chemischer Verschiebungen sowie zu Valenzbandstudien herangezogen werden. Eine Optimierung der Auflösung mittels monochromatisierter Röntgenstrahlung ist daher erforderlich. Mit Hilfe des Monochromators ist es möglich unerwünschte Strahlung wie sie zum Beispiel in Form von Satellitenlinien auftritt, zu unterdrücken sowie die Linienbreite der Al K_{α} -Strahlung zu verbessern (vgl. Tabelle 2.1) [Fellner-Feldegg *et al.* (1974); Baer *et al.* (1975)].

2.2.2 Analysator und Detektor

Mittels eines Photoelektronenspektrometers kommt es zur Messung der Anzahl photoemittierter Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie. Dementsprechend ist ein solches Spektrometer mit einem energiedispersiven Element (Analysator) und einem Elektronendetektor ausgestattet. Für die Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen stehen die nachfolgenden vier Methoden zur Verfügung.

1. Nutzung von Resonanzen in stattfindenden Streuprozessen
2. Flugzeitmethode („Time-of-Flight- Methode“), bei welcher es zur Zeitmessung für eine definierte, durch das Teilchen zurückgelegte, Distanz kommt

3. Abbremsung der Teilchen mittels eines elektrischen Verzögerungsfeldes (retarding electric field)
4. Ablenkung des Teilchenstrahles durch magnetische oder elektrische Felder

Die letzten zwei genannten Möglichkeiten sind dabei besonders für die Anwendung im Zuge der Photoelektronenspektroskopie geeignet. Als elektrostatische Analysatoren kommen hauptsächlich zwei Typen zum Einsatz, der konzentrische Halbkugelanalysator (CHA) sowie der zylindrische Spiegelanalysator (CMA) [Ibach (1977); Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003)].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Spektrometersystem (vgl. Abschnitt 2.3.1) ist mit einem konzentrischen, hemisphärischen Analysator (CHA- Analysator) ausgestattet, dessen prinzipieller Aufbau durch Abbildung 2.6 verdeutlicht wird. Zwischen zwei Halbschalen mit den Innenradius R_1 und dem Aussenradius R_2 wird ein Ablenkpotezial ΔV angelegt, so dass die äussere Kugelschale auf einem negativen Potenzial (U_2) und die innere Kugelschale auf einem positiven Potenzial (U_1) liegt. Dementsprechend durchlaufen Elektronen unterschiedlicher Energie den Analysator auf Kreisbahnen mit unterschiedlichen Radien. Nur Elektronen der Energie E_0 , welche den Analysator auf der Zentralbahn mit dem Radius R_0 durchqueren, können den Austrittsspalt passieren. Elektronen mit gleicher Energie aber unterschiedlichen Eintrittswinkeln α werden im Fokus in der Ebene des Austrittsspalt wieder zusammengeführt. Entspricht E_0 der kinetischen Energie eines Elektrons, welches sich auf der Zentralbahn mit dem Radius R_0 durch den Analysator bewegt, so wird die Beziehung zwischen Ablenkpotezial $\Delta V = U_2 - U_1$ und der Energie E_0 durch Gleichung 2.14 angegeben.

$$e \cdot \Delta V = E_0 \cdot \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.14)$$

Die kinetische Energie E_0 wird hierbei auch als Passenergie bezeichnet. Der CHA-Analysator kann daher als Energie-Bandpass- Filter für Elektronen der Energie E_0 betrachtet werden. Die relative Auflösung $\Delta E/E_0$ des Analysators ist gegeben durch Gleichung 2.15.

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{d}{2R_0} - \frac{\alpha^2}{4}, \quad (2.15)$$

wobei α den Öffnungswinkel des Analysators, d die Breite des Ein- und Austrittsspalt sowie R_0 den mittleren Radius (Radius der Zentralbahn) der beiden Halbkugeln beschreiben. Der CHA- Analysator kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden, dem Constant Retard Ratio (CRR)-Modus und dem Fixed Analyzer Transmission (FAT)-Modus [Briggs & Grant (2003)]. Für die Messungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurde der FAT-Modus genutzt. Dabei wird das an die beiden Halbkugelschalen angelegte Potenzial ΔV konstant gehalten, d.h. nur Elektronen mit einer festen kinetischen Primärenergie können den Analysator durchlaufen. Für die Spektrenaufnahme wird dann die Abbremsspannung an der Eintrittslinse variiert. Die Potentialdifferenz $\Delta V = U_2 - U_1$ zwischen innerer und äußerer Halbschale fokussiert nun Elektronen einer konstantem Passenergie E_0 auf den Austrittsspalt des Analysators. Für diesen Modus ist ΔE unabhängig von E und das Spektrum wird als $N(E)$ aufgenommen. Der Vorteil dieses Betriebsmodus liegt in einer konstanten spektralen Auflösung über alle Bereiche des Spektrums und in der einfachen Gewinnung quantitati-

ver Informationen. Die Verwendung des FAT- Modus führt aber zu einer Verschlechterung des Signal- Rausch- Verhältnisses bei niedrigen Energien. Typische in einem Photoelektronenspektrometer zur Anwendung kommende Detektoren sind Channeltrons oder Multi-Channel- Plates (MCPs) Briggs & Grant (2003). Im verwendeten Spektrometersystem PHI 5600ci kommt ein Multi- Channel- Plate zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um ein Arrangement von von mehreren, parallel angeordneten Channeltronröhren. Bei einem System mit nur einem Detektor wird jeweils nur die Zahl der Elektronen gemessen, welche die exakte Passenergie besitzen und sich genau auf der Zentralbahn zwischen beiden Halbkugeln bewegen. Elektronen mit etwas niedriger oder höherer Passenergie, die sich infolge dessen auf leicht abweichenden Bahnen bewegen, werden nicht detektiert. Durch die Verwendung eines Channel- Plates kommt es auch zur Erfassung dieser Elektronen. Dies resultiert in einer Zeitersparnis bei der Spektrenaufnahme und zu einer verbesserten Effizienz des Systems.

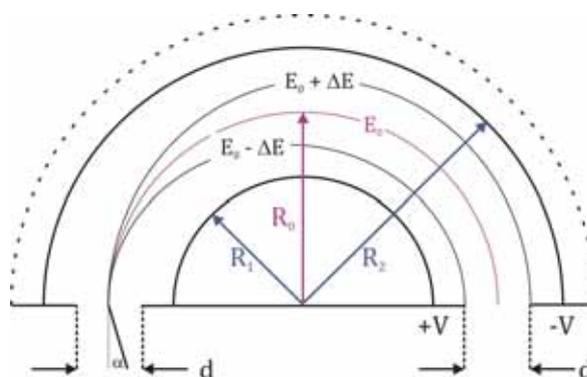


Abbildung 2.6: Schematik eines konzentrischen, hemisphärischen Analysators. Zwischen zwei konzentrischen Kugelschalen (innerer Radius R_1 , äußerer Radius R_2) wird ein Ablenkpotenzial ΔV angelegt. Der Ein- und Austrittsspalt der Breite d liegen auf der Zentralbahn mit dem Radius R_0 . Dargestellt sind mögliche Bahnen eines unter dem Winkel α eintretenden Elektrons [Graphik nach [Briggs & Grant (2003)]]].

2.2.3 Energiekalibrierung des Spektrometers

Um alle Möglichkeiten zur Untersuchung der chemischen (Bindungsverhältnisse, chemischen Zusammensetzung) sowie der elektronischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen, Festkörpern als auch von Ober- und Grenzflächen mittels Photoelektronenspektroskopie voll nutzen zu können, ist eine exakte Kalibrierung der spektralen Energieachse notwendig [Briggs & Grant (2003); Moulder *et al.* (1992)]. So können zum Beispiel Informationen über Bindungsverhältnisse aus der Bestimmung der präzisen Energielage der Rumpfniveaus gewonnen werden. Da verschiedene chemischen Umgebungen Verschiebungen um nur wenige Elektronenvolts in der Linienposition der Rumpfniveaus der Elemente verursachen, muss die Energiekalibrierung mit einer Genauigkeit von ± 0.1 eV oder besser. Nur so ist eine vollständige Interpretation sowie ein Vergleich der Ergebnisse mit anderen Spektrometersystemen zu gewährleisten. Für die Durchführung der Energiekalibrierung stehen drei verschiedene Methoden zur Verfügung, die im Folgenden kurz skizziert werden.

(a) Graphitisches C_{1s} -Signal

Auf allen Proben, welche noch nicht einer Reinigungsprozedur wie zum Beispiel durch Ionenätzen unterzogen wurden, findet sich Kohlenstoff als Verunreinigung auf

Element	Al K_{α}	Mg K_{α}
Cu3p	75.14 ± 0.02	75.13 ± 0.02
Au4f _{7/2}	83.98 ± 0.02	84.00 ± 0.02
Ag3d _{5/2}	368.26 ± 0.02	368.27 ± 0.02
Cu2p _{3/2}	932.67 ± 0.02	932.66 ± 0.02
CuL ₃ MM [KE]	567.96 ± 0.02	334.94 ± 0.02

Tabelle 2.2: Kalibrierungsenergien für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Alle Werte in eV) [Daten aus [Seah (1989)]].

der Probenoberfläche. Durch die Vermessung des C1s Rumpfniveaus des graphitischen Anteils am Kohlenstoff sowie einer anschließenden Kalibrierung des gesamten Spektrums auf den in der Literatur angegebenen Wert von 284.4 eV [Wagner (1979); Estrade-Szwarczopf & Rousseau (1988)] können auftretende Aufladungseffekte berücksichtigt werden. Diese Verfahren birgt den Nachteil in sich, dass in dem aufgrund von Kohlenstoffverunreinigungen auftretenden C1s Signal nicht nur Komponenten des graphitischen Kohlenstoffs enthalten sind, sondern auch Signale in Form von Kohlenstoffen aus Pumpenöl für die Vakuumerzeugung, Karbonaten und Hydrokarbonaten. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der Verwertbarkeit des graphitischen C1s Signals als Referenzsignal für die Energiekalibrierung.

(b) Interne Standards

Als interner Standard wird ein auf der Probenoberfläche vorhandenes, mit XPS sehr gut nachzuweisendes Element, dessen Energieposition bekannt ist, bezeichnet. Es wird bei der Verwendung interner Standards vorausgesetzt, dass die Energielage des verwendeten Elements während der Messreihe unverändert bleibt [Briggs & Grant (2003)].

(c) Externe Standards

Als dritte Referenzmethode ist eine Verwendung externer Standards möglich, wobei die Energiekalibrierung anhand der bekannten energetischen Positionen der Rumpfniveaus (XPS) bzw. durch die Bestimmung der Lage der Fermi-Kanten (UPS) erfolgt.

In den letzten Jahrzehnten wurde ausgehend von der Arbeit von G. Schön *et al.* [Schön (1972)] im Jahre 1972 eine Vielzahl von Arbeiten zur Energiekalibrierung mittels metallischer Referenzproben veröffentlicht [Johansson *et al.* (1973); Asami (1976); Richter & Peplinski (1978); Powell *et al.* (1979); Wagner *et al.* (1979); Fuggle & Martensson (1980); Lebugle *et al.* (1981); Anthony & Seah (1984); Seah (1989)]. Es wurde hierbei die Kalibrierung der Energieachse anhand von Silber (Ag), Gold (Au) und Kupfer- (Cu) Referenzen diskutiert. Diese Elemente weisen als Vorteile auf, dass sie leicht zu reinigen sind zum Beispiel mittels Ionenätzen, dass sie chemisch inert sind und dass es sich bei ihnen um stabile Leitermaterialien handelt. Beispielfhaft sind die in der Arbeit von M. P. Seah im Jahre 1989 [Seah (1989)] angegebenen Bindungsenergien zur Energiekalibrierung in Tabelle 2.2 zusammengestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Energiekalibrierung mittels der atomar sauberen, metallischen Referenzproben Silber, Gold und Palladium durchgeführt. Für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden die bekannten Bindungsenergien der

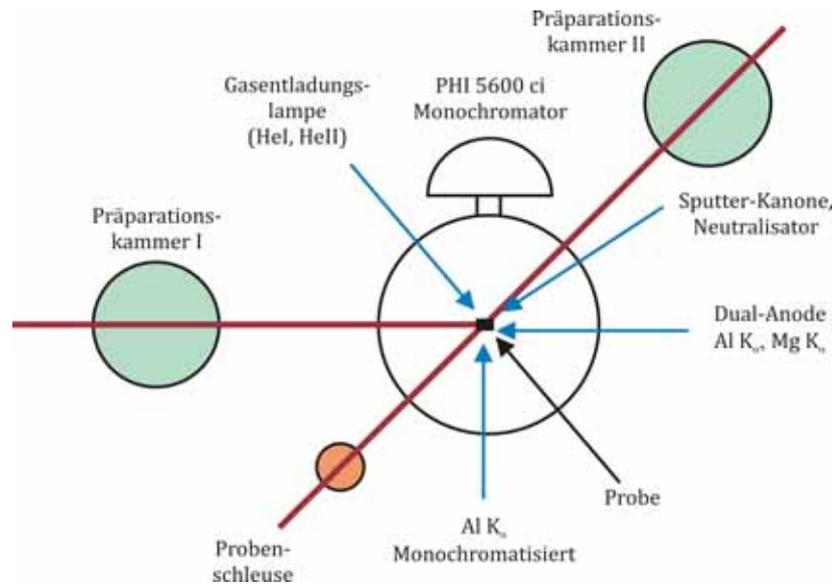
Rumpfniveaus von Silber ($\text{Ag}3d_{5/2} = 368.3 \text{ eV}$), Gold ($\text{Au}4f_{7/2} = 84.0 \text{ eV}$) und Palladium ($\text{Pd}3d_{5/2} = 335.1 \text{ eV}$) [Moulder *et al.* (1992)] verwendet um die Energieachse zu anpassen. Im Rahmen der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie wurde das Valenzbandspektrum der jeweiligen Referenz verwendet um die deutlich sichtbare Fermi-Kante zur Definition des Nullpunktes der Bindungsenergie zu benutzen.

2.3 Experimentelles Setup

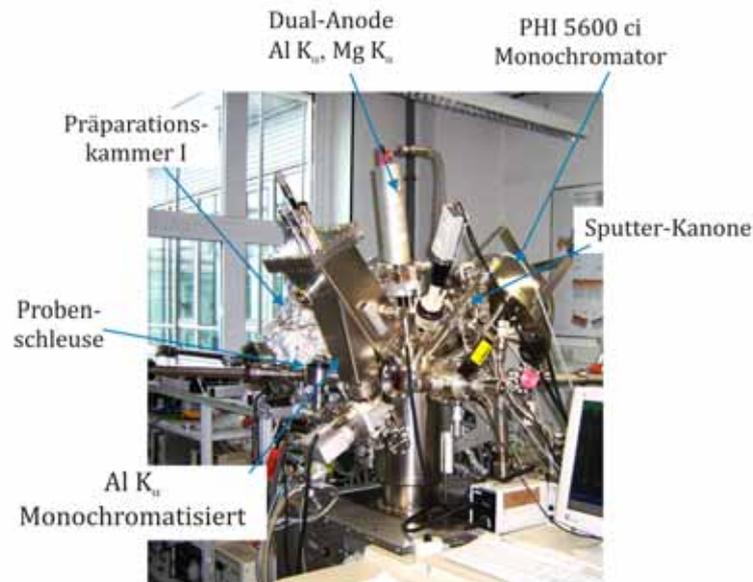
2.3.1 Photoelektronenspektrometersystem: PHI 5600ci

Für die in dieser Arbeit diskutierten Grenzflächenexperimente wurde das am IFW Dresden zur Verfügung stehenden Photoelektronenspektrometer PHI 5600ci der Firma Physical Electronics verwendet. Nachfolgend wird dieses Spektrometersystem mit seinen wichtigsten Spezifikationen vorgestellt.

Das Spektrometersystem besteht dabei aus folgenden Komponenten: Kontroll- Computer, Elektronik- Einheiten, Probenschleuse für den Probentransfer, zwei Präparationskammern, einer Hauptkammer, einer Sputterkanone, einem Neutralisator, drei verschiedenen Anregungslichtquellen sowie einem PHI 5600ci Halbkugelanalysator. Die Hauptkammer stellt mit einem Basisdruck von $p = 1 \cdot 10^{-10}$ mbar Ultra-Hochvakuum-Bedingungen bereit. Die Vakuumerzeugung erfolgt hierbei mittels einer Pumpenkombination bestehend aus einer Titan- Ionengetterpumpe und einer Titan-Sublimationspumpe. Die Hauptkammer ist bei diesem Spektrometersystem vakuumtechnisch von den zwei zur Verfügung stehenden Präparationskammern abgetrennt. Beide Präparationskammern mit einem Basisdruck von $p < 4 \cdot 10^{-10}$ mbar werden jeweils über eine Turbomolekularpumpe in Kombination mit einer Membranpumpe als Vorpumpe gepumpt. Sie ist ausgestattet mit einem heizbaren Manipulator, welcher zum Beispiel eine Durchführung der Probenpräparation bei verschiedenen Substrattemperaturen als auch von Ausheizexperimenten zur Reinigung von Probenoberflächen gestattet. Die in Abbildung 2.7 (a) und (b) mit Präparationskammer I gekennzeichnete Kammer bietet des weiteren die Möglichkeit des Verdampfens organischer Materialien bzw. von Metallen durch den Anbau entsprechender Verdampfer. Es ist möglich die Kammer mit drei Verdampfern für organische Halbleitermaterialien sowie einem Metallverdampfer gleichzeitig auszustatten. Über die mittels einer Turbomolekularpumpe gepumpte Schleuse (Basisdruck $p = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) ist es möglich Proben in die Hauptkammer zu transferieren. Mittels eines Lineartransfer-Systems ist es nun wiederum möglich die Proben innerhalb des Spektrometersystem zu den jeweiligen Präparationskammern und zurück in die Hauptkammer zu transportieren, was durch die vakuumtechnische Trennung von Haupt- und Präparationskammern ohne Unterbrechung des UHV möglich ist. Eine Oberflächenreinigung als auch die experimentelle Untersuchung von Tiefenprofilen ist mittels einer an der Hauptkammer installierten SPECS IQ 12-38 Sputter-Kanone möglich. Das Sputtern erfolgt hier typischerweise über Edelgasionen zum Beispiel Ar^+ in einem $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ Scanbereich und einer Sputterrate von $1 - 4 \text{ nm/min}$. Für die Vermeidung von Aufladungseffekten resultierend in einer Verschiebung der Bindungsenergien wie sie bei der Untersuchungen on Isolatormaterialien bzw. dicker Schichten organischer Materialien auftreten können, steht eine Elektronenkanone für Elektronen niedriger Energie zur Ladungskompensation zur Verfügung. Das PHI 5600ci Spektrometersystem ist mit einer nicht-monochromatisierten Dualanode zur Emission von Mg K_α sowie eine monochromatisierten Röntgenanode zur Emission von Al K_α -Strahlung ausgestattet. Als Energieanalysator ist das PHI 5600ci Spektrometersystem mit einem 150 mm Durchmesser Halbkugelanalysator für Passenergien von 2.9 eV bis 175 eV ausgestattet. Die Detektion der emittierten Elektronen erfolgt mit Hilfe eines 16-Kanal Multi-Channel-Plate Detektors. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die monochromatisierte Al K_α -Quelle (1486.6 eV) sowie die zusätzlich installierte Gasentladungslampe VUV HIS 13 der Firma Omnicron Nano-



(a): Schematische Darstellung des PHI 5600ci Photoelektronenspektrometers



(b): Spektrometersystem PHI5600ci am IFW Dresden

Abbildung 2.7: Spektrometersystem PHI 5600ci. In Abbildung 2.7 (a) ist eine schematische Darstellung des PHI 5600 ci Photoelektronenspektrometer-Systems gegeben. Die Prinzipskizze beinhaltet das Photoelektronenspektrometer mit Halbkugelanalysator, die beiden vakuumtechnisch abtrennbaren Präparationskammern, die Proben-schleuse, die Sputterkanone, den Neutralisator sowie die zur Verfügung stehenden Anregungslichtquellen. Die Abbildung 2.7 (b) zeigt das am IFW Dresden vorhandene Photoelektronenspektrometer PHI 5600ci, wobei die wichtigsten Komponenten analog zur Abbildung 2.7 (a) benannt sind.

technology zur Erzeugung von HeI-Strahlung eingesetzt. Die Gesamtenergieauflösung des Spektrometersystems bei Raumtemperatur beträgt für Röntgenphotoelektronenspektroskopie unter Verwendung monochromatisierter Al K_{α} -Strahlung 350 meV sowie 100 meV für Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie mittels HeI-Strahlung.

2.3.2 Dünne Schichten organischer Halbleiter: Schichtdeposition im Vakuum

Eine Herstellung dünner Filme organischer Halbleiter ist mittels verschiedenster Verfahren möglich, welche zum Beispiel eingeteilt werden können in lösungsmittel-basierte Abscheidungsverfahren und Vakuumabscheidungsverfahren [Horowitz (1998); Dimitrakopoulos & Malenfant (2002); Ling & Bao (2004); Shekar *et al.* (2004)]. Unter dem Begriff der Vakuumabscheidungsverfahren werden Abscheidungsverfahren unter Vakuumbedingungen zusammengefasst wie zum Beispiel die Methoden der thermischen Verdampfung, der Niedrigdruck-Gasphasen-Abscheidung (LPVPD), der gepulsten Laserabscheidung (PLD) und Langmuir-Blodgett-Techniken.

Bei der Methode des thermischen Verdampfens erfolgt die Verdampfung organischer Materialien mittels widerstandsgeheizter Verdampferquellen unter Vakuumbedingungen. Die Verdampfung beinhaltet hierbei die Sublimation der organischen Materialien. Es ist ein Prozess bei dem gasförmige Moleküle aus der Verdampferquelle das Substrat ohne Zusammenstoß im Raum zwischen Quelle und Substrat erreichen um auf diesem abgeschieden zu werden. Dieses Verfahren weist gegenüber anderen Abscheidungsverfahren die folgenden Vorteile auf:

- Abscheidung hochgeordneter Schichten,
- Sehr gute Kontrolle der Abscheideparameter (Depositionsrate, Substrattemperatur etc.),
- Abscheidung des organischen Materials auf Substraten mit sehr kleinen Abmessungen möglich sowie
- die Möglichkeit der gleichzeitigen Verdampfung mehrerer organischer Halbleiter und der Herstellung von Multischichten ohne Ablättern oder Ablösen der vorherigen Schichten während der fortschreitenden Abscheidung
- Gute Prozesswiederholbarkeit.

Nachteilig wirken sich hier aber der hohe Materialbedarf sowie die im Vergleich zu lösungsbasierten Abscheidungsverfahren hohen Anschaffungskosten für das experimentelle Setup aus. Die Methode des thermischen Verdampfens stellt ein ideales Verfahren zur Präparation dünner Schichten organischer Halbleitermaterialien mit geringer bis gar keiner Löslichkeit dar. In der Literatur wurden bisher eine Vielzahl von Studien dünner Schichten organischer Halbleiter abgeschieden mittels thermischen Verdampfens diskutiert. Beispiele hierfür sind Metallphthalocyanine [Bao *et al.* (1996); Bao & Lovinger (1997); Evans *et al.* (2003)], Oligothiophene und ihrer Derivate [Ivanco *et al.* (2007a,b)] sowie die Gruppe der Azene [Lin *et al.* (1997)]. Durch die Durchführung des thermischen Verdampfens im Vakuum kommt es zu einer Vergrößerung der mittleren freien Weglänge der Atome innerhalb des Gassstroms sowie zu einer Reduktion unerwünschter gasförmiger Verunreinigungen. Der Basisdruck stellt hierbei einen wichtigen Prozessparameter dar, da er die mittlere freie Weglänge der sublimierten organischen Halbleitermoleküle sowie den Grad der Verunreinigungen in der Nähe der Substratoberfläche bestimmt. Typischerweise erfolgt die Verdampfung bei einem Gasdruck im Bereich zwischen 10^{-5} und 10^{-9} mbar abhängig vom zu tolerierenden

Verunreinigungslevel innerhalb des Präparationssystems. Substrattemperatur und Depositionsratesind zwei weitere wichtige Parameter, welche zum Beispiel die Morphologie der dünnen Filme und darausfolgend die Transporteigenschaften von OTFTs beeinflussen [Jentsch *et al.* (1998); Dimitrakopoulos *et al.* (1996)]. Erfolgt das Verdampfen des organischen Materials in einem UHV-System (Basisdruckbereich $10^{-7} - 10^{-11}$ mbar) wird dieses spezielle Verfahren des thermischen Verdampfens als organischer Molekularstrahldeposition (OMBD) oder organischer Molekularstrahlepitaxie (OMBE) bezeichnet. Mit diesen Verfahren ist die Abscheidung auf großen Substraten als auch eine Abscheidung von Monolagen organischer Materialien mit hoher chemischer Reinheit sowie hoher struktureller Präzision möglich [Forrest (1997); Dimitrakopoulos *et al.* (1998); Dimitrakopoulos & Malenfant (2002); Schreiber (2004)].

Abscheidung dünner organischer Schichten

Wie bereits erläutert, ist die Herstellung definierter Grenz- und Oberflächen durch das thermische Aufdampfen dünner Schichten organischen Halbleiter unter UHV-Bedingungen auf verschiedene Substratmaterialien möglich. Die Präparation der untersuchten OM-Grenzflächen erfolgte durch schrittweises Aufdampfen dünner Schichten im UHV. Der Basisdruck der verwendeten Präparationskammer beträgt dabei $p < 4 \cdot 10^{-10}$ mbar für das Phi 5600ci Spektrometersystem. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, besteht für beide Spektrometersysteme eine Integration von Präparation und Analyse, was eine direkte Analyse mittels Photoelektronenspektroskopie im Anschluss an das Schichtwachstum ohne Unterbrechung der UHV-Bedingungen ermöglicht. Bereits nach der Abscheidung eines Bruchteiles einer Monolage an organischen Halbleitermaterial auf der Substratoberfläche kann es zu einer entscheidenden Änderung von deren elektronischen Eigenschaften kommen. Während der Schichtpräparation wurde daher die Abscheiderate im Bereich zwischen $0.5 - 2 \text{ \AA}/\text{min.}$ variiert. In der Regel wurden zunächst kurze Depositionszeiten gewählt ($\approx 0.5 \text{ \AA}/\text{min.}$), welche im weiteren Verlauf des Experimentes mehr und mehr heraufgesetzt wurden. Die Abscheiderate wurde mittels einer Quartz-Waage kontrolliert sowie aus dem Verhältnis von aufgedampfter Schichtdicke zu benötigter Depositionszeit berechnet. Für alle durchgeführten Experimente lag der Druck während der Schichtabscheidung im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ bis $3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die nach jeder abgeschiedenen Schicht durchgeführten XPS Übersichtsspektren für einen Bindungsenergiebereich von $0 - 1300 \text{ eV}$ bestätigten eine verunreinigungsfreie Schichtabscheidung aufgrund der herrschenden UHV-Bedingungen während des Schichtwachstums.

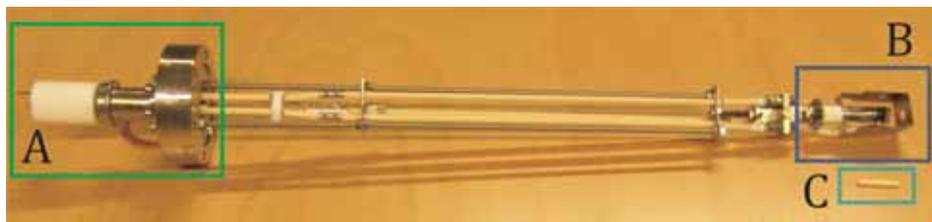


Abbildung 2.8: Seitenansicht der am IFW gefertigten Verdampfeinheit für organische Materialien.

Die für die Verdampfung der organischen Halbleiter zum Einsatz kommende Verdampfeinheit ist in Abbildung 2.8 abgebildet. Mit Hilfe dieser am IFW selbstgefertigten Effusionsquelle ist es möglich kontrolliert dünne Schichten organischen Materials abzuscheiden.

Das Material wird dabei aus einem Al_2O_3 -Röhrchen (vgl. Abbildung 2.8, Kennzeichnung C), dessen Aufnahmeeinheit zur Erhitzung mit Heizdraht (Wolfram) umwickelt ist, heraus verdampft. Die Temperaturkontrolle erfolgt mit Hilfe eines Thermoelementes, welches an der Außenseite der Tiegelhalterung (vgl. Abbildung 2.8, Kennzeichnung B) befestigt ist. Zur Temperatursteuerung und Widerstandsheizung (vgl. Abbildung 2.8, Kennzeichnung A) wird ein externer Regler verwendet. Die Tiegelhalterung ihrerseits ist an einer Gewindestange montiert, welche an einen UHV-Flansch mit Thermoelement- und Stromdurchführung befestigt wird. Der Heizdraht sowie das Thermoelement werden zur Vermeidung von Kurzschlüssen durch Al_2O_3 -Röhrchen zum UHV-Flansch geführt.

Schichtdickenbestimmung

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Ermittlung der Schichtdicke für hinreichend dünne aufgedampfte Schichten möglich. Hierzu werden die Abhängigkeiten der Intensität von der mittleren freien Weglänge $\lambda(E)$ der Elektronen sowie vom Winkel zwischen Analysator und Probenoberfläche herangezogen.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wird das Verhältnis zwischen der Intensität einer charakteristischen Emissionslinie des Substrates vor der Schichtabscheidung (I_{Sub}^0) zur Intensität (I_{Sub}^d) dieser Emissionslinie nach dem Aufdampfen dünner Schichten herangezogen. Die aus dem Substrat angeregten Photoelektronen müssen nun einen zusätzlichen Weg durch die Schicht der Dicke d zum Analysator zurücklegen. Für organische Materialien beträgt die mittlere freie Weglänge circa 30 \AA . Dies bedeutet das ein Teil der aus dem Substrat angeregten Photoelektronen Streuprozessen unterliegen und damit nicht aus der Probenoberfläche ins Vakuum austreten können. Die Zahl der Elektronen, welche den Analysator erreichen, nimmt daher exponential ab. Es kommt im Zuge dessen zu einer exponentiellen Intensitätsabnahme der Emissionslinie des Substrates (I_{Sub}^d) mit steigender Schichtdicke des organischen Halbleiters. Die Abschwächung der Substratlinie (I_{Sub}^d) aufgrund der wachsenden Filmdicke erlaubt die Bestimmung der Schichtdicke unter Anwendung des Beer-Lambert-Gesetzes nach Gleichung 2.16.

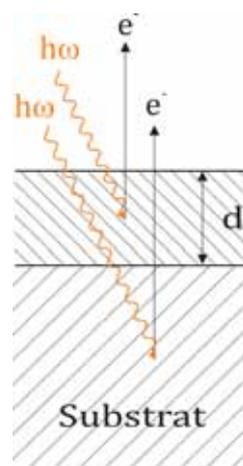


Abbildung 2.9: Schematik zur Schichtdickenbestimmung

$$\frac{I_{Sub}^d}{I_{Sub}^0} = \exp \left[-\frac{d}{\lambda(E) \cdot \cos \theta} \right] \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnen I_{Sub}^0 und I_{Sub}^d die Intensität der Emissionslinie des Substrates vor bzw. nach der Schichtabscheidung, d die Schichtdicke, θ den Winkel zwischen Normalen der Probenoberfläche und Analysator sowie $\lambda(E)$ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass eine Ermittlung der Schichtdicke nach Gleichung 2.16 nur gültig ist bei einem Frank-van der Merwe-Wachstum der thermisch aufgedampften Filme, d.h. es kommt zu einem Schichtwachstum wie es durch Abbildung 2.9 verdeutlicht wird. Ein Inselwachstum (vgl. ebenfalls Abbildung 2.10) würde unter Nutzung der hier beschriebenen Methode zur Schichtdickenbestimmung zu zu kleinen Werten für die Filmstärke führen.

Für das Wachstum dünner Filme organischer Moleküle können drei verschiedene Wachstumsmechanismen unterschieden werden [Bauer (1958a,b); Zangwill (1988); Argile & Rhead (1989); Mönch (1995); Forrest (1997)], welche in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt sind.

- Frank-van der Merwe-Wachstum (Schichtwachstum)

Für diesen Wachstumsmechanismus ist die Wechselwirkung unter benachbarten Schichtatomen schwächer als die Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekülen (Adsorbat). Eine Nukleation der nächsten Schicht erfolgt damit erst nach vollständiger Bedeckung des Substrates. Bei diesem Wachstumsmechanismus kommt es zur Abscheidung homogener Filme in großen Domänen.

- Stranski-Krastanov-Wachstum (Schicht- und Inselwachstum)

Nach anfänglichem Schichtwachstum bei dem es zur Abscheidung einiger geschlossener Monolagen (1 – 2 Monolagen) auf dem Substrat kommt, bilden sich auf diesen dreidimensionale Inseln aus. Es kann dabei später zu einer Verbindung der Inseln kommen.

- Vollmer-Weber- Wachstum (Inselwachstum)

Bei dem zum Schichtwachstum gegenteiligen Inselwachstum ist die intermolekulare Wechselwirkung stärker als die Molekül-Substrat- Wechselwirkung und es kommt infolge dessen zur bevorzugten Ausbildung dreidimensionaler Inseln. Eine vollständige Bedeckung des Substrates kann erst nach der Abscheidung einer großen Anzahl an Monolagen erreicht werden.

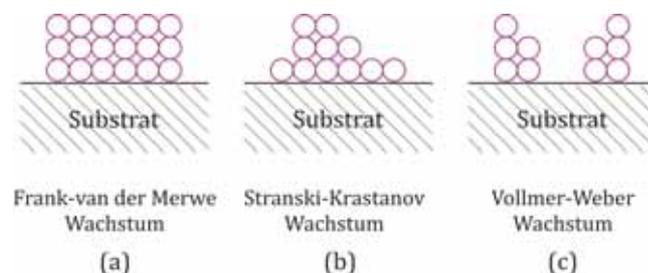


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmechanismen dünner Filme organischer Materialien. Die Adsorbate sind hierbei durch Kreise veranschaulicht. (a) Frank-van der Merwe-Wachstum (Schichtwachstum), (b) Stranski-Krastanov-Wachstum (Schicht- und Inselwachstum) sowie (c) Vollmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) [Graphik nach [Argile & Rhead (1989); Kera et al. (2006)]]

Eine einfache Erklärung der verschiedenen Mechanismen kann unter Einbeziehung der Molekül-Substrat- Wechselwirkung als auch der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen gegeben werden. Im Falle einer schwachen Bindung der Moleküle an das Substrat, d.h. die intermolekulare Wechselwirkung ist stärker ausgeprägt, kommt es zum Inselwachstum. Dies ist der Fall für Physisorption bzw. schwacher Chemisorption. Ist hingegen die Wechselwirkung zwischen Substrat-Molekül- Wechselwirkung stärker ausgeprägt, stellt sich ein Schicht- bzw. kombiniertes Schicht- und Inselwachstum ein. Mit Hilfe von Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie kann bei sorgfältiger Auswertung der Intensitätsverhältnisse der Substrat- und Adsorbatemissionslinien eine Aussage bezüglich des jeweilig vorliegenden Schichtwachstums erfolgen [Argile & Rhead (1989); Kera *et al.* (2006)]. Das Wachstum dünner organischer Filme ist dabei von einer Vielzahl an Faktoren wie zum Beispiel Substratwahl, Abscheiderate, Oberflächendiffusionsrate und Substrattemperatur abhängig. Diese üben alle Einfluss auf den sich ausbildenden Wachstumsmechanismus aus. Für die Deposition dünner Filme organischer Moleküle wurden in der Literatur eine Vielzahl von Untersuchungen zu den verschiedenen Wachstumsmechanismen publiziert [zum Beispiel Haskal *et al.* (1992); Evans *et al.* (2003); Kera *et al.* (2006); Moulin *et al.* (2006); Ivanco *et al.* (2007a,b)].

Ermittlung der mittleren freie Weglänge λ

$$\lambda[nm] = \frac{0.49 \cdot E_{kin(Sub)}^{-2} + 0.11 E_{kin(Sub)}^{1/2}}{\rho_{Schicht}} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnen λ die, in nm angegebene, mittlere freie Weglänge der angeregten Photoelektronen, E_{kin} die kinetische Energie dieser Elektronen in eV sowie $\rho_{Schicht}$ die Dichte der organischen Schicht in g/cm^3 .

Substratpeak	Bindungsenergie [eV]	Kinetische Energie [eV]	α -6T $\rho = 1.50 \text{ g/cm}^3$	CuPc $\rho = 1.61 \text{ g/cm}^3$	CuPcF ₄ $\rho = 1.61 \text{ g/cm}^3$
Ag3d	368.3	1117.7	2.45		
Pd3d	71.2	1151.5	2.49		
Au4f	84.0	1402.6	2.75		
Pt4f	335.1	1151.5	2.76		
O1s	531.0	955.6	2.27	2.11	2.11

Tabelle 2.3: Zusammenstellung der zur Schichtdickenbestimmung verwendeten mittleren freien Weglängen λ . Die zur Schichtdickenermittlung herangezogenen Werte für die mittlere freie Weglänge wurden nach der empirischen Formel M. P. Seah und W. A. Dench [Seah & Dench (1979)] berechnet (vgl. Gleichung 2.17). Bei den hierzu verwendeten Dichten der organischen Filme handelt es sich um Literaturangaben, welche für α -6T den Arbeiten von D. Oeter *et al.* sowie B. Servet [Oeter *et al.* (1993); Servet *et al.* (1993)] sowie für CuPc von T. Schwiegerer *et al.* [Schwiegerer *et al.* (2002)] entnommen wurden.

Wie bereits im Abschnitt 2.1.4 dargelegt, beschreibt die mittleren freien Weglänge λ diejenige Entfernung, welche ein Elektron im Festkörper wechselwirkungsfrei zurücklegen kann. Sie wird durch verschiedene inelastische Wechselwirkungen begrenzt. Bei seiner Bewegung durch den Festkörper zu dessen Oberfläche (vgl. Schritt 2 im Drei-Stufen-Modell der Photoemission in Abschnitt 2.1.2) kann das Elektron elastischen und inelastischen Streuprozessen unterliegen. Mögliche Interaktionsmöglichkeiten sind dabei die Elektron-Elektron-Streuung, die Anregung von Plasmonen sowie die Wechselwirkung mit Phononen.

Gestreute Photoelektronen verbleiben entweder im Festkörper oder tragen nach ihren Austritt aus der Festkörperoberfläche ins Vakuum zum Hintergrund der Spektren bei. Mittels der mittleren freien Weglänge der Elektronen können diese Prozesse beschrieben werden. Für organische Festkörper beträgt λ nur etwa 30 Å. Die in Gleichung 2.16 zur Schichtdickenbestimmung benötigte mittlere freie Weglänge λ wird in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der empirischen Formel (vgl. Gleichung 2.17) nach M. P. Seah und W. A. Dench [Seah & Dench (1979)] berechnet [Peisert *et al.* (2000); Schwieger *et al.* (2002); Molodtsova (2007)].

3 Bestimmung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von Grenzflächen via Photoelektronenspektroskopie

Photoelektronenspektren dienen der Darstellung der Abhängigkeit der Anzahl N , aufgrund des Photoeffektes angeregter Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen E_{kin} bzw. Bindungsenergie E_B . Es ist hierbei generell zwischen dem Sekundärelektronenhintergrund des Spektrums, gebildet durch inelastisch gestreute Elektronen sowie den wohldefinierten Emissionsbanden mit hoher Intensität zu unterscheiden.

Mit Hilfe einer Auswertung der Energielage sowie der Intensität der spektralen Emissionen in XPS-Spektren ist es möglich Informationen zu erhalten, welche quantitative aber auch qualitative Aussagen ermöglichen. Mittels der in den Röntgenphotoelektronenspektren auftretenden Linienstruktur können daraus folgend Informationen hinsichtlich der physikalischen und elektronischen Eigenschaften sowie der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Ober- bzw. Grenzfläche gewonnen werden. Bereits allein die qualitative Auswertung der Spektren liefert eine sehr gute Charakterisierung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bzw. der Valenzzustände der einzelnen Elemente. Die Kenntnis der Photoabsorptionsquerschnitte der einzelnen atomaren Energieniveaus kann in einem weiteren Schritt als Grundlage für die quantitative Auswertung betrachtet werden, da die integrale Intensität, d.h. die Fläche unter der Emissionsbande, proportional zur Anzahl der emittierten Photoelektronen im entsprechenden Energiebereich ist. Die Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht zudem eine Analyse der elektronischen Parameter der Grenzflächen (vgl. Abbildung 1.7 (c)) organischer Halbleiter. Die hierzu benötigten Grundlagen werden im Kapitel 3.1 diskutiert. Im anschließenden Kapitel 3.2 werden die für diese Arbeit erforderlichen Grundlagen für die Analyse von Röntgenphotoelektronenspektren hinsichtlich der Untersuchung von chemischen und elektronischen Eigenschaften an Ober- und Grenzflächen vorgestellt. Hierbei wird sowohl auf entsprechende Inhalte der qualitativen Auswertung (z.Bsp. chemische Verschiebung, Multiplett-Aufspaltung sowie Satellitenlinien) als auch auf Details bezüglich einer quantitativen Analyse der Spektren (Linienform und Untergrund) eingegangen.

3.1 Bestimmung der elektronischen Struktur via Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie

Das heutige Verständnis der elektronischen Struktur an Grenzflächen organischer Halbleiter wird durch das Modell der Ausbildung eines Grenzflächendipols beschrieben (vgl. Abbildung 1.7 (c)). Experimentell sind die in Abbildung 1.7 (c) dargestellten Grenzflächenparameter mit Hilfe der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) zugänglich. Für die zu analysierenden Grenzflächenparameter wird die nachfolgend beschriebene Methode angewendet. Diese wurde bereits in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [z. Bsp. in Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004) sowie den darin enthaltenen Referenzen] dokumentiert.

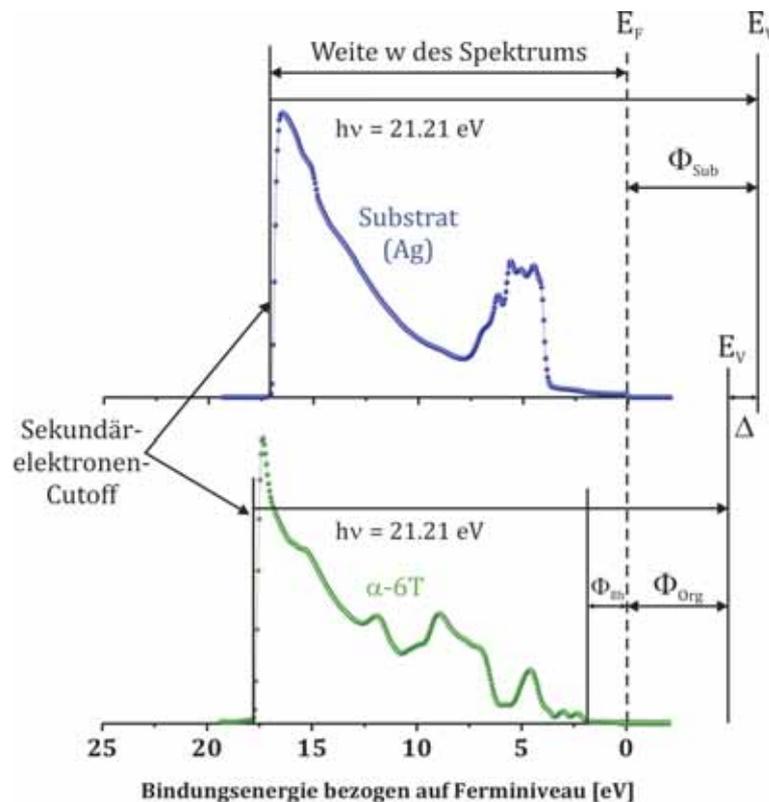


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Parameter einer Grenzfläche bestimmt mittels UPS.

Bestimmung der Austrittsarbeit Φ_{Sub} des (leitfähigen) Substrates sowie der Austrittsarbeit Φ_{Org} des organischen Halbleiters

Ein typisches UPS-Spektrum für ein metallisches Substrat (obere Kurve), in diesem Falle Silber, und einen auf diesem aufgetragenen Film aus organischem Halbleitermaterial (α -Sexithiophen, untere Kurve) ist in Abbildung 3.1 gegeben. Sowohl für die Position als auch die Weite w des Spektrums sind zwei Energien maßgeblich verantwortlich. Die erste Energie, die sog. Fermi-Energie $E_F = E_B = 0$ eV definiert den Nullpunkt der Bindungsenergieachse und daraus folgend die Position des Spektrums. Sie wird bestimmt durch Elektronen

welche die Probe mit der kleinsten Bindungsenergie (höchste kinetische Energie) verlassen. Die Weite w des Spektrums ergibt sich nun als Energiedifferenz zwischen der Fermi-Energie E_F und dem Sekundärelektronen-Cutoff (HBEC). Dieser entspricht der zweiten ein UPS-Spektrum bestimmende Energie. Sie stellt die Energie dar, welche gerade ausreichend ist damit photoangeregte Elektronen die Probe verlassen können. Sie entspricht der höchsten zu detektierende Bindungsenergie im Rahmen eines UPS-Experiments. Wohl gleich handelt es sich bei den zum Sekundärelektronen-Cutoff beitragenden Elektronen zum größten Teil um Sekundärelektronen aus Zuständen mit einer niedrigen Bindungsenergie, welche auf ihrem Weg zur Probenoberfläche inelastischen Wechselwirkungen unterliegen. Sie verlieren somit einen Teil ihrer kinetischen Energie. Sie sind dementsprechend im Spektrum bei höheren Bindungsenergien lokalisiert.

Die Bestimmung der Austrittsarbeit Φ_{Sub} des Substrates kann aus der Differenz zwischen der zur Anregung verwendeten Photonenenergie (z. Bps. HeI: $\hbar\omega = 21.21$ eV) sowie der der Weite w des Spektrums anhand Gleichung 3.1 ermittelt werden.

$$\Phi_{Sub/Org} = 21.21 \text{ eV} - w \quad (3.1)$$

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 aufgezeigt wurde, ist in regelmäßigen Abständen die Lage des Fermi- Niveaus zu überprüfen. Dies erfolgt mittels Kalibrierungsmessungen anhand metallischer Referenzproben. Besonders für die Analyse der elektronischen Struktur von Halbleitern ist es erforderlich die exakte Lage des Fermi- Niveaus zu kennen, da es in den entsprechenden Spektren nicht sichtbar ist. Weiterhin erlauben die Kalibrierungsmessungen eine Überprüfung der Linearität der Energieskala. Bei bekannter Lage des Fermi- Niveaus kann ebenfalls nach Gleichung 3.1 die Austrittsarbeit Φ_{Org} des organischen Halbleiters ermittelt werden. Hierzu wird zur Bestimmung der Weite w der Sekundärelektronen-Cutoff des organischen Halbleiters herangezogen.

Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh}

Infolge der sukzessiven Abscheidung dünner Schichten organischen Halbleitermaterials auf dem Substrat kommt es zur Unterdrückung der charakteristischen Signale des Substrates im Valenzbandbereich. Für größere Filmdicken kommt es zum Verlust der Emissionscharakteristik des Substratmaterials aufgrund der sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper. Aber zusätzlich können mit steigender Schichtdicke die spektralen Emissionen des Halbleiters im Valenzbandbereich immer deutlicher beobachtet werden. Der gut aufgelöste Peak nahe dem Fermi-Niveau ist hierbei Elektronen zuzuordnen, welche aus dem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO) des organischen Halbleiters angeregt werden. Seine Linienform wird bestimmt durch Festkörpereffekte, welche die intrinsischen Eigenschaften des Halbleiters darstellen. Die Energielage kann durch eine lineare Extrapolation des spektralen Onsets zur Bindungsenergieachse oder mittels einer mathematischen Anpassung basierend auf der (instrumentell verbreiterten) theoretischen Valenzband- Zustandsdichte ermittelt werden. Im Kontext der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung der Energielage des HOMOs mittels linearer Extrapolation des Onsets zur Energieachse. Es ist hierbei jedoch von einem relativ großem Fehler in der Größenordnung von 0.05 ± 0.15 eV auszugehen. Dies ist mit den verschiedenen Möglichkeiten der Extrapolation an der Valenzbandkante zu begründen (vgl. Abbildung 3.2). Eine Minimierung dieses Fehlers wird durch eine Mittelung über eine größere Anzahl experimentell ermittel-

ter Werte erreicht. Aus der energetischen Differenz zwischen Fermi- Niveau, welches einer

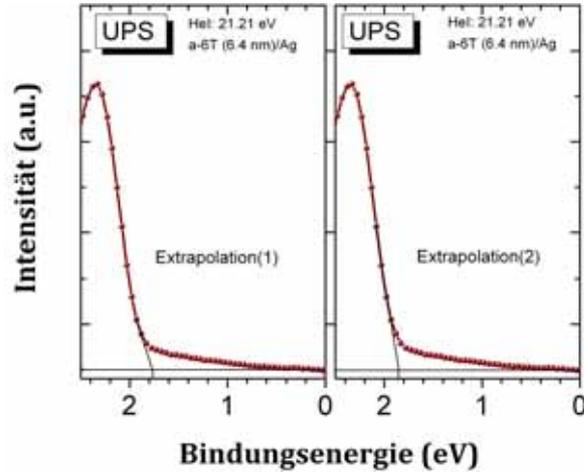


Abbildung 3.2: Bestimmung der energetischen Lage des Onsets für das HOMO des organischen Halbleiters. Die Ermittlung des Onsets für das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) des organischen Halbleiters kann durch Extrapolation auf verschiedene Weise erfolgen und ist infolge dessen mit einem relativ großen Fehlerbalken verbunden.

Bindungsenergie $E_B = 0$ eV entspricht, und dem durch lineare Extrapolation ermittelten Onset des HOMOs des organischen Halbleiter kann anschließend die Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh} bestimmt werden.

Grenzflächendipol Δ

Der Grenzflächendipol Δ kann ebenfalls mit Hilfe der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Dies geschieht durch Differenzbildung zwischen der Substrataustrittsarbeit Φ_{Sub} und der Austrittsarbeit des organischen Halbleiters Φ_{Org} . Äquivalent hierzu ist die Differenz zwischen der durch lineare Extrapolation ermittelten Lage des Sekundärelektronen-Cutoffs von Halbleiter und Substrat zu betrachten. Diese Zusammenhänge werden durch Gleichung 3.2 verdeutlicht.

$$\Delta = \Phi_{Sub} - \Phi_{Org} = HBEC_{Org} - HBEC_{Sub} \quad (3.2)$$

Ionisationspotenzial IP des organischen Halbleiters

Als Ionisationspotenzial IP des organischen Halbleiters wird der energetische Abstand zwischen dem Onset des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) und dem Vakuumniveau angegeben (vgl. Abbildung 1.7 (c)). Es wird damit die Energie definiert, welche benötigt wird um ein im HOMO befindliches Elektron aus dem Molekül komplett zu entfernen. Mit Hilfe von Gleichung 3.3 ist es möglich das Ionisationspotenzial anhand experimenteller UPS-Spektren zu bestimmen.

$$IP = \Phi_{Bh} + \Phi_{Org} \quad (3.3)$$

Um nun die elektronische Struktur an Grenzflächen organischer Halbleiter abzuleiten, wurden die folgenden Größen experimentell bestimmt bzw. berechnet: (i) die Austrittsarbeit Φ_{Sub} des Elektrodenmaterials bzw. die Austrittsarbeit Φ_{Org} des Halbleiters, (ii) die

Injektionsbarriere Φ_{Bh} für Löcher, (iii) der Grenzflächendipol Δ sowie (iv) das Ionisationspotenzial IP des organischen Halbleiters. Alle in dieser Arbeit gezeigten Energieniveaudigramme für die elektronische Struktur der untersuchten Grenzflächen beziehen sich auf eine Schichtdicke des organischen Halbleiters von ca. 2 nm [Peisert *et al.* (2002c)].

3.2 Analyse von Röntgenphotoelektronenspektroskopie- Spektren

Wie bereits einleitend angesprochen, ist die Methode der Photoelektronenspektroskopie sehr gut zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften sowie der elektronischen Struktur von Ober- als auch Grenzflächen geeignet. Sie weist hierbei eine hohe Sensitivität gegenüber auftretenden chemischen oder elektronischen Änderungen auf. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist daher durch einen Vergleich experimentell beobachteter Emissionsbanden von aus Rumpfniveaus emittierten Photoelektronen mit tabellierten Werten von Elektronen in homoatomaren Atomen eine Elementanalyse von Molekülen, von Festkörpern oder von Festkörperober- und Grenzflächen möglich. Hierbei ist von enormen Vorteil, dass nicht nur die Identifikation von Elementen erfolgen kann, sondern auch die Möglichkeit gegeben ist die effektive Ladungsverteilung am Ort dieses Elementes zu erfassen. Die hierbei ermittelte Bindungsenergie E_B ist dabei von verschiedenen Termen abhängig, welche durch Gleichung 3.4 zusammengefasst werden [Henzler & Göpel (1991)].

$$E_B = E_B(Atom) + \Delta E_{Chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{Relax} \quad (3.4)$$

Durch den Term für die chemische Verschiebung ΔE_{Chem} sowie dem Madelung-Term ΔE_{Mad} werden statische Effekte erfasst, welche die Energie des Grundzustandes beeinflussen. Durch ΔE_{Chem} werden dabei die effektive Ladung des Atoms sowie der Einfluss nächster Nachbarn, d.h. der chemischen Umgebung des Atomes, bestimmt. Unter Zuhilfenahme der chemischen Verschiebung ist eine Analyse des Bindungszustandes von Elementen in Verbindungen möglich. In erster Näherung werden oftmals nur die Änderung der chemischen Verschiebungen beim Vergleich unterschiedlicher Verbindungen diskutiert. Im Falle von Ionenkristallen können die Änderungen im Madelung-Term nicht vernachlässigt werden. Durch den Madelung-Term kommt es zur Erfassung des elektrischen Potenziales aller Gitterbausteine am Ort des Zentralatoms. Durch den Madelung-Term können Informationen über Übernächste Nachbarn gewonnen werden. Für Relaxationsprozesse (Vielteilcheneffekte), welche durch den Relaxationsterm ΔE_{Relax} ausgedrückt werden, sind hingegen dynamische Prozesse ausschlaggebend. Somit werden durch ΔE_{Relax} sogenannte Endzustandseffekte erfasst, welche die energetische Lage des gemessenen Endzustandes verändern. Als vierter Term wird in Gleichung 3.4 der atomare (Grund-) Beitrag $E_B(Atom)$ berücksichtigt, welcher eine Elementzuordnung über tabellierte Bindungsenergien unter Ausnutzung der für jedes Element speziellen elektronischen Struktur ermöglicht [Henzler & Göpel (1991)].

3.2.1 Chemische Verschiebung

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie ist sehr sensitiv gegenüber auftretenden Veränderungen der chemischen Eigenschaften sowie der elektronischen Struktur von Molekülen, Festkörperober- und Grenzflächen als Folge einer geänderten chemischen Umgebung eines Elementes in verschiedenen chemischen Formen. Eine aufgrund einer Änderung

der chemischen Umgebung resultierenden chemische und elektronische Veränderung kann sich in einer Bindungsenergieverschiebung, aber auch in geänderten Halbwertsbreiten, Intensitäten und Profilformen äußern. Auch das gelegentliche Auftreten völlig neuer Emissionsbanden ist möglich. Für die Analyse von Grenzflächen organischer Halbleiter ist die Änderung der Bindungsenergie eines kernnahen Niveaus (Rumpfniveaus) zwischen zwei verschiedenen chemischen Formen desselben Elementes, d.h. bei einer Änderung der chemischen Umgebung des Elementes, von besonderem Interesse. Eine solche geänderte Energielage der Rumpfniveaus wird als chemische Verschiebung bezeichnet.

Der exakte Wert für die Bindungsenergie für ein gegebenes Element in einer Verbindung ist abhängig von seiner chemischen Umgebung. Eine Änderung dieser chemischen Umgebung resultiert qualitativ in einer geänderten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Valenzelektronen in der Nähe der Rumpfniveauelektronen. Es kommt zu einer Umordnung der Valenzladungen und daraus folgend zu einem abgeänderten Potenzial, welches durch die positive Kernladung und die elektronischen Ladungen der anderen Elemente (Atome) in der Verbindung erzeugt wird. Die Elektronen der Rumpfniveaus werden daraus folgend unterschiedlich stark von der positiven Ladung des Atomkerns abgeschirmt. Eine einfache Beziehung der chemischen Verschiebung $\Delta E_{Chem} = \Delta E_i^c(A, B)$ eines Rumpfniveauelektrons c für ein Atom i in zwei unterschiedlichen Verbindungen A und B und den Valenzladungen q^A und q^B ist durch Gleichung 3.5 gegeben [Cardona & Ley (1978)].

$$\Delta E_i^c(A, B) = K_c (q_i^A - q_i^B) + (V_i^A - V_i^B) \quad (3.5)$$

Durch den ersten Summanden wird der Unterschied in der Elektron-Elektron- Wechselwirkung zwischen kernnahen Energieniveaus und den Valenzladungen beschrieben, wobei die Kopplungskonstante K_c für die Coulomb- Wechselwirkung zwischen Rumpfniveauelektronen und Valenzelektronen steht. Mit Hilfe des zweiten Summanden wird die Wechselwirkung zwischen dem photoionisierten Atom und dem Rest des Kristalls ausgedrückt. Zusammenfassend wird durch $\Delta E_i^c(A, B)$ der Bindungsenergieunterschied zwischen zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen A und B unter Vernachlässigung von Relaxationseffekten beschrieben. Eine einfache Abschätzung der chemischen Verschiebung ist näherungsweise über das Konzept der Elektronegativitäten möglich. Durch elektronegative Nachbaratome kommt es zu einer Verminderung der Elektronendichte am Zentralatom, was zu einer Erhöhung der effektiven Kernladung führt und daraus folgend zu einem Anstieg der Bindungsenergie. Umgekehrte Verhältnisse sind für den Fall elektropositiver Nachbaratome zu beobachten. Hierbei kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom und daraus resultierend zu einer Verminderung der effektiven Kernladung. Dies verursacht eine Verschiebung der Bindungsenergie in Richtung niedrigerer Energien. Die zu beobachtenden Energieverschiebungen aufgrund veränderter chemischer Umgebungen liegen dabei im Bereich von einigen meV bis eV. Auf der Grundlage obiger Überlegungen wird deutlich, dass Atome mit elektronegativeren Nachbaratomen bei höherer Bindungsenergie (niedrigerer kinetischer Energie) und Atome mit elektropositiveren Nachbaratomen bei niedriger Bindungsenergie (höherer kinetischer Energie) detektiert werden [Nordling (1972); Cardona & Ley (1978); Ertl & Küppers (1985); Henzler & Göpel (1991); Barr (1994); Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003)].

Durch die Abbildung 3.3 wird an dieser Stelle ein Beispiel für das Auftreten chemischer Verschiebungen in XPS-Spektren gegeben. In Abbildung 3.3 ist das Anregungsspektrum

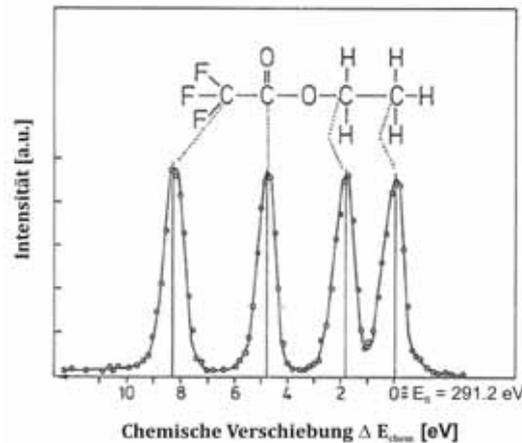


Abbildung 3.3: Chemische Verschiebungen in XPS Spektren (1): Chemische Verschiebung des $C1s$ Rumpfniveaus von den verschiedenen Kohlenstoffatomen im Ethylfluoroacetatmolekül. Es wird im oberen Teil der Abbildung die Molekülstruktur des Ethylfluoroacetatmolekül mit einer entsprechenden Zuordnung zu den $C1s$ -Emissionsbanden im darunter dargestellten XPS-Spektrum gezeigt [Aus Gelius et al. (1974)]. Es erfolgte der ein Bezug der chemischen Verschiebung ΔE_{Chem} auf die Bindungsenergie von Kohlenstoff $E_B = 291.2$ eV in einer kovalenten C-H-Umgebung. Erhöhte Bindungsenergien ($\Delta E_{Chem} > 0$) sind dadurch begründet, dass durch elektronegative Nachbaratome (O, F) Elektronenladung partiell vom Kohlenstoff abgezogen wird [Henzler & Göpel (1991)].

des $C1s$ Rumpfniveaus für das Ethylfluoroacetatmolekül dargestellt. Hierdurch wird die Verschiebung der Energielage der $C1s$ Emission je nach lokaler Umgebung der Kohlenstoffatome verdeutlicht. Als Nullpunkt für die Achse der Bindungsenergie wurde der Emission des $C1s$ Rumpfniveaus die Bindungsenergie der CH_3 -Gruppe zugeordnet. Es ist eine größer werdende chemische Verschiebung ΔE_{Chem} der $C1s$ Rumpfniveaumissionen gegenüber, der weitgehend kovalenten tetraedrischen Umgebung in der CH_3 -Gruppe. mit steigenden Anzahl an Valenzelektronen, die dem zentralen Kohlenstoffatom durch die benachbarten Atome "abgezogen" werden. Dies resultiert in einem Anstieg der Bindungsenergie der tieferliegenden Rumpfelektronen, da aufgrund der Entfernung von Valenzelektronen die effektive Kernladungszahl des Kohlenstoffes für das $1s$ -Elektron erhöht wird [Henzler & Göpel (1991)].

3.2.2 Beobachtung von Endzustandseffekten in XPS-Spektren

Eine Beschreibung des Prozesses der Photoemission ist im Einteilchenbild sehr einfach mit Hilfe der Energieerhaltung möglich wie durch Gleichung 2.1 ausgedrückt wird. Ist hierbei die Energiebilanz des Elektrons positiv, ist es dem Elektron möglich den Festkörper verlassen. Die Wahrscheinlichkeit, dass nun ein Photoelektron der Endzustandsenergie E_f mit dem Impuls \vec{k}_f zu detektieren, kann quantenmechanisch unter Anwendung von Fermis Goldener Regel nach Gleichung 2.5 beschrieben werden. Durch das darin enthaltene Matrixelement $M = \langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_f \rangle$ wird der Übergang zwischen den ungestörten Einteilchenzuständen i als Anfangszustand und f als Endzustand beschrieben.

Durch die Emission eines Photoelektrons wird im Allgemeinen aber auch das restliche $(N-1)$ -Teilchensystem beeinflusst, daher ist eine theoretische Beschreibung des Prozesses der Photoemission unter Verwendung des Einteilchenbildes nicht immer ausreichend. Der

Prozess der Photoemission erzeugt für ein N-Elektronensystem einen (N-1)-Endzustand (Endzustandsenergie E_f^{N-1}), welchem im Vergleich zum elektronischen Grundzustand (Anfangszustand E_i^N) ein Elektron fehlt. Die kinetische Energie des erzeugten und emittierten Photoelektrons ist gegeben durch Gleichung 3.6

$$E_{kin} = \hbar\omega - (E_f^{N-1} + E_i^N), \quad (3.6)$$

wobei $\hbar\omega$ die eingestrahlte Photonenenergie, E_i^N die Energie des Grundzustandes des N-Elektronensystem im Gleichgewicht und E_f^{N-1} die Endzustandsenergie des ionisierten angeregten (N-1)-Teilchensystems beschreiben. Über die Messung der kinetischen Energie des auslaufenden Photoelektrons ist bei bekannter Energie $\hbar\omega$ der Anregungsstrahlung die Differenz ($E_f^{N-1} + E_i^N$) messbar. Es ist aber zu beobachten, dass nicht der exakte Wert der Bindungsenergie des (N-1)-Elektronensystems wiedergegeben wird, da das Ion sich nicht notwendiger Weise im relaxierten Zustand befindet. Die Bindungsenergie des Orbitals, aus welchem das Photoelektron emittiert wurde, ist in Bezug auf das Vakuumniveau näherungsweise definiert als [Cardona & Ley (1978); Hüfner (1995)]

$$E_B \equiv E_f^{N-1} - E_i^N. \quad (3.7)$$

Das registrierte Spektrum spiegelt also den (N-1)- Zustand des Systems wider, bei welchem mittels des Prozesses der Photoemission ein Elektron herausgelöst wurde. Bei der Betrachtung von Bindungsenergien sind daher zusätzlich Relaxationsprozesse zu berücksichtigen. Für oben genannte Gleichung 3.6 sind zwei Grenzfälle in zu diskutieren. Die Betrachtung findet dabei in Abhängigkeit der Zeitskala statt, auf der das emittierte Photoelektron das Feld des ionisierten Atomes bzw. Moleküls verlässt im Vergleich zu derjenigen Zeitskala, die das Elektronensystem des ionisierten Atomes bzw. Moleküls benötigt, um zu relaxieren.

- Sudden-Approximation (S.A.)

Im Rahmen der Sudden-Approximation [z.Bsp. Hüfner (1995)] wird angenommen, dass das emittierte Photoelektron instantan entfernt wird, d.h., dass Photoelektron und Photoloch nach der Anregung entkoppelt sind. Das freie Photoelektron entfernt sich schnell vom zurückbleibenden Ion, so dass es auf dieser Zeitskala nur zu einer geringen Änderung der Elektronenkonfiguration der verbleibenden (N-1)-Elektronensystems kommt. Je nach Anregungszustand verliert das emittierte Elektron unterschiedliche Beiträge an Relaxationsenergie. Im Spektrum kann diese Tatsache anhand des Auftretens sog. Satellitenlinien bei erhöhter Bindungsenergie (reduzierter kinetischer Energie) beobachtet werden.

- Adiabatischer Grenzfall

Hingegen kommt es zum Eintritt des zweiten Grenzfalles, des sog. adiabatischen Grenzfalles, wenn das Photoelektron das Feld des ionisierten Atomes bzw. Moleküls auf der Zeitskala der Relaxation langsam verlässt, so dass davon auszugehen ist, dass sich das System aus emittierten Photoelektron und relaxierenden Ion permanent im Gleichgewicht befindet. Das emittierte Elektron trägt in diesem Falle die gesamten Information des Relaxationsprozesses.

Es ist schwierig für beide Grenzfälle ein striktes Abgrenzungskriterien aufzustellen [Martensson & Nilsson (1995)]. Zusammenfassend kann aber davon ausgegangen werden, dass

experimentell mittels PES ermittelte Spektren zwischen beiden Grenzfällen liegen.

Unter Anwendung der Hartree-Fock-Rechnung (H. F.) ist es möglich Vielteilchen-Wellenfunktionen anzugeben, welche es ermöglichen. Diese ermöglichen es die nicht relaxierte (N-1)-Teilchen-Wellenfunktion anzugeben. Als Ergebnis zeigt sich an dieser Stelle, dass die in Gleichung 3.6 angegebene Energiedifferenz ($E_f^{N-1} + E_i^N$) im Rahmen der zu Grunde liegenden Näherung durch die negative Einteilchen-Energie gegeben ist. Für die gemessene Bindungsenergie gilt somit [Lüth (1993)]:

$$E_B := \hbar\omega - E_{kin} \stackrel{(S.A.)}{=} (E_f^{N-1} + E_i^N) \stackrel{(H.F.)}{=} -\epsilon_j. \quad (3.8)$$

Die erste Relation stellt hierbei die Definition der Bindungsenergie dar und kann nur für den Falle das kein weiteres Elektron angeregt wird als sinnvoll aufgefasst werden. Die zweite Relation ist aufgrund der Sudden-Approximation gültig und die letzte Gleichheit in Hartree-Fock-Näherung. Dieses Ergebnis wird für gewöhnlich als Koopmanns Theorem ¹ zitiert [Koopmans (1934); Manne & Aberg (1970); Lüth (1993); Hüfner (1995)]. In diesem Falle kommt es zur Vernachlässigung relativistischer Effekte wie zum Beispiel der Spin-Bahn-Kopplung sowie von Korrelationseffekten. Es wird dabei in der Regel davon ausgegangen, dass für nicht zu langsame Photoelektronen aus Festkörperproben, durch das Koopmanns-Theorem eine gute Näherung zur Interpretation von Photoelektronenspektren zur Verfügung steht [Ertl & Küppers (1985)].

Die durch Photoelektronenspektroskopie tatsächlich gemessene Bindungsenergie entspricht aber nicht der Bindungsenergie ϵ_j des Elektrons im Grundzustand des Systems. Das angeregte (N-1)-Elektronensystem reagiert auf das durch Photoemission eines Elektrons entstandene Photoloch und schirmt es ab. Es erfolgt eine Relaxation in einen Zustand niedriger Energie. Es ist daher notwendig einen zusätzlichen Relaxationsterm E_R zu berücksichtigen wie durch Gleichung 3.9 verdeutlicht wird.

$$E_B(j) \cong -\epsilon_j - E_R \quad (3.9)$$

Der dabei auftretende Energiegewinn E_R durch die Relaxation führt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie des emittierten Elektrons (Relaxationsverschiebung). Die Photoelektronenlinie ist daher bei einer niedrigeren Bindungsenergie im Vergleich zur aus der Orbitalenergie angeleiteten Energie (vgl. Gleichung 3.9) zu beobachten. Graphisch wird dies durch Abbildung 3.4 verdeutlicht. Im Rahmen der Sudden-Approximation ist es nun möglich eine Summenregel abzuleiten, nach welcher der Mittelwert für verschiedene Emissionsbanden

¹Eine erste Näherung zur theoretischen Abschätzung der Bindungsenergie stellt das Koopmanns-Theorem [Koopmans (1934)] dar. Nach dem es zu keiner Beeinflussung der übrigen Orbitale durch die Entfernung eines Elektrons durch Photoionisation aus dem Orbital j kommt, d.h. es erfolgt eine Vernachlässigung von Relaxationen der verbleibenden Orbitale nach der Emission eines Photoelektrons. Die durch die Photoemission nicht betroffenen Orbitale werden als „eingefroren“ betrachtet (engl. frozen orbitals approximation). Unter dieser Annahme kann die Bindungsenergie E_B als die negative (in Hartree-Fock-Näherung) Ein-Elektronenenergie ϵ_j des Orbitals, aus welchem das Photoelektron emittiert wurde, wie folgt $E_B(j) \approx -\epsilon_j$ aufgefasst werden.

der Bindungsenergie $E_B(j)$ definiert wird durch Gleichung 3.10.

$$-\epsilon_j = \frac{\sum_j I_j E_B(j)}{\sum_j I_j} \quad (3.10)$$

Der Mittelwert der Bindungsenergie mehrerer Emissionsbanden bei der Bindungsenergie $E_B(j)$, welche verbunden sind mit einer primären Anregung, multipliziert mit ihrer Intensität I_j ist gleich der Bindungsenergie $-\epsilon_j$ im Rahmen des Koopmans Theorems. Daraus folgend kann abgeleitet werden, dass die Koopmans Bindungsenergie $-\epsilon_j$ dem Schwerpunkt des vollständigen Spektrums der betrachtenden Photoelektronenlinie einschließlich der Satellitenlinien entspricht [Martensson & Nilsson (1995)].

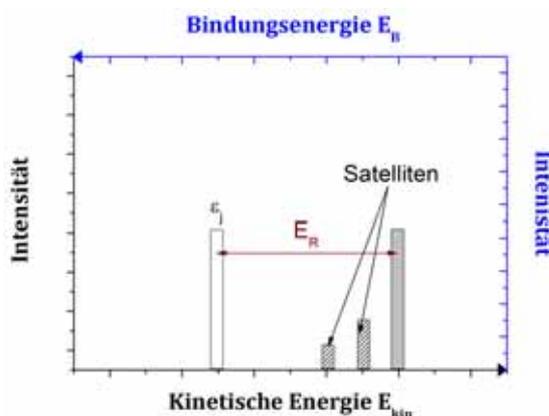


Abbildung 3.4: Verdeutlichung von Endzustandseffekten. Dargestellt sind die die Bindungsenergie ϵ_j des Photoelektrons im Grundzustand des Systems sowie die energetisch zu kleineren kinetischen Energien verschobene Bindungsenergie des Elektrons im Endzustand unter Berücksichtigung der Relaxation des $(N-1)$ -Elektronensystems zur Abschirmung des entstandenen Photoloches. Des weiteren sind als ein Beispiel für zu beobachtenden Endzustandseffekte sog. Satellitenlinien dargestellt.

3.2.3 Satellitenlinien in XPS Spektren

Als das Resultat eines Zweielektronenprozesses, bei welchem mit der Emission eines Photoelektrons gleichzeitig ein weiteres gebundenes Elektron angeregt wird, treten in XPS-Spektren bei bis zu einigen eV höheren Bindungsenergien (niedrigeren E_{kin}) sog. Satellitenlinien neben der Primäranregung auf wie durch Abbildung 3.4 schematisch verdeutlicht wird. Diese werden entsprechend der Anregungsform des zusätzlich zum Photoelektron angeregten Elektrons als „Shake-off“² bzw. „shake-up“³ bezeichnet. Das Photoelektron wird nunmehr mit einer entsprechend niedrigeren kinetischen Energie die Probe verlassen. Diese

²Für ein Elektron des Valenzbandes ist die Emission eines Rumpfelektrons gleichbedeutend mit einer Zunahme der Kernladung. Diese Störung des elektronischen Systems zu einer Umordnung (Relaxation) der Valenzelektronen. Dies kann zu einer zusätzlichen Anregung eines zweiten Elektrons in einen höheren, gebundenen in einen höheren, gebundenen aber ungefüllten Valenzbandzustand führen kann [Henzler & Göpel (1991); Briggs & Grant (2003)].

³Das im Zuge des Zweielektronenprozess zusätzlich angeregte Elektron wird ebenfalls emittiert [Henzler & Göpel (1991); Briggs & Grant (2003)].

Art der Mehrelektronanregung wird nicht von den eingestrahnten Röntgenphotonen hervorgerufen, sondern ist abhängig von der Kopplung der Elektronen untereinander [Henzler & Göpel (1991)].

Aufgrund dessen, dass es mittels Photoelektronenspektroskopie nicht zur Messung der Bindungsenergie des Grundzustandes kommt, sondern die Bindungsenergie des Endzustandes gemessen wird, werden hierzu in Verbindung stehende Effekte wie zum Beispiel die Anregung von Satellitenlinien als Endzustandseffekte bezeichnet [Cardona & Ley (1978); Lüth (1993); Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003); Knupfer & Peisert (2004)].

3.2.4 Multiplett- Aufspaltung

Die Aufspaltung der Emissionsbanden in Doublets stellt einen in vielen XPS-Spektren zu beobachteten Endzustandseffekt dar. Für das Auftreten von Multiplett-Strukturen sind zwei Prozesse verantwortlich:

- die Spin-Bahn- Kopplung bzw.
- die Spin-Spin- Kopplung.

Beide Prozesse werden nachfolgende besprochen.

Spin- Bahn- Kopplung

Elektronen stellen bei ihrer Bewegung um den Atomkern bewegte Ladungen dar und induzieren dementsprechend ein magnetisches Feld. Dessen Intensität und Richtung sind sowohl abhängig von der Geschwindigkeit als auch der Bahn der Elektronen. Die beiden letztgenannten Größen können durch den Bahndrehimpuls, verdeutlicht durch die Quantenzahl l , beschrieben werden. Diese kann dabei Werte von $l = 0, 1, 2, \dots$ annehmen. Der Elektronenspin, ausgedrückt durch die Spinquantenzahl $s = \pm 1/2$, ist verknüpft mit einem magnetischen Feld, mit welchem ein Spinmoment verknüpft ist. Eine magnetische Dipolwechselwirkung kann beobachtet werden. Sie wird als Spin-Bahn- Kopplung bezeichnet. Der hieraus resultierende Gesamtdrehimpuls j kann als Verknüpfung der Quantenzahlen des Bahndrehimpulses l und des Spin s der Elektronen durch Gleichung 3.11 bestimmt werden [Kittel (2006)].

$$j = |l + s| \quad (3.11)$$

- Im Falle von Photoelektronen, welche aus der s - Schale emittiert werden, weisen diese einen Bahndrehimpuls von $l = 0$ auf. Unabhängig vom Betrag der Spinquantenzahl s ist der Gesamtdrehimpuls $j = 1/2$. Die Emissionsbanden für Photoelektronen aus s - Schalen sind aus diesem Grunde nicht Spin-Bahn aufgespalten.
- Für einen Bahndrehimpuls $l > 0$, d.h. im Falle von p -, d - und f -Orbitalen, ergeben sich somit nach Gleichung 3.11 zwei mögliche Zustände des Gesamtdrehimpulses j zu $j = l + 1/2$ bzw. $j = l - 1/2$. Die hieraus resultierenden unterschiedlichen Energieniveaus äußern sich als Folge der Spin-Bahn- Kopplung in XPS-Spektren in einer Aufspaltung der Emissionsbanden in Doublets. Für die Emission eines Photoelektrons aus einer p -Schale ($l = 1$) kann der Gesamtdrehimpuls die Werte $j = l + 1/2 = 3/2$ bzw. $j = l - 1/2 = 1/2$ annehmen. Es kommt daher zu einer Multiplett- Aufspaltung der p -Emissionslinie.

Unterschale	Bahndrehimpuls l	Spin s	Gesamtdrehimpuls $j = l \pm s$	Intensitätsverhältnis $2j + 1$
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2, 3/2	1:2
d	2	1/2	3/2, 5/2	2:3
f	3	1/2	5/2, 7/2	3:4

Tabelle 3.1: Spin-Bahn-Aufspaltungparameter. [Nach Moulder et al. (1992); Briggs & Grant (2003)]

Das relative Intensitätsverhältnis der beiden durch die Spin-Bahn- Kopplung hervorgerufenen Doublet-Signale wird durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände bestimmt. Diese kann wiederum durch die Multiplizität $M = 2j + 1$ beschrieben werden. Unter Berücksichtigung, dass für einen gegebenen Gesamtdrehimpuls j ($2j + 1$) mögliche Energiezustände auftreten und der Spin für ein Elektron $s = \pm 1/2$ beträgt, können die relativen Intensitäten der durch die Spin-Bahn- Kopplung hervorgerufenen Doublet-Signale nach Gleichung 3.12 berechnet werden.

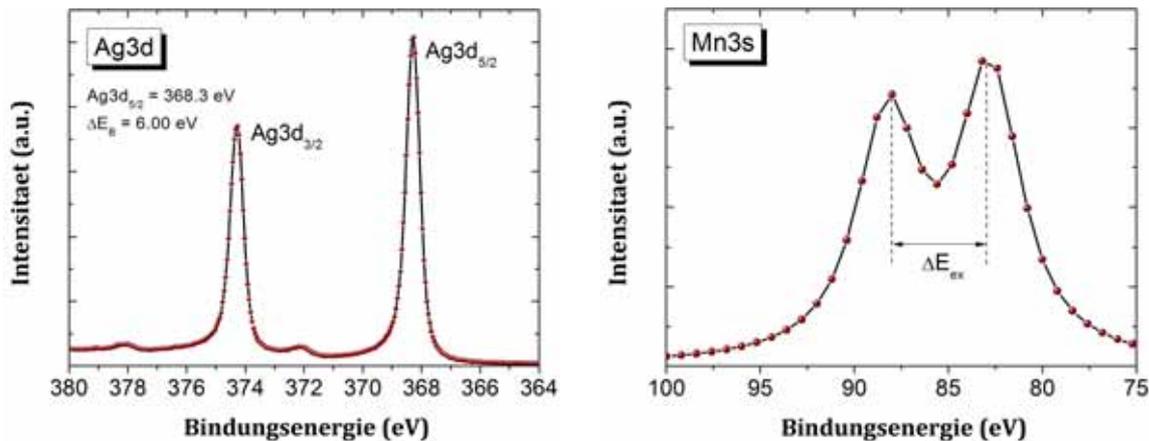
$$\frac{I_{j=l-s}}{I_{j=l+s}} = \frac{2(l - \frac{1}{2}) + 1}{2(l + \frac{1}{2}) + 1} = \frac{l}{l + 1} \quad (3.12)$$

In Tabelle 3.1 sind die Spin-Bahn-Aufspaltungparameter der verschiedenen XPS-Linien zusammengestellt. Die Stärke der Spin-Bahn- Kopplung steigt für ein gegebenes Orbital mit der Ordnungszahl Z der Atome ($\propto Z^4$) an. Diese Abhängigkeit wird daher auch als Schweratom-Effekt bezeichnet. Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Doublet-Signalen ist proportional zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und beträgt je nach betrachtetem Element und Orbital wenige zehntel bis einige Elektronenvolt (ΔE (Al 2p) ~ 0.4 eV, ΔE (Ni 2p) ~ 20 eV) [Moulder et al. (1992)]. Verallgemeinert ist daher festzuhalten, dass die Energiedifferenz ΔE für ein gegebenes Orbital eines Energieniveaus n (n und l konstant) mit zunehmender Ordnungszahl Z ansteigt. Für ein gegebenes Element erfolgt eine Zunahme der Energiedifferenz ΔE zwischen den Doublet-Signalen sowohl mit der Abnahme des Energieniveaus n (ΔE (Ni 2p) $>$ ΔE (Ni 3p)) als auch mit der Abnahme des Bahndrehimpulses l (ΔE (Ag 3p) $>$ ΔE (Ag 3d)) [Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003)]. Als Beispiel für die, infolge der Spin-Bahn- Kopplung, auftretenden Multiplett- Aufspaltung der Emissionsbanden in XPS-Spektren wird das Agd Niveau in Abbildung 3.5 (a) gezeigt. Für das Agd Signal ergibt sich für einen Bahndrehimpuls $l = 2$ der Gesamtdrehimpuls zu $j = 5/2$ bzw. $j = 3/2$.

Spin-Spin- Kopplung

Eine Multiplett-Aufspaltung kann auch als Resultat einer Spin- Spin- Kopplung (Austauschwechselwirkung) zwischen dem Gesamtspin ungepaarter Elektronen der Valenzschale und einem als Folge der Photoionisation ungepaarten Rumpfelektronen beobachtet werden. Dies äußert sich in zwei möglichen Gesamtspinzuständen und demzufolge in einer Aufspaltung der Photoemissionslinie in zwei Doublet-Signale.

Für ein Mn^{2+} - Ion ist die Valenzschale mit 5 ungepaarten 3d Elektronen besetzt. Die Photoemission eines Elektrones aus dem 3s Niveau führt zum Vorliegen eines weiteren ungepaarten



(a): Multiplett-Aufspaltung als Folge der Spin-Bahn-Kopplung

(b): Multiplett-Aufspaltung als Folge der Spin-Spin-Kopplung

Abbildung 3.5: Multiplett-Aufspaltung in XPS-Spektren.

Elektrons, dessen Spin parallel oder anti-parallel zum Gesamtspin der Valenzelektronen im $3d$ -Valenzorbital ausgerichtet ist. Die beiden Möglichkeiten der Spinausrichtung resultieren in zwei in ihrer Energie unterschiedlichen Energieniveaus, was sich direkt auf die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons auswirkt. Dies führt zu einer Aufspaltung der Photoelektronenlinie des $Mn3s$ Rumpfniveaus in ein Doublet wie durch Abbildung 3.5 (b) verdeutlicht wird. Die hierbei beobachtete Austauschaufspaltung ΔE_{ex} kann entsprechend dem van Vleck Theorem [van Vleck (1934)] nach Gleichung 3.13 berechnet werden

$$\Delta E_{ex} = \frac{2S + 1}{2l + 1} G^l(s, l), \quad (3.13)$$

wobei S den Gesamtspin des Grundzustandes der $3d$ Valenzelektronen, l den Bahndrehimpuls und $G^l(s, l)$ das Austauschintegral beschreiben. Für das Mn^{2+} -Ion ist bei der Emission eines Photoelektrons aus dem $3p$ -Rumpfniveau zusätzlich zur Spin-Spin-Kopplung die Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen. Dementsprechend würde es zur Aufspaltung der $Mn3p$ Photoelektronenlinie in insgesamt 4 Signale kommen. Die Multiplett-Aufspaltung ist nur für die Photoemission aus s -Zuständen ungestört zu beobachten. Bei XPS-Spektren für die Photoemission aus p - und d -Zuständen es zusätzlich zum Auftreten zusätzlicher Strukturen aufgrund der Spin-Spin-Kopplung, welche vor allem aus einer größeren Anzahl möglicher Gesamtspinzustände resultieren [Schmalz *et al.* (1991); Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003)].

3.2.5 Linienform und Sekundärelektronenhintergrund in XPS-Spektren

Bei der Analyse eines XPS-Spektrums kann dieses in ein Primärspektrum sowie ein sekundäres Spektrum unterteilt werden. Der primäre Beitrag des Spektrums entsteht direkt bei der Anregung eines Elektrons als Folge des photoelektrischen Effektes. Der sekundäre Teil des Spektrums ist charakterisiert durch Elektronen, welche nach ihrer Anregung auf dem Weg zur Festkörperoberfläche inelastischen Streuprozessen unterliegen. Sie bilden auf diese Weise den Sekundärelektronenhintergrund des XPS-Spektrums. Für die Analyse von

XPS-Spektren hinsichtlich enthaltener Informationen zu den chemischen und elektronischen Eigenschaften von Ober- und Grenzflächen ist es erforderlich eine mathematische Funktion an die experimentell bestimmten Spektren anzupassen. In einem ersten Schritt ist zur Ermittlung der Intensität, also der Fläche unter der Kurve, notwendig einen Abzug des Sekundärelektronenhintergrundes vorzunehmen. Für die Bestimmung der Intensität, der Energielage sowie der Halbwertsbreite (FWHM) der spektralen Emission des Primärspektrums erfolgt im Anschluss eine numerische Anpassung mittels einer geeigneten Linienform an die experimentellen Daten.

Linienform

Aufgrund der Tatsache, dass die kernnahen Rumpfniveaus lokalisiert sind und nicht an chemischen Bindungen beteiligt sind, wird von einem charakteristischen Photoelektronenspektrum wohldefinierter Bindungsenergien für jedes Element ausgegangen. Es sind daher scharf ausgeprägte Rumpfniveaulinien in den XPS-Spektren zu erwarten, welche sich aus den wohldefinierten elektronischen Zuständen der kernnahen Energieniveaus begründen. Experimentell gewonnene Spektren weisen in den Rumpfniveaus aber eine gewisse Linienbreite auf, welche auf verschiedene Faktoren zurückzuführen ist. Diese Einflüsse sind der bei der numerischen Modellierung mathematischer Funktionen an die experimentellen Daten zu berücksichtigen. Die Effekte, welche die Linienform- bzw. breite der Emissionsbanden in XPS-Spektren beeinflussen sind hierbei zwischen experimentellen Einflüssen und physikalischen Effekten zu unterscheiden [Briggs & Grant (2003)].

- Experimentelle Einflüsse

Unter diesem Punkt werden die Beiträge der experimentellen Anordnung wie zum Beispiel die energetische Auflösung des Detektors und die Linienbreite der anregenden Strahlung subsumiert. Diese Einflüsse auf die Verbreiterung der Emissionsbanden ist symmetrisch in der Energie und kann mittels einer Gauss- Kurve simuliert werden.

- Physikalische Effekte

Es bestimmen weiterhin auch Lebensdauer-effekte die natürliche Linienbreite von Rumpfniveaulinien. Die begrenzte Lebensdauer des angeregten Photolochs kann mittels eines Lorentz-Profiles angepasst werden. Der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des angeregten Zustandes und dessen Schärfe kann durch die HEISENBERG-sche Unschärferelation $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ angegeben werden. Dies bedeutet, dass je kleiner die Linienbreite des detektierten Zustandes, desto größer ist dessen Lebensdauer. Im Umkehrschluss kann von einer breiten Emissionsbande auf eine wesentlich kürzere Lebensdauer geschlossen werden. Weitere Einflüsse auf die Verbreiterung können in Form von Temperatureffekten [Matzdorf *et al.* (1993); Matzdorf (1998)], diversen Endzustandeffekten (Vielteilchenanregungen) [Hüfner & Wertheim (1975)] oder in Falle von Gasen durch Doppler-Verbreiterungen auftreten [Citrin *et al.* (1974)].

Die Gesamtliniensform der Emissionsbanden in XPS-Spektren kann unter Einbeziehung der Einflüsse der natürlichen Linienbreite sowie Einflüsse der experimentellen Anordnung durch die Faltung von Gauss- und Lorentz-Kurve simuliert werden. Dies führt zu einem sog.

Voigt-Profil beschrieben durch Gleichung 3.14 [Schwieger (2002); PeakFit (1999-2003)].

$$N(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot w_G} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{t^2}}{\frac{w_L^2}{2 \cdot w_G^2} + \left(\frac{E-E_0}{\sqrt{2} \cdot w_g}\right)^2} dt \quad (3.14)$$

Durch den Parameter E_0 wird die Energielage des Maximums der Emissionsbande, durch A deren Intensität sowie durch w_L bzw. w_G die Linienbreite des Lorentz- bzw. Gauss-Profiles bezeichnet.

Handelt es sich bei den untersuchten Materialien um Metalle weisen deren spektralen Emissionen eine asymmetrische Verbreiterung zu höheren Bindungsenergie auf wie zum Beispiel anhand der $Ag3d$ Emissionsbande durch in Abbildung 3.5 (a) deutlich wird. Zu begründen ist diese asymmetrische Verbreiterung für Metalle mit deren hohen Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau. Diese führt zu niederenergetischen Verlusten der Photoelektronen [Doniach & Sunjic (1970); Hüfner & Wertheim (1975); Hüfner *et al.* (1975); Mahan (1975); Citrin *et al.* (1977)]. Eine mathematische Simulation der asymmetrischen Linienform der Rumpfniveaumissionen von Metallen kann unter der Anwendung der Theorie von Doniach und Sunjic [Doniach & Sunjic (1970); Gadzuk & Sunjic (1975)] mittels der durch Gleichung 3.15 beschriebenen Linienform erfolgen.

$$N(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\epsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cdot \cos\left\{\frac{\pi\alpha}{2} + \theta(\epsilon)\right\} \quad (3.15)$$

mit

$$\theta(\epsilon) = (1-\alpha) \tan^{-1}(\epsilon/\gamma) \quad (3.16)$$

Es werden dabei die durch Γ die Gammafunktion, durch γ die natürliche Linienbreite Lochzustandes korrespondierend zu dessen Lebensdauer und durch α die Asymmetrie der Rumpfniveaulinie repräsentiert. Der Parameter ϵ drückt die relativ zur Energielage des Maximums der Emissionslinie ϵ_{max} gemessene Energie aus unter der Annahme einer nicht existierenden Lebensdauer- Verbreiterung aus. Die Energieposition des Maximums ϵ_{max} der betrachteten Rumpfniveaumission ist dabei gegeben durch die Gleichung 3.17.

$$\epsilon_{max} = \gamma \cot\left(\frac{\pi}{2-\alpha}\right) \quad (3.17)$$

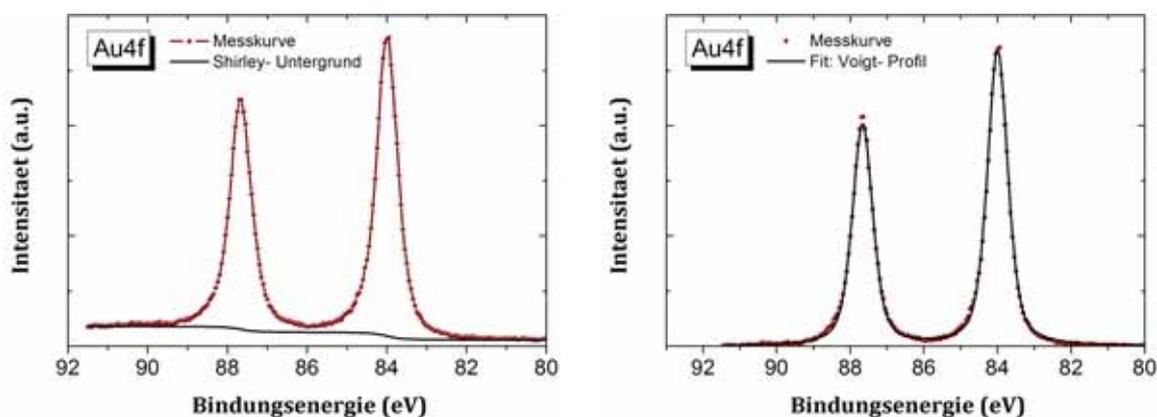
Für Werte $0 < \alpha < 1$ kann mit Hilfe von eine Gleichung 3.15 asymmetrische Kurve numerisch an experimentell ermittelte Röntgenphotoelektronenspektren von Metallen angepasst werden. Für einfache Metalle, wie zum Beispiel Silber mit einem Wert von $\alpha = 0.07 \pm 0.03$ für die $Ag 3d_{3/2}$ bzw. von $\alpha = 0.07 \pm 0.03$ für die $Ag 3d_{f/2}$ Rumpfniveaumission [Hüfner & Wertheim (1975)], liegt der Asymmetrie-Index in Abhängigkeit vom Material in einem Bereich von $0.02 - 0.25$ [Hüfner & Wertheim (1975); Hüfner *et al.* (1975); Citrin *et al.* (1977); Cardona & Ley (1978); Hüfner (1995)]. Im Falle von Halbleitern und Isolatoren ist experimentell keine asymmetrische Verbreiterung der Emissionslinien bei höheren Bindungsenergien zu beobachten. Daraus folgend ergibt sich für den Asymmetrie-Index der Wert $\alpha = 0$. Dies führt zu einer Reduzierung der Linienform nach Gleichung 3.15 auf eine

lebensdauererweiterte Lorentz-Funktion (vgl. Gleichung 3.18) [Gadzuk & Sunjic (1975)].

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\epsilon^2 + \gamma^2)} \quad (3.18)$$

Sekundärelektronenuntergrund

Aus der starken Abhängigkeit des spektralen Gewichtes, d.h. der Fläche unter der Emissionslinie, von einem korrekten Abzug der Einflüsse inelastisch gestreuter Elektronen lässt sich die enorme Bedeutung des Abzuges des Sekundärelektronenhintergrundes für eine zuverlässige und aussagekräftige quantitative Auswertung von XPS-Spektren begründen. Dabei ist eine Zunahme der Anzahl inelastisch gestreuter Elektronen (zum Beispiel durch Mehrfachstreuung) zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Es stehen für Korrektur des Sekundärelektronenhintergrundes eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, von denen an dieser Stelle der Abzug eines linearen Untergrundes sowie die Anwendung des Shirley-Algorithmuses benannt werden [Hüfner (1995); Briggs & Grant (2003)].



(a): Shirley-Hintergrund eines Au4f-Spektrums

(b): Darstellung der Messkurve und der numerischen Anpassung mittels einer Voigt-Kurve nach Subtraktion des Untergrundes

Abbildung 3.6: Linienform und Sekundärelektronenhintergrund in XPS-Spektren. Dargestellt wird in Abbildung 3.6 (a) die Messkurve des Au4f Rumpfniveaus mit einem darauf angewandten Shirley-Hintergrund. Numerisch wurde diese Messkurve unter Berücksichtigung des dargestellten Shirley-Hintergrund iterativ mittels eines Voigt-Profiles angepasst, wobei die Asymmetrie in Rumpfniveauspektren von Metallen berücksichtigt wurde. Dies wird durch Abbildung 3.6 (b) anhand der Messkurve und der numerischen Anpassung nach der Subtraktion des angewendeten Shirley- Hintergrundes verdeutlicht.

- Lineare Hintergrundkorrektur

Der Abzug eines linearen Untergrundes stellt die einfachste Methode zur Korrektur des Sekundärelektronenhintergrundes dar. Hierbei wird eine Linie von einem Punkt nahe der Emissionslinie von der Seite niedriger kinetischer Energien E_{min} zu einem Punkt auf der Seite bei höheren kinetischen Energien E_{max} gezogen. Anschließend wird dies vom Spektrum der Rumpfniveauanregung subtrahiert. Problematisch ist bei der Anwendung dieses Verfahrens die Definition des Start- und Endpunktes E_{min} und E_{max} für die Hintergrundkorrektur.

- Shirley- Algorithmus

Eine weitere Methode zur Hintergrundkorrektur bietet das durch D. A. Shirley 1972 [Shirley (1972)] vorgeschlagene Verfahren. Ihm liegt die Annahme zu Grunde, dass die Intensität des Untergrundes erzeugt bei einer kinetischen Energie E_0 zum spektralen Gewicht des Primärspektrums für alle Energien $E' > E_0$ proportional ist. Der Untergrund mittels der Shirley- Methode unterliegt dabei einer iterativen Bestimmung und stellt bei numerischer Anpassung der Rumpfniveaulinien mit Hilfe eines Voigt-Profiles eine Stufenfunktion dar. Dies wird durch Abbildung 3.6 (a) und Abbildung 3.6 (b) anhand der Au4f Rumpfniveaumission verdeutlicht.

Die numerische Anpassung der im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Rumpfniveauspektren wurde unter Verwendung der frei verfügbaren Software *XPSPEAK 4.1* durchgeführt. Diese Software bietet die Möglichkeit einer Korrektur des Sekundärelektronenhintergrundes mittels eines linearen Untergrundes bzw. des Shirley-Algorithmuses vorzunehmen. es wurde letztere Methode gewählt. Des weiteren ist mit dieser Software die numerische Anpassung von Messkurven mit Hilfe von Voigt-Kurven möglich. Auch kann die asymmetrische Linienform der Rumpfniveauspektren durch die Verwendung eines asymmetrischen Voigt-Profiles numerisch angepasst werden, wobei die Asymmetrie der Linienform durch einen in die Voigt-Kurve implementierten Asymmetriefaktor abgebildet wird [Briggs & Grant (2003)].

4 Ideale und realistische Grenzflächen zwischen Metallen und dem organischen Halbleiter α -Sexithiophen

Der Herstellungsprozesse organischer Bauelemente wie zum Beispiel organischer Leuchtdioden oder organischer Dünnschicht-Transistoren geschieht meist nicht unter UHV-Bedingungen. Dies bedeutet oftmals eine Prozessierung der Elektrodenoberflächen in kontrollierten Atmosphären (z. Bsp. in einer N₂- Atmosphäre, Glovebox oder unter HV-Bedingungen) bzw. unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck). Unter diesen Voraussetzungen kann die Adsorption von Gasatomen aus der Umgebungsluft die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiter sowie des Elektrodenmaterials. Die Wirkungsweise des organischen Halbleiterbauelementes kann draus folgend signifikant beeinflusst werden. Als mögliche Prozesse können eine Dotierung des organischen Halbleiters und daraus folgend Veränderungen der Barrieren für die Ladungsträgerinjektion an OM- und OO-Grenzflächen in der Schichtstruktur der Bauelemente genannt werden.

Stand der Forschung

Bereits im Jahre 1995 veröffentlichten S. Narioka *et al.* [Narioka *et al.* (1995)] eine Studie zum Einfluss von Sauerstoff auf die Injektionsbarrieren an Grenzflächen des organischen Halbleiters ZnTPP in Kontakt zu verschiedenen Metallen (Au, Ag, Al und Mg) mittels Ultraviolet- Photoelektronenspektroskopie (UPS). Zuerst wurden hierzu die entsprechenden Grenzflächen unter UHV-Bedingungen präpariert und hinsichtlich ihrer Valenzbandstruktur charakterisiert. Anschließend wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die elektronische Struktur untersucht. Der Einfluss von Sauerstoff führte zu einer Verschiebung der energetischen Niveaus an der Grenzfläche. Dies äußert sich auch vor allem in einer Änderung der Energielage des HOMOs von ZnTPP für Grenzflächen unter Sauerstoffeinfluss. Diese Verschiebung der Valenzbandstrukturen steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Änderung der Metallaustrittsarbeit unter Sauerstoffeinfluss. Für die verschiedenen Metalle äußert sich die Verschiebung der Strukturen in unterschiedlichen Ausmaß sowie in einer unterschiedlichen energetischen Richtung der Verschiebung.

Eine weitere Arbeit, welche den Einfluss einer Oxidbildung an Kontakten am Beispiel einer Mg/Alq₃/Mg- Struktur untersuchte, wurde 1999 durch C. Shen *et al.* [Shen *et al.* (1999)] publiziert. Die Studie umfasst Untersuchungen mittels XPS sowie Strom-Spannungs-Messungen. Abbildung 4.1 zeigt als erstes Ergebnis der XPS-Untersuchungen, dass auf UHV-präparierten Magnesium Bottom-Kontakten keine Spuren von Sauerstoff nachweisbar sind (vgl. die oberen Spektren in Abbildung 4.2). Die Spektren der Mg2s und Mg2p zeigen

nur die metallischen Peaks des Magnesiumsubstrates bei einer kinetischen Energie von 1392.7 eV bzw. 96.9 eV. Im Anschluss wurden die Magnesium-Kontakte 10 min. einer stickstoffreichen Atmosphäre, deren genauer Gehalt an Sauerstoff und Wasser nicht bestimmt wurde, ausgesetzt. Die XPS Ergebnisse hierzu sind in den unteren Kurven der Abbildung 4.1 abgebildet. Es sind nun deutliche Anzeichen einer Oxidschichtbildung erkennbar. Zum einen zeigt die O1s Emission ein intensitätsstarkes Doublet. Die Strukturen bei 948.4 eV bzw. 950 eV können dabei der Bildung von Magnesiumhydroxid bzw. Magnesiumoxid zugeschrieben werden. Auch die beiden Anregungen des Magnesiumsubstrats verdeutlichen die Bildung eines Oxides. Sichtbar wird dies zum Beispiel anhand der in der Mg2s Anregung auftretenden Struktur bei höheren Bindungsenergien. Die Dicke der sich ausgebildeten Oxidschicht konnte bestimmt werden zu 1.5 ± 0.5 nm. Die zusätzlich durchgeführten Strom-Spannung- Messungen an beiden Strukturen zeigten zudem ein asymmetrisches Verhalten für sauerstoffbeeinflusste Mg/Alq₃/Mg Strukturen im Vergleich zu einem symmetrischen Verhalten für vakuum-präparierte Proben. Zu begründen ist dies mit der sich auf Bottom-Kontakt ausgebildeten Oxidschicht. Es wurde jedoch in beiden Fällen eine vergleichbare Effizienz beobachtet.

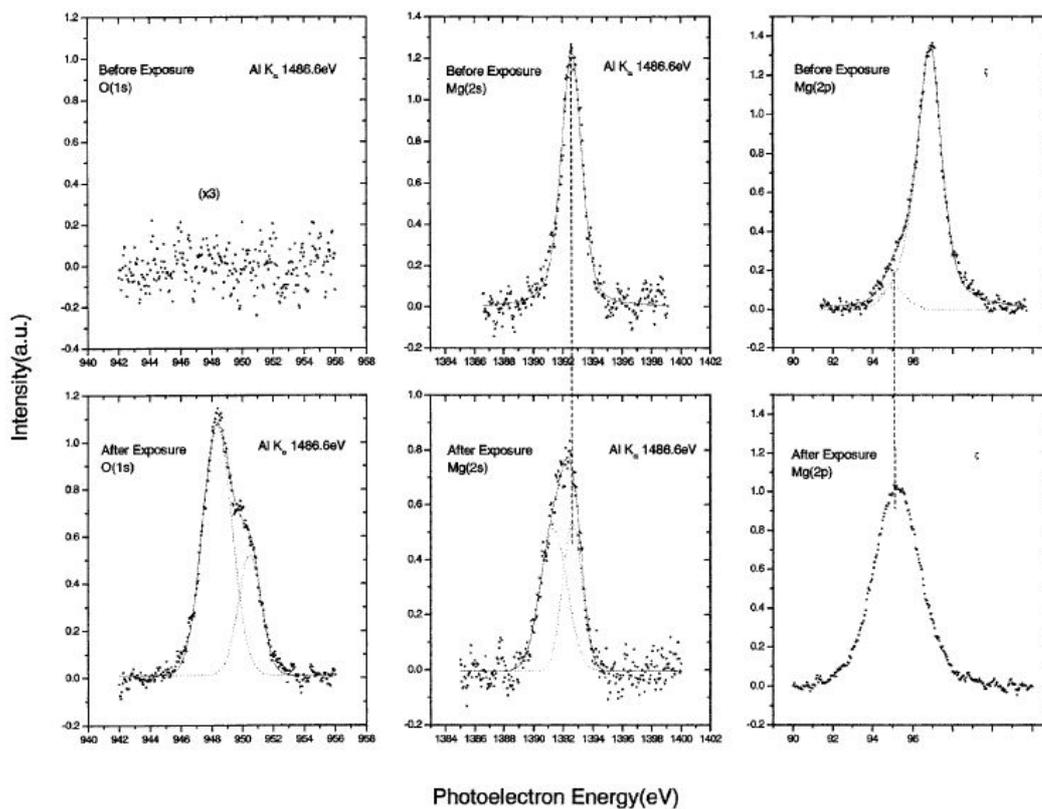
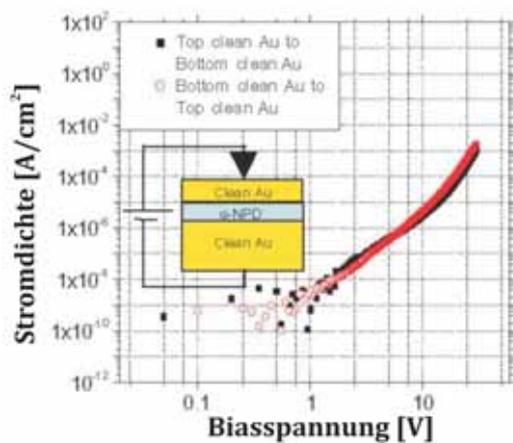


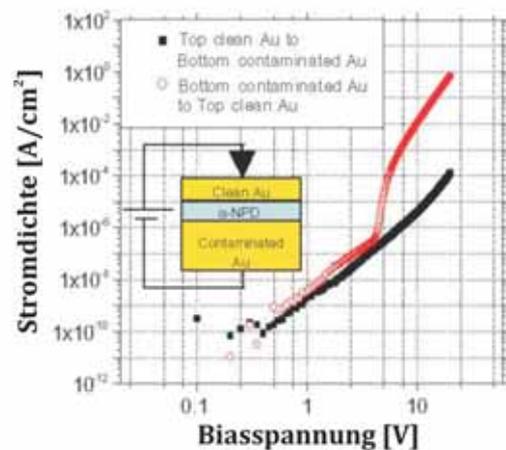
Abbildung 4.1: Einfluss von Kontaktkontaminationen: XPS-Spektren für Mg:Ag Bottom-Kontakt vor und nach ambienten Bedingungen. [Aus Shen et al. (1999)]

Durch A. Wan et al. [Wan et al. (2005)] wurde im Jahre 2005 eine weitere Studie zu diesem Thema veröffentlicht, deren Ergebnisse in Abbildung 4.2 zusammengefasst sind. Untersucht wurde der Einfluss einer ambienten Atmosphäre auf die Grenzflächenbildung zwischen polykristallinen Gold und dem Lochtransportmaterial α -NPD. Hierzu wurden Au/ α -NPD/Au Strukturen einer in-situ als auch einer ex-situ Reinigung des Au Bottom-Kontakts

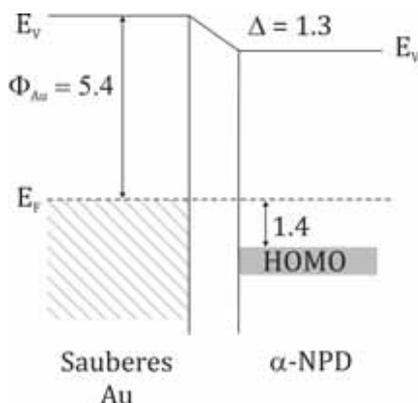
hergestellt. Mit Hilfe der Ultraviolet- Photoelektronenspektroskopie wurden die elektronischen und chemischen Eigenschaften der Grenzflächen mit in-situ sowie ex-situ präparierten Bottom-Kontakten untersucht. Des weiteren wurden Strom-Spannungs-Messungen an beiden Strukturen durchgeführt. Die ex-situ Präparation der Goldkontakte erfolgte dabei durch eine einmündige Entfettung in Azeton gefolgt von einer Spülung mit Methanol für eine Minute. Zur Charakterisierung der in-situ und ex-situ präparierten Goldoberflächen durchgeführte Analysen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Augerelektrenenspektroskopie (AES) zeigten deutlich das Vorhandensein einer Kontaminationsschicht mit einer Dicke von 0.5 – 1 Monolagen auf ex-situ präparierten Goldkontakten. Als Kontaminationen konnten dabei Spuren von Sauerstoff sowie kohlenstoffhaltige Verbindungen bestimmt werden (vgl. Kapitel 4.1.2). Auf in-situ behandelten Oberflächen konnten keine Spuren von Kontaminationen nachgewiesen werden.



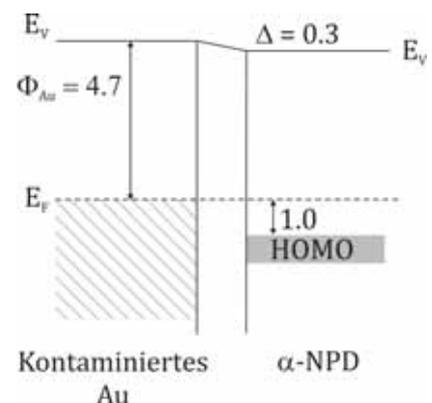
(a): I-U- Kennlinie für 200 Å sauberes Au/1500 Å α-NPD/ sauberes Au Substrat



(b): I-U-Kennlinie für 200 Å sauberes Au/1500 Å α-NPD/ kontaminiertes Au Substrat



(c): Energieniveaudiagramm: sauberes Au/1500 Å α-NPD/ sauberes Au Substrat



(d): Energieniveaudiagramm: sauberes Au/1500 Å α-NPD/ kontaminiertes Au Substrat

Abbildung 4.2: Einfluss von Kontaktkontaminationen: Strom-Spannungs-Kennlinie sowie Energieniveaudiagramme für eine saubere Au/α-NPD/ sauberes Au sowie eine saubere Au/α-NPD/ kontaminiertes Au Struktur [Graphik aus Wan et al. (2005)].

Wie aus dem Vergleich der Abbildung 4.2 (c) und Abbildung 4.2 (d) hervorgeht, führt das

Auftreten einer Kontaminationsschicht zu einer Absenkung der Austrittsarbeit um 0.7 eV. Auch kann eine Reduktion der Lochinjektionsbarriere um 0.4 eV sowie des Grenzflächen-dipols um 0.3 eV beobachtet werden. Auch in dieser Studie wurde ein asymmetrisches Strom-Spannungs-Verhalten für ex-situ präparierte Bottom-Kontakte nachgewiesen wie vergleichend aus Abbildung 4.2 (a) und Abbildung 4.2 (b) hervorgeht.

Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde mit Hilfe einer kombinierten Röntgenphotoelektronen- und Ultraviolet- Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) der Einfluss von Kontaktkontaminationen auf die elektronischen Parameter an den Grenzflächen des organischen Halbleiters α -Sexithiophen zu verschiedenen polykristallinen Metallkontakten systematisch untersucht. Als Metalle wurden Silber (Ag), Palladium (Pd), Gold (Au) sowie Platin (Pt) ausgewählt. Diese decken einen weiten Bereich von mehr als 1 eV der Metallaustrittsarbeit Φ_M von 4.2 eV für Silber bis 5.5 eV für Platin ab. Mit α -Sexithiophen (α -6T) wurde ein organischer Halbleiter ausgewählt, der selbst bzw. dessen Verwandte in einer Vielzahl organischer Halbleiterbauelemente zum Einsatz kommt. Zum Beispiel in OTFTs [Horowitz *et al.* (1989, 1992); Horowitz (1998); Clemens *et al.* (2004); Scheinert & Paasch (2004); Shekar *et al.* (2004)] aber auch in auf organischen Halbleitern basierenden Spintronik-Bauelementen [Dediu *et al.* (2002); Naber *et al.* (2007)]. Des weiteren zeigt α -6T ein gutes Aufdampfverhalten unter UHV-Bedingungen und stellt somit eine einfache Schichtpräparation sicher. Im folgenden Kapitel werden:

1. die angewendeten in-situ und ex-situ Präparationsverfahren sowie der verwendete organische Halbleiter α -Sexithiophen vorgestellt,
2. die Ergebnisse zu idealen, d.h. in-situ vorbehandelten, Metallkontakten beispielhaft an den Grenzflächen α -6T/Ag und α -6T/Pd diskutiert,
3. das Energy Level Alignment der vier analysierten idealen Grenzflächen zusammengestellt,
4. die Resultate zu den Grenzflächen realistischer Kontakte, präpariert durch ein ex-situ Reinigungsverfahren, zusammengefasst und
5. abschließend ein Vergleich beider Grenzflächentypen gegeben.

Experimentelle Vorgehensweise

Die elektronischen und chemischen Eigenschaften an Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu idealen, d.h. atomar sauberen sowie zu realistischen Metallkontakten wurde unter Verwendung einer kombinierten Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) untersucht. Es wurde hierzu das Spektrometersystems Phi 5600ci¹ verwendet. Die verwendeten polykristallinen Silber-, Palladium-, Gold- und Platin-Substrate² wurden zur Analyse idealer Kontakte in-situ mittels des in Kapitel 4.1.1 bzw. zum Studium realistischer Kontakte mit Hilfe der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen ex-situ Reinigung vorbereitet. Vor der Grenzflächenuntersuchung wurden die jeweiligen Metalloberflächen hinsichtlich vorhandener Kontaminationen mittels XPS charakterisiert. Des weiteren wurde die Valenzbandstruktur sowie die Austrittsarbeit der Metallsubstrate mittels UPS bestimmt. Im Anschluss

¹vgl. Kapitel 2.3.1

²Bezogen in Form polykristalliner Folien von der Firma GoodFellow

wurde auf das jeweilige Substrat sukzessive dünne α -6T Filme³ mittels thermischer Verdampfung abgeschieden. Dies erfolgte in einer separaten Präparationskammer (Basisdruck: 5×10^{-10} mbar). Die Verdampfungstemperatur für α -6T lag dabei im Bereich zwischen 290-330 °C und es wurde mit einer Depositionsrate im Bereich von 1 bis 2.5 Å gearbeitet. Die Substrattemperatur entsprach in allen Fällen der Umgebungstemperatur und betrug 27 °C. Im Anschluss an die Schichtabscheidung wurde die jeweilige Probe ohne Unterbrechung des Vakuums zurück in das Spektrometer transferiert. Die XPS-Analyse mit Hilfe eines Übersichtsspektrums ($E_B = 0 - 1330$ eV) zeigte für alle untersuchten Grenzflächen, dass die Anzahl der Verunreinigungen in den organischen Halbleiterfilmen sehr gering ist und unter der Nachweisgrenze des Spektrometersystems liegt. Begründet werden kann dieser Sachverhalt mit den während der Schichtabscheidung vorherrschenden UHV-Bedingungen in der Präparationskammer. Für die abgeschiedenen dünnen α -6T Filme wurden sowohl die intensivitätsstärkste Rumpfniveauregung des jeweiligen Metallsubstrates als auch die Rumpfniveauregungen der den organischen Halbleiter charakterisierenden Atome Kohlenstoff (C1s) und Schwefel (S2p) mittels XPS analysiert. Die Bestimmung der Schichtdicke der organischen Halbleiterfilme erfolgte nach dem in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Verfahren. Mittels UPS wurden zusätzlich das Valenzbandspektrum als auch der Sekundärelektronen-Cutoff hinsichtlich der elektronischen Parameter an der Grenzfläche analysiert. Es wurden dabei die Austrittsarbeit, die Injektionsbarriere für Löcher, der Grenzflächendipol sowie das Ionisationspotenzial anhand des in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahrens ermittelt.

4.1 Verwendete Materialien und Präparation der Kontaktflächen

4.1.1 Präparation idealer Metallkontakte

Wie bereits einleitend besprochen, wurden bis dato eine Vielzahl an Studien zur elektronischen Struktur an OM-Grenzflächen unter UHV-Bedingungen durchgeführt [siehe die Übersichtsartikel von Salaneck *et al.* (1996); Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Kahn *et al.* (2003); Knapfer & Peisert (2004); Crispin (2004); Koch (2007, 2008) sowie darin enthaltene Referenzen]. Die Metallkontakte präpariert unter UHV-Bedingungen können hierbei als ideal bezeichnet werden, da es sich um atomar saubere Metalloberflächen handelt.

Für die Präparation der idealen Metallkontakte wurde die entsprechende Metallfolie vor dem Aufbringen auf dem Probenhalter eine Minute mit Ethanol gespült. In Abbildung 4.3 (a) wird hierzu ein Beispiel eines XPS-Spektrums einer nur ex-situ mittels Ethanolspülung vorgereinigten Silberoberfläche im Energiebereich 0 – 1300 eV gezeigt. Es sind deutlich die Rumpfniveauregungen von Kohlenstoff (C1s), Sauerstoff (O1s) sowie Stickstoff (N1s) in den entsprechenden Energiebereichen zu erkennen. Diese resultieren aus noch auf der Probenoberfläche befindlichen Kontaminationen. Für die Realisierung atomar sauberer Substratoberflächen, wie sie für die Untersuchung der Grenzflächen idealer Metallkontakte er-

³ α -Sexithiophen wurde von der Firma Sigma Aldrich in Form eines rotbräunlichen Pulvers bezogen. Zur Vorbereitung der thermischen Verdampfung wurde das in der Präparationskammer installierte Pulver in mehreren Zyklen bis kurz vor die Verdampfungstemperatur (260 – 280 °C) geheizt. Auf diesen Wege wurde sichergestellt dass Restkontaminationen aus dem Pulver entfernt wurden.

Metall	$\Phi(\text{Exp.})$	$\Phi(\text{Lit.})$	$\Phi_M(\text{Kont.})$
Ag	4.2	4.32 [Schwieger <i>et al.</i> (2004)]	4.0
Pd	5.1	5.12 [Michaelson (1977)]	4.4
Au	5.2	5.2 [Schwieger <i>et al.</i> (2005)]	4.3
Pt	5.5	5.65 [Michaelson (1977)]	4.1

Tabelle 4.1: Experimentell ermittelten Metallaustrittsarbeiten idealer und realistischer Metallkontakte. Alle Angaben in eV.

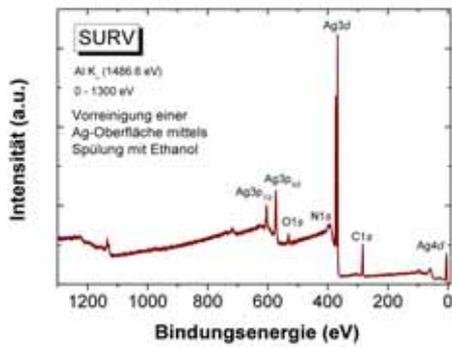
forderlich sind, wurden die Proben nach ihrem Einschleusen in das Spektrometersystem zusätzlich in-situ mittels eines Ar^+ -Ionensputterprozesses (3 keV, 10^{-8} mbar, 30 – 40 min.) behandelt. Ein Ergebnis hierzu wird in Abbildung 4.3 (b) ebenfalls am Beispiel einer Silberoberfläche gezeigt. Deutlich ist die atomare Reinheit der Oberfläche zu erkennen, welche durch ein völliges Nichtvorhandensein der Rumpfniveaumissionen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu begründen ist. Auch ist eine sehr deutliche Intensitätszunahme in den typischen Rumpfniveuanregungen von Silber zum Beispiel der $\text{Ag}3d$ Anregung zu erkennen. Die Charakterisierung aller in-situ gereinigten Metalloberflächen ergab, dass keinerlei Spuren von Kontaminationen mittels XPS nachgewiesen werden konnten. Auch aus den Ergebnissen zur Messung der Metallaustrittsarbeit mittels UPS kann auf die Reinheit der in-situ gereinigten Metalloberflächen geschlossen werden. Abbildung 4.3 (d) zeigt als Beispiel das UPS-Spektrum einer mittels Ar^+ -Ionensputtern gereinigten Silberoberfläche. Deutlich sind die d -Valanzbandstrukturen von Silber sowie die Fermi-Kante im Energiebereich bis 8 eV zu erkennen. Unter Nutzung der in Kapitel 3.1 vorgestellten Möglichkeiten zur Auswertung von UPS-Spektren konnte die Austrittsarbeit von Silber zu 4.2 eV bestimmt werden. Für die vier verwendeten Metallsubstrate wurden für den Fall idealer Kontakte die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Austrittsarbeiten experimentell mittels UPS ermittelt. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigte in allen vier Fällen eine ausgezeichnete Übereinstimmung für ideale, d.h. atomar reine, polykristalline Metallkontakte mit bereits publizierten Daten [Eastman (1970); Michaelson (1977)].

4.1.2 Präparation realistischer Metallkontakte

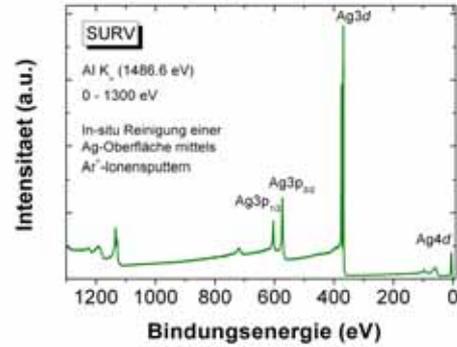
Die untersuchten realistischen Metallkontakte wurden ex-situ präpariert. Es wurde ein Verfahren in Anlehnung an die Kontaktreinigung im Zuge der Fabrikation organischer Halbleiterbauelemente angewendet [Wan *et al.* (2005); Cai *et al.* (2008)]. Die Reinigung der verwendeten polykristallinen Metallfolien erfolgte dabei in zwei Schritten:

1. Reinigung der Folie im Ultraschallbad unter Nutzung von Azeton für 15 Minuten und
2. anschließend Abspülen der Metallfolie mit Ethanol für 1 Minuten.

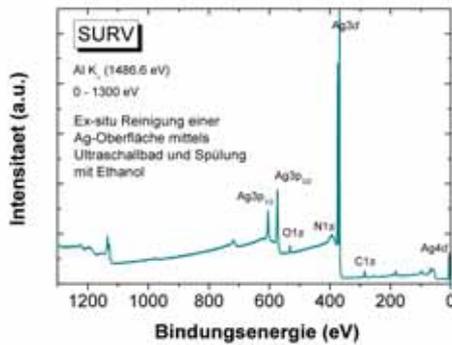
Im Anschluss an die ex-situ Reinigung wurden die Proben mittels XPS und UPS hinsichtlich der elektronischen und chemischen Eigenschaften an der Probenoberfläche untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.3 (c) und Abbildung 4.3 (d) anhand von Silber dargestellt. Im Vergleich mit den Ergebnissen in-situ gereinigter Metallkontakte (vgl. Abbildung 4.3 (b)) sind für ex-situ gereinigte Metalloberflächen noch deutliche Kontaminationsspuren sichtbar. Die noch auf der Oberfläche befindliche Kontaminationsschicht besteht dabei aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit prozentualen Anteilen



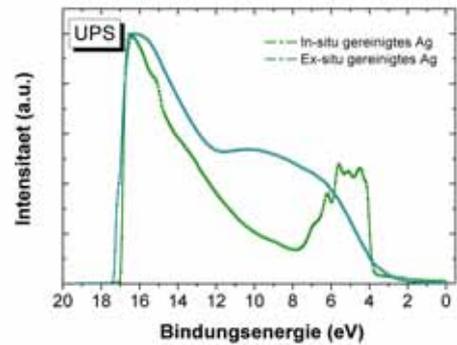
(a): Präparation idealer Metallkontakte: XPS Spektrum einer ex-situ vorgereinigten Silberoberfläche



(b): Präparation idealer Metallkontakte: XPS Spektrum einer in-situ mittels Ar^+ -Ionensputtern präparierten Silberoberfläche



(c): Präparation realer Metallkontakte: XPS Spektrum einer ex-situ präparierten Silberoberfläche



(d): Präparation idealer und realistischer Metallkontakte: UPS Spektrum einer atomar reinen sowie kontaminierten Silberoberfläche

Abbildung 4.3: Präparation idealer und realistischer Metallkontakte: XPS und UPS Ergebnisse am Beispiel von Silber

von jeweils 75%, 20% und 5%. Anhand der Intensitätsabnahme einer charakteristischen Rumpfniveauregung des jeweils betrachteten Metallsubstrates für die ex-situ gereinigte Oberfläche im Vergleich zu einer in-situ gereinigten konnte unter Zuhilfenahme der Gleichung 2.16⁴ die Dicke der Kontaminationsschicht bestimmt werden. Diese betrug in der Regel 1 – 2 nm. Sowohl die ermittelte Dicke der Kontaminationsschicht als auch deren Zusammensetzung stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben [Wan *et al.* (2005)]. A. Wan *et al.* publizierten für eine ex-situ gereinigte Goldoberfläche ebenfalls eine Kontaminationsschicht bestehend aus Kohlenstoff sowie Spuren von Sauerstoff (vgl. Abbildung 4.4) mit einer Schichtdicke von 1 – 2 Monolagen [Wan *et al.* (2005)]. Auch wurde durch diese Arbeitsgruppe eine Abnahme der Austrittsarbeit von Gold von 5.4 eV für einen idealen Goldkontakt auf 4.7 eV für eine kontaminierte Goldoberfläche publiziert. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine Abnahme der Austrittsarbeit für kontaminierte Metal-

⁴Für die bei der Berechnung der Schichtdicke benötigten mittleren freien Weglänge nach Gleichung 2.17 wurde für die Dichte ρ_{Schicht} der Kontaminationsschicht ein Wert von 2.1 g/cm³ angenommen. Dies entspricht der Dichte von Graphit.

oberflächen nachgewiesen werden wie in Tabelle 4.1 zusammengestellt ist.

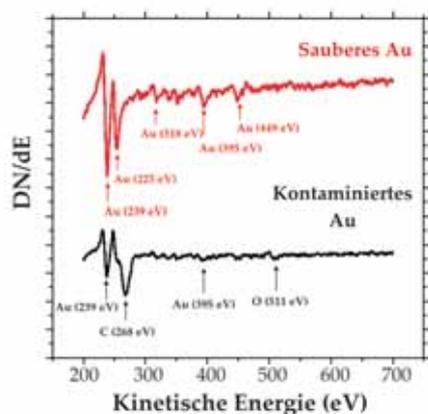


Abbildung 4.4: AES Spektrum einer sauberen und kontaminierten Goldoberfläche. [Graphik aus Wan *et al.* (2005)]

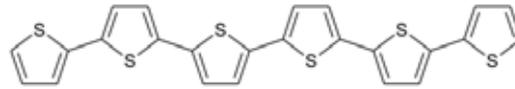
4.1.3 Verwendete Materialien: Organischer Halbleiter α -Sexithiophen

Der organische Halbleiter α -Sexithiophen (Summenformel: $C_{24}H_{14}S_6$) ist der Familie der Thiophene zuzuordnen. Diese bezeichnet Oligomere und Polymere, welche stabförmig aus Kernen von Thiophen-Ringen (vgl. Abbildung 4.5 (a)) aufgebaut sind. Auch eine Substitution mit zusätzlichen Endgruppen ist möglich. Der Thiophen-Ring ist demnach ein Fünfring mit sechs π -Elektronen, wobei vier Elektronen aus den Doppelbindungen und zwei Elektronen aus dem freien Elektronenpaar des Schwefelatoms stammen. Durch die konjugierten Doppelbindungen der beteiligten p-Elektronen kommt es zur Ausbildung eines Gesamtsystems aller p-Elektronen. Man spricht von delokalisierten p-Elektronen oder auch von einer π -Delokalisierung charakterisiert durch langreichweitige π - Bindungen. Diese sind in Analogie zu den übrigen π -konjugierten Systemen ursächlich für den halbleitenden elektrischen Charakter der Gruppe der Thiophene. Mit α -6T, dessen Molekülstruktur in Abbildung 4.5 (b) dargestellt ist, wird nun ein sechsgliedriges Oligomer aus unsubstituierten Thiophen-Ringen bezeichnet. α -6T ist ein quasi-planares Molekül, d.h. der Torsionswinkel zwischen den einzelnen Thiophen-Ringen ist immer nahezu null ($< 1^\circ$). Dies stellt eine der Ursachen für die hohe π - Delokalisierung dar [Fichou (1999)]. es handelt sich hierbei um einen bräunlich-roten Festkörper mit einem molekularen Gewicht von 494.8 g/mol. Sein Schmelzpunkt liegt im Bereich von 280 – 320°C [Hamano *et al.* (1994)]. Für eine tiefergehende Beschäftigung mit den Eigenschaften dünner Filme des organischen Halbleiters α -6T wie zum Beispiel seinen optischen/elektronischen [Taliani & Blinov (1996); Knupfer *et al.* (1999); Möller & Weiser (2001); Loi *et al.* (2002); Weiser & Möller (2004)] und elektrischen, photophysikalischen [Periasamy *et al.* (1993); Servet *et al.* (1994); Mani *et al.* (2005)] Eigenschaften aber auch zu seinen Transporteigenschaften [Wu & Conwell (1997)] möchte ich an dieser Stelle zusammenfassend auf die Übersichtsarbeit von D. Fichou [Fichou (1999)] verweisen.

Für die Kristallstruktur von im Vakuum abgeschiedene α -6T Filme sind zwei mögliche monokline Einheitszellen mit je vier Molekülen in der Einheitszelle (vgl. Abbildung 4.6 (a)) existent. Ihre Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Für das planare Molekül α -6T



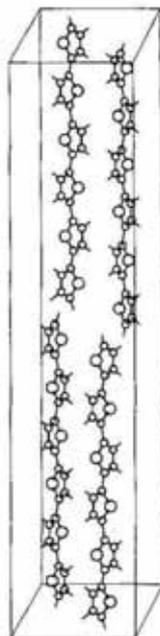
(a): Thiophen-Ring



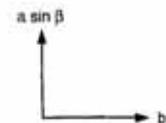
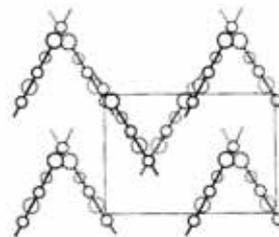
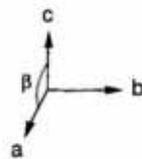
(b): Molekülstruktur des organischen Halbleiters α -Sexithiophen

Abbildung 4.5: Molekülstruktur des organischen Halbleiters α -Sexithiophen. Abbildung 4.5 (a) zeigt einen Thiophen-Ring [Aus Fichou (1999)]. In Abbildung 4.5 (b) ist die Molekülstruktur des organischen Halbleiters α -Sexithiophen [Graphik nach Fichou (2000)]

erfolgt eine Anordnung der Moleküle innerhalb einer Monolage in Form einer Fischgräten-Struktur (vgl. Abbildung 4.6 (b)). Innerhalb dieser Herringbone-Struktur sind zwei Moleküle als Paar mit einem Winkel von 60° zueinander angeordnet. Weiterhin kommt es bei der Abscheidung mehrere Monolagen zu einer Stapelung der Schichten parallel zur c-Achse von α -6T (vgl. Abbildung 4.6 (a)) [Servet *et al.* (1993, 1994)].



(a): Steroskopische Ansicht der Einheitszelle von α -6T



(b): Herringbone-Struktur innerhalb einer Monolage α -6T: Ansicht entlang der c-Achse

Abbildung 4.6: Kristallstruktur von im Vakuum abgeschiedener α -6T Filme [Graphik aus Servet *et al.* (1993)].

Auf der Basis dieser strukturellen Daten kann das Auftreten zweier bevorzugter Orientierungen für im Vakuum abgeschiedene α -6T Filmen erklärt werden. Das Auftreten der Orientierungen ist dabei abhängig von der Substrattemperatur sowie der Verdampfungsrate [Servet *et al.* (1993, 1994); Taliani & Blinov (1996)]:

System	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ c	P2 ₁ c
Z	4	4
a (Å)	5.980	5.667
b (Å)	7.798	7.800
c (Å)	50.267	47.288
β (°)	111.3	100.6
Berechnete Dichte (g/cm ³)	1.504	1.504

Tabelle 4.2: Vergleich kristallographischer Daten zweier möglicher Einheitszellen für im Vakuum abgeschiedene α -6T Filme [Servet et al. (1993, 1994)]

- Bei niedrigen Substrattemperaturen und/oder hohen Depositionsraten liegen die α -6T Moleküle flach auf dem Substrat. Es tritt eine schnelle Kristallisation ein.
- Bei hohen Substrattemperaturen und/oder niedrigen Verdampfungsraten kristallisieren die α -6T Moleküle in einer stehenden Anordnung mit einem Winkel von 32 ° zwischen ihrer langen Achse und der Normalen der Substratoberfläche.

Bei der Abscheidung von α -6T mit einer Substrattemperatur, welche der Raumtemperatur entspricht und relativ hohen Verdampfungsraten kommt es zur Kristallisation von beiden Orientierungen.

4.2 Grenzflächen idealer Metallkontakte

4.2.1 Grenzfläche: 6T/Ag

Charakterisierung der Ag-Oberfläche

Die als Substratmaterial verwendeten polykristallinen Silberfolien wurden in-situ unter Nutzung des im Kapitel 4.1.1 beschriebenen Ar⁺-Ionensputterprozesses gereinigt. Vor dem Einbringen der Silberfolie in das Spektrometersystem wurde diese zum Zwecke der Vorreinigung mit Ethanol gespült. Nach der in-situ Reinigung wurde die Silberfolie hinsichtlich auf der Oberfläche befindlicher Kontaminationen mittels XPS untersucht. Es wurden hierbei ein Übersichtsspektrum im Energiebereich 0-1300 eV als auch die Rumpfniveaunregungen von Kohlenstoff (C1s), Sauerstoff (O1s) und Schwefel (S2p) analysiert. Die Ergebnisse hierzu sind für das Übersichtsspektrum in Abbildung 4.3 (c) und für die Rumpfniveaunregungen C1s, O1s und S2p in Abbildung 4.7 dargestellt. Der in Abbildung 4.7 aufgezeigte Vergleich der Rumpfniveaunregungen nach der Vorreinigung und der in-situ Reinigung macht deutlich, dass die Vorreinigung nicht zu einer kontaminationsfreien Oberfläche führt. Es sind noch deutliche Spuren von Kohlenstoff und Sauerstoff sowie Stickstoff (vgl. hierzu Abbildung 4.3 (a)) zu erkennen. Eine Kontamination mittels Schwefel konnte indes nicht nachgewiesen werden wie aus der oberen Darstellung in Abbildung 4.7 (c) abgelesen werden kann. Nach der in-situ Reinigung mittels Ar⁺-Ionensputtern konnten keine Kontaminationsspuren auf der Silberoberfläche nachgewiesen werden. Deutlich wird dies zum einem im Übersichtsspektrum dargestellt in Abbildung 4.3 (c) aber auch in den einzelnen Rumpfniveaunregungen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel (vgl. Abbildung 4.7

(a) und Abbildung 4.7 (b)). Die jeweiligen Spektren zeigen keinerlei Signal einer diesen Rumpfniveaus entsprechenden Anregung. Die in-situ Reinigung der Silberfolie führt demnach zu einer kontaminationsfreien, d.h. atomar reinen Oberfläche. Diese stellt einen idealen Kontakt für Grenzflächenuntersuchungen organischer Halbleiter dar.

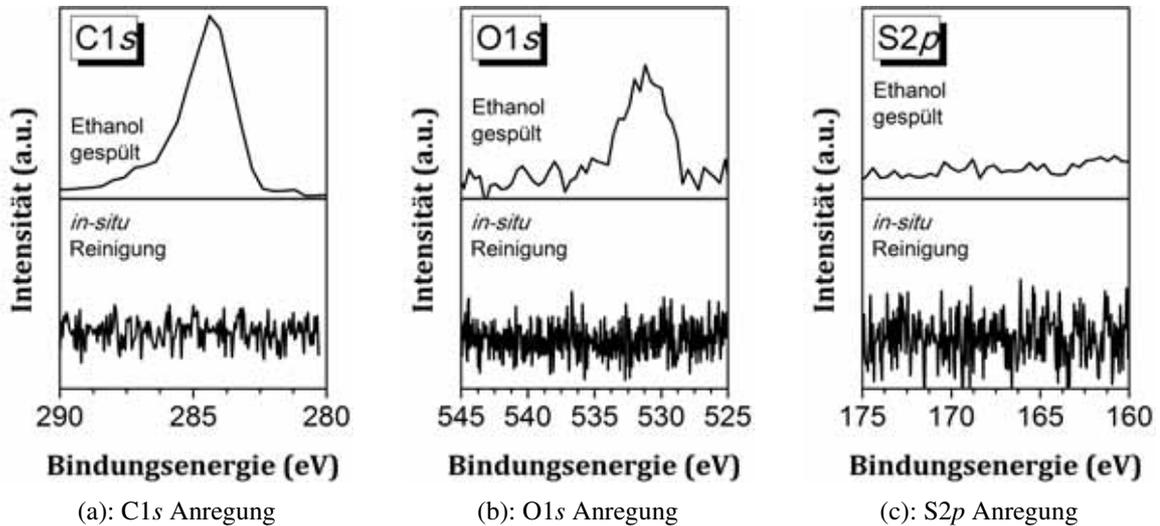


Abbildung 4.7: XPS Ergebnisse einer in-situ gereinigten Silberoberfläche im Vergleich zu den Ergebnissen einer Vorreinigung mit Ethanol.

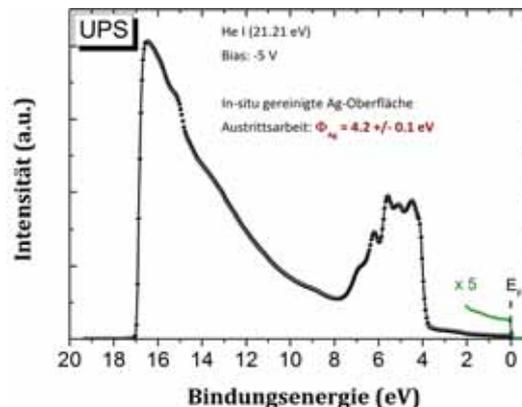


Abbildung 4.8: UPS Spektrum einer in-situ gereinigten, polykristallinen Silberfolie.

Untermauert werden diese Ergebnisse durch die zur Bestimmung der Austrittsarbeit durchgeführten UPS-Messungen. Es wurde hierbei mit unterschiedlichen Bias-Spannungen von -5 V bis -9 V gearbeitet. Beispielhaft ist hierzu das UPS-Spektrum einer idealen Silberoberfläche bei einer Bias-Spannung von -5 V in Abbildung 4.8 dargestellt. Bei einer Bindungsenergie von 0 eV ist in der vergrößerten Darstellung deutlich das Fermi-Niveau der Silberoberfläche sichtbar. Das Valenzbandspektrum zeigt die charakteristischen Strukturen einer Silberoberfläche, wobei im Energiebereich $3.9 - 8.2$ eV deutlich die intensitätsstarken Anregungen der d -Bänder zu erkennen sind. Für niedrigere Bindungsenergien im Bereich von $2 - 3$ eV sind die schwach sichtbaren Strukturen den s - und p -Bändern zuzuordnen. Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung zu bisher publizierten Arbeiten zur

Valenzbandstruktur von atomar sauberen Silberoberflächen zusehen [Hüfner *et al.* (1972); Heimann *et al.* (1977); Schlaf *et al.* (2000); Makinen *et al.* (2001, 2002)]. Die Austrittsarbeit der Silberoberfläche wurde zu $\Phi_{Ag} = 4.2 \pm 0.1$ eV bestimmt. Auch dieses Resultat steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisher veröffentlichten Austrittsarbeiten atomar sauberer, polykristalliner Silberoberflächen [Michaelson (1977); Makinen *et al.* (2001, 2002); Schwieger *et al.* (2004)].

Ergebnisse - XPS

In Abbildung 4.9 ist die Intensitätsabnahme der Rumpfniveauanregung Ag3d des Silbersubstrates infolge der fortschreitenden Abscheidung von α -6T Molekülen dargestellt. Die oberste Kurve zeigt die Ag3d Emissionsbande der sauberen Silberoberfläche. Die Bin-

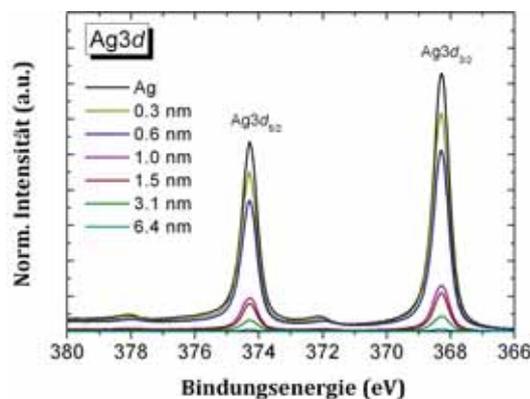


Abbildung 4.9: Ag3d Anregung für die α -6T/Ag Grenzfläche als Funktion der α -6T Filmdicke. In Abhängigkeit der wachsenden Schichtdicke beginnend mit 0.3 nm bis 6.4 nm ist eine Intensitätsabnahme der Ag3d Anregung zu beobachten. Es tritt keine Energieverschiebung der Emissionsbande sowohl mit dem Beginn als auch und dem Fortschreiten der α -6T Deposition auf.

dungsenergie für das Ag3d Doublet beträgt für die Ag3d_{3/2}- Komponente 368.3 eV und für Ag3d_{5/2}- Komponente 374.3 eV. Dies entspricht einer Energieaufspaltung von $\Delta E = 6.0$ eV. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung zu veröffentlichten Bindungsenergien der Ag3d Rumpfniveauanregung [z. Bsp. Moulder *et al.* (1992)]. Es konnte keine Energieverschiebung der Ag3d Emission aufgrund der Abscheidung der α -6T Moleküle beobachtet werden. Des weiteren kam es zu keinerlei Veränderungen in der Energieaufspaltung des Ag3d Multipletts. Diese ersten Beobachtungen lassen auf keine oder eine nur schwache Wechselwirkungen an der 6T/Ag Grenzfläche schließen.

Abbildung 4.10 (a) zeigt die C1s Anregung der α -6T/Ag Grenzfläche in Abhängigkeit der ansteigenden α -6T Filmdicke. Ausgehend von sehr dünnen Filmen ist mit wachsender Schichtdicke eine sich mehr und mehr ausgeprägte Feinstruktur der C1s Emissionsbande zu erkennen. Für sehr dünne Filme (< 0.3 nm) konnte diese Feinstruktur nicht beobachtet werden und für dünne Filme erscheint sie verschwommen. Die nachgewiesene Feinstruktur der C1s Emissionsbande stimmt ausgezeichnet mit früher publizierten Grenzflächen thiophen-basierter organischer Halbleiter überein. Zum Beispiel für die Grenzflächen 2T/Ni(110) [Ramsey *et al.* (1996); Koller *et al.* (1999)] oder α -6T/Au [Schwieger *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b)]. Für einen dicken α -6T Film (6.4 nm) ist die C1s Emission in Abbildung 4.11 (a) dargestellt. Deutlich erkennbar sind die zwei gleichwertigen Komponenten der Feinstruktur. Diese resultieren aus den zwei verschiedenen Bindungen der Kohlenstoffatome im

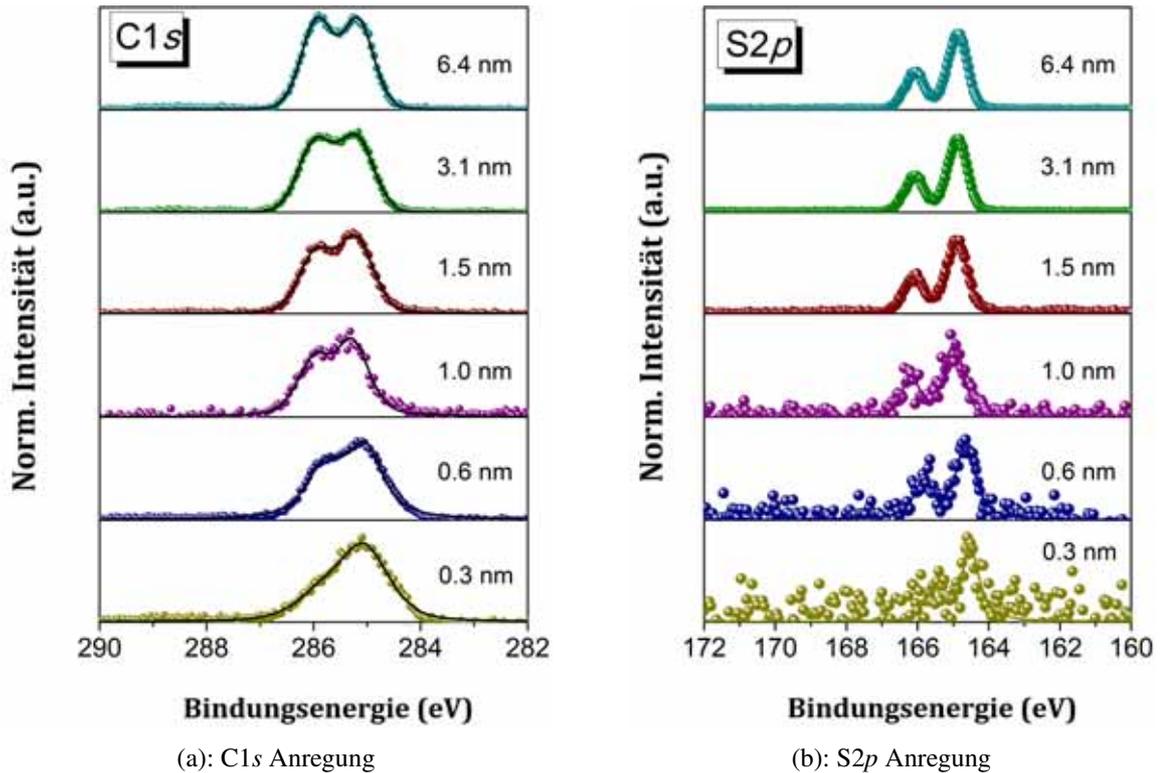
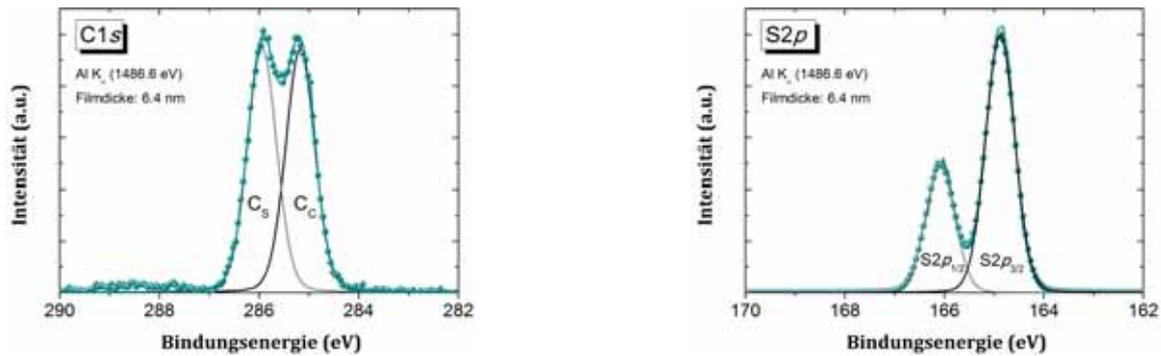


Abbildung 4.10: $C1s$ und $S2p$ Anregung für die α -6T/Ag Grenzfläche mit zunehmender α -6T Schichtdicke.

α -6T Molekül (Abbildung 4.6 (b)). Die mit C_C bezeichnete Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien ergibt sich aus der Bindung der Kohlenstoffatome zu anderen Kohlenstoffatomen. Hingegen kommt die C_S Komponente durch die Bindung zwei Kohlenstoffatome zu Schwefel im Thiophen-Ring zustande. Sie tritt bei höheren Bindungsenergien auf. Die für die C_S -Komponente bestimmte Bindungsenergie von 285.9 eV stimmt sehr gut mit bereits veröffentlichten Literaturdaten überein [Ramsey *et al.* (1996); Koller *et al.* (1999); Herrera & Whitten (2002)]. Die Grenzflächenbildung für den organischen Halbleiter α -6T in Kontakt zu polykristalline Silber führte nicht zu einer Verschiebung der Bindungsenergie der $C1s$ Anregung (vgl. Abbildung 4.10 (a)). Die energetische Differenz der Bindungsenergie von 0.1 eV bei Schichtdicken kleiner 1 nm liegt im experimentellen Fehler. Es konnte aber bei einer praktisch konstanten Bindungsenergie eine Veränderung in der Peakfläche von dünnen zu dicken α -6T Filmen beobachtet werden. Diese resultiert aus einer unterschiedlichen chemischen Umgebung der Kohlenstoffatome in dünnen Filmen im Vergleich zu großen Schichtdicken. Begründet werden kann dies mit einer chemischen Wechselwirkung der α -6T Moleküle mit Silber innerhalb der ersten molekularen Schicht.

In Abhängigkeit der Schichtdicke von α -6T ist in Abbildung 4.10 (b) die $S2p$ Emissionsbande abgebildet. Schon für dünne α -6T Filme ist die Spin- Bahn- Aufspaltung in die Komponenten $S2p_{3/2}$ und $S2p_{1/2}$ deutlich zu erkennen. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung zu bereits veröffentlichten Grenzflächenstudien thiophen-basierter organischer Halbleiter. Beispiele hierzu sind die Arbeiten zu den Systemen 1T/Ag(111) [Baumgärtner *et al.* (1991)], 1T/Au(111) [Nambu *et al.* (2003)], DH4T/Au [Liu *et al.* (2005b)], PH3T/Au [Lyon *et al.* (2006)] sowie das System PH3T/HOPG [Cascio *et al.* (2006)]. Zur numerischen Anpassung der $S2p$ Spektren wurde das in Kapitel 3.2.5 beschriebene Verfahren angewen-



(a): Numerische Anpassung der $C1s$ Anregung von α -6T

(b): Numerische Anpassung der $S2p$ Anregung von α -6T

Abbildung 4.11: Numerische Anpassung für die $C1s$ und $S2p$ Rumpfniveaumission von α -6T.

det. Hierbei wurde mit einem Gauss:Lorentz- Verhältnis von 70:30, einem Flächenverhältnis $S2p_{3/2}:S2p_{1/2}$ von 2 : 1 sowie einer Energieaufspaltung $\Delta E_B = 1.18$ eV gearbeitet [Moulder *et al.* (1992)]. Am Beispiel eines 6.1 nm dicken α -6T Filmes ist die angewendete numerische Anpassung in Abbildung 4.11 (b) dargestellt. Die Ergebnisse der numerischen Anpassung der $S2p$ Anregung für die verschiedenen Schichtdicken untermauerten die bereits aus den Spektren in Abbildung 4.10 (b) ersichtliche Energieverschiebung der $S2p$ Emission mit ansteigender α -6T Schichtdicke. Die Energieverschiebung beträgt dabei 0.4 eV ausgehend von kleinen zu großen α -6T Filmdicken. Sie steht konträr zur praktisch konstanten Bindungsenergie der $C1s$ Anregung. Die Verschiebung der energetischen Lage der $S2p$ Anregung für Schichtdicken < 1.5 nm (vgl. Abbildung 4.10 (b)) kann einer größeren Abschirmung der $S2p$ Rumpfniveaus für Moleküle nahe der Silberoberfläche in der ersten molekularen Schicht zugeschrieben werden. Im Allgemeinen tritt eine solche Energieverschiebung aufgrund eines partiellen Elektronentransfers von Silber auf α -6T im Grund- oder Anregungszustand auf.

Ausgehend von den Resultaten der XPS Messungen

- einer praktisch konstante Bindungsenergie der $C1s$ Rumpfniveaus bei Variation der Schichtdicke von α -6T,
- einer Variation der Peakfläche der $C1s$ Anregung von dünnen zu dicken α -6T Filmen aufgrund einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem Silbersubstrat und den α -6T Molekülen innerhalb der ersten Monolage sowie einer
- schichtdickenabhängigen Verschiebung der Bindungsenergien der $S2p$ Emission resultierend aus einem teilweisen Elektronentransfer von Silber auf α -6T

ist keine abschließende Aussagen möglich, ob der Ladungstransfer an der Grenzfläche im Grund- oder angeregten Zustand des durchgeführten Experimentes erfolgt.

Ergebnisse - UPS

Zur Charakterisierung der Valenzbandstruktur des organischen Halbleiters α -6T ist in Abbildung 4.12 beispielhaft das Valenzband eines 6.4 nm dicken α -6T Films abgebildet.

Es sind das höchste besetzte (HOMO) sowie das zweithöchste besetzte molekulare Orbital (HOMO-1) mit I bzw. II gekennzeichnet. Diese beiden Strukturen treten bei einer Bindungsenergie von 1.8 eV bzw. 2.4 eV auf. Sie repräsentieren nicht-bindende, über das gesamte Kohlenstoff-Gerüst der Thiophenkette delokalisierte Orbitale. Eine dritte in Abbildung 4.12 mit III bezeichnete Struktur tritt bei einer Bindungsenergie von 3.8 eV begleitet von zwei Schuldern (III_a , III_b) auf. Sie repräsentiert lokalisierte, nicht-bindende π -Zustände. Diese sind hauptsächlich auf den Schwefelatomen sowie den β -Kohlenstoffatomen des Thiophenrings lokalisiert. Die bei niedrigerer Bindungsenergie erkennbare Schulter III_a entspricht einer Anregung von Elektronen aus dem dritthöchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO-2). Die mit III_b gekennzeichnete und bei höhere Bindungsenergie zu beobachtende Schulter ist delokalisierten π -Zuständen zuzuordnen. Ein Vergleich mit bisher publizierten

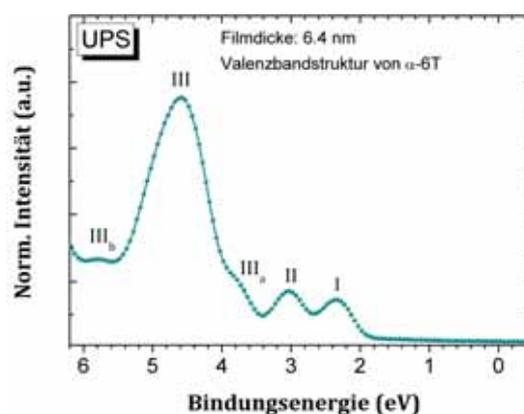


Abbildung 4.12: Valenzbandspektrum eines 6.4 nm dicken α -6T Filmes. Gekennzeichnet sind mit I und II das höchste bzw. zweithöchste besetzte molekulare Orbital (HOMO und HOMO-1), mit III lokalisierte, nicht-bindende π -Zustände im Bereich 4–5 eV sowie mit III_a und III_b das dritthöchste besetzte Molekülorbital (HOMO-2) sowie delokalisierte π -Zustände. Den Strukturen HOMO, HOMO-1 sowie den lokalisierten, anti-bindenden π -Zuständen können Bindungsenergien von 1.8, 2.4 sowie 3.8 eV zugeordnet werden.

Studien zur Struktur des Valenzbandes von α -6T ergab eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben [Fujimoto *et al.* (1990); Dannetun *et al.* (1993); Lögdlund *et al.* (1996); Murr & Ziegler (1998); Schwieger *et al.* (2005); Koch *et al.* (2005b); Heiner *et al.* (2005); Chandekar & Whitten (2005); Ivanco *et al.* (2007a)].

Wie bereits diskutiert und durch Abbildung 4.8 verdeutlicht wurde, konnte die Austrittsarbeit von Silber zu 4.2 ± 0.1 eV bestimmt werden. Mit beginnender Deposition von α -6T Moleküle konnte ein plötzlicher und starker Abfall in der Austrittsarbeit beobachtet werden. Dieser betrug für die erste Abscheidesequenz 0.4 eV. Mit fortschreitender Schichtdicke kam es zu einem weiteren Abfall der Austrittsarbeit um 0.3 eV bis eine Schichtdicke von 1.0 nm erreicht wurde. Anschließend konnte keine weitere Veränderung der Austrittsarbeit festgestellt werden. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die α -6T/Ag Grenzfläche durch einen erheblichen auf eine schmale Grenzflächenregion beschränkten Grenzflächendipol charakterisiert ist. Die abrupte Änderung der Austrittsarbeit mit der beginnenden Schichtabscheidung untermauert das Wachstum einer ersten geschlossenen Monolage α -6T auf Silber mit dem Beginn der Schichtabscheidung. Eine solche plötzliche Änderung der Austrittsarbeit mit der Abscheidung organischer Moleküle auf Metalloberflächen wurde in der Literatur auch für weitere thiophen-basierte Systeme veröffentlicht. So zum für Beispiel unter Verwendung von Gold als Metallkontakt für die Systeme P3HT/Au

[Lyon *et al.* (2006)], verschiedene Oligothiophene bzw. Aminothiophene/Au [Knupfer & Liu (2006); Liu *et al.* (2005a)], α -6T/Au [Schwieger *et al.* (2005)] sowie DH4T/Au [Liu *et al.* (2005b)]. Aber auch für andere molekulare Systeme mit Gold als metallischen Kontakt konnte für ein Schichtwachstum („layer-by-layer“) ein solcher starker und plötzlicher Abfall der Austrittsarbeit beobachtet werden. Beispiele hierfür sind die Grenzflächen CuPc/Au(001) [Ellis *et al.* (2004)] sowie CuPc/Au [Peisert *et al.* (2002c)]. Es kann daher auf ein Wachstum von α -6T auf polykristallinen Silber mittels der Ausbildung einer im wesentlichen geschlossenen Monolage von α -6T Moleküle geschlossen werden. Der hierbei beobachtete Schichtdickenbereich für die abrupte Änderung der Austrittsarbeit verdeutlicht weiterhin, dass α -6T Moleküle in dieser ersten Monolage flach auf dem Substrat liegen. Dies steht in guter Übereinstimmung zu bisherigen Studien thiophen-basierter OM-Grenzflächen wie zum Beispiel für die Systeme 1T/Ag(111) [Baumgärtner *et al.* (1991)], 4T/Ag(111) [Li *et al.* (1995)], 1T/Pd(111) bzw. 1T/Pd (100) [Terada *et al.* (1998)], 1T/Ag(111) bzw. 2T/Ag(111) [Vaeterlein *et al.* (2000)], 1T/Au(111) [Nambu *et al.* (2003)], α -6T/Ag(110) bzw. α -6T/Ag(111) [Yoshikawa *et al.* (2004)] und α -6T/Au [Schwieger *et al.* (2005)].

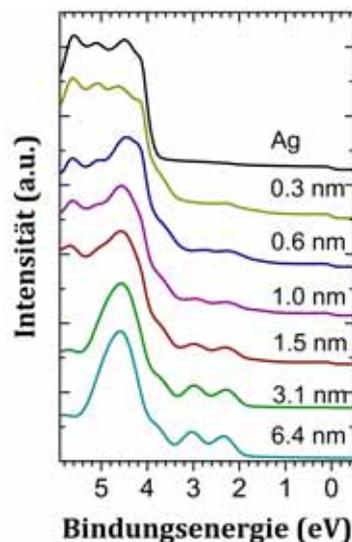


Abbildung 4.13: Valenzbandspektrum der α -6T/Ag Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Filmdicke.

Abbildung 4.13 stellt das Valenzbandspektrum der α -6T/Ag Grenzfläche in Abhängigkeit der Filmdicke des von α -6T im Energiebereich 0 – 5.9 eV dar. Das oberste Spektrum verdeutlicht das Valenzband des verwendeten Silberkontaktes wie es anhand von Abbildung 4.8 an anderer Stelle bereits diskutiert wurde. Deutlich ist die sehr gut ausgeprägte Fermi-Kante von Silber zu erkennen, welche den Nullpunkt der Bindungsenergieachse definiert. Mit steigender Schichtdicke treten die typischen Valenzbandstrukturen von α -6T immer deutlicher zu Tage. Bei einer Filmdicke von > 3 nm sind diese dann vollständig ausgeprägt. Die Valenzbandstrukturen des Silbersubstrates nehmen mit beginnender und fortschreitender Abscheidung an α -6T Molekülen in ihrer Intensität ab. Bis zu einer Schichtdicke von 3 nm müssen sie aufgrund ihrer noch vorhandenen Präsenz in die Interpretation der Valenzbandspektren einbezogen werden. Wie bereits diskutiert (vgl. Abbildung 4.12) treten die energetisch am niedrigsten gelegenen Valenzbandstrukturen von α -6T bei Energien von 1.8 eV (HOMO), 2.4 eV (HOMO-1) sowie bei 3.8 eV auf. Eine direkte Bestimmung der Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} ist mittels linearer Extrapolation des spektralen Onsets der energetisch

am niedrigsten gelegenen Valenzbandstruktur (HOMO) möglich. Sie wurde für die α -6T/Ag Grenzfläche bestimmt zu 1.8 eV.

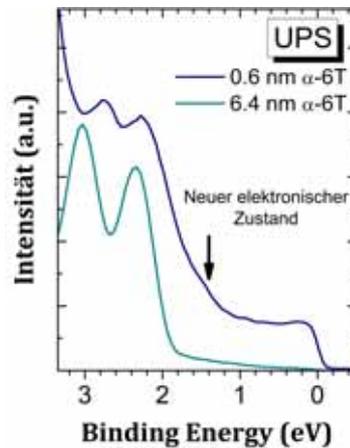


Abbildung 4.14: Valenzbandspektrum eines 0.6 nm und 6.4 nm dicken α -6T Filmes. Mit dem Pfeil bei 1.4 eV ist die Position der an der α -6T/Ag Grenzfläche für dünne Filme auftretenden Grenzflächenzustände markiert.

Abbildung 4.14 zeigt vergleichend das Valenzbandspektrum eines 0.6 nm und eines 6.4 nm dicken α -6T Filmes im Energiebereich zwischen 0 eV und 3.35 eV. Deutlich sind die verbreiterten Valenzbandstrukturen für sehr dünne α -6T Filme zu erkennen wie auch aus Abbildung 4.13 ersichtlich ist. Dies stellt einen eindeutigen Hinweis auf eine stattfindende Wechselwirkung zwischen α -6T Molekülen in direkten Kontakt zur Silberoberfläche dar. Untermuert wird dies durch die für dünne Filme bei einer Bindungsenergie von 1.4 eV zusätzlich ausgebildete Struktur. Diese neue Struktur im Valenzbandspektrum von α -6T für dünne Filme zeigt die Ausbildung von Grenzflächenzuständen direkt an der Grenzfläche aufgrund chemischer Wechselwirkungen zwischen dem organischen Halbleiter und Silber an. Es erfolgt dabei ein Ladungstransfer von Silber auf die organischen Halbleitermoleküle. Dieses Szenario wurde in der Literatur bereits für andere organische Halbleiter in Kontakt zu Silberoberflächen diskutiert. So zum Beispiel für die Systeme PTCDA/Ag(110) [Shklover *et al.* (2001)] und CuPcF₄/Ag [Schwieger *et al.* (2004)].

Energieniveaudiagramm

Die aus den UPS Spektren der α -6T/Ag Grenzfläche abgeleiteten Grenzflächenparameter: Austrittsarbeit des Silbersubstrates, Grenzflächendipol, Injektionsbarriere für Löcher sowie das Ionisationspotenzial sind im Energieniveaudiagramm in Abbildung 4.15 zusammengefasst. Die Austrittsarbeit des in-situ gereinigten Silbersubstrates wurde zu 4.2 ± 0.1 eV bestimmt. Aus dem spektralen Onset des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) konnte eine Lochinjektionsbarriere von 1.8 eV ermittelt werden. Zusätzlich zur Lochinjektionsbarriere ist in Abbildung 4.15 die Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be} dargestellt. Sie beträgt 0.8 eV. Ermittelt wurde die Barriere für die Injektion von Elektronen unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b für α -6T. Anhand der Werte für α -6T für die Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} von 2.2 eV [Knupfer *et al.* (1999); Lang *et al.* (1999)] sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b von 0.4 eV [Blinov *et al.* (1995); Hill *et al.* (2000b)] konnte nach Gleichung 4.1 die

Energielücke von α -6T bestimmt werden. Sie beträgt 2.6 eV. Mittels Gleichung 4.2 konnte anschließend die Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be} ermittelt werden.

$$E_g = E_{eh} + E_b \quad (4.1)$$

$$E_g = \Phi_{Bh} + \Phi_{Be} \quad (4.2)$$

Die Grenzfläche α -6T/Ag ist wie bereits anhand der Ergebnisse der UPS- Messungen diskutiert wurde durch einen erheblichen Grenzflächendipol von -0.7 eV charakterisiert. Im

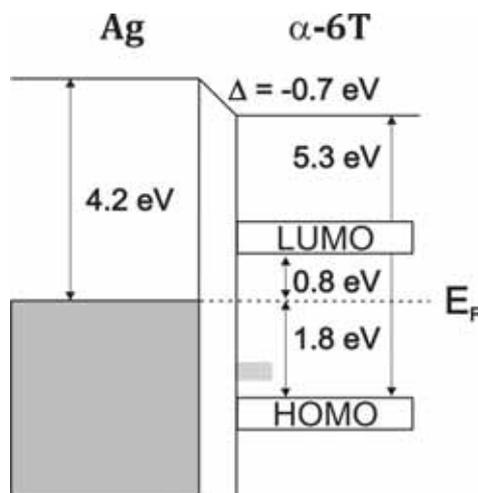


Abbildung 4.15: Energieniveaudiagramm der α -6T/Ag Grenzfläche, wobei die Austrittsarbeit des Silberkontaktes, der Grenzflächendipol, die Loch- und Elektroneninjektionsbarriere sowie das Ionisationspotenzial dargestellt sind. Des weiteren ist die energetische Lage der an der α -6T/Ag Grenzfläche nachgewiesenen Grenzflächenzustände bei 1.4 eV abgebildet.

Allgemeinen wurden für eine Vielzahl von Grenzflächen organischer Halbleiter zu Metallen erhebliche Grenzflächendipole beobachtet und in der Literatur veröffentlicht [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Salaneck & Fahlman (2004)]. Wie in Kapitel 1.5 ausgeführt, werden in der Literatur eine Vielzahl möglicher Ursachen für die Ausbildung von Grenzflächendipolen an OM- Grenzflächen diskutiert [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004); Knupfer & Paasch (2005); Vazquez *et al.* (2005)]. Der Grenzflächendipol an OM-Grenzflächen kann u.a. hervorgerufen werden durch

- eine Reduktion der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Adsorption organischer Halbleitermoleküle auf der Silberoberfläche (vgl. Kapitel 1.5.1) [Wandelt (1997); Crispin *et al.* (2002); Yan *et al.* (2002); Peisert *et al.* (2002b); Koch *et al.* (2003b); Crispin (2004)],
- einer chemischen Wechselwirkung zwischen organischen Halbleitermolekülen und der Silberoberfläche (vgl. Kapitel 1.5.3) [Ishii *et al.* (1999); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Paasch (2005)] sowie
- induzierten Zustandsdichten an der Grenzfläche im Rahmen des IDIS- Modells (vgl. Kapitel 1.5.2), welche das Charge Neutrality Level des organischen Halbleiters definieren. Aufgrund der induzierten Zustandsdichten kann es resultierend zu einem Pinning des Fermi-Niveaus nahe dem Charge Neutrality Level kommen [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2005, 2007b,c)].

Im vorliegenden Fall der α -6T/Ag Grenzfläche wird das Energy Level Alignment hauptsächlich durch Grenzflächenzustände dominiert, welche das Fermi- Niveau an der Grenzfläche pin-

nen.

Mittels kombinierter Röntgen- und Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie wurde das Energy Level Alignment an der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T zu einem idealen, polykristallinen Silberkontakt untersucht. Aus den durchgeführten Messungen kann auf eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche geschlossen werden. In diesem Zusammenhang kommt es zur Formierung neuer elektronischer Grenzflächenzustände. Des weiteren ist die Grenzfläche durch einen erheblichen Grenzflächendipol von -0.7 eV sowie eine Lochinjektionsbarriere von 1.8 eV charakterisiert. Die Barriere zu Injektion von Elektronen beträgt dabei 0.8 eV. Die bei einer Energie von 1.4 eV chemisch-induzierten Grenzflächenzustände können dabei einen erheblichen Einfluss auf den Ladungstransfer über die α -6T/Ag Grenzfläche ausüben. Sie können hierbei als Fallen für Ladungsträger agieren.

4.2.2 Grenzfläche: 6T/Pd

Ergebnisse - XPS

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T in Kontakt zu einer idealen, d.h. atomar sauberen, Palladiumoberfläche sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Abbildung 4.16 (a) und Abbildung 4.16 (b) verdeutlichen hierbei jeweils die schichtdickenabhängige Anregung des C1s bzw. S2p Rumpfniveaus. Wie aus Abbildung 4.16 (a) hervorgeht, ist die C1s Rumpfniveaumission charakterisiert durch die für Thiophene typische Feinstruktur. Für sehr dünne Filme (< 0.9 nm Filmdicke) ist die Feinstruktur verschwommen. Mit ansteigender α -6T Schichtdicke tritt sie immer deutlicher hervor. Für dicke α -6T Filme sind sehr gut die zwei aus den unterschiedlichen Bindungen der

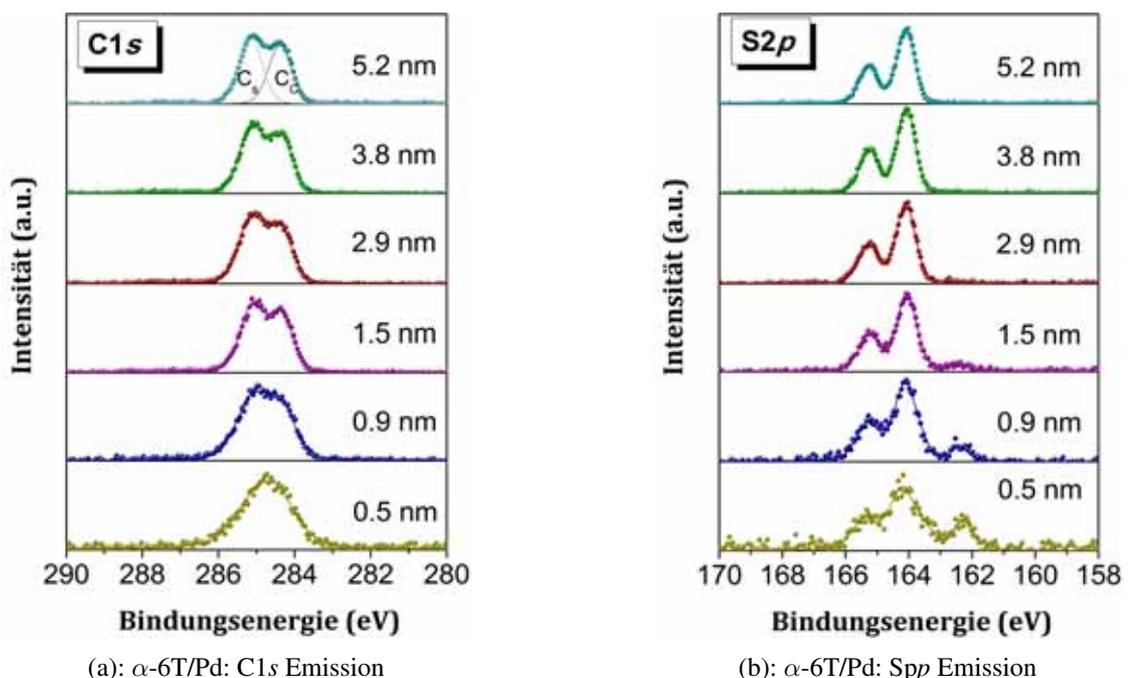


Abbildung 4.16: C1s und S2p Emission der α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Schichtdicke.

Kohlenstoffatome im α -6T Moleküle resultierenden Komponenten C_C und C_S ⁵ zu erkennen. Die Bindungsenergien beider Komponenten sind für die α -6T/Pd Grenzfläche schichtdickenunabhängig. Für die C_C -Komponente beträgt die Bindungsenergie 284.5 – 284.4 eV bzw. für die C_S -Komponente 285.2 – 285.1 eV. Die für die α -6T/Pd Grenzfläche beobachtete Feinstruktur sowie die Bindungsenergie der sie bildenden Komponenten stehen hierbei in guter Übereinstimmung zu bisherigen Literaturangaben für organische Materialien basierend auf Thiophenen [Ramsey *et al.* (1996); Koller *et al.* (1999); Herrera & Whitten (2002); Schwiager *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b); Grobosch & Knupfer (2007b)]. Für die Peakform der C_{1s} Emission sowie das spektrale Gewicht der die Feinstruktur charakterisierenden Komponenten C_C und C_S wurde jedoch ein schichtdickenabhängiges Verhalten beobachtet. Ausgehend von dünnen α -6T Filmen mit einer Schichtdicke von 0.9 nm bis zu dicken Filmen ist ein höheres spektrales Gewicht der C_S -Komponente der C_{1s} Anregung im Vergleich zur C_C -Komponente zu erkennen. Dies kann direkt aus der Analyse der Peakfläche mittels einer numerischen Anpassung der C_{1s} Emission (vgl. Abbildung 4.11 (a)) in Abhängigkeit der Schichtdicke nachvollzogen werden. Die Analyse des Flächenverhältnisses der Komponenten C_C und C_S ergab hierbei für dünne Schichten, dass im Mittel 2.2 Schwefelatome pro α -6T Moleküle atomar an die Palladiumoberfläche gebunden sind. Weiterhin konnte ein schichtdickenabhängiges Verhalten der Peakform der C_{1s} Anregung für α -6T/Pd Grenzfläche nachgewiesen werden. Beide Punkte stellen deutliche Hinweise auf eine chemische Reaktion der α -6T Moleküle mit dem Palladiumsubstrat innerhalb der ersten molekularen Schicht dar.

Ebenfalls in Abbildung 4.16 enthalten, ist in Abbildung 4.16 (b) das Verhalten der S_{2p} Rumpfniveauanregung der α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Filmdicke. Deutlich sind zwei unterschiedliche schwefelhaltige Anregungen an der α -6T/Pd Grenzfläche für dünne α -6T Filme zu erkennen. Für eine Unterscheidung dieser beiden Spezies sowie zur Bestimmung deren Ursprungs wurde eine numerische Anpassung nach dem in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Verfahren unter Anwendung eines Shirley-Hintergrundes für alle Schichtdicken durchgeführt. Gearbeitet wurde mit zwei S_{2p} Spin-Bahn-Multipletts mit jeweils einem Gauss:Lorenz Verhältnis von 70 : 30 sowie einem Flächenverhältnis der Komponenten $S_{2p_{3/2}}:S_{2p_{1/2}}$ von 2 : 1. Die Energieaufspaltung zwischen den Komponenten $S_{2p_{3/2}}$ und $S_{2p_{1/2}}$ betrug für beiden Multipletts schichtdickenunabhängig 1.18 eV [Moulder *et al.* (1992)]. Beispielhaft ist hierzu die numerische Anpassung eines 0.5 nm dünnen α -6T Films in Abbildung 4.17 dargestellt. Die bei höheren Bindungsenergien liegende S_{2p} Anregung ist hierbei mit A für die $S_{2p_{3/2}}$ Spin-Bahn-Komponenten bzw. mit A' für die $S_{2p_{1/2}}$ Komponente bezeichnet. Sie weist eine Bindungsenergie von 164.2 – 164.1 eV für die $S_{2p_{3/2}}$ Anregung sowie 165.4 – 165.3 eV für die $S_{2p_{1/2}}$ Emission auf. Die Bindungsenergie dabei ist unabhängig von der α -6T Schichtdicke. Die hierbei ermittelten Energiepositionen der beiden Spin-Bahn-Komponenten stimmen sehr gut mit bisher veröffentlichten Grenzflächenstudien thiophen-basierter organischer Materialien überein. Beispielhaft seien hierfür die Systeme 1T/Ag(111) [Baumgärtner *et al.* (1991)], 1T/Au(111) [Nambu *et al.* (2003)], α -6T/Au [Schwiager *et al.* (2005)], DH4T/Au [Liu *et al.* (2005b)], P3HT/Au [Lyon *et al.* (2006)], P3HT/HOPG [Cascio *et al.* (2006)] sowie die Grenzfläche α -6T/Ag [Grobosch & Knupfer (2007b)] genannt. Die Bindungsenergie der $S_{2p_{3/2}}$ Komponente von 164 eV

⁵Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bindungen im α -6T Molekül und der hieraus resultierenden Feinstruktur möchte ich auf Abbildung 4.5 (b) und die in Kapitel 4.2.1 (vgl. Abbildung 4.11 (a)) geführte Diskussion zur Feinstruktur der C_{1s} Rumpfniveaumission von α -6T verweisen.

steht hierbei in Moleküle veröffentlichten. Aus der Bindungsenergie der $S2p_{3/2}$ Komponente kann daher auf eine Adsorption der α -6T Moleküle mit einer zum Palladiumsubstrat parallelen Molekülachse geschlossen werden. Die für alle Schichtdicken ermittelte Halbwertsbreite konnte schichtdickenunabhängig bestimmt werden zu $0.7 - 0.8$ eV.

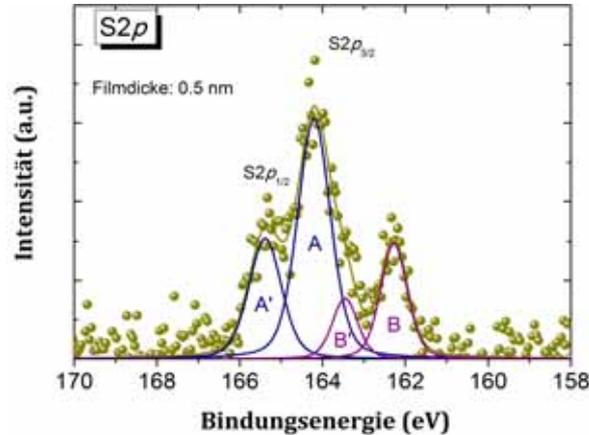


Abbildung 4.17: Numerische Anpassung der $S2p$ Emission eines 0.5 nm dünnen α -6T Films für die α -6T/Pd Grenzfläche via zweier Spin-Bahn-Multipletts. Das mit A gekennzeichnete Spin-Bahn-Multiplett bei höheren Bindungsenergien resultiert aus der Anregung von Schwefelatomen innerhalb der Thiophen-Ringe. Das zweite bei niedrigeren Bindungsenergien lokalisierte Multiplett - bezeichnet mit B - ist der Anregung atomar an die Palladiumoberfläche gebundener Schwefelatome zuzuordnen.

Die zweite für Schichtdicken bis zu 1.5 nm nachweisbare $S2p$ Anregung bei niedrigeren Bindungsenergien ist in Abbildung 4.16 mit B für die $S2p_{3/2}$ Spin-Bahn-Komponente bzw. mit B' für die $S2p_{1/2}$ -Komponente gekennzeichnet. Die Energielage beträgt hierbei für die $S2p_{3/2}$ Spin-Bahn-Komponente $162.3 - 162.5$ eV und für die $S2p_{1/2}$ -Komponente $163.5 - 163.7$ eV. Diese zweite Anregung ist energetisch 1.9 eV niedriger lokalisiert als die Hauptanregung des $S2p$ Rumpfniveaus von α -6T. Diese Energiedifferenz zeigte ein schichtdickenunabhängiges Verhalten. Die Halbwertsbreite beider Komponenten konnte aus der numerischen Anpassung ermittelt werden. Sie betrug für beide Komponenten unabhängig von der Schichtdicke $0.7 - 0.8$ eV. Nur für die dünnste Schicht α -6T wurde eine Halbwertsbreite von 0.9 eV ermittelt. Die Bindungsenergie der $S2p_{3/2}$ Spin-Bahn-Komponente von 162 eV repräsentiert den für atomar an Palladium gebundenen Schwefel typischen Wert. Beispielhaft sei auf die Arbeiten von J. A. Rodriguez *et al.* [Rodriguez *et al.* (1998, 1999)] zur Adsorption von Schwefel in Form von S_2 bzw. SO_2 auf verschiedenen Palladiumoberflächen sowie auf die im Jahre 2003 von J. C. Love *et al.* [Love *et al.* (2003)] publizierte Arbeit zu Adsorption von Alkanthiolaten auf Palladium verwiesen. Konträr zu den Arbeiten zur Adsorption von S_2 bzw. SO_2 auf Palladiumoberflächen [Rodriguez *et al.* (1998, 1999)] konnte keine energetische Verschiebung der $Pd3d$ Rumpfniveauanregung in Abhängigkeit der Schichtdicke für die α -6T/Pd Grenzfläche beobachtet werden. Dieser Sachverhalt wird durch Abbildung 4.18 verdeutlicht, wobei nur eine geringe Verschiebung der Bindungsenergie von 0.1 eV nach der ersten Deposition von α -6T auftritt. Mit weiter ansteigender Schichtdicke konnte eine konstante Bindungsenergie der $Pd3d$ Anregung nachgewiesen werden. Diese beträgt für die $Pd3d_{5/2}$ Komponente des $Pd3d$ Spin-Bahn-Multipletts 335.5 eV. Auch die Halbwertsbreite zeigte einen schichtdickenunabhängigen, d.h. konstanten Wert von 0.6 eV. Ausgehend von diesen Beobachtungen kann darauf geschlossen wer-

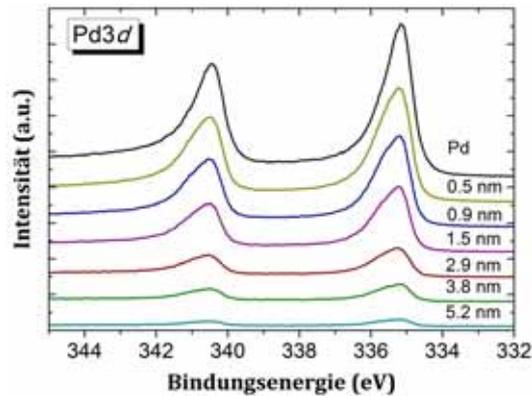


Abbildung 4.18: Pd3d Rumpfniveaumission der α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Schichtdicke.

den, dass nur ein geringer Anteil an Schwefelatomen atomar an die Palladiumoberfläche gebunden ist. Zu begründen ist diese atomare Bindung von Schwefelatomen an die Substratoberfläche mit einer Dekomposition der α -6T Moleküle an Defektstellen der polykristallinen Palladiumoberfläche. Diese Schlussfolgerung steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisherigen Arbeiten. So zum Beispiel zur Arbeit von S. Terada *et al.* [Terada *et al.* (1998)] aus dem Jahre 1998 zur Adsorption von Submonolagen von Thiophenen auf Pd(111)- bzw. Pd(100)- Oberflächen unter Verwendung S K-Kante Röntgenfeinstrukturspektroskopie. In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass bei der Adsorption von Thiophenen auf Pd(111)- bzw. Pd(100)-Oberflächen ein geringer Anteil an Schwefelatomen der Thiophen-Moleküle atomar an die Palladiumoberflächen gebunden ist. Begründet wurde dies mit einer Dekomposition der Thiophen-Moleküle an möglichen Stufen der einkristallinen Palladiumoberflächen. Aber auch für andere metallische Oberflächen wurde das Auftreten einer zusätzlichen Anregung in den S2p Rumpfniveaumission thiophen-basierter Moleküle beobachtet. Zum Beispiel für die Adsorption von Thiophenen auf Au(111)-Oberflächen unter Verwendung kombinierter thermischer Desorptionsspektroskopie und hochauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit der Arbeit von G. Liu *et al.* [Liu *et al.* (2002)] im Jahre 2002. Auch in dieser Studie konnte das Auftreten einer schwachen zusätzlichen Emission bei Bindungsenergien von 161 eV in der S2p Rumpfniveaumission nachgewiesen werden. Diese zusätzliche Struktur wurde atomar an Defektstellen der Au(111)-Oberflächen gebundenen Schwefelatomen zugeordnet. Weiterhin wurde mit dieser Arbeit aufgezeigt, dass dieser Effekt für polykristalline Goldoberfläche deutlicher zu Tage tritt. Die Konstanz in der Bindungsenergie der S2p sowie Pd3d Rumpfniveaumission mit steigender α -6T Schichtdicke untermauert die Schlussfolgerung, dass nur ein geringer Teil an Schwefelatomen der α -6T Moleküle stark an Palladiumatome der Substratoberfläche aufgrund einer Zersetzung der organischen Moleküle an Defektstellen der Oberfläche gebunden ist. Die bei niedrigeren Bindungsenergien nachgewiesene Anregung kann nicht einer bestimmten Phase wie zum Beispiel PdS zugeordnet werden. Auch dies deutet darauf hin, dass nur eine geringen Anzahl an Schwefelatomen atomar an die Palladiumoberfläche nach der ersten Abscheidung gebunden ist.

Ergebnisse - UPS

Abbildung 4.19 zeigt das Valenzbandspektrum einer in-situ präparierten, d.h. atomar sauberen, polykristallinen Palladiumoberfläche. Deutlich sind die stark ausgeprägte Fermi-Kante ($E_B = 0$ eV) sowie die bei einer Bindungsenergie von 2 eV auftretende Anregung der Pd4d-Elektronen zu erkennen. Das Valenzband zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zu bisherigen Arbeiten [Frick & Jacobi (1988); Gouder & Colmenares (1993); Rodriguez *et al.* (1998); Hüger & Osuch (2005); Libra & Matolín (2006)]. Die Austrittsarbeit in-situ präparierter, d.h. atomar reiner, Palladiumoberflächen konnte mit Hilfe des in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahrens ermittelt werden. Sie beträgt 5.1 eV innerhalb eines experimentellen Fehlers von ± 0.1 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit bisher publizierten Daten für polykristallines Palladium überein [Eastman (1970); Michaelson (1977)].

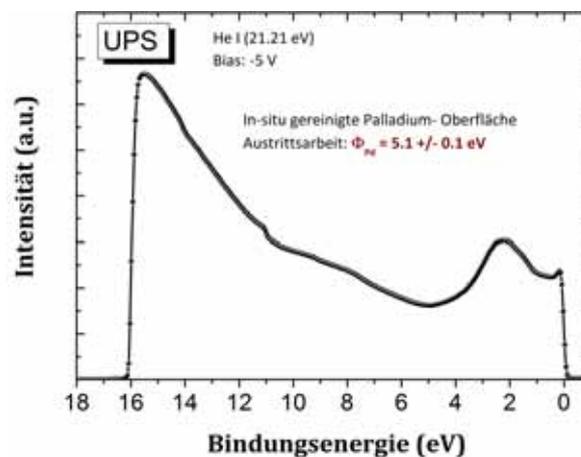


Abbildung 4.19: Valenzbandspektrum einer in-situ gereinigten Palladiumoberfläche.

Die Valenzbandspektren für die α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke des organischen Halbleiters Palladiumsubstrates wird durch Abbildung 4.20 verdeutlicht. Mit beginnender Abscheidung des organischen Halbleiters α -6T konnte eine abrupte und starke Änderung der Austrittsarbeit von 1 eV beobachtet werden. Hieraus ist abzuleiten, dass die α -6T/Pd Grenzfläche charakterisiert ist durch einen erheblichen, aber auf eine schmale Grenzflächenregion beschränkten Grenzflächendipol. Mit fortschreitender Abscheidung des organischen Halbleiters nur noch eine leichte Absenkung der Austrittsarbeit um 0.2 eV beobachtet werden. Nach dem Erreichen einer α -6T Schichtdicke von 2 nm konnte eine konstante Austrittsarbeit nachgewiesen werden. Die α -6T/Pd Grenzfläche weist daraus resultierend einen Grenzflächendipol von -1.2 eV auf. Ein solcher plötzlicher und starker Abfall der Austrittsarbeit mit dem Beginn der Abscheidung organischer Moleküle konnte bereits für verschiedene Systeme thiophen-basierter organischer Moleküle in Kontakt zu Gold nachgewiesen werden. So zum für Beispiel für die Systeme P3HT/Au [Lyon *et al.* (2006)], verschiedene Oligothiophene bzw. Aminothiophene/Au [Knapfer & Liu (2006); Liu *et al.* (2005a)], α -6T/Au [Schwieger *et al.* (2005)] sowie DH4T/Au [Liu *et al.* (2005b)]. Auch für die Abscheidung auf Silber [Grobosch & Knapfer (2007b)] konnte ein solches Verhalten nachgewiesen werden wie in Kapitel 4.2.1 aufgezeigt wurde. Aber auch für andere molekulare Systeme mit Gold als metallischen Kontakt konnte für ein Schichtwachstum ein solch starker und plötzlicher Abfall der Austrittsarbeit beobachtet werden. Beispiele hierfür sind die Grenzflächen CuPc/Au(001) [Ellis *et al.* (2004)] sowie CuPc/Au [Peisert *et al.*

(2002c)]. Mit fortschreitender Abscheidung des organischen Halbleiters α -6T werden die

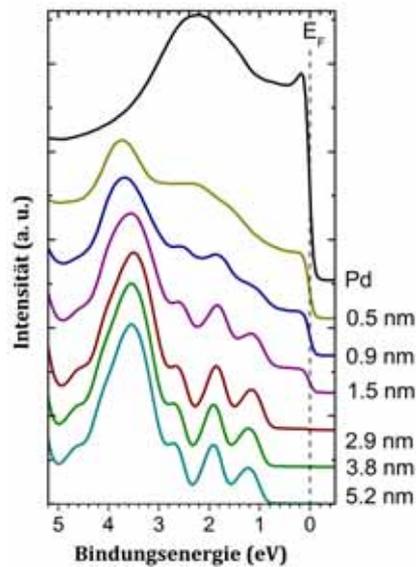


Abbildung 4.20: Valenzbandspektren der α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Schichtdicke.

typischen Valenzbandstrukturen des Palladiumsubstrates mehr und mehr in ihrer Intensität unterdrückt. Die Valenzbandstrukturen von α -6T treten parallel immer deutlicher hervor. Nach dem Überschreiten einer Schichtdicke von 2 nm sind die typischen Valenzbandstrukturen von α -6T vollends ausgeprägt. Für die Spektreninterpretation müssen bis zu dieser Schichtdicke die Strukturen des Valenzbandes von Palladium berücksichtigt werden. Das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO) sowie das zweithöchste besetzte molekulare Orbital (HOMO-1) treten bei einer Bindungsenergie von 1.3 eV bzw. 2.0 eV auf. Eine dritte in Struktur tritt bei einer Bindungsenergie von 3.6 eV begleitet von zwei Schuldern auf. Die beobachtete Valenzbandstruktur von α -6T⁶ steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisherigen Studien [Fujimoto *et al.* (1990); Schwieger *et al.* (2005); Heiner *et al.* (2005); Chandekar & Whitten (2005); Ivanco *et al.* (2007a)]. Die Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh} als eine wichtige Größe für das Energy Level Alignment wurde für die α -6T/Pd Grenzfläche aus dem spektralen Onset der energetisch am niedrigsten gelegenen Valenzbandstruktur (HOMO) mittels linearer Extrapolation ermittelt. Sie beträgt 0.7 eV.

Im Gegensatz zu den Resultaten der XPS-Untersuchungen zeigen die Ergebnisse der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie keinerlei Hinweis auf das Stattfinden einer chemischen Wechselwirkung zwischen α -6T und Palladium. Es konnten keine Nachweise einer chemischen Wechselwirkung zum Beispiel in der Form chemisch-induzierter Grenzflächenzustände erbracht werden. Um diese Beobachtungen bestätigen zu können, wurden von den Valenzbandspektren insbesondere der Spektren dünner α -6T Filme das Valenzbandspektrum von Palladium subtrahiert. Dies stellt ein in der Literatur übliches Verfahren dar [Schlaf *et al.* (2000)]. Es konnte aber kein Nachweis chemisch-induzierter Grenzflächenzustände erbracht werden. Zu begründen sind die gegensätzlichen Resultate der Röntgen- und Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie wie folgt

⁶Für die Diskussionsdetails der Valenzbandstruktur von α -6T möchte ich auf das vorangegangene Kapitel 4.2.1 (vgl. Abbildung 4.12) verweisen.

1. wie bereits anhand der Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie diskutiert wurde, ist nur eine geringe Anzahl an Schwefelatomen innerhalb der ersten molekularen Schicht atomar an Palladiumatome der Substratoberfläche gebunden und
2. diese geringe Anzahl an atomar gebundenen Schwefelatomen resultiert lediglich in einer Absenkung der Zustandsdichte der Pd4d-Elektronen nahe dem Fermi-Niveau von Palladium.

Es kommt daher nicht zur Ausbildung neuer elektronischer Zustände in der Energielücke von α -6T aufgrund der nachgewiesenen chemischen Wechselwirkung an der α -6T/Pd Grenzfläche. Dieses Resultat wird auch durch Ergebnissen aus Studien zur Adsorption von S_2 auf Pd(111)-Oberflächen [Rodriguez *et al.* (1998)] bzw. S_2 und SO_2 auf Pd/Rh(111)-Oberflächen [Rodriguez & Hrbek (1999)] untermauert.

Energieniveaudiagramm

Das Energieniveaudiagramm der α -6T/Pd Grenzfläche ist für eine α -6T Filmdicke von 2 nm in Abbildung 4.21 zusammengefasst, wobei die Austrittsarbeit des Palladiumkontaktes, der Grenzflächendipol, die Loch- sowie Elektroneninjektionsbarriere und das Ionisationspotenzial dargestellt sind. Eine Schichtdicke von 2 nm ist hierbei ausreichend um den Einfluss der Abschirmung von Bildladungen auf die elektronischen Niveaus der Grenzfläche auszuschalten [Peisert *et al.* (2002c)]. Die Grenzfläche ist durch eine Lochinjektionsbarriere von 0.7 eV charakterisiert. Zusätzlich wurde im Energieniveaudiagramm in Abbildung 4.21 die Barriere für die Injektion von Elektronen unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b für α -6T berücksichtigt. Für die Werte der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b des organischen Halbleiters α -6T möchte ich auf das vorangegangene Kapitel 4.2.1 verweisen. Unter Anwendung der Gleichung 4.1 und Gleichung 4.2 konnte die Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be} bestimmt werden zu 1.9 eV. Die Grenzfläche zwischen

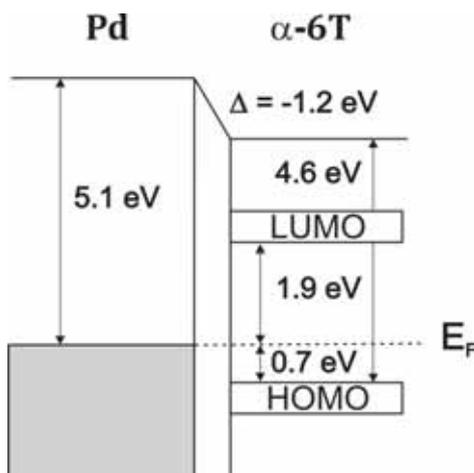


Abbildung 4.21: Energieniveaudiagramm der α -6T/Pd Grenzfläche, wobei die Austrittsarbeit des Palladiumkontaktes, der Grenzflächendipol, die Loch- und Elektroneninjektionsbarriere sowie das Ionisationspotenzial dargestellt sind.

dem organischen Halbleiter α -6T und polykristallinen Palladium ist weiterhin bestimmt durch einen stark ausgeprägten Grenzflächendipol von -1.2 eV. Auch für die Grenzflächen weiterer thiophen-basierter organischer Moleküle wurden in der Literatur ein solch erheblicher Grenzflächendipol publiziert. Einige Beispiele sind hierzu in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Für eine Vielzahl von Grenzflächen organischer Halbleiter zu Metallen wurden erheb-

Grenzfläche	Grenzflächendipole Δ	Referenz
EC6T/Ag(111)	-0.6	Baier <i>et al.</i> (1999)
Oligithiophen-Derivate/Ag	-0.53-1.15	Makinen <i>et al.</i> (2001, 2002)
DH4T/Au	-1.2	Liu <i>et al.</i> (2005b)
Aminothiophen-Derivate/Au	-1.16-1.36	Liu <i>et al.</i> (2005a)
α -6T/Au	-1.2	Schwieger <i>et al.</i> (2005)
α -6T/Ag(111)	-1.38	Duhm <i>et al.</i> (2006)
P3HT/Au	-1.01	Lyon <i>et al.</i> (2006)
α -6T/Ag	-1.2	Ge & Whitten (2007)
α -6T/Ag	-0.7	Grobosch & Knupfer (2007b)
α -6T/Pd	-1.2	Schwieger <i>et al.</i> (2005)

Tabelle 4.3: Zusammenstellung von Grenzflächendipolen für Grenzflächen mit des organischen Halbleiters α -6T. Alle Werte für den Grenzflächendipol sind angegeben in eV.

liche Grenzflächendipole beobachtet und in der Literatur veröffentlicht [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Salaneck & Fahlman (2004)]. Wie in Kapitel 1.5 diskutiert, werden in der Literatur eine Vielzahl möglicher Ursachen für die Ausbildung von Grenzflächendipolen an OM-Grenzflächen benannt [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004); Knupfer & Paasch (2005); Vazquez *et al.* (2005)]. Um ein genaueres Bild der Ursache des Grenzflächendipols der α -6T/Pd Grenzfläche zu erhalten, ist ein Vergleich zur Grenzfläche mit Gold hilfreich. Die Ergebnisse der Grenzfläche von α -6T zu polykristallinen Gold wurden im Jahre 2005 durch T. Schwieger *et al.* [Schwieger *et al.* (2005)] veröffentlicht⁷. Wie aus Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 (c) ersichtlich wird, weisen beide Metallsubstrate eine vergleichbare Austrittsarbeit von 5.1 eV für Palladium bzw. 5.2 eV für Gold auf. Beide Grenzflächen sind charakterisiert durch einen Grenzflächendipol von -1.2 eV. Im Gegensatz zu dieser Übereinstimmung weist die α -6T/Au Grenzfläche eine Lochinjektionsbarriere von 1.2 eV auf. Die Barriere zu Injektion von Löchern für die α -6T/Pd Grenzfläche beträgt hingegen nur 0.7 eV. Unter Berücksichtigung der vergleichbaren Austrittsarbeit der beiden Metallsubstrate ist dieser Unterschied in der Lochinjektionsbarriere einer unterschiedlich starken chemischen Wechselwirkung an den beiden entsprechenden Grenzflächen geschuldet. Sie zeigen daher ein unterschiedliches elektronisches Verhalten an der Grenzfläche. Wie durch die Arbeit von T. Schwieger *et al.* [Schwieger *et al.* (2005)] gezeigt werden konnte, treten an der α -6T/Au Grenzfläche nur geringe chemische Wechselwirkungen auf. Solch schwach-chemisch wechselwirkende Grenzflächen können wie in Kapitel 1.5.2 diskutiert wurde innerhalb des IDIS-Modells beschrieben werden. Hierbei sind innerhalb des IDIS-Modells der Grenzflächendipol als auch die Lochinjektionsbarriere bestimmt durch die Tendenz von Metallaustrittsarbeit und Charge Neutrality Level sich einander anzugleichen [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2005, 2007b,c)]. Dieses Bestreben von Metallaustrittsarbeit und Charge Neutrality Level wird gesteuert durch in der Energielücke des organischen Halbleiters induzierte Zustandsdichten. Diese induzierten Grenzflächenzustände bestimmen zudem die Lage des Charge Neutrality Levels. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei der α -6T/Pd Grenzfläche um eine stärker wechselwirkende Grenzfläche. Es kommt hierbei zu einem Pinning des Fermi-Niveaus der Grenzfläche

⁷Das im Rahmen dieser Studie erstellte Energieniveaudiagramm ist in Abbildung 4.22 (c) abgebildet. Die Daten zur α -6T/Au Grenzfläche [Schwieger *et al.* (2005)] wurden dieser bereits im Jahre 2005 am IFW Dresden durch T. Schwieger *et al.* angefertigten Studie entnommen.

aufgrund chemisch-induzierter Grenzflächenzustände und daraus resultierend zu einer Beeinflussung des Energy Level Alignments.

Mittels kombinierter Röntgen- und Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie wurde das Energy Level Alignment der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T zu einem idealen, polykristallinen Palladiumkontakt analysiert. Aus den durchgeführten Untersuchungen kann auf eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche geschlossen werden. Diese resultiert in einer zweiten bei um 1.9 eV niedrigeren Bindungsenergie gelegenen S2p Emission für dünne α -6T Schichtdicken. Diese konnte einer geringen Anzahl atomar an die Palladiumoberfläche gebundenen Schwefelatomen zugeordnet werden. Die Grenzfläche ist durch einen erheblichen Grenzflächendipol von -1.2 eV sowie einer Lochinjektionsbarriere von 0.7 eV charakterisiert. Die Barriere zu Injektion von Elektronen beträgt 1.9 eV.

4.2.3 Zusammenfassung: Ideale 6T/Metall Grenzflächen

In Abbildung 4.22 sind zur Zusammenfassung der Ergebnisse idealer α -6T/Metall Grenzflächen die Energieniveaudiagramme der vier untersuchten Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu den Metallen Silber (Ag), Palladium (Pd), Gold (Au) sowie Platin (Pt) zusammengestellt. Die in Abbildung 4.22 zusammengestellten Parameter des Energy Level Alignments der vier Grenzflächen beziehen sich dabei auf eine α -6T Schichtdicke von 2 – 3 nm [Peisert *et al.* (2002c)]. Für alle vier in-situ gereinigten, d.h. atomar reinen, polykristallinen Metallsubstrate konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Metallaustrittsarbeit mit Literaturwerten nachgewiesen werden (vgl. für Ag [Eastman (1970); Michaelson (1977); Makinen *et al.* (2001, 2002); Schwieger *et al.* (2004)], für Pd [Eastman (1970); Michaelson (1977)], für Au [Eastman (1970); Michaelson (1977); Peisert *et al.* (2002c); Schwieger *et al.* (2005)] und für Pt [Eastman (1970); Lin *et al.* (1971); Michaelson (1977); Schierbaum *et al.* (1996)]). Alle vier Grenzflächen weisen eine erhebliche Injektionsbarriere für Löcher auf. Diese reicht von 0.6 eV für α -6T/Pd bis zu 1.8 eV im Falle der α -6T/Ag Systems. Des weiteren sind alle vier Grenzflächen durch einen erheblichen Grenzflächendipol charakterisiert. Dieser bewegt sich von -0.7 eV für die α -6T/Ag Grenzfläche bis zu einem Wert von -1.5 eV für das α -6T/Pt System. Im Allgemeinen wurden für eine Vielzahl von Grenzflächen organischer Halbleiter zu Metallen erhebliche Grenzflächendipole beobachtet und in der Literatur veröffentlicht [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Salaneck & Fahlman (2004)]. Wie in Kapitel 1.5 besprochen, werden in der Literatur eine Vielzahl möglicher Ursachen für die Ausbildung von Grenzflächendipolen an OM- Grenzflächen kontrovers diskutiert [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Knupfer & Peisert (2004); Salaneck & Fahlman (2004); Knupfer & Paasch (2005); Vazquez *et al.* (2005)]. In Kapitel 4.2.1 wurden mögliche Ursachen für die α -6T/Ag Grenzfläche bzw. in Kapitel 4.2.2 für die α -6T/Pd Grenzfläche aufgezeigt. Der Grenzflächendipol an OM-Grenzflächen kann u.a. hervorgerufen werden durch eine Reduktion der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Adsorption organischer Halbleitermoleküle auf der Metalloberfläche (vgl. Kapitel 1.5.1) [Wandelt (1997); Crispin *et al.* (2002); Yan *et al.* (2002); Peisert *et al.* (2002b); Koch *et al.* (2003b); Crispin (2004)], einer chemischen Wechselwirkung zwischen organischen Halbleitermolekülen und der Metalloberfläche (vgl. Kapitel 1.5.3) [Ishii *et al.* (1999); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Paasch (2005)] bzw. induzierten Zustandsdichten an der Grenzfläche, welche das Charge Neutrality Level des organischen Halbleiters definieren. Aufgrund dieser induzierten Zustandsdichten kann es resultierend zu einem Pinning des Fermi-Niveaus nahe dem

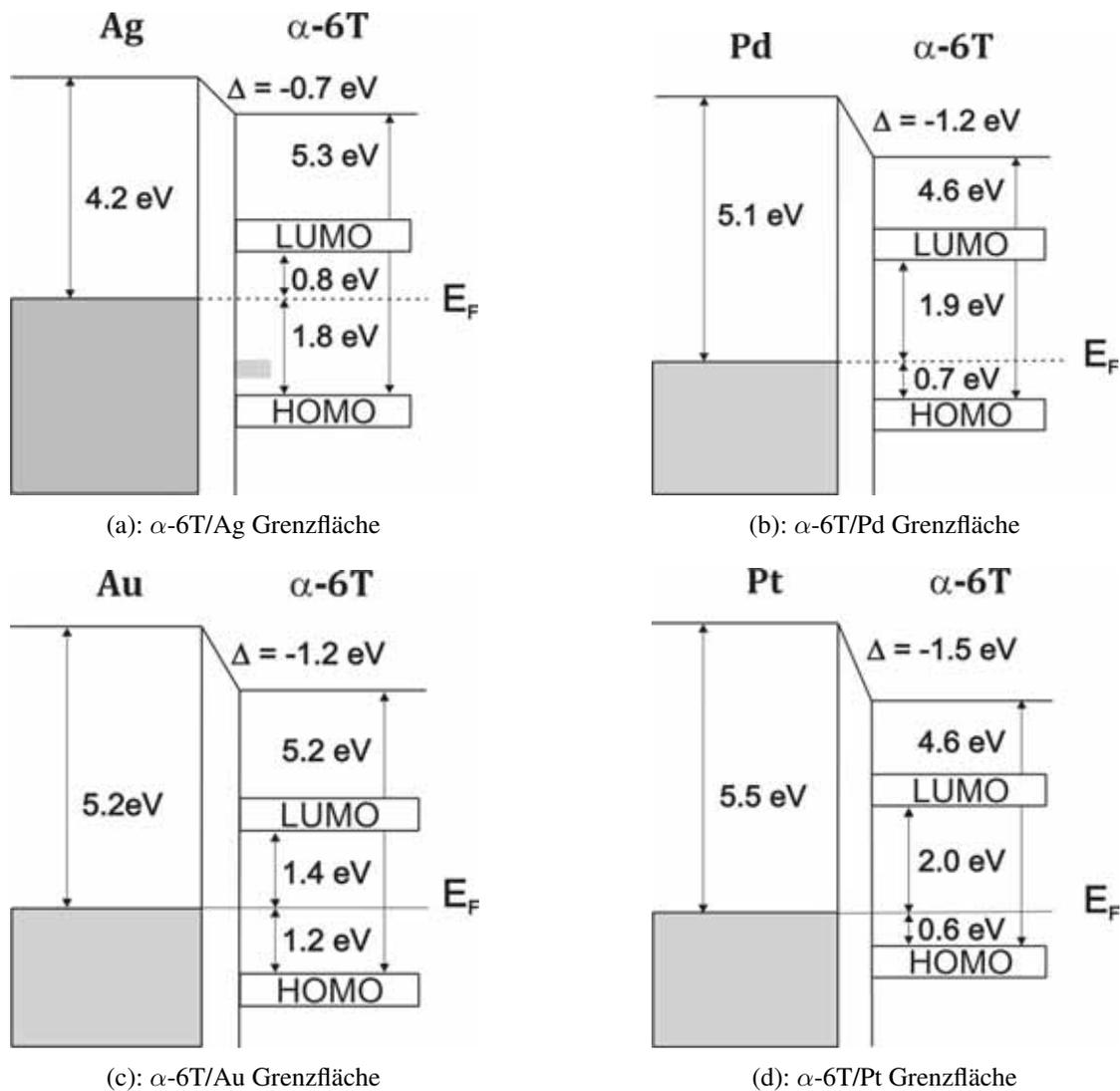


Abbildung 4.22: Zusammenstellung der Energieniveaudiagramme für ideale Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu den Metallen Silber, Palladium, Gold und Platin, Dargestellt sind hierbei die Metallaustrittsarbeit, der Grenzflächendipol, die Injektionsbarrieren für Löcher und Elektronen sowie das Ionisationspotenzial.

Charge Neutrality Level kommen (vgl. Kapitel 1.5.2) [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2005)].

4.2.4 Abweichende Ionisationspotenziale im Falle idealer α -6T/Metall Grenzflächen: Mögliche Ursachen

Das Ionisationspotenzial (IP) im Falle isolierter organischer Moleküle entspricht der Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und dem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO). Das Ionisationspotenzial des organischen Halbleiters α -6T für die Gasphase wird in der Literatur angegeben mit 7.0 eV [Telesca *et al.* (2001)]. Das Ionisationspotenzial organischer Halbleitermoleküle in dünnen Filmen entspricht der Summe aus der energetischen Position des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) in Bezug auf das Fermi-Niveau und der Austrittsarbeit des Filmes wie anhand Abbildung 1.7 (a) deutlich wird [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Salaneck & Fahlman (2004)]. Obwohl das Ionisati-

onspotenzial für isolierte Moleküle eine Materialkonstante darstellt, wurden für Moleküle in geordneten Einheiten mehrere unterschiedliche Werte in der Literatur veröffentlicht. So zum Beispiel für die organischen Halbleiter α -6T und 6P durch J. Ivanco *et al.* [Ivanco *et al.* (2006, 2007a,b)] bzw. für die thiophen-basierten organischen Halbleiter α -6T und DH4T durch S. Duhm *et al.* [Duhm *et al.* (2008)]. In Anlehnung an bisherige Veröffentlichungen, welche das Ionisationspotenzial organischer Halbleiter nicht länger als eine Materialkonstante ansehen, können zwei mögliche Ursachen identifiziert werden.

1. In den Arbeiten von J. Ivanco *et al.* [Ivanco *et al.* (2006, 2007a,b)] wird aufgezeigt, dass sowohl die Natur des Substrates als auch Bedingungen des Filmwachstums einen signifikanten Einfluss auf das Ionisationspotenzial ausüben. So konnte im Jahre 2006 anhand der Grenzflächen von α -6T zu verschiedenen Substratmaterialien aufgezeigt werden, dass eine Änderung der Abscheidebedingungen zu einer Änderung des Ionisationspotenzials führt. Es wurden zwei Ionisationspotenziale in Abhängigkeit der Substrattemperatur ermittelt. Für eine Abscheidung von α -6T auf Substraten mit der Temperatur flüssigen Stickstoffs (sog. LNT-Phase) wurde ein IP von 5.7 ± 0.1 eV ermittelt. Dieser Wert steht in Übereinstimmung zum Ionisationspotenzial von α -6T in der festen Phase abgeleitet aus dem Wert des Ionisationspotenzial der Gasphase. Dies signalisiert eine willkürliche Verteilung schwach wechselwirkender Moleküle in den organischen Halbleiterfilmen. Wurde hingegen der organische Halbleiter auf einem Substrat mit Raumtemperatur (sog. RT-Phase) abgeschieden, konnte ein IP von 5.0 ± 0.2 eV für polykristalline α -6T Filme beobachtet werden. Dies entspricht einer Differenz im Ionisationspotenzial von 0.8 eV in Abhängigkeit der Bedingungen während der Schichtabscheidung [Ivanco *et al.* (2006)]. In einer weiteren Arbeit aus dem Jahre 2007 konnten J. Ivanco *et al.* [Ivanco *et al.* (2007a)] wiederum aufzeigen, dass der organische Halbleiter auch in Abhängigkeit der Natur des Substrates unterschiedliche Ionisationspotenziale aufweist. Für flach liegende Moleküle auf einer geordneten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche wurde ein Ionisationspotenzial von 5.9 eV ermittelt. Bei einem Wachstum auf einer ungeordneten $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche hingegen stellte sich ein Ionisationspotenzial von 5.3 eV für nahezu senkrecht stehende α -6T Moleküle ein. Dies entspricht einer Verringerung um 0.6 eV.
2. Eine zweite mögliche Erklärung für unterschiedliche Ionisationspotenziale für die organischen Halbleiter α -6T und DH4T wurde durch die Arbeit S. Duhm *et al.* [Duhm *et al.* (2008)] im Jahre 2008 gegeben. Anhand der Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie sowie der Methode der First-Principle Calculation und elektrostatischen Modellen konnten S. Duhm *et al.* aufzeigen, dass sich ein Oberflächendipol in der organische Halbleiterschicht bildet. Dieser ist konzeptionell vom Oberflächendipol an Metalloberflächen zu unterscheiden. Sein Ursprung liegt im Detail der elektronischen Struktur der organischen Halbleiter selbst begründet. Sein Ausmaß ist hierbei abhängig von der Orientierung der Moleküle in den organischen Halbleiterschichten. Mit einer gezielten Vorbehandlung der Metallsubstrate war es S. Duhm *et al.* möglich die molekulare Orientierung der Halbleitermoleküle in der ersten Monolage zu steuern und somit ein „Tunning“ des Ionisationspotenzial um 0.6 eV zu ermöglichen.

Wie aus Abbildung 4.22 deutlich hervorgeht, weisen die vier analysierten idealen Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T unterschiedliche Ionisationspotenziale auf. Für die Grenzflächen α -6T/Ag und α -6T/Au wurde ein Ionisationspotenzial von 5.3 eV bzw. 5.2 eV ermittelt. Für die beiden Grenzfläche α -6T/Pd und α -6T/Pt wurde jedoch ein verringerter

Wert von jeweils 4.6 eV ermittelt. Die beobachtete Absenkung des Ionisationspotenzials von 0.6 ± 0.1 eV steht in guter Übereinstimmung zur Literatur [Ivanco *et al.* (2006, 2007a,b); Duhm *et al.* (2008)]. Auch der hierbei nachgewiesene Wert für die α -6T/Ag bzw. α -6T/Au Grenzfläche steht in guter Übereinstimmung zum Ionisationspotenzial für bei Raumtemperatur abgeschiedene α -6T- Moleküle [Ivanco *et al.* (2006)]. Wie in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurde, kam es als Folge möglicher Defekte auf der polykristallinen Palladiumoberfläche zu einer Änderung der elektronischen Eigenschaften innerhalb der ersten molekularen Schicht aufgrund der Dekomposition einer geringen Anzahl an α -6T Molekülen. Infolge dessen kam es zu eine Änderung des Oberflächendipols des organischen Halbleiters in der ersten Monolage. Dies führte zu einer Absenkung des Ionisationspotenzials.

4.3 Vergleich realistischer und idealer α -6T/Metall Grenzflächen

Für ein besseres Verständnis des Einflusses von Oberflächenkontaminationen auf das Energy Level Alignment an OM-Grenzflächen wurden in separaten Experimenten die Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu realistischen Silber-, Gold-, Palladium- sowie Platinkontakten untersucht. Hierzu wurden die polykristallinen Metallsubstrate in Form von Metallfolien mit dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen ex-situ Reinigungsverfahren präpariert. Wie bereits diskutiert, konnten für die ex-situ gereinigten Metallsubstrate noch deutliche Kontaminationsspuren nachgewiesen werden. Die hierbei auf der Oberfläche befindliche Kontaminationsschicht besteht dabei aus Kohlenstoff (75%), Sauerstoff (20%) sowie Stickstoff (5%). Die Dicke der Oberflächenkontaminationsschicht beträgt in der Regel 1 – 2 nm. Des weiteren konnte anhand von Messungen mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie eine Abnahme der Austrittsarbeit für kontaminierte Metalloberflächen nachgewiesen werden (vgl. hierzu Tabelle 4.1). Am Beispiel der α -6T/Pd Grenzfläche wird im Folgenden ein Vergleich realistischer und idealer α -6T/Metall-Grenzflächen durchgeführt. Die Charakteristika der idealen α -6T/Pd Grenzfläche wurden bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

4.3.1 Die α -6T/Pd Grenzfläche als ein Beispiel für realistische α -6T/Metall Grenzflächen

Charakterisierung der realistischen Palladiumoberfläche

In Abbildung 4.23 wird durch Abbildung 4.23 (a) die Pd3d bzw. in Abbildung 4.23 (b) die O1s Rumpfniveaumission einer realistischen Palladiumoberfläche dargestellt. Deutlich ist für die Pd3d Anregung eine Verbreiterung sowie eine Änderung der Peakform im Vergleich zur Pd3d Anregung einer atomar reinen Oberfläche (vgl. Abbildung 4.18) zu erkennen. Es konnten mittels einer numerischen Anpassung unter Verwendung dreier Pd3d Spin- Bahn-Multipletts zwei zusätzliche Anregungen in der Pd3d Emission nachgewiesen werden. Für alle drei Multipletts wurde mit einem Flächenverhältnis der Komponenten Pd3d_{5/2}:Pd3d_{3/2} von 3 : 2 sowie einer Energieaufspaltung von $\Delta E = 5.26$ eV gearbeitet [Moulder *et al.* (1992)]. Die in Abbildung 4.23 (a) mit I, II bzw. III gekennzeichneten Pd3d_{5/2} Komponenten weisen Bindungsenergien von 335.2 eV, 335.9 eV bzw. 336.9 eV auf. Der Erste mit I gekennzeichnete Beitrag zur Pd3d Rumpfniveaumission bei niedrigen Bindungsenergien

(335.2 eV) ist metallischem Palladium zuzuordnen. Diese Beobachtung steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisherigen PES-Studien von Palladium [Kim *et al.* (1974); Peuckert (1985); Bondzie *et al.* (1996); Moulder *et al.* (1992)]. Die zwei weiteren Emissionen bei höherer Bindungsenergie stellen Anregungen aufgrund der im Zuge der angewandten ex-situ Reinigung auf der Oberfläche verbliebenen Kontaminationsschicht dar. Die Erste dieser beiden Anregungen (III) ist bei einer Energie von 336.9 eV für die $Pd3d_{5/2}$ Spin-Bahn-Komponenten bzw. 342.1 eV für die $Pd3d_{3/2}$ -Komponente zu lokalisieren. Sie ist energetisch um 1.7 eV im Vergleich zur metallischen Anregung (I) zu höheren Bindungsenergien verschoben. Sie kann als Folge der Oberflächenkontamination oxidiertem Palladium PdO zugeordnet werden. Die hierbei beobachtete chemische Verschiebung steht in sehr guter Übereinstimmung zu früheren Studien zu PdO [Kim *et al.* (1974); Peuckert (1985); Tura *et al.* (1988); Moddeman *et al.* (1988); Legare *et al.* (1989); Banse & Koel (1990)]. Es konnte keine Übereinstimmung für oxidiertes Palladium in Form von PdO_2 mit einer chemischen Verschiebung von 2.9 eV oder höheren Palladiumoxiden nachgewiesen werden [Kim *et al.* (1974); Tura *et al.* (1988); Banse & Koel (1990); Moulder *et al.* (1992)]. Die zweite sauerstoff-induzierte Anregung (II) tritt für die $Pd3d_{5/2}$ Spin-Bahn-Komponenten bei einer Bindungsenergie von 335.9 eV auf. Sie ist um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zur Anregung von metallischem Palladium (I) verschoben. In Übereinstimmung zur Arbeit von K. S. Kim *et al.* [Kim *et al.* (1974)] aus dem Jahre 1974 kann dies einer Phase aus adsorbiertem PdO_{ads} zugeschrieben werden. Es handelt sich bei dieser Phase um sauerstoff-chemisorbierte Palladiumatome.

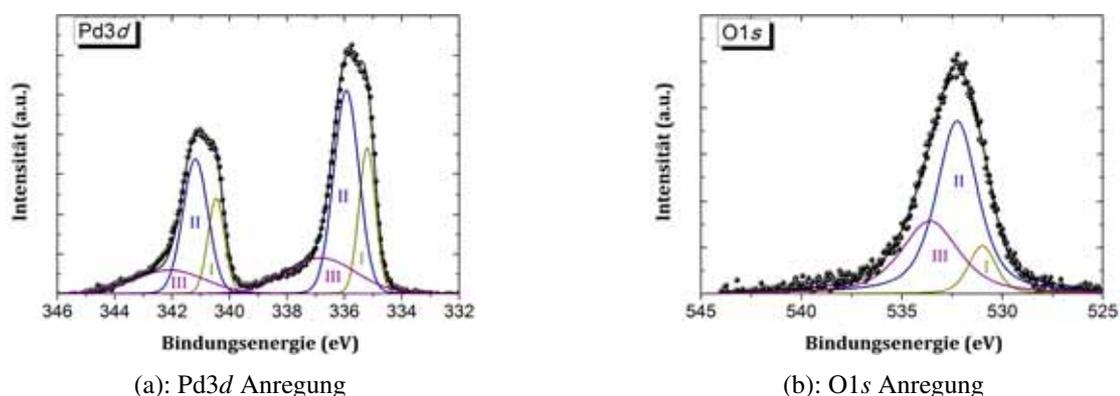


Abbildung 4.23: Numerische Anpassung der $Pd3d$ sowie $O1s$ Anregung einer ex-situ gereinigten Palladiumoberfläche.

Abbildung 4.23 (b) zeigt die $O1s$ Emission einer ex-situ gereinigten Palladiumoberfläche. Auch hier können drei Strukturen unterschieden werden, welche mit I, II sowie III gekennzeichnet sind. Die $O1s$ Emission bezeichnet mit I bei einer Bindungsenergie von 530.9 eV stimmt sehr gut mit bisher publizierten Literaturdaten für metallische Oxide und adsorbierten Sauerstoff überein [Peuckert (1985); Banse & Koel (1990)]. Die beiden weiteren bei höheren Bindungsenergien lokalisierten Strukturen II und III können mit ihren Bindungsenergien von 532.2 eV (II) bzw. 533.6 eV (III) metallischem Pd in Form der $Pd3p_{3/2}$ Emission [Peuckert (1985)] bzw. sauerstoff-induzierten PdO zugeordnet werden [Peuckert (1985)]. Die hierbei beobachtete chemische Verschiebung von 1.4 eV zwischen den Emissionen II und III ist vergleichbar mit der für die $Pd3d$ Emission nachgewiesenen chemischen Verschiebung von 1.7 eV. Von diesen Ergebnissen ausgehend kann darauf geschlossen

werden, dass ex-situ gereinigte, Palladiumoberflächen mit einer Kontaminationsschicht aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff bedeckt sind. Diese Kontaminationsschicht resultiert in einer oxidierten Palladiumschicht auf der Substratoberfläche.

Ergebnisse - XPS

Die Ausbildung der $S2p$ Rumpfniveauanregung der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T in Kontakt zu realistischen Palladiumkontakten ist in Abhängigkeit der α -6T Schichtdicke in Abbildung 4.24 abgebildet. Zur Bestimmung der Bindungsenergie wurde eine numerische Anpassung der $S2p$ analog zum Fit in Kapitel 4.2.2 (vgl. Abbildung 4.11 (b)) durchgeführt. Es wurde mit einem Gauss:Lorentz-Verhältnis von 70 : 30, einem Flächenverhältnis von 2 : 1 sowie einer Energieaufspaltung $\Delta E_B = 1.18$ eV gearbeitet [Moulder *et al.* (1992)]. Die $S2p$ Rumpfniveaumission tritt für die $S2p_{3/2}$ Komponente bei einer Bindungsenergie von 163.9 eV auf. Mit steigender α -6T Schichtdicke konnte eine energetische Verschiebung um 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Die Bindungsenergien der $S2p_{3/2}$ -Komponente von 163.9 – 164.2 eV sowie 165.1 – 165.4 eV für die $S2p_{1/2}$ -Komponente stimmen sehr gut mit bisherigen Literaturwerten für thiophenbasierte organische Moleküle überein [Baumgärtner *et al.* (1991); Nambu *et al.* (2003); Schwieger *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b); Lyon *et al.* (2006); Cascio *et al.* (2006); Grobosch & Knupfer (2007b)]. Auch kann eine sehr gute Übereinstimmung zu den Werten der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T in Kontakt zu atomar reinen Palladiumkontakten festgestellt werden (vgl. Kapitel 4.2.2). Für dicke α -6T Filme mit einer Schichtdicke > 2.5 nm ist eine konstante Bindungsenergie für die $S2p$ Anregung zu beobachten. Diese beträgt hierbei für die $S2p_{3/2}$ Komponente 164.1 – 164.2 eV sowie für die $S2p_{1/2}$ Komponente 165.3 – 164.4 eV. Auch konnte mittels der beschriebenen numerischen Anpassung eine schichtdickenunabhängige Halbwertsbreite von 0.7 – 08 eV für beide Komponenten des Spin-Bahn-Multipletts ermittelt werden.

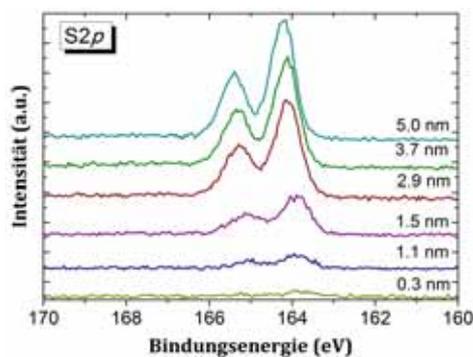


Abbildung 4.24: $S2p$ Emissionsbande für eine realistische α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Schichtdicke.

Ausgehend von den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist festzustellen, dass es sich bei der Grenzfläche des organischen Halbleiters α -6T zu kontaminierten Palladiumkontakten um eine Grenzfläche frei von chemischen Wechselwirkungen zwischen Halbleiter und Substrat handelt. Die beobachtete Energieverschiebung in der $S2p$ Rumpfniveauanregung für dünne α -6T Filme kann hierbei durch die auf der verschmutzten Palladiumoberfläche befindliche Palladiumoxidschicht hervorgerufen worden sein. Das Nicht-

auftreten chemischer Wechselwirkungen an diese Grenzfläche im Vergleich zur Grenzfläche mit idealen Palladiumkontakten kann mit einer Entkopplung von Halbleiter und Substratoberfläche erklärt werden. Diese tritt als Folge der nach der ex-situ Reinigung verbliebenen Oberflächenkontaminationsschicht auf.

Ergebnisse - UPS

Das Valenzband einer kontaminierten, da ex-situ gereinigten, Palladiumoberfläche ist in Abbildung 4.25 abgebildet. Der Vergleich mit der in Abbildung 4.19 dargestellten Valenzbandstruktur einer in-situ gereinigten Palladiumoberfläche macht deutlich, dass die bei einer Energie von ca. 2 eV auftretende Zustandsdichte der Pd4d Elektronen aufgrund der Oberflächenkontaminationsschicht deutlich unterdrückt ist. Auch ist die ex-situ gereinigte Palladiumoberfläche nicht durch ein ausgeprägtes Fermi-Niveau charakterisiert. Für ex-situ gereinigte Palladiumsubstrate konnte eine verringerte Austrittsarbeit von 4.4 ± 0.1 eV ermittelt werden. Dies entspricht einer Reduktion von 0.7 eV im Vergleich zu in-situ gereinigten Palladiumoberflächen (vgl. Abbildung 4.21). Die Absenkung der Austrittsarbeit im Falle kontaminierter Palladiumoberflächen stellt eine Folge der Kontaminationsschicht auf der Substratoberfläche dar.

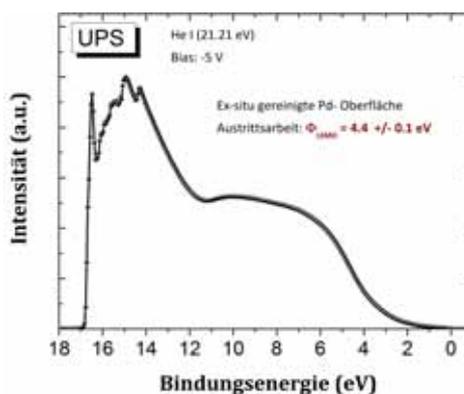


Abbildung 4.25: Valenzbandspektrum einer ex-situ gereinigten Palladiumoberfläche.

Abbildung 4.26 zeigt das Valenzband der Grenzfläche von α -6T zu realistischen Palladiumkontakten als Funktion der Schichtdicke von α -6T. Mit ansteigender Schichtdicke von α -6T treten die charakteristischen Strukturen des Valenzbandes des organischen Halbleiters immer deutlicher zu Tage. Für dicke Filme mit einer Schichtdicke von ≥ 2.9 nm sind die Valenzbandstrukturen von α -6T vollständig ausgeprägt. Das höchste besetzte (HOMO) sowie das zweithöchst besetzte molekulare Orbital (HOMO-1) treten bei einer Bindungsenergie von 1.1 eV bzw. 1.8 eV auf. Bei einer Energie von 3.4 eV tritt eine dritte Struktur begleitet von zwei Schuldern auf. Die Valenzbandstruktur von α -6T⁸ steht hierbei in sehr guter Übereinstimmung zu bisherigen Studien [Fujimoto *et al.* (1990); Schwieger *et al.* (2005); Koch *et al.* (2005b); Heiner *et al.* (2005); Chandekar & Whitten (2005); Ivanco *et al.* (2007a); Grobosch & Knupfer (2007b)]. Auch kann eine sehr gute Übereinstimmung zur Valenzbandstruktur von α -6T in Kontakt zu idealen Palladiumsubstraten festgestellt werden (vgl. Kapitel 4.2.2). Die Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh} beträgt für die realistische α -6T/Pd

⁸Für die Diskussionsdetails der Valenzbandstruktur von α -6T anhand der Abbildung 4.12 möchte ich an dieser Stelle ebenfalls auf Kapitel 4.2.1 verweisen.

Grenzfläche 0.5 eV für eine α -6T Schichtdicke von 2.9 nm.

Auch anhand der Resultate der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie ist auf eine Grenzfläche frei von chemischen Wechselwirkungen zwischen α -6T und Palladium zu schließen. Es konnten keine Hinweise auf eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche wie zum Beispiel der Ausbildung neuer elektronischer Strukturen in der Energielücke des organischen Halbleiters gefunden werden. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Beobachtungen anhand der Röntgenphotoelektronenspektroskopie überein.

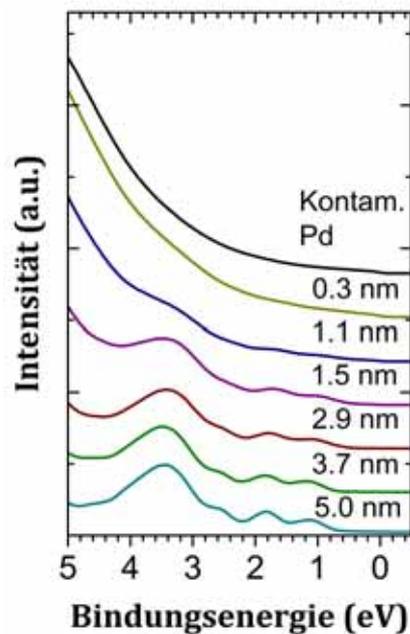


Abbildung 4.26: Valenzbandspektrum einer realistischen α -6T/Pd Grenzfläche in Abhängigkeit der α -6T Filmstärke.

Energieniveaudiagramm

Die Ergebnisse der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie zur Austrittsarbeit des kontaminierten Palladiumsubstrates, dem Grenzflächendipol, sowie der Injektionsbarriere für Löcher sind in Abbildung 4.27 im Energieniveaudiagramm zusammengefasst. Im Vergleich zur Grenzfläche idealer Palladiumkontakte konnte für die realistische Grenzfläche eine Reduktion des Grenzflächendipols ermittelt werden. Dieser beträgt für die realistische α -6T Grenzfläche -0.4 eV. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung zu bisherigen Veröffentlichungen zu den Grenzflächeneigenschaften realistischer und idealer Goldkontakte an der Grenzfläche zu α -NPD [Wan *et al.* (2005)]. Die Absenkung des Grenzflächendipols um 0.8 eV von -1.2 eV für die ideale Grenzfläche auf -0.4 eV im Falle realistischer Palladiumkontakte wird hauptsächlich einer Verringerung des Oberflächendipols des Metallsubstrates aufgrund der Oberflächenkontamination zugesprochen. Dies stellt eine Situation ähnlich der Adsorption von Edelgasatomen auf Metalloberflächen dar. Auch diese hat eine Absenkung der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Absenkung des Oberflächendipol des Metalles zur Folge (vgl. Kapitel 1.5.1) [Zangwill (1988)]. Zusätzlich ist im Energieniveaudiagramm in Abbildung 4.21 die Barriere für die Injektion von Elektronen unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b

für α -6T eingetragen. Anhand der Werte für α -6T für die Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} wie sie in Kapitel 4.2.1 eingeführt wurden, konnte nach Gleichung 4.1 und Gleichung 4.2 die Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be} berechnet werden. Sie beträgt für realistische α -6T/Pd Grenzflächen 2.1 eV. Ebenfalls ist eine Verringerung der Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} um 0.2 eV zu beobachten. Diese beträgt für realistische α -6T/Pd Grenzflächen 0.5 eV.

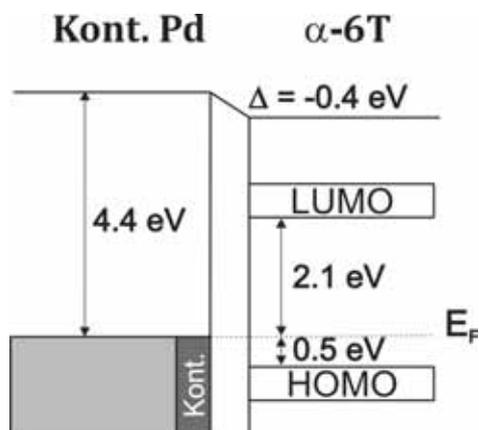


Abbildung 4.27: Energieniveaudiagramm der realistischen α -6T/Pd Grenzfläche, wobei die Austrittsarbeit des kontaminierten Palladiumkontaktes, der Grenzflächendipol, die Lochinjektionsbarriere sowie die Injektionsbarriere für Elektronen dargestellt sind. Mit „Kont.“ wurde die auf der Palladiumoberfläche befindliche Kontaminationsschicht verdeutlicht.

Der Ursprung des verbliebenen Grenzflächendipols sowie der verbliebenen Lochinjektionsbarriere kann der Tendenz des Charge Neutrality Levels des organischen Halbleiters und der Metallaustrittsarbeit zugeschrieben werden sich einander energetisch anzugleichen (vgl. Kapitel 1.5.2). Weiterhin resultiert die Oberflächenkontaminationsschicht in einer Separierung von Palladiumsubstrat und organischem Halbleiter, so dass nur noch ein geringer Überlapp der Wellenfunktionen beider Partner der OM-Grenzfläche vorliegt. Ausgehend hiervon sind die für schwach chemisch wechselwirkende Grenzflächen innerhalb des IDIS-Modells eingeführten induzierten Grenzflächenzustände aufgrund der Kontaminationsschicht weitestgehend eliminiert. Als Konsequenz kann der verbliebene Grenzflächendipol einem Pinning des Fermi-Niveaus der Grenzfläche durch elektronische Zustände, welche sich in die Energielücke des organischen Halbleiters ausdehnen, zugeschrieben werden. Hierfür verantwortlich können eventuell auftretende Defekte oder eine Unordnung wie sie bereits als mögliche Ursachen in der Literatur diskutiert wurden, sein. Beispiele hierzu sind in den Arbeiten von O. Tal *et al.* [Tal *et al.* (2005)], G. Paasch *et al.* [Paasch *et al.* (2003)] sowie H. Fukagawa *et al.* [Fukagawa *et al.* (2007)] zu finden.

Es konnte die realistische α -6T/Pd Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie als eine Grenzfläche frei von chemischen Wechselwirkungen charakterisiert werden. Durchgeführte XPS-Messungen an ex-situ gereinigten Palladiumsubstraten zeigten zudem, dass die Palladiumoberfläche bedeckt ist mit einer 1 – 2 nm dicken Kontaminationsschicht aus Kohlenstoff (75%), Sauerstoff (20%) sowie Stickstoff (5%). Es konnte eine Palladiumoxidschicht auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte eine Absenkung der Austrittsarbeit des ex-situ gereinigten Palladiumsubstrates auf 4.4 eV als Folge der verbliebenen Oberflächenkontaminationen aufgezeigt werden. Die Austrittsarbeit ex-situ gereinigter Palladiumoberflächen ist somit um 0.7 eV geringer im Vergleich zu in-situ gereinigten, d.h. atomar reinen, Palladiumoberflächen. Weiterhin zeigt das Energy Level Alignment der realistischen α -6T/Pd Grenzfläche, dass diese charakterisiert ist durch eine Lochinjektionsbarriere von 0.5 eV sowie einer Elektroneninjektionsbarriere von 2.1 eV. Sie weist einen Grenzflächendipol von -0.4 eV auf. Sowohl die Lochinjektionsbarriere als auch der Grenz-

flächendipol sind im Vergleich zur idealen α -6T/Pd Grenzfläche verringert. Dies wird einer Separierung der Wellenfunktionen beider Materialien aufgrund der Oberflächenkontaminationsschicht zugeschrieben. Der verbliebene Grenzflächendipol wird hauptsächlich elektronischen Zuständen des organischen Halbleiters zugeordnet, welche sich in die Energielücke des Halbleiters aufgrund von Defekten bzw. Unordnung ausdehnen.

4.3.2 Zusammenfassung: Ideale und realistische α -6T/ Metall Grenzflächen

Für alle ex-situ gereinigten Metalloberflächen konnte eine Oberflächenkontamination mit einer Dicke von 1 – 2 nm bestehend aus Kohlenstoff (75%), Sauerstoff (20%) sowie Stickstoff (5%) nachgewiesen werden. Alle vier realistischen Grenzflächen konnten als Grenzflächen identifiziert werden, welche frei sind von chemischen Wechselwirkung wie anhand der α -6T/Pd Grenzfläche in Kapitel 4.3.1 demonstriert wurde. In Abbildung 4.22 sind zur Zusammenfassung der Ergebnisse realistischer α -6/Metall Grenzflächen die Energieniveaudigramme der vier untersuchten Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu den Metallen Silber (Ag), Palladium (Pd), Gold (Au) sowie Platin (Pt) zusammengestellt. Für alle vier Grenzflächen ist eine Verringerung des Grenzflächendipols sowie eine Absenkung der Injektionsbarriere für Löcher im Vergleich zu den entsprechenden idealen Grenzflächen (vgl. Abbildung 4.22 und Tabelle 4.4) zu beobachten. Die hierbei nachgewiesene Reduzierung beider Größen steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisherigen Arbeiten [Shen *et al.* (2004); Wan *et al.* (2005)]. Das Ausmaß der Reduzierung variiert hierbei für die verschiedenen Grenzflächensysteme wie aus Tabelle 4.4 deutlich wird. Für die Systeme unter Verwendung von Silber- und Goldkontakten weisen beide Größe eine erhebliche Verringerung auf. Hingegen ist die erhebliche Reduzierung des Grenzflächendipols für Platin- und Palladiumsubstrate nur mit einer geringen Änderung der Lochinjektionsbarriere verbunden. Ausgehend von der Beobachtung einer Absenkung der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Deposition von Edelgasatomen auf Metalloberflächen in Folge einer Reduzierung des Oberflächendipols der Metalle (vgl. Kapitel 1.5.1) [Zangwill (1988)] wird die Reduzierung des Grenzflächendipols einer Reduktion des Oberflächendipols durch der Präsenz der Oberflächenkontaminationen zugeschrieben. Weiterhin tragen für die Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu idealen Silber-, Palladium- und Platinkontakten chemische Reaktionen sowie ein Ladungstransfer zum Grenzflächendipol bei wie beispielhaft an den Grenzflächen α -6T/Ag (vgl Kapitel 4.2.1) und α -6T/Pd (Kapitel 4.2.2) aufgezeigt wurde. Es ist festzustellen, dass für alle vier realistischen Grenzfläche ein endlicher Grenzflächendipol erreicht wurde. Dies macht deutlich, dass die Oberflächenkontaminationsschicht den organischen Halbleiter und das Metallsubstrat elektronisch nicht vollständig entkoppelt, sondern das noch ein geringer Überlapp der Wellenfunktionen beider Partner existent ist. Beide Materialien befinden sich weiterhin im thermodynamischen Gleichgewicht.

Ursächlich für den verbleibenden Grenzflächendipol und die Lochinjektionsbarriere ist die Tendenz des Charge Neutrality Levels des organischen Halbleiters und der Metallaustrittsarbeit sich an der OM-Grenzflächen energetisch anzugleichen (vgl. Kapitel 1.5.2) [Vazquez *et al.* (2004b,a, 2005)]. Im Zuge dessen kommt es aufgrund schwacher chemischer Wechselwirkungen zu Induzierung von Grenzflächenzuständen in der Energielücke des organischen Halbleiters, welche die Position des Charge Neutrality Levels bestimmen. Um jedoch das thermodynamische Gleichgewicht an der Grenzfläche aufrecht zu erhalten, sind nun wie-

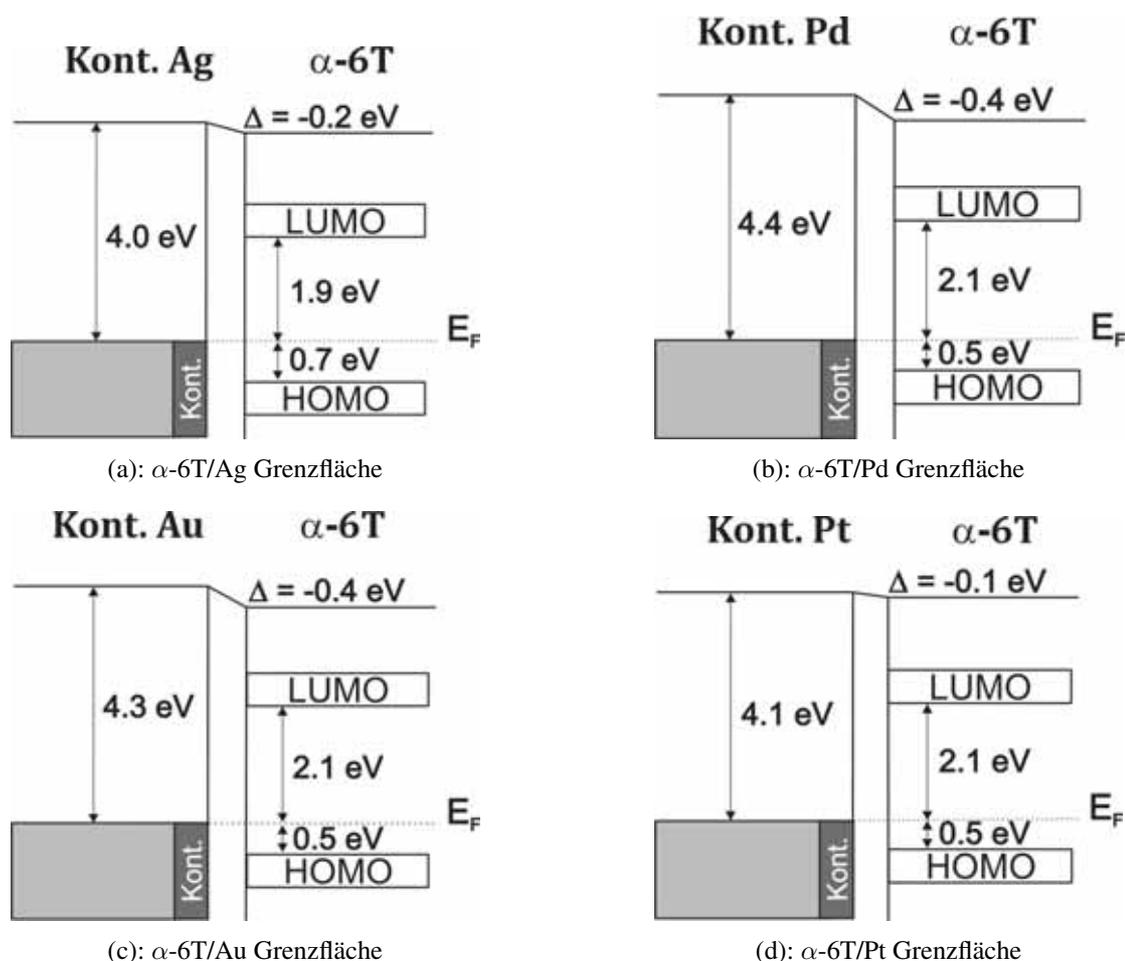


Abbildung 4.28: Energieniveaudiagramme der analysierten realistischen α -6T/Metall-Grenzflächen. Es sind die Austrittsarbeit des kontaminierten Metallsubstrates, der Grenzflächendipol, die Loch- sowie Elektroneninjektionsbarriere dargestellt. Mit „Kont.“ wurde jeweils die auf der Metalloberfläche befindliche 1 – 2 nm dicke Kontaminationsschicht verdeutlicht.

derum Charge Neutrality Level und Metallaustrittsarbeit bestrebt sich in ihrer energetischen Lage anzugleichen. Dieses Bestreben wird durch die induzierte Zustandsdichte aufgezeigt. Allerdings kommt es aufgrund der Oberflächenkontaminationen zu einer Separierung von organischem Halbleiter und Metallsubstrat, wodurch nur noch ein geringer Überlapp der beiden Wellenfunktionen auftritt. Hieraus resultierend sind die induzierten Grenzflächenzustände weitestgehend eliminiert. Aus Abbildung 4.28 sowie Tabelle 4.4 ist deutlich erkennbar, dass alle vier realistischen Grenzflächen eine Lochinjektionsbarriere unabhängig vom verwendeten Metallsubstrat aufweisen. Die Barriere zu Lochinjektion beträgt 0.5 eV innerhalb eines experimentellen Fehlers von 0.2 eV. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass im Falle ex-situ gereinigter, d.h. kontaminierter, Metallkontakte es nur von geringer Bedeutung ist, welches Metall zu Ladungsträgerinjektion in das organische Halbleiterbauelement verwendet wird. Zu begründen ist dies mit den an allen vier Grenzflächen beobachteten ähnlichen elektronischen Eigenschaften. Dieses unerwartetes Verhalten realistischer Grenzflächen ist von enormer Bedeutung für die Anwendung organischer Halbleiter in elektronischen Bauelementen. Die elektronischen Eigenschaften realistischer Grenzflächen werden nicht mehr hauptsächlich durch induzierte Grenzflächenzustände bestimmt. Vielmehr

Parameter	α -6T/Ag	α -6T/Pd	α -6T/Au	α -6T/Pt
Φ_M	4.2	5.1	5.2	5.5
	4.0	4.4	4.3	4.1
Δ	-0.7	-1.2	-1.2	-1.5
	-0.2	-0.5	-0.4	-0.1
Φ_{Bh}	1.8	0.7	1.2	0.6
	0.7	0.5	0.5	0.5
Φ_{Be}	0.8	1.9	1.4	2.0
	1.9	2.1	2.1	2.1
IP	5.3	4.6	5.2	4.6
	4.5	4.4	4.4	4.5

Tabelle 4.4: Vergleich der Grenzflächenparameter Metallaustrittsarbeit Φ_M , Grenzflächendipol Δ , Injektionsbarriere für Löcher Φ_{Bh} und Elektronen Φ_{Be} sowie Ionisationspotenzial IP für ideale und realistische Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu den Metallen Silber, Palladium, Gold und Platin. Die Werte in der oberen Zeile für den jeweiligen Parametern sind idealen Grenzflächen zuzuordnen. Hingegen beschreiben die Werte der unteren Zeilen realistische Grenzflächenparameter. Alle Werte in eV.

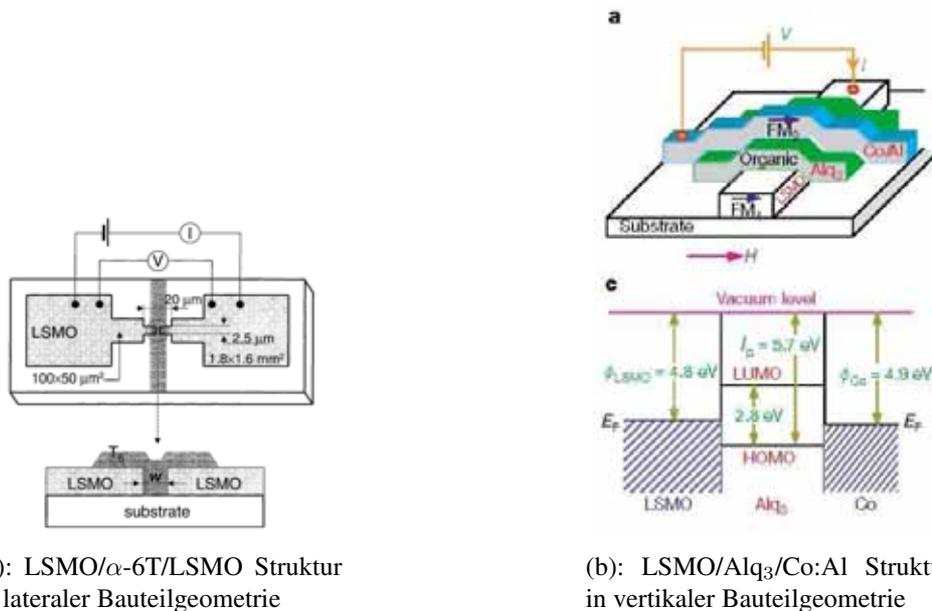
werden diese diktiert durch elektronische Zustände, welche sich in die Energielücke des organischen Halbleiter aufgrund von Unordnung oder Defekten ausdehnen. Beispiele hierzu sind die Arbeiten von O. Tal *et al.* [Tal *et al.* (2005)], G. Paasch *et al.* [Paasch *et al.* (2003)] sowie H. Fukagawa *et al.* [Fukagawa *et al.* (2007)]. Daraus resultierend kommt es zu einer Position des Fermi- Niveaus an der Grenzfläche, welche unabhängig vom verwendeten Metallsubstrat ist. Die Metallsubstrate im Falle realistischer Kontakte können im Zuge dessen als „faceless“ bzw. als nicht unterscheidbar aufgefasst werden.

5 Grenzflächen zwischen LSMO und den organischen Halbleitern α -6T und CuPc

Organische Spintronik: Stand der Forschung

Der Grundstein für das Forschungsgebiet der Spintronik wurde im Jahre 1988 mit der Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (*engl.*: Giantmagnetoresistance (GMR)) unabhängig voneinander durch A. Fert [[Baibich *et al.* \(1988\)](#)] und P. Grünberg [[Binasch *et al.* \(1989\)](#)] gelegt. Für ihre Arbeiten hierzu wurden beide Forscher 2007 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Der GMR beschreibt einen quantenmechanischen Effekt für Dünnschichtstrukturen aus abwechseln ferromagnetischen (FM) und nicht-magnetischen (NM) Metallschichten. Es kann dabei eine signifikante Abnahme des elektrischen Widerstandes in Präsenz eines Magnetfeldes beobachtet werden. Die Entdeckung des GMR führte nicht nur zu einem technischen Durchbruch auf dem Gebiet der Datenspeichermedien, da er das Auslesen dicht gepackter Datenmengen von Festplatten ermöglicht. Der Riesenmagnetowiderstand kann auch als erster Baustein zur Entwicklung einer völlig neuen Elektronikform, Spintronik genannt, betrachtet werden. Spintronik zeichnet sich durch Nutzung der Eigenrotation (Spin) der Elektronen zusätzlich zu deren Ladung aus, wie sie in der herkömmlichen Elektronik angewendet wird. Sie nutzt das magnetische Moment des Elektrons zur Darstellung- und Verarbeitung von Informationen. Die Grundlage der Spintronik bildet dabei die Möglichkeit der Spininjektion in nicht-magnetische Schichten zwischen ferromagnetischen Elektroden. Als nicht-magnetische Schichten können dabei organische, aber auch anorganische Halbleiter bzw. Metalle verwendet werden. Die Spininjektion- und Detektion erfolgt über ferromagnetische Elektroden wie zum Beispiel Metalle (Co, Ni, Fe oder deren Legierungen) oder Übergangsmetalloxide wie $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Mit der Spininjektion kommt es in der nicht-magnetischen Zwischenschicht zur Erzeugung spinpolarisierter Ströme. Diese können als zusätzliche Eigenschaft für die Darstellung von Informationen genutzt werden. Eine entscheidende Voraussetzung für die Spintronik ist hierbei die Nutzung von Nanotechnologien, da die Richtung des Spins der Elektronen nur über kurze Strecken, der sog. Spin-diffusionslänge, erhalten werden kann. Bei zu dicken Schichten kommt es zu einem Wechsel der Spinrichtung bevor die Eigenschaften der unterschiedlichen Spinrichtungen genutzt werden können. An dieser Stelle möchte ich für den interessierten Leser auf die Übersichtsarbeiten von R. Winkler [[Winkler & Oestreich \(2004\)](#)], S. A. Wolf [[Wolf *et al.* \(2001\)](#)] und M. E. Flatté [[Flatté \(2007\)](#)] zur Spintronik sowie die Homepage des Schwerpunktprogrammes SPP 1285 „Halbleiter Spintronik“ (www.spinelektronik.de) der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG verweisen.

Das neue Forschungsgebiet der organischen Spintronik vereint nun die Technologien der Halbleiterelektronik basierend auf organischen Halbleitermaterialien [Brütting (2005a); Klauk (2007)] und die Spintronik [Wolf *et al.* (2001); Winkler & Oestreich (2004)]. Organische Halbleitermaterialien finden hier Anwendung zur Übertragung und Kontrolle spinpolarisierter Signale. Auch im Falle organischer Spintronik-Bauelemente werden die Vorteile organischer Halbleiter genutzt. So zum Beispiel ihre niedrigen Materialkosten, einfache Präparationsprozesse, mechanische Flexibilität, die Möglichkeit des chemischen Tunnings sowie einer einfachen Strukturmodifikation und die Möglichkeit „Bottom-up“ Strukturen herstellen zu können. Eine weitere Eigenschaft der organischen Halbleiter ist ihre große Spinrelaxationszeit¹ und daraus folgend ihre große Spindiffusionslänge λ_S ² [Shim *et al.* (2008); Naber *et al.* (2007); Sanvito (2007); Sanvito & Rocha (2006)]. Der Vergleich zwischen der Spinrelaxationszeit von Metallen ($\tau_s = 10^{-10}$ s [Jedema *et al.* (2001)]) und organischen Halbleitern ($\tau_s = 10^{-7} - 10^{-5}$ s [Dediu *et al.* (2002); Krinichnyi (2000)]) zeigt eine deutliche größere Spinrelaxationszeit für organische Halbleiter. Dies stellt einen weiteren Vorteil für ihre Verwendung in Spintronik-Bauelementen dar.



(a): LSMO/ α -6T/LSMO Struktur in lateraler Bauteilgeometrie

(b): LSMO/Alq₃/Co:Al Struktur in vertikaler Bauteilgeometrie

Abbildung 5.1: Spininjektion in organische Halbleiter. In Abbildung 5.1 (a) wird die Draufsicht bzw. die Seitenansicht einer LSMO/ α -6T/LSMO Struktur in lateraler Bauteilgeometrie gezeigt [Graphik aus Dediu *et al.* (2002)]. Abbildung 5.1 (b) zeigt in der oberen Darstellung die schematische Abbildung einer LSMO/Alq₃/Co:Al Struktur in vertikaler Bauteilgeometrie. Die untere Abbildung verdeutlicht das schematische Energieniveaudiagramm dieser Struktur mit einer Austrittsarbeit von 4.8 eV für den verwendeten Bottom-Kontakt aus LSMO [Graphik aus Xiong *et al.* (2004)].

Wie bereits angeführt, markieren die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (GMR) in metallischen Heterostrukturen [Baibich *et al.* (1988); Binasch *et al.* (1989); Barnas *et al.*

¹Mit Spinrelaxationszeit τ_S wird die Zeit bezeichnet, welche bis zur Änderung der Orientierung des Elektronenspins vergeht [Sanvito (2007)].

²Spindiffusionslänge bezeichnet die Distanz, welche ein Elektron unter Beibehaltung der Spinpolarisierung seiner Eigenrotation (Spin) überwinden kann [Sanvito (2007)].

(1990)] sowie des Tunnelmagnetowiderstandes (*engl.*: Tunneling Magnetoresistance (TMR)) in ferromagnetischen Tunneljunktions [Moodera *et al.* (1995)] den Startpunkt der Forschung auf dem Gebiet der Spintronik [Xiong *et al.* (2004)]. Im Jahre 2002 wurde durch V. Dediu *et al.* [Dediu *et al.* (2002)] die Möglichkeit aufgezeigt spinpolarisierte Ströme in organische Halbleiter zu injizieren. Mit dieser Arbeit konnte ein raumtemperaturabhängigen Magnetowiderstand in α -Sexithiophen als Transportmedium zwischen zwei $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Elektroden nachgewiesen werden. Die von ihnen publizierte laterale Bauteilgeometrie ist in Abbildung 5.1 (a) dargestellt. Durch Z. H. Xiong *et al.* [Xiong *et al.* (2004)] im Jahre 2004 wurde der „Spin-Valve Effekt“ in einer vertikalen Bauteilgeometrie demonstriert wie sie in Abbildung 5.1 (b) abgebildet ist. In dieser Struktur wurde der organische Halbleiter Alq_3 als Transportmedium zwischen zwei ferromagnetischen Elektroden eingesetzt. Es wurden in dieser Studie $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ als Bottom-Elektrode und Kobalt als Top-Kontakt verwendet. Durch S. Santos *et al.* [Santos *et al.* (2007)] wurde in einer weiteren Arbeit das Tunneln des Elektronenspins durch eine dünne Alq_3 - Schicht bei Raumtemperatur nachgewiesen. Auch mit der Arbeit von J. H. Shim *et al.* [Shim *et al.* (2008)] konnte spin-polarisiertes Tunneln in organischen Halbleitern dokumentiert werden. In diesem Falle für den organischen Halbleiter Rubren. Durch die Autoren konnte eine Spindiffusionslänge von 13.3 nm gemessen werden. Zusammenfassend können all diese Beobachtungen bzw. Untersuchungen als Beginn der Forschung auf dem Gebiet der organischen Spintronik aufgefasst werden. Hierbei wird die Flexibilität und Variationsmöglichkeit organischer Halbleiter kombiniert mit einem weiteren Freiheitsgrad zur Schaltung oder Kontrolle von Bauteilen mittels eines externen magnetischen Feldes angewendet.

Zur Injektion spinpolarisierter Ströme in organische Halbleiter ist eine metallische, ferromagnetischen Elektrode mit einem großen Maß an Spinpolarisation seiner Leitungselektronen erforderlich [Xiong *et al.* (2004); Dediu *et al.* (2002); Majumdar *et al.* (2006a,b); Pang *et al.* (2006)]. Viele der bisher publizierten Studien zur organischen Spintronik verwenden daher das ferromagnetische Übergangsmetalloxid $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ als Elektrode zur Spininjektion bzw. zur Spindetektion. Begründet werden kann dies mit der nahezu 100%-tigen Spinpolarisation der Leitungselektronen am Fermi-Niveau [Park *et al.* (1998)]. Die elektronische Struktur von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ für Spintronik- Anwendungen wurde detailliert untersucht³ [Saitoh *et al.* (1995); de Jong *et al.* (2003)]. Wie aus Abbildung 5.1 deutlich wird treten Spininjektion und Spindetektion direkt an den Grenzflächen zwischen der organischen Halbleiterschicht und den ferromagnetischen Elektroden auf. Daraus folgend sind die Qualität sowie die elektronischen und chemischen Eigenschaften an diesen Grenzflächen von entscheidender Bedeutung. Bis heute wurde nur eine Pionierarbeit auf dem Gebiet der spintronik-relevanten Grenzflächen im Jahre 2007 publiziert. Durch Y. Q. Zhan *et al.* [Zhan *et al.* (2007)] wurde das Energy Level Alignment für die anwendungsrelevante Grenzfläche

³ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) zählt zur Verbindungsklasse der gemischtvalenten Manganate mit Perovskitstruktur. LSMO weist ein reichhaltiges Phasendiagramm auf. Aufgrund des engen Wechselspiels der Freiheitsgrade von Spin, Ladung, Orbital und Gitter konkurrieren verschiedene kristallographische, elektronische und magnetische Phasen. Für eine eingehende Beschreibung der Eigenschaften des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ möchte ich an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur zum Beispiel zu seinen magnetischen und Transport-Eigenschaften [Trajanovic *et al.* (1996); Snyder *et al.* (1996); Geck (1999); Klingeler (2003)], seinen strukturellen Eigenschaften [Trajanovic *et al.* (1996); Izumi *et al.* (1998); Xiong *et al.* (2000); Riedl (2007)] sowie elektronischen Eigenschaften [Saitoh *et al.* (1995); Dulli *et al.* (2000a,b); Mannella *et al.* (2006)] verweisen. Weitere Informationen können den Übersichtsarbeiten von K. Dörr [Dörr (2006)] sowie W. Prellier *et al.* [Prellier *et al.* (2001)] sowie den darin enthaltenen Referenzen entnommen werden.

Alq₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ mittel Photoelektronenspektroskopie analysiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grenzflächen der organischen Halbleiter Kupfer(II)-Phthalocyanin (CuPc) und α -Sexithiophen (α -6T) in Kontakt zu dünnen Filmen des Übergangsmetalloxides La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie hinsichtlich ihrer chemischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Für viele Anwendungen organischer Halbleiter in organischen Halbleiterbauelementen in „Bottom-up“ Struktur sind die Bottom-Kontakt oftmals ambienten Bedingungen während des Fabrikationsprozesses ausgesetzt. Dies resultiert in einer Kontamination der entsprechenden Kontaktflächen wie bereits für verschiedenen α -6T/Metall Grenzflächen aufgezeigt wurde (vgl. Kapitel 4.3) [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knapfer (2007a)]. Ausgehend hiervon werden in der vorliegenden Arbeit sowohl Grenzflächen idealer als auch realistischer LSMO-Kontakte vorgestellt. Es wurde hierbei der Einfluss von Oberflächenkontaminationen auf das Energy Level Alignment der CuPc/LSMO sowie α -6T/LSMO Grenzflächen analysiert. In den folgenden Kapitel werden:

1. die angewendeten in-situ und ex-situ Präparationsverfahren sowie der verwendete organische Halbleiter Kupfer(II)-Phthalocyanin vorgestellt,
2. die Ergebnisse der Grenzflächen der organischen Halbleiter CuPc und α -6T zu realistischen LSMO-Kontakten zusammengefasst,
3. die Resultate zu den Grenzflächen idealer Kontakte präpariert durch ein in-situ Reinigungsverfahren gezeigt und
4. abschließend ein Vergleich beider Grenzflächentypen durchgeführt.

Experimentelle Details

Die elektronischen sowie chemischen Eigenschaften für Grenzflächen der organischen Halbleiter Kupfer(II)-Phthalocyanin und α -Sexithiophen zu idealen und realistischen Kontaktflächen des Übergangsmetalloxides La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ wurden mittels kombinierter Röntgen- und Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (XPS, UPS) experimentell untersucht. Hierzu wurde das in Kapitel 2.3.1 vorgestellte Spektrometersystem PHI5600ci verwendet. Die verwendeten LSMO-Substrate wurden zur Analyse idealer Kontakte in-situ bzw. zum Studium realistischer Kontakte mit Hilfe einer ex-situ Reinigung präpariert. Beide Reinigungsverfahren werden in Kapitel 5.1.2 vorgestellt. Sowohl für ideale als auch realistische LSMO-Kontakte wurden die Oberflächen vor dem Beginn der Grenzflächenanalyse hinsichtlich vorhandener Kontaminationen mittels XPS charakterisiert. Auch wurde die Austrittsarbeit der LSMO-Substrate sowie ihre Valenzbandstruktur mittels UPS untersucht. Im Anschluss wurden auf das jeweilige Substrat sukzessive dünne Filme der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T⁴ mittels thermischer Verdampfung abgeschieden. Dies erfolgte in einer separaten Präparationskammer (Basisdruck: 5×10^{-10} mbar). CuPc wurde hierbei in einem Temperaturbereich von 490 – 530 °C bzw. α -6T zwischen 290 – 330 °C

⁴Sowohl CuPc als auch α -6T wurden von der Firma Sigma Aldrich in bezogen. Zur Vorbereitung der thermischen Verdampfung wurde das in der Präparationskammer installierte Pulver in mehreren Zyklen bis kurz vor die Verdampfungstemperatur geheizt. Im Falle von CuPc im Bereich 450 – 470 °C und für α -6T im Bereich 260 – 280 °C. Auf diesen Wege wurde sichergestellt das Restkontaminationen aus dem Pulver entfernt wurden.

verdampft. Es wurde mit einer Depositionsrate im Bereich von 1 bis 2.5 Å gearbeitet. Die Substrattemperatur entsprach in allen Fällen der Umgebungstemperatur und betrug 27 °C. Anschließend wurde die jeweilige Probe ohne Unterbrechung des Vakuums zurück in die Analysenkammer des Spektrometers transferiert. Durchgeführte XPS-Übersichtsmessungen (Energiebereich: 0 – 1300 eV) konnten für alle untersuchten Grenzflächen sicherstellen, dass die Anzahl der Verunreinigungen in den organischen Halbleiterfilmen sehr gering ist. Sie liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometersystems. Begründet werden kann dieser Sachverhalt mit den während der Schichtabscheidung vorherrschenden Ultra-Hochvakuum-Bedingungen in der Präparationskammer. Für die abgeschiedenen dünnen organischen Halbleiterfilme wurden jeweils sowohl die typischen Rumpfniveauanregung des LSMO-Substrates als auch die Rumpfniveauanregungen der die organischen Halbleiter charakterisierenden Atome Kohlenstoff (C1s), Stickstoff (N1s) bzw. Schwefel (S2p) mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie detektiert. Die Bestimmung der Schichtdicke der organischen Halbleiterfilme erfolgte nach dem in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Verfahren. Mittels UPS wurden zusätzlich das Valenzbandspektrum als auch der Sekundärelektronen-Cutoff hinsichtlich der elektronischen Parameter an der Grenzfläche analysiert. Es wurden dabei die Austrittsarbeit, die Injektionsbarriere für Löcher, der Grenzflächendipol sowie das Ionisationspotenzial anhand des in Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahrens ermittelt.

5.1 Verwendete Materialien und Präparation der Kontaktoberflächen

5.1.1 Verwendete Materialien: Kupfer(II)-Phthalocyanin

Phthalocyanine (Summenformel: C₃₂H₁₈N₈) stellen eine dem Porphyrin verwandte Klasse organischer Moleküle dar. Sie zeichnen sich durch eine große Stabilität gegenüber hohen Temperaturen, Licht, einer Vielzahl von Lösungsmitteln sowie verdünnten Säuren und Laugen aus. Sie repräsentieren eine wichtige Klasse synthetischer Pigmente. Aber Phthalocyanine kommen nicht nur als Farbstoffe zum Einsatz. Zu ihren weiteren Anwendungsgebieten [Guillaud *et al.* (1998)] zählen u.a. Anwendungen als Gassensoren [Guillaud *et al.* (1998); Trometer *et al.* (1992)], Widerstände [Guillaud *et al.* (1998)], in elektronischen Bauelementen basierend auf organischen Halbleitern (OTFTs, OSCs) [Guillaud *et al.* (1998); Hiesgen *et al.* (2000); Walzer *et al.* (2007); Rand *et al.* (2007)] oder als Ersatz von Platinelektroden in Festkörper-Polymer-Brennstoffzellen [Koch (2002)]. Phthalocyanine kommen aber auch in der Medizin im Rahmen der Krebsbehandlung mittels licht-aktivierter Chemotherapie zur Anwendung [Harutyunyan *et al.* (1999); Kuznetsov *et al.* (2001)]. Bis heute wurde ein Vielzahl an Veröffentlichungen, Übersichtsartikeln und Monographien auf dem Gebiet der Phthalocyanin-Forschung veröffentlicht. An dieser Stelle möchte ich daher stellvertretend auf die Arbeiten von C. Hamann [Hamann (1978)], N. B. McKeown [McKeown (1998)], F. H. Moser [Moser & Thomas (1983b,a)] sowie C. C. Leznoff [Leznoff & Lever (1993)] verweisen.

Der organische Halbleiter Kupfer(II)-Phthalocyanin (CuPc) ist ein planarer organometallischer Komplex, bei dessen Liganden es sich um ein Phthalocyanin handelt. CuPc weist eine intensive lila Farbe sowie eine hohe thermische und chemische Stabilität auf. Seine

Gitterparameter	α - Phase	β - Phase
a (nm)	2.392	1.9407
b (nm)	0.3970	4.790
c (nm)	2.592	1.46
γ (°)	26.5	45.8

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Gitterparameter der α - und β -Phase von CuPc [Hara *et al.* (1989); Hiesgen *et al.* (2000)].

chemische Struktur wird durch Abbildung 5.2 verdeutlicht. CuPc- Moleküle sind aus einem Zentralatom, in diesem Falle Kupfer, welches durch vier Stickstoffatome im Pyrrol-Ring (N_1), weiteren vier Stickstoffatomen in aza-Brücken (N_2) umgeben ist. Des weiteren wird das CuPc Molekül durch 8 Kohlenstoffatome, welche im Pyrroll-Ring direkt an Stickstoffatome gebunden sind (C_1) sowie 24 weiteren Kohlenstoffatomen (C_2 , C_3 , C_4) in den Benzen-Ringen gebildet.

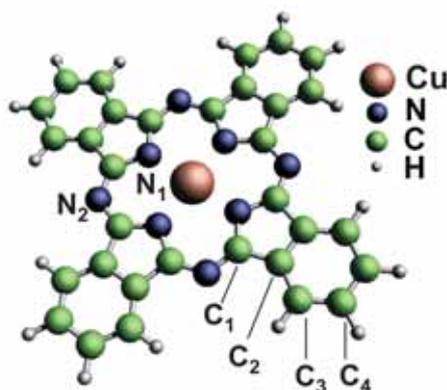
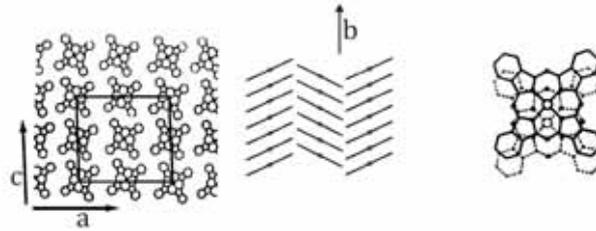
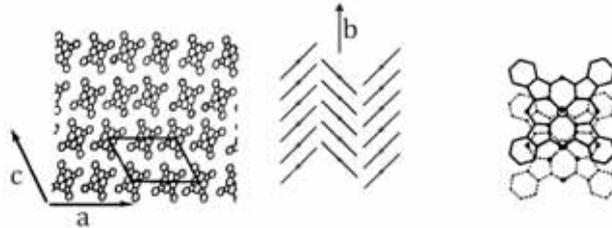


Abbildung 5.2: Chemische Struktur von CuPc. Bezeichnet sind die verschiedenen Bindungen der Kohlenstoff- und Stickstoffatome zueinander [Graphik aus Molodtsova (2007)].

In Abhängigkeit der Präparationsbedingungen wurden eine Vielzahl von Polymorphen bezeichnet mit α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, χ - und R- Phthalocyanin mit unterschiedlichen Gitterkonstanten und Morphologien veröffentlicht [Hamann & Wagner (1970); Hamann (1978); Debe & Kam (1990); Guillaud *et al.* (1998); Hiesgen *et al.* (2000)]. Für im Vakuum abgeschiedene CuPc- Filme sind die α - sowie β -Phase von besonderer Bedeutung. Ihre Strukturen sind graphisch in Abbildung 5.3 bzw. ihre Gitterkonstanten in Tabelle 5.1 dargestellt. Die thermodynamisch stabilere Phase wird hierbei durch die β - Phase repräsentiert. In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Filme des organischen Halbleiters CuPc thermisch aufgedampft. Die Substrattemperatur entsprach dabei Raumtemperatur. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich eine feste Struktur gestapelter CuPc Moleküle abzuscheiden. Diese Struktur wird in der Literatur als „Herringbone“ Struktur bezeichnet. Bei einer Abscheidung von CuPc auf Substraten mit einer Temperatur welcher der Raumtemperatur entspricht, kommt es zur Ausbildung der α - Phase [Lozzi *et al.* (2004)]. Für beide Kristallstrukturen α - und β -Phase konnten in den Spektren der Photoelektronenspektroskopie nur geringe Differenzen festgestellt werden [Lozzi *et al.* (2004)].

(a): Struktur der α -Phase von CuPc(b): Struktur der β -Phase von CuPcAbbildung 5.3: Struktur von α - und β - CuPc [Graphik aus *Hiesgen et al. (2000)*].

5.1.2 Präparation idealer und realistischer LSMO-Kontaktflächen

Wachstum dünner $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Filme

Dünne Filme des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ wurden am Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstofforschung durch K. Dörr und R. B. Gangineni am Institut für Metallische Werkstoffe hergestellt. Es wurden $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Filme mit einer Filmdicke von 40 nm epitaktisch auf ein mit Niob dotiertem, einkristallinen $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat mittels gepulster Laserdeposition (PLD) abgeschieden. Die Dotierkonzentration betrug dabei 0.2%. Eine solche Dotierung der $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrate war zur Vermeidung von Aufladungseffekten während der PES-Untersuchungen notwendig. Zur näheren Beschreibung des zum Wachstum der dünnen LSMO Filme verwendete Verfahren der gepulsten Laserdeposition in off-axis Geometrie möchte ich auf die Arbeiten von H. Vinzelberg [*Vinzelberg et al. (2008)*], B. Holzapfel [*Holzapfel et al. (1992)*], C. Thiele [*Thiele et al. (2005)*] sowie M. Sahana [*Sahana et al. (2001)*] verweisen. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Herstellung der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Filme mit einem KrF-Exzimer Laser der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm und einer Energie von 530 mJ auf ein stöchiometrisches Target geschossen. Dies geschah in einer kontrollierten Sauerstoffumgebung mit einem Sauerstoffdruck von 0.45 mbar bei einer Substrattemperatur von 820 °C. Gearbeitet wurde dabei mit einer Pulsdauer von 10 – 50 ns und einer Wiederholfrequenz von $f = 3$ Hz [*Gangineni (2008)*].

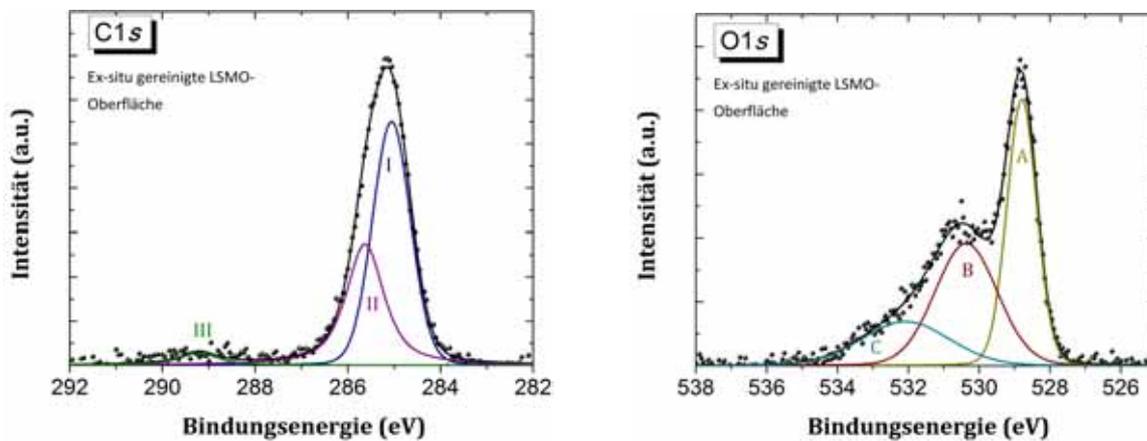
Präparation realistischer LSMO-Kontakte

Dünne $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Filme wurden nach ihrer Herstellung ambienten Bedingungen ausgesetzt um den Einfluss von Oberflächenkontaminationen auf die elektronischen und chemischen Eigenschaften an Grenzflächen zu organischen Halbleitern zu studieren. An-

schließlich erfolgte in Vorbereitung auf die Grenzflächenuntersuchungen eine ex-situ Reinigung mit Hilfe von Azeton, bestehend aus:

- einem zweiminütigen Azeton-Bad gefolgt von
- einer Spülung der LSMO-Oberflächen mit Azeton für 1 Minute.

Dieses Verfahren wurde analog zu den Reinigungsverfahren ausgewählt wie sie in der Fabrikation organischer Spintronik-Bauelemente Anwendung finden [Xiong *et al.* (2004); Majumdar *et al.* (2006a,b); Pang *et al.* (2006)]. Somit war es möglich LSMO-Kontakte sowie ihre Grenzflächen zu organischen Halbleitern zu untersuchen wie sie in Spintronik-Bauelementen angewendet werden. Das auf diesem Wege analysierte Energieniveaudiaagramm realistischer Grenzflächen organischer Halbleiter in Kontakt zu LSMO ist daher relevant für das Verständnis und die Modellierung der entsprechenden Bauelemente.



(a): Präparation realistischer LSMO-Kontakte: C1s Spektrum einer ex-situ gereinigten LSMO-Oberfläche

(b): Präparation realistischer LSMO-Kontakte: O1s Spektrum einer ex-situ gereinigten LSMO-Oberfläche

Abbildung 5.4: Präparation realistischer $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Kontakte: C1s und O1s Rumpfniveauanregung einer ex-situ präparierten LSMO-Oberfläche

Aus den durchgeführten XPS-Übersichtsmessungen ($E_B = 0 - 1300$ eV) ging deutlich eine Verschmutzung der LSMO-Oberflächen hervor. Die nachgewiesene Kontaminationsschicht weist dabei eine Zusammensetzung von 74 % Kohlenstoff und 26 % Sauerstoff auf. Im Gegensatz zu ex-situ präparierten Metalloberflächen konnte im Falle realistischer LSMO-Oberflächen Stickstoff nicht als Bestandteil der Kontaminationsschicht nachgewiesen werden. Die Dicke der Verschmutzungsschicht beträgt ca. 1 nm. Durch bereits publizierte Arbeiten [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knufer (2007a)]⁵ wurde gezeigt, dass eine solche Kontaminationsschicht unabhängig vom angewendeten ex-situ Reinigungsverfahren nachgewiesen werden kann. Um genauere Informationen über die Art der Oberflächenkontamination zu erhalten, wurden zusätzlich die Rumpfniveauanregungen von Kohlenstoff und Sauerstoff analysiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Abbildung 5.4 (a) zeigt die C1s Rumpfniveauanregung einer ex-situ gereinigten LSMO-Oberfläche. Deutlich

⁵vgl. Kapitel 4

erkennbar sind drei Strukturen, welche mit I, II und III gekennzeichnet sind. Die Strukturen I und II bei Bindungsenergien von 285.1 eV und 285.5 eV können einer Verunreinigung mit Kohlenstoff zugeordnet werden [Zhang-Steenwinkel *et al.* (2002); Ponce *et al.* (2000); Moulder *et al.* (1992)]. Das Dritte bei höheren Bindungsenergien zu beobachtende Peak ($E_B = 289.1$ eV) resultiert aus einer Kontamination der Oberfläche mit Karbonaten (CO_3^{-2}) [Zhang-Steenwinkel *et al.* (2002); Lee *et al.* (2001); Ponce *et al.* (2000); Taguchi *et al.* (1995); Moulder *et al.* (1992)]. Auch die in Abbildung 5.4 (b) dargestellte O1s Emission unterstreicht die Kontamination ex-situ gereinigter LSMO-Oberflächen mit Karbonaten. Es können deutlich drei Strukturen unterschieden werden, gekennzeichnet mit A, B und C. Der im Festkörper $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ gebundene Sauerstoff kann durch die Struktur A bei 528.8 eV beschrieben werden. Die mittlere Struktur B bei einer Bindungsenergie von 530.4 eV kann an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff in der Form von Karbonaten (CO_3^{-2}) oder Hydroxyl-Verbindungen (OH^-) zugeordnet werden. Bei höheren Bindungsenergien ($E_B = 532.1$ eV) ist zudem noch eine Struktur C resultierend aus adsorbierten Wasser zu beobachten [Zhang-Steenwinkel *et al.* (2002); Lee *et al.* (2001); Ponce *et al.* (2000); O'Connell *et al.* (1999); González Tejuca *et al.* (1988)]. Unter Einbeziehung der Sr3d Anregung des LSMO-Substrates ist es möglich die Kontaminationsschicht näher zu spezifizieren. Wie anhand Abbildung 5.5 deutlich wird, ist eine numerische Anpassung der

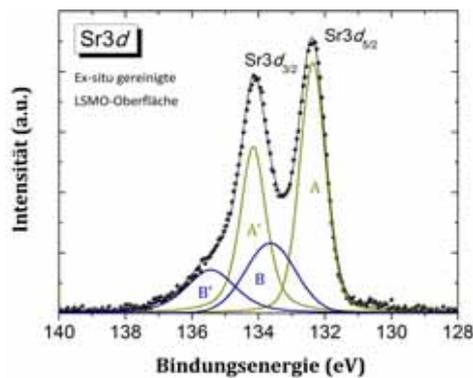


Abbildung 5.5: Präparation realistischer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Kontakte: Sr3d Rumpfniveauanregung. Mit A und A' ist das Spin-Bahn-Multiplett gekennzeichnet, welches einer Emission von Strontium innerhalb der Manganat-Struktur zugeordnet werden kann. Bei höheren Bindungsenergien und mit B sowie B' benannt, ist das Sr3d Multiplett resultierend aus auf der Oberfläche befindlichen SrCO_3 lokalisiert.

Sr3d Emission mit nur einem Spin-Bahn-Multiplett nicht möglich. Dieser Sachverhalt deutet auf das Vorhandensein unterschiedlicher chemischer Zustände auf der kontaminierten LSMO-Oberfläche hin. Zur Aufklärung erfolgte die numerische Anpassung mittels zweier Spin-Bahn-Multipletts, wobei die Energieaufspaltung für jedes Multiplett konstant zu $\Delta E = 1.79$ eV gewählt wurde [Moulder *et al.* (1992); Nagakar *et al.* (1991); de Jong *et al.* (2003)]. Das Flächenverhältnis der $\text{Sr}3d_{5/2}$ und der $\text{Sr}3d_{3/2}$ Spin-Bahn-Komponente betrug für beide Multipletts 3 : 2. Die Wahl der Fitparameter erfolgte hierbei in Anlehnung an die Literatur [Moulder *et al.* (1992); Nagakar *et al.* (1991); de Jong *et al.* (2003)]. Das erste bei niedrigeren Bindungsenergien befindliche Doublet ($E_B(\text{Sr}3d_{5/2}) = 132.4 \pm 0.1$ eV und $E_B(\text{Sr}3d_{3/2}) = 134.2 \pm 0.1$ eV) ist mit A sowie A' in Abbildung 5.5 gekennzeichnet. Es kann in Übereinstimmung mit früheren Studien [Decorse *et al.* (2001); Bertacco *et al.* (2002); de Jong *et al.* (2003)] der Anregung von Strontium innerhalb der Manganat-Struktur zugeordnet werden. Das zweite Spin-Bahn-Multiplett bei höheren Bindungsener-

gien (vgl. Bezeichnungen B und B' in Abbildung 5.5) ist der Präsenz von SrCO_3 auf der kontaminierten LSMO-Oberfläche geschuldet. Für dieses Multiplett wurde für die $\text{Sr}3d_{5/2}$ -Komponente eine Bindungsenergie von 133.4 ± 0.1 eV sowie für die $\text{Sr}3d_{3/2}$ -Komponente von 135.2 ± 0.1 eV ermittelt. Die Zuordnung zu SrCO_3 wird dabei schlüssig durch bisher veröffentlichte Arbeiten untermauert [Young & Otagawa (1985); Moulder *et al.* (1992); Decorse *et al.* (2001)]. Im Gegensatz zu den Arbeiten von R. Bertacco *et al.* [Bertacco *et al.* (2002)] und M. P. de Jong *et al.* [de Jong *et al.* (2003)] konnte das Auftreten von Strontiumoxid (SrO) innerhalb der Kontaminationsschicht nicht nachgewiesen werden. Zu begründen ist dies mit dem Fehlen des entsprechenden Spin-Bahn-Multipletts bei einer Bindungsenergie im Bereich von 134 – 135 eV [Moulder *et al.* (1992); Decorse *et al.* (2001); Bertacco *et al.* (2002)] für die $\text{Sr}3d_{5/2}$ -Komponente sowie der bei 1.79 eV höher gelegenen $\text{Sr}3d_{3/2}$ -Komponente.

Zusammenfassend kann aus der XPS-Analyse der $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ sowie $\text{Sr}3d$ Emissionen einer ex-situ gereinigten LSMO-Oberfläche auf eine Kontaminationsschicht bestehend aus Kohlenstoff, Karbonaten, insbesondere SrCO_3 , und adsorbierten Wasser geschlossen werden. Die auf dem Wege der ex-situ Reinigung präparierten LSMO-Oberflächen stellen demnach kontaminierte Kontakte dar. Sie werden in Analogie zu kontaminierten Metalloberflächen wie sie in Kapitel 4 diskutiert wurden als realistische LSMO-Kontakte bezeichnet.

Präparation idealer LSMO-Kontakte

Die Präparation idealer, d.h. kontaminationsfreier, LSMO-Kontakte erfolgte mittels einer in-situ Reinigung. Vorversuche zur in-situ Reinigung mittels Ar^+ -Ionensputtern haben anhand der $\text{O}1s$ Emission gezeigt, dass dies kein adäquates Verfahren darstellt. Wie bereits in der Literatur diskutiert [McIlroy *et al.* (1996)] kommt es auch bei LSMO analog zu anderen Übergangsmetalloxiden zu einem Vorzugssputtern von Sauerstoff. Dieser wird der Verbindung entzogen. Infolge dessen kommt es zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche der dünnen LSMO-Filme. Daher wurde im Gegensatz zur in-situ Reinigung von Metalloberflächen (vgl. Kapitel 4) mittels eines Ar^+ -Ionensputterprozesses ein Heizverfahren in definierter Sauerstoffatmosphäre angewendet.

Die oberen Kurven in Abbildung 5.6 (a) und Abbildung 5.6 (b) zeigen jeweils die $\text{C}1s$ bzw. $\text{O}1s$ Anregung für die Vorreinigung der LSMO-Oberflächen mit Hilfe des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen ex-situ Reinigungsverfahrens mittels Azeton. Wie in Analogie zur Abbildung 5.4 deutlich wird, sind die durch die noch vorhandenen Oberflächenkontaminationen hervorgerufenen Strukturen deutlich zuerkennen. Nach dem Einbringen der LSMO-Proben in das Spektrometersystem wurde diese in-situ mit Hilfe eines Heizverfahrens in definierter Sauerstoffumgebung behandelt. Die Proben wurden hierbei in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Gasdruck von 5×10^{-6} mbar für zwei Stunden ausgeheizt. Dies erfolgte in einer separaten Präparationskammer (Basisdruck: 4×10^{-10} mbar). Die Heiztemperatur betrug dabei 450°C . Mit Hilfe dieser Methode konnten atomar reine LSMO-Oberflächen gewonnen sowie die Stöchiometrie der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Filme erhalten werden. Die Darstellungen in Abbildung 5.6 (a) und Abbildung 5.6 (b) verdeutlichen dies anhand der $\text{C}1s$ und $\text{O}1s$ Rumpfniveauanregung einer in-situ gereinigten LSMO-Oberfläche. Es wird deutlich, dass eine Entfernung der Kontaminationen durch Kohlenstoff, Karbonaten sowie durch adsorbiertes Wasser erfolgte. Die im Spektrum der $\text{O}1s$ Anregung verbleibende

Struktur bei einer Bindungsenergie von 528.8 eV resultiert aus dem im Übergangsmetalloxid $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ enthaltenen Sauerstoffatomen [Zhang-Steenwinkel *et al.* (2002); Lee *et al.* (2001); Ponce *et al.* (2000); O'Connell *et al.* (1999); González Tejuca *et al.* (1988)]. Das im Rahmen dieser Arbeit angewendete in-situ Verfahren ist aus der Literatur bekannt [Zhan *et al.* (2007); Oshima *et al.* (2007); Kumigashira *et al.* (2003); de Jong *et al.* (2003); Choi *et al.* (1999)]. Es führt nicht zu einer Veränderung der XPS Spektren der Manganat-Filmoberfläche. Es wurde erfolgreich zur Gewinnung kontaminationsfreier, d.h. atomar reiner, LSMO-Oberflächen angewendet. Diese werden in Analogie zu kontaminationsfreien Metalloberflächen als ideale LSMO-Kontakte bezeichnet. In den mittleren beiden Graphiken der Abbildung 5.6 sind zusätzlich die C1s und O1s Anregungen für ein Ausheizen bei 450 °C in einer Sauerstoffumgebung mit einem Gasdruck von 5×10^{-6} mbar für eine Stunde abgebildet. Es ist zu beobachten, dass die durch die Kontaminationen einer ex-situ vorgereinigten LSMO-Oberfläche hervorgerufenen Strukturen (vgl. Abbildung 5.4) in ihrer Intensität bereits abnehmen. Sie sind jedoch noch nicht vollständig von der Oberfläche entfernt. Erst nach zweistündigem Heizen in definierter Sauerstoffatmosphäre sind diese vollständig beseitigt.

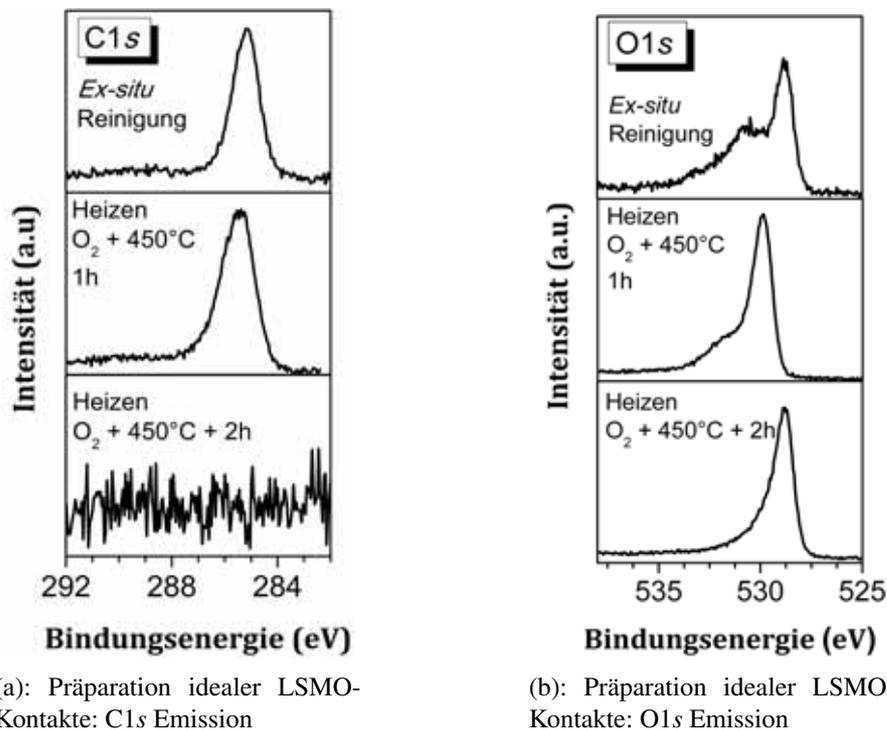
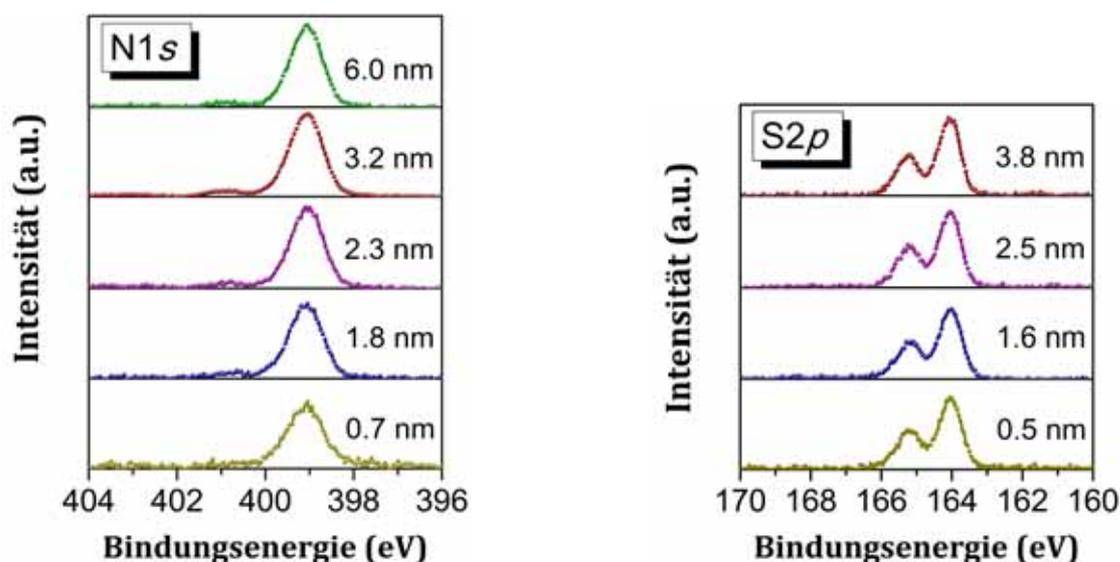


Abbildung 5.6: Präparation idealer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Kontakte: C1s und O1s Rumpfniveauanregung für eine in-situ gereinigte LSMO-Oberfläche.

5.2 Grenzflächen realistischer LSMO-Kontakte: CuPc/LSMO und α -6T/LSMO

Ergebnisse - XPS

In Abbildung 5.7 (a) und Abbildung 5.7 (b) sind die schichtdickenabhängigen N1s bzw. S2p Rumpfniveauanregungen der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T dargestellt. Für



(a): Schichtdickenabhängige N1s Anregung für die realistische CuPc/LSMO Grenzfläche

(b): Schichtdickenabhängige S2p Anregung für die realistische α -6T/LSMO Grenzfläche

Abbildung 5.7: Schichtdickenabhängige N1s bzw. S2p Emission der realistischen CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO Grenzfläche.

die N1s Rumpfniveauemission erfolgte die numerische Anpassung der Spektren unter Verwendung einer Hauptanregung gefolgt von einem shake-up Satelliten bei höheren Bindungsenergien. Dieses Vorgehen wird anhand eines 6.0 nm dicken CuPc Filmes durch Abbildung 5.8 verdeutlicht. Das hier angewendete Verfahren zur numerischen Anpassung der N1s Anregung wurde bereits in der Literatur beschrieben, so zum Beispiel in den Arbeiten von O. Molodtsova *et al.* [Molodtsova *et al.* (2005b)], H. Peisert *et al.* [Peisert *et al.* (2002c)] sowie L. Ottaviano [Ottaviano *et al.* (1999)].

Die Energielage der Hauptanregung (vgl. Abbildung 5.7 (a)) der N1s Emission konnte auf diesem Wege schichtdickenunabhängig zu 399.1 ± 0.1 eV bestimmt werden. Die Bindungsenergie des shake-up Satelliten betrug jeweils 400.7 ± 0.1 eV. Dies entspricht einer Energiedifferenz von 1.6 eV zwischen Hauptanregung und Satellit. Der Vergleich der Bindungsenergie der N1s Emission mit Literaturwerten zeigte eine sehr gute Übereinstimmung [Ottaviano *et al.* (1999); Schwieger *et al.* (2002); Peisert *et al.* (2002a,c)]. Auch für die Grenzfläche α -6T/LSMO wurde eine numerische Anpassung zur Bestimmung Energielage der S2p Anregung durchgeführt. Hierbei wurden die Fitparameter analog zur in Kapitel 4.2.1 diskutierten α -6T/Ag Grenzfläche gewählt. Das Multiplett der S2p Anregung ist für alle Schichtdicken bei einer Bindungsenergie von 164.1 ± 0.1 eV für die S2p_{3/2} Struktur bzw. bei einer Energie von 165.2 ± 0.1 eV für die S2p_{1/2} Spin-Bahn-Komponente lokali-

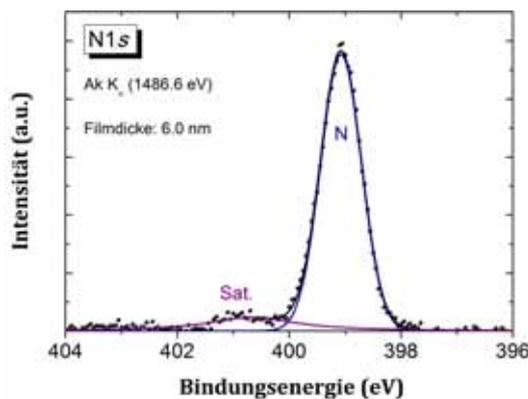


Abbildung 5.8: Numerische Anpassung der N1s Rumpfniveaumission von CuPc dargestellt anhand eines 6.0 nm dicken CuPc Filmes. Mit N ist die Hauptanregung und mit Sat., der bei höheren Bindungsenergien lokalisierte shake-up Satellit markiert.

sirt. Diese Energiepositionen stimmen sehr gut mit bereits publizierten Studien thiophen-basierter organische Moleküle überein [Nambu *et al.* (2003); Schwieger *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b); Cascio *et al.* (2006); Lyon *et al.* (2006); Grobosch & Knupfer (2007b)]. Wie anhand von Abbildung 5.7 (a) und Abbildung 5.7 (b) erkennbar ist, weisen sowohl für die CuPc/LSMO als auch die α -6T/LSMO Grenzfläche die den Halbleiter charakterisierenden Emissionen N1s bzw. S2p eine mit der Erhöhung der Schichtdicke unveränderte Peakform auf. Dieser Sachverhalt wurde für beide Grenzflächen durch die numerische Anpassung der Rumpfniveaumissionen bestätigt. Für die N1s Emission konnte hierbei eine konstante Halbwertsbreite von 1.9 ± 0.1 eV bzw. für die S2p Anregung eine konstante Halbwertsbreite von 0.8 ± 0.1 eV ermittelt werden. Ausgehend von den folgenden Resultaten der XPS Messungen

- einer konstanten und schichtdickenunabhängigen Bindungsenergie in den N1s und S2p Rumpfniveaumissionen sowie einer
- mit der Schichtdicke des organischen Halbleiters unveränderten Peakform

kann auf nicht-reaktive Grenzflächen zwischen dem organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T und realistischen LSMO-Kontakten geschlossen werden. Auf dieser Grundlage können kontaminierte LSMO-Oberflächen als weitestgehend inert angesehen werden.

Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die ebenso schichtdickenunabhängigen Energielagen der die LSMO-Oberflächen charakterisierenden Rumpfniveaumissionen La4d, Mn2p, Sr3d sowie O1s. Beispielhaft ist hierzu in Abbildung 5.9 die Sr3d Emission der CuPc/LSMO Grenzfläche in Abhängigkeit der CuPc-Schichtdicke abgebildet. Zur genaueren Analyse der Sr3d Rumpfniveaumission wurde für alle Schichtdicken das in Kapitel 5.1.2 beschriebene numerische Anpassungsverfahren angewendet. Es konnte mit steigender Schichtdicke eine konstante Bindungsenergie von 132.4 ± 0.1 eV und 132.4 ± 0.1 eV für die Sr3d_{5/2} bzw. Sr3d_{3/2} für aus Strontium innerhalb der Manganat-Struktur resultierende Emission ermittelt werden. Die Sr3d Emission weist zudem eine mit der Schichtdicke des organischen Halbleiters unveränderten Peakform mit einer Halbwertsbreite 1.0 ± 0.1 eV auf. Es ist lediglich eine Intensitätsabnahme der Sr3d Anregung auf Grund der wachsenden Schichtdicke von CuPc.

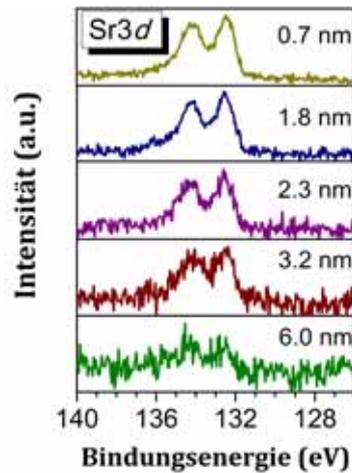


Abbildung 5.9: Schichtdickenabhängige Sr3d Emission für die realistische CuPc/LSMO Grenzfläche.

Ergebnisse - UPS

Das Valenzband eines ex-situ gereinigten LSMO-Substrates ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Wie für eine solche ex-situ gereinigte Oberfläche erwartet, ist das Valenzband strukturlos. Begründet werden kann dies mit der auf der ex-situ vorbehandelten LSMO-Oberfläche nachgewiesenen Kontaminationsschicht. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung zu den Resultaten kombinierter XPS/UPS-Studien zu Ober- und Grenzflächen realistischer Metallkontakte [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007a)]. Aber auch die Arbeit von X. Z. Wang *et al.* aus dem Jahre 2007 bestätigt ein solches strukturloses Valenzband für eine nicht in-situ behandelte LSMO-Oberfläche [Wang *et al.* (2007)]. Die Austrittsarbeit ex-situ vorbehandelter dünner LSMO-Filme konnte im Rahmen dieser Studie bestimmt werden zu $\Phi_{LSMO} = 4.0 - 4.2$ eV. Dieser Wert ist wesentlich geringer im Vergleich zu bisher publizierten Austrittsarbeiten in-situ gereinigter, d.h. atomar reiner, LSMO-Oberflächen. So wurden zum Beispiel durch M. P. de Jong *et al.* [de Jong *et al.* (2003)] ein Wert von 4.8 eV und durch Y. Q. Zhan *et al.* [Zhan *et al.* (2007)] von 4.9 eV veröffentlicht. Der bisher höchste Wert der Austrittsarbeit mit 5.05 eV für eine in-situ gereinigte LSMO-Oberfläche wurde 2007 durch X. Z. Wang *et al.* [Wang *et al.* (2007)] publiziert.

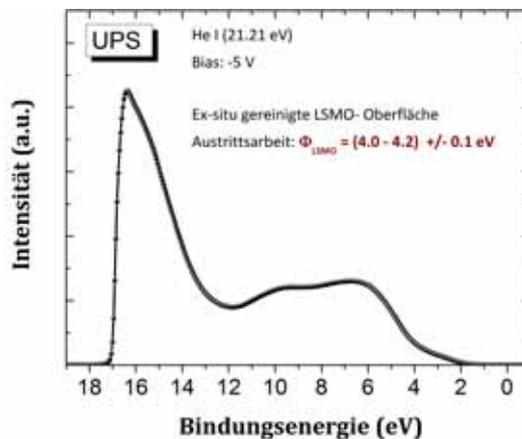
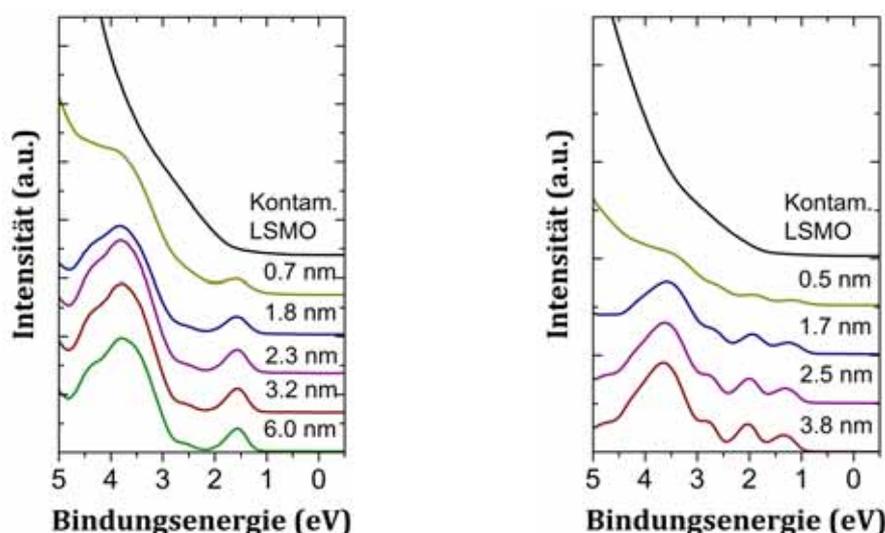


Abbildung 5.10: UPS-Spektrum eines ex-situ gereinigten LSMO-Kontaktes.

Abbildung 5.11 zeigt den Bereich des Valenzbandes für die realistischen Grenzflächen CuPc/LSMO und α -6T/LSMO in Abhängigkeit der Schichtdicke des jeweiligen organischen Halbleiters. Durch die obere Kurve in der Abbildung 5.11 (a) und Abbildung 5.11 (b) wird jeweils die Valenzbandstruktur des ex-situ gereinigten LSMO-Kontaktes verdeutlicht. Wie bereits diskutiert (vgl. Abbildung 5.10) ist das Valenzband einer solchen LSMO-Oberfläche strukturlos. Mit wachsender Schichtdicke des organischen Halbleiters werden für beide Grenzflächen die typischen Valenzbandstrukturen von CuPc und 6T mehr und mehr sichtbar. Die Valenzbandstruktur für α -6T⁶ steht in sehr guter Übereinstimmung zu bisher veröffentlichten Arbeiten [Fujimoto *et al.* (1990); Dannelun *et al.* (1993); Lögdlund *et al.* (1996); Murr & Ziegler (1998); Schwieger *et al.* (2005); Koch *et al.* (2005b); Heiner *et al.* (2005); Chandekar & Whitten (2005); Ivanco *et al.* (2007a); Grobosch & Knupfer (2007a,b)].



(a): Schichtdickenabhängiges Valenzbandspektrum für die realistische CuPc/LSMO Grenzfläche

(b): Schichtdickenabhängiges Valenzbandspektrum für die realistische α -6T/LSMO Grenzfläche

Abbildung 5.11: Valenzbandspektren der realistischen CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO Grenzflächen in Abhängigkeit der Schichtdicke des organischen Halbleiters.

Für eine detaillierte Beschreibung der Strukturen des Valenzbandes von CuPc wird in Abbildung 5.12 das UPS-Spektrum eines 6.0 nm dicken CuPc Filmes dargestellt. Mit HOMO ist das höchste besetzte molekulare Orbital bezeichnet. Hierbei handelt es sich um ein als „ π -type“ bezeichnetes Orbital mit starken Beiträgen der C2p Orbitale der Kohlenstoffatome (C₁⁷), welche direkt an Stickstoffatome im Pyrrol-Ring des CuPc-Moleküls gebunden sind. Die folgenden energetisch höher liegenden Strukturen weisen einen hauptsächlich C2p und N2p Charakter auf. Für die in dieser Arbeit beobachtete Struktur des Valenzbandes von CuPc konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit bereits publizierten experimentellen Daten nachgewiesen werden [Molodtsova (2007); Molodtsova *et al.* (2005b); Aristov *et al.*

⁶Für die Detaildiskussion der Valenzbandstruktur von α -6T anhand der Abbildung 4.12 möchte ich an dieser Stelle ebenfalls auf Kapitel 4.2.1 verweisen.

⁷Eine Zuordnung der mit C₁, C₂, C₃ und C₄ bezeichneten Kohlenstoffatome sowie der mit N₁ und N₂ gekennzeichneten Stickstoffatome des CuPc Moleküls ist anhand der Molekülstruktur von CuPc in Abbildung 5.2 gegeben.

(2005); Kera *et al.* (2004); Lozzi *et al.* (2004); Peisert *et al.* (2002c); Hill & Kahn (1998)]. Der Vergleich mit quantenchemischen Studien [Marom *et al.* (2008); Aristov *et al.* (2007); Papageorgiou *et al.* (2003)] ermöglichte keine endgültige Zuordnung der Valenzbandstrukturen bei höheren Bindungsenergien zu einzelnen Orbitalen des CuPc Moleküls. Zu begründen ist dies mit der Tatsache, dass durch die Anwendung verschiedener quantenchemischer Theorien zur Modellierung der Orbitale in Phthalocyanin-Molekülen unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten zur Diskussion stehen [Marom *et al.* (2008)]. Eine eindeutige Zuordnung ist somit nicht möglich.

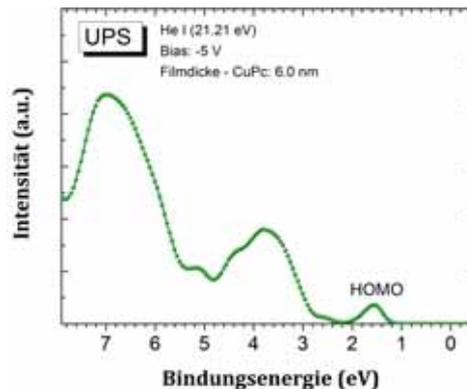


Abbildung 5.12: UPS-Spektrum eines 6.0 nm dicken CuPc Filmes.

Auch die Valenzbandspektren beider Grenzflächen zeigen in Analogie zu den Rumpfniveaunregungen ein schichtdickenunabhängiges Verhalten. Die Energieposition der Valenzbandstrukturen ist hierbei unabhängig von der Schichtdicke. Für das Energy Level Alignment an beiden Grenzflächen bedeutet dies die Ausbildung der elektronischen Eigenschaften in einer sehr dünnen Grenzflächenregion. Des Weiteren lässt die schichtdickenunabhängige Energieposition der Valenzbandstrukturen auf nicht-reaktive Grenzflächen für ex-situ vorbehandelte LSMO-Kontakte schließen. Von besonderem Interesse für die Bestimmung des Energy Level Alignments an den Grenzflächen ist der Onset des höchsten besetzten molekularen Orbitals. Für die Grenzflächen der organischen Halbleiter CuPc und α -6T in Kontakt zu ex-situ präparierten LSMO-Oberflächen konnte für CuPc eine Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} von 1.1 eV sowie für α -6T von 0.9 eV ermittelt werden.

Energieniveaudiagramme

Wie durch die Abbildung 5.13 (a) und Abbildung 5.13 (b) deutlich wird, sind beide Grenzflächen durch einen Grenzflächendipol charakterisiert. Dieser beträgt von -0.6 eV für CuPc und -0.3 für α -6T. Diese Beobachtung steht in sehr guter Übereinstimmung zu anderen Studien unter Verwendung unterschiedlicher kontaminierter Elektrodenmaterialien (vgl. Kapitel 4.3) [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007a)]. Wie bereits durch die Ergebnisse der Ultraviolet- Photoelektronenspektroskopie verdeutlicht wurde, ist die Austrittsarbeit ex-situ präparierter LSMO- Oberflächen wesentlich geringer im Vergleich zu atomar reinen LSMO-Oberflächen (vgl. $\Phi_{Ideal} = 5.05$ eV [Wang *et al.* (2007)]). Die Austrittsarbeit einer ex-situ gereinigten LSMO- Oberfläche konnte bestimmt werden zu $\Phi_{LSMO} = 4.0 - 4.2$ eV. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die einfache Annahme eines

	CuPc	α -6T
Elektron-Loch-Anregung Φ_{eh}	1.5 [Schwieger <i>et al.</i> (2002)]	2.2 [Knapfer <i>et al.</i> (1999)]
Exziton- Bindungsenergie E_b	0.6 [Hill <i>et al.</i> (2000b)]	0.4 [Hill <i>et al.</i> (2000b)]
Energielücke E_g	2.1	2.6
Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be}	1.0	1.7

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Elektron-Loch-Anregungsenergie, der Exziton- Bindungsenergie, der Energielücke sowie die daraus abgeleitete Elektroneninjektionsbarriere für die organischen Halbleiter CuPc und α -6T mit den jeweiligen Referenzen.

Vakuum Level Alignments wie es für Grenzflächen in Spintronik-Bauelementen bisher angenommen wurde als nicht gültig betrachtet werden muss. Die Grundlage dieser Annahme bildete bisher die Austrittsarbeit atomar reiner Oberflächen. Diese weicht jedoch signifikant von der Austrittsarbeit realistischer LSMO-Kontakte ab.

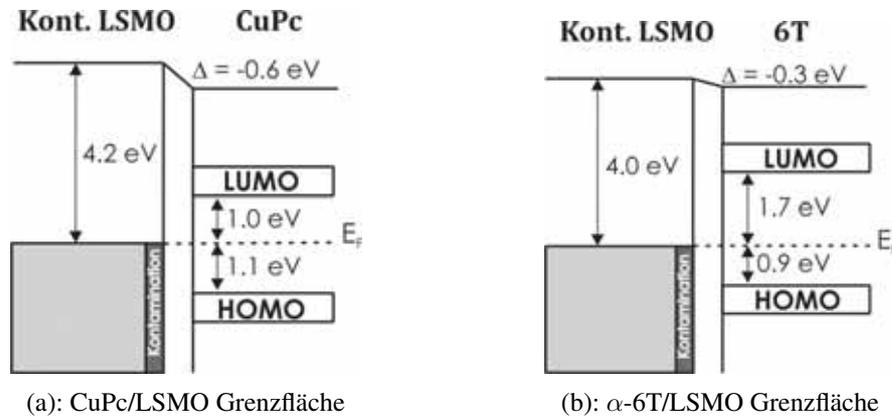


Abbildung 5.13: Realistische LSMO- Kontakte: Energieniveaudiagramme für die CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO Grenzfläche. Benannt sind für beide Grenzflächen die Austrittsarbeit des LSMO-Kontaktes, der Grenzflächendipol, die Lochinjektionsbarriere sowie die Barriere zur Elektroneninjektion.

Zusätzlich zur Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} ist in beiden Energieniveaudiagrammen die Elektroneninjektionsbarriere Φ_{Be} angegeben. Unter Einbeziehung der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b wurde die Energielücke E_g zwischen dem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) anhand von Gleichung 4.1 und Gleichung 4.2 bestimmt. Die hierbei verwendeten Werte für die Elektron-Loch-Anregungsenergie und die Exziton-Bindungsenergie sind ebenso wie die daraus resultierenden Energielücken sowie Elektroneninjektionsbarrieren in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Es ergibt sich eine Barriere für die Elektroneninjektion von 1.0 eV für CuPc sowie von 1.7 eV für α -6T.

Mit Hilfe der durchgeführten kombinierten XPS/UPS-Untersuchungen war es möglich die Grenzflächen der organischen Halbleiter CuPc und α -6T in Kontakt zu ex-situ präparierten LSMO- Kontakten als nicht-reaktiv zu charakterisieren. Dies konnte anhand einer schichtdickenunabhängigen Bindungsenergie der Rumpfniveaus C1s und N1s nachgewiesen werden. Untermuert wurde dies durch eine ebenso von der Schichtdicke unabhängigen Peakform der C1s und N1s Anregungen. Von diesen Ergebnissen ausgehend können

ex-situ gereinigte LSMO-Oberflächen als im wesentlichen inert betrachtet werden. Die mittels UPS bestimmte Austrittsarbeit ex-situ vorbehandelter LSMO-Oberflächen ($\Phi = 4.0 - 4.2$ eV) ist im Vergleich zu atomar reinen LSMO-Oberflächen wesentlich verringert. Zu begründen ist diese Reduktion mit der auf der Oberfläche befindlichen Kontaminationsschicht. Auch für die charakteristischen Valenzbandstrukturen beider Grenzflächen konnte eine schichtdickenunabhängige Energieposition ermittelt werden, woraus auf eine sehr begrenzte Grenzflächenregionen geschlossen werden kann. Sowohl die CuPc/LSMO als auch die α -6T/LSMO Grenzfläche ist daher charakterisiert durch einen kurzreichweitigen Grenzflächendipol ($\Delta(\text{CuPc}) = -0.6$ eV, $\Delta(\alpha - 6T) = -0.3$ eV). Beide Grenzflächen weisen eine beträchtliche Lochinjektionsbarriere von 1.1 eV für CuPc und 0.9 eV für α -6T auf. Von diesen Resultaten ausgehend sind die untersuchten Grenzflächen als Schottky-Barrieren aufzufassen, was ein wesentliches Ergebnis für die Anwendung ex-situ gereinigter LSMO-Oberflächen als Kontakte für die Spininjektion darstellt. Aufgrund dessen, dass die Oberflächenkontaminationsschicht eine Separierung des organischen Halbleiters und des LSMO-Substrates bewirkt, ist von einer nur geringen Überlappung der Wellenfunktionen auszugehen. Hiervon ausgehend ist der Grenzflächendipol an beiden Grenzflächen hauptsächlich einem Pinning der Fermi- Niveaus in der Energielücke der organischen Halbleiter zuzuschreiben. Dieses Pinning kann hervorgerufen werden durch elektronische Zustände der organischen Halbleiter, welche sich in die Energielücke desselben oberhalb des HOMOs ausdehnen. Ursächlich können hierfür eine Unordnung oder Defekte sein [Tal *et al.* (2005); Paasch *et al.* (2003)]. Ein wesentlicher Beitrag der Reduzierung der Substrataustrittsarbeit aufgrund der Abscheidung organischer Halbleiter kann ausgeschlossen werden, da die Ladungsträgerdichte ex-situ präparierter LSMO-Oberflächen sehr niedrig ist. Dies wird deutlich anhand des strukturlosen Valenzbandspektrums kontaminierter LSMO-Kontakten wie in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Ebenso kann ein Beitrag chemischer Reaktionen an der Grenzfläche oder eines Ladungstransfers zum Grenzflächendipol ausgeschlossen werden, da beide Grenzflächen als nicht-reaktiv charakterisiert wurden. Es wurden keine Anzeichen einer chemischen Reaktion bzw. eines Ladungstransfers wie zum Beispiel der Induzierung neuer elektronischer Zustände im Rahmen der Grenzflächenbildung nachgewiesen. Dieses Szenario ist unabhängig von der genauen Zusammensetzung der Kontaminationsschicht, was eine generelle Bedeutsamkeit für die Modellierung und Entwicklung organischer Spintronik-Bauelemente signalisiert. Deutlich macht dies auch ein Vergleich mit Studien unter Verwendung unterschiedlicher kontaminierter Elektrodenmaterialien [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007a)]. Diese Schlussfolgerung steht konträr zu den Ergebnissen unter Verwendung atomar sauberer, intrinsischer Elektrodenmaterialien. Die elektronischen Eigenschaften und somit das Energy Level Alignment an der Grenzfläche werden in diesem Falle vorwiegend bestimmt durch induzierte Grenzflächenzustände in der Energielücke des organischen Halbleiters bestimmt wie in Kapitel 1.5.2 beschrieben wird. Es tritt als Folge eine Tendenz der Angleichung des Charge Neutrality Levels des organischen Halbleiters und des Fermi- Niveaus des Elektrodenmaterials auf, welche die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche bestimmt [Vazquez *et al.* (2007c,b,a, 2004b)].

5.3 Grenzflächen idealer LSMO-Kontakte: CuPc/LSMO und α -6T/LSMO

Ergebnisse - XPS

Die Ergebnisse der schichtdickenabhängigen XPS-Messungen für die Grenzflächen der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T in Kontakt zu in-situ präparierten LSMO-Oberflächen sind in Abbildung 5.14 bzw. Abbildung 5.16 dargestellt.

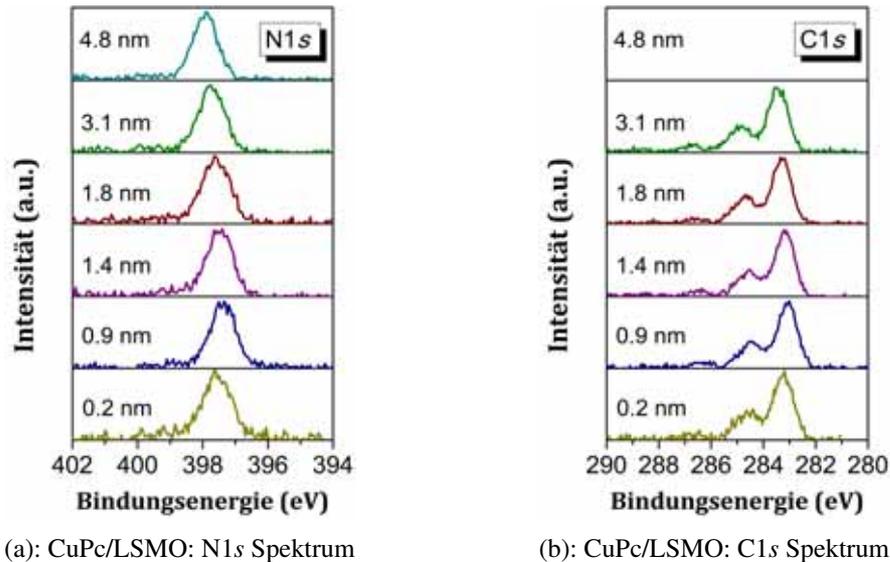


Abbildung 5.14: Grenzflächen idealer LSMO-Kontakte: Schichtdickenabhängige N1s und C1s Rumpfniveauregung der Grenzfläche CuPc/LSMO.

Die numerische Anpassung der N1s Emissionen von CuPc wurde in Analogie zu Kapitel 5.2 (vgl. Abbildung 5.8) unter Verwendung einer Hauptanregung gefolgt von einem shake-up Satelliten bei höheren Bindungsenergien. Die Energiedifferenz zwischen Hauptanregung und Satellit entspricht dabei $\Delta E_B = 1.18$ eV. Beispielhaft ist die numerische Anpassung

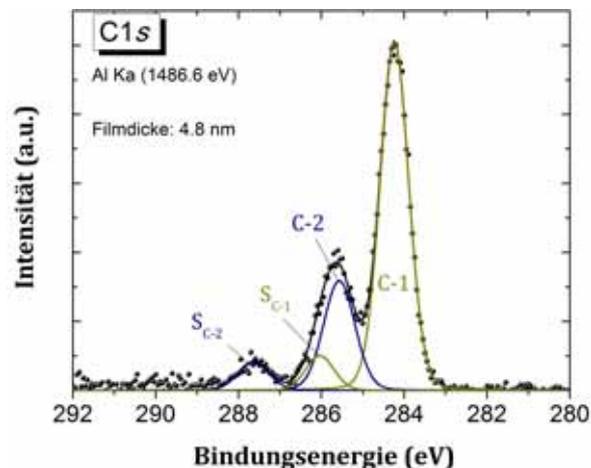


Abbildung 5.15: Numerische Anpassung der C1s Emission von CuPc anhand eines 4.8 nm dicken CuPc Films.

der C1s Anregung von CuPc für einen 4.8 nm dicken Film in Abbildung 5.15 dargestellt. Die C1s Emission zeigt vier unterschiedliche Strukturen: C-1 ($E_B = 284.2$ eV), C-2 ($E_B = 285.6$ eV), S_{C-1} ($E_B = 286.0$ eV) sowie S_{C-2} ($E_B = 287.6$ eV). Die Bindungsenergie des Hauptpeaks C-1 bei 284.2 eV ist konsistent mit der Bindungsenergie von Kohlenstoffatomen wie sie in vielen aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden konnte [Chastain (1992)]. Er ist entsprechend den 24 aromatischen Kohlenstoffatomen in den äußeren Benzen- Ringen des CuPc- Moleküls zuzuordnen. Die Struktur C-2 bei höheren Bindungsenergien wird dementsprechend den verbleibenden 8 Kohlenstoffatomen (vgl. C_4 Atome in Abbildung 5.2) zugeordnet, welche im inneren Pyrroll-Ring direkt an Stickstoffatome gebunden sind. Mit den beiden Strukturen S_{C-1} und S_{C-2} sind auftretende shake-up Satelliten der Anregungen C-1 und C-2 zu beobachten. Sie können als $\pi - \pi^*$ - Anregungen der entsprechenden Hauptanregungen verstanden werden. In konjugierten Kohlenstoffverbindungen kommt es zum Auftreten von Satellitenpeaks durch einen Verlust an kinetischer Energie auf Grund simultan mit der Hauptemission angeregter $\pi - \pi^*$ - Übergänge (z.Bsp. HOMO - LUMO Übergänge). Die Energiedifferenz zwischen den Hauptanregungen C-1 und C-2 zu den jeweiligen shake-up Satelliten konnte für die C-1 Anregung bestimmt werden zu 1.8 eV und für die C-2 Emission zu 2.0 eV. Beide Werte sind mit entsprechenden Literaturwerten vergleichbar [Ruocco *et al.* (2003); Liao *et al.* (2001)]. Sowohl die erfolgte numerische Anpassung der N1s als auch der C1s Emission erfolgte hierbei in Übereinstimmung mit publizierten Studien [Niwa *et al.* (1974); Peisert *et al.* (2002a,c); Schwieger *et al.* (2002); Park *et al.* (2003); Evans *et al.* (2003); Lozzi *et al.* (2004); Chen *et al.* (2008); Cho *et al.* (2008); Ruocco *et al.* (2008)]. Die Anregungsspektren des C1s und S2p Rumpfniveaus von α -6T konnten in Analogie zu den in Kapitel 4.2.1 bzw. in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahren angepasst werden. Auch im Falle des organischen Halbleiters α -6T erfolgte die numerische Anpassung der Rumpfniveauanregungen in Übereinstimmung zu bisher publizierten Arbeiten [Baumgärtner *et al.* (1991); Moulder *et al.* (1992); Nambu *et al.* (2003); Schwieger *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b); Lyon *et al.* (2006); Cascio *et al.* (2006); Grobosch & Knupfer (2007b, 2008)].

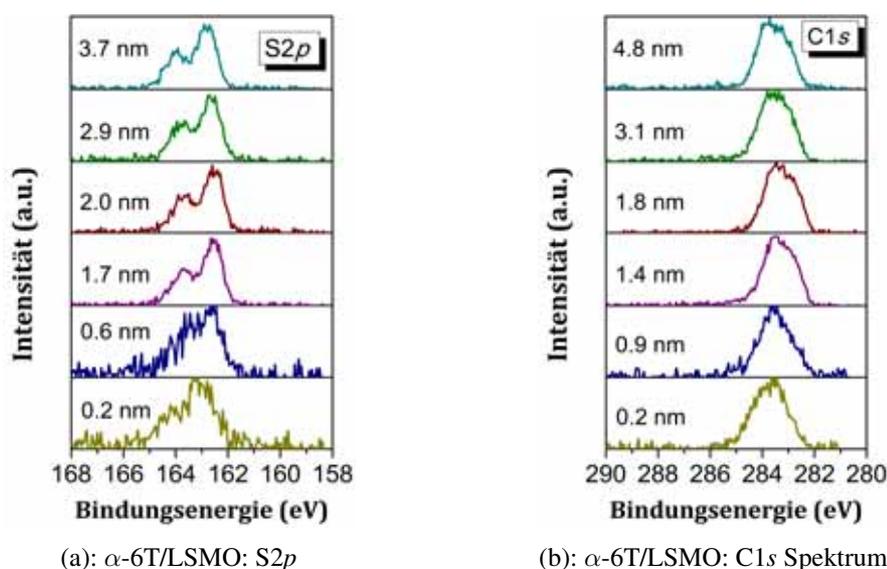


Abbildung 5.16: Grenzflächen idealer LSMO-Kontakte: Schichtdickenabhängige C1s und S2p Emissionen der Grenzfläche α -6T/LSMO.

Für beide Grenzflächen ist eine Variation der Bindungsenergie der den Halbleiter charakterisierenden Rumpfniveauanregungen ($N1s$ bzw. $S2p$) in Abhängigkeit der Schichtdicke zu beobachten. Dies wird anhand der Abbildung 5.14 (a) sowie Abbildung 5.16 (a) deutlich. Für die $N1s$ Emission bewegt sich diese Variation in der Bindungsenergie mit steigender Schichtdicke in einem Energiebereich von 397.6 – 397.9 eV und für die $S2p$ Rumpfniveauanregung im Bereich von 163.7 – 163.3 eV. Für beide Grenzflächen konnte ein analoger Trend in der Variation der Bindungsenergie der jeweiligen $C1s$ Anregung für CuPc bzw. α -6T beobachtet werden. In Abbildung 5.14 (b) bzw. Abbildung 5.16 (b) sind die entsprechenden schichtdickenabhängigen Ergebnisse zusammengefasst. Für beide Grenzflächen ist daher auf ein schichtdickenabhängiges Verhalten der Rumpfniveaumissionen zu schließen, wobei zwischen zwei verschiedenen Mechanismen unterschieden werden muss:

1. Für die ersten Abscheidesequenzen ist für beide Grenzflächen eine Verschiebung der Rumpfniveaumissionen in Richtung niedriger Bindungsenergien zu beobachten. Für die CuPc/LSMO Grenzfläche beträgt diese 0.2 eV und für die α -6T/LSMO Grenzfläche 0.5 eV. Diese Verschiebung ist einem substrat-induzierten Effekt zuzuschreiben. Durchgeführte AFM-Messungen (AFM - *Atomic Force Microscopy*) an frisch präparierten $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Dünnschichtfilmen ergaben eine mittlere maximale Rauigkeit der Filme von ca. 3 nm.⁸ Bis zu einer Filmdicke von 3 nm kann dementsprechend nicht von geschlossenen Filmen der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T ausgegangen werden. Auch ist ein homogenes Filmwachstum auf Grund der mittleren maximalen Oberflächerrauigkeit der LSMO-Filme bis zu einer Schichtdicke von 3 nm auszuschließen. Die höhere Bindungsenergie der Rumpfniveauanregungen nach der ersten Deposition weisen auf das Stattfinden einer chemischen Reaktion direkt an der Grenzfläche hin. Ein solches Verhalten wurde für CuPc ebenfalls für die Grenzfläche zu ITO beobachtet und als ein Ladungstransfer Richtung ITO- Substrat interpretiert [Peisert *et al.* (2002d); Knapfer & Peisert (2004)]. Die Art der chemische Wechselwirkung an der CuPc/LSMO sowie der α -6T/LSMO Grenzfläche kann an dieser Stelle als Elektronenverlagerung zum Beispiel in Form einer partiellen Oxidation aufgefasst werden.
2. Mit fortschreitender Schichtdicke der organischen Halbleiter CuPc und α -6T werden die den organischen Halbleiter charakterisierenden Rumpfniveauanregungen in ihrem typischen Erscheinungsbild immer deutlicher sichtbar. Die $C1s$ sowie die $N1s$ Emission für CuPc stimmen hierbei sehr gut mit publizierten Studien überein [Niwa *et al.* (1974); Peisert *et al.* (2002a,c); Schwieger *et al.* (2002); Park *et al.* (2003); Evans *et al.* (2003); Lozzi *et al.* (2004); Chen *et al.* (2008); Cho *et al.* (2008); Ruocco *et al.* (2008)]. Für die $C1s$ Anregung für α -6T sind für dicke Filme sehr gut die beiden aufgrund der inequivalenten Bindungen der Kohlenstoffatome auftretenden Komponenten C_C und C_S zu beobachten. Ebenso ist für die Emissionen $C1s$ und $S2p$ für α -6T eine entsprechende Übereinstimmung mit bisherigen Publikationen zu benennen [Baumgärtner *et al.* (1991); Moulder *et al.* (1992); Nambu *et al.* (2003); Schwieger *et al.* (2005); Liu *et al.* (2005b); Lyon *et al.* (2006); Cascio *et al.* (2006); Grobosch

⁸Dünne Filme des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ wurden am Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung durch K. Dörr und R. B. Gangineni am Institut für Metallische Werkstoffe hergestellt. Es erfolgte im Zuge der Filmherstellung ebenso die Charakterisierung der LSMO-Filmoberflächen auch mittels AFM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit durch K. Dörr und R. B. Gangineni.

& Knapfer (2007b, 2008)]. In Verbindung mit der ansteigenden Filmdicke ist zudem eine erneute energetische Verschiebung der Rumpfniveaumissionen zu beobachten. Im Zuge der Formierung von geschlossenen organischen Halbleiterfilmen mit ansteigender Filmdicke ist nun eine energetische Verschiebung der Rumpfniveaumission zu höheren Bindungsenergien für beide Grenzflächen zu beobachten.

Für die Grenzfläche CuPc/LSMO sowie α -6T/LSMO sind die Bindungsenergien der den organischen Halbleiter charakterisierenden Rumpfniveaumission kleiner im Vergleich zu den entsprechenden Grenzflächen zu Gold [Peisert *et al.* (2002c); Schwieger *et al.* (2005)]. Im Falle der CuPc/LSMO Grenzfläche beträgt der Unterschied in der energetischen Position der C1s Anregung 1.1 eV im Vergleich zu CuPc/Au Grenzfläche [Peisert *et al.* (2002c)]. Ein Vergleich mit der entsprechenden Grenzfläche α -6T/Au [Schwieger *et al.* (2005)] ergab eine Verringerung der Bindungsenergie um 0.9 eV für C1s Anregung. Die energetischen Positionen der N1s bzw. S2p Anregung zeigen ebenfalls eine reduzierte Bindungsenergie für die Grenzflächen zu in-situ gereinigten LSMO-Kontakten. Für die N1s Emission beträgt diese 1.2 eV und für die S2p Emission 1.1 eV. Eine solche Verringerung der Bindungsenergie in den Rumpfniveaumissionen signalisiert eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in der Energielücke des organischen Halbleiters. In diesem Falle eine Verschiebung in Richtung des Valenzbandes der Halbleiter CuPc bzw. α -6T. Dies steht in Übereinstimmung zu einer partiellen Oxidation an der Grenzfläche, was zu einem Pinning des Fermi-Niveaus näher am Valenzband der organischen Halbleiter auf Grund von induzierten Grenzflächenzuständen führen kann. Diese induzierten Grenzflächenzustände werden dabei in Folge der stattfindenden chemischen Wechselwirkung zwischen CuPc bzw. α -6T und dem LSMO-Substrat hervorgerufen.

Ergebnisse - UPS

Das Valenzbandspektrum eines in-situ gereinigten LSMO-Substrates ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Nach der angewandten in-situ Reinigung sind die LSMO-typischen Valenzbandstrukturen deutlich zu identifizieren. Hierbei können die Valenzbandstrukturen O2p bzw. Mn3d Zuständen zugeordnet werden [de Jong *et al.* (2003)]. Im Energiebereich 0 – 3 eV sind die Anregungen aus Mn3d Zuständen lokalisiert. Auf Grund des Photoionisationsquerschnittes für HeI-Strahlung sind diese in ihrer Intensität schwach ausgeprägt. Für Energien zwischen 3 eV und 8 eV treten Anregungen aus O2p Zuständen auf. Ein Vergleich des Valenzbandspektrums in-situ gereinigter LSMO-Oberflächen für einer Anregungsenergie von 21.21 eV ergab eine sehr gute Übereinstimmung zu bisher publizierten Daten [Zhan *et al.* (2007); Wang *et al.* (2007); de Jong *et al.* (2003)]. Die Austrittsarbeit in-situ gereinigter LSMO-Filme konnte im Rahmen dieser Studie bestimmt werden zu $\Phi_{LSMO} = 4.8/4.9 \pm 0.1$ eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit bisher publizierten Austrittsarbeiten in-situ gereinigter, d.h. atomar reiner, LSMO-Oberflächen überein. So wurden zum Beispiel durch M. P. de Jong *et al.* [de Jong *et al.* (2003)] ein Wert von 4.8 eV und durch Y. Q. Zhan *et al.* [Zhan *et al.* (2007)] von 4.9 eV veröffentlicht. Der bisher höchste Wert der Austrittsarbeit mit $\Phi_{LSMO} = 5.05$ eV für eine in-situ gereinigte LSMO-Oberfläche wurde 2007 durch X. Z. Wang *et al.* [Wang *et al.* (2007)] publiziert.

Abbildung 5.18 fasst die Ergebnisse der Valenzbanduntersuchungen mittels UPS für eine schrittweise Abscheidung dünner Filme der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T auf in-situ gereinigte LSMO-Kontakte zusammen. Für beide Grenzflächen konnte eine abrupt-

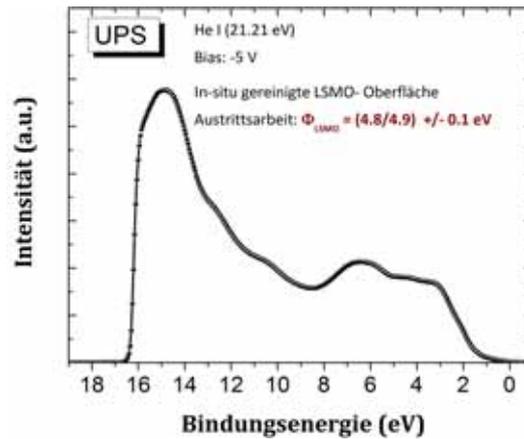


Abbildung 5.17: UPS Spektrum eines in-situ gereinigten LSMO-Kontaktes

te Verschiebung der Austrittsarbeit nach der ersten Deposition beobachtet werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die direkte Formierung des Grenzflächendipols an beiden Grenzflächen. Mit fortschreitender Filmdicke und der Ausbildung geschlossener Filme (Schichtdicke der organischen Halbleiter > 3 nm) konnte eine konstante Austrittsarbeit beobachtet werden. Des Weiteren treten mit dem Anstieg der Schichtdicke an CuPc bzw. α -6T die charakteristischen Valenzbandstrukturen beider Halbleiter immer deutlicher zu Tage. Für CuPc wird die erste Valenzbandstruktur bei niedrigen Bindungsenergien in Analogie zur Diskussion in Kapitel 5.2 dem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO) von CuPc zugeordnet. Wie bereits in Kapitel 5.2 verdeutlicht wurde, ist eine Zuordnung der energetisch höher gelegenen Valenzbandstrukturen zu einzelnen Orbitalen des CuPc Moleküls nicht möglich. Begründet werden kann dies mit der Tatsache, dass durch die Anwendung verschiedener quantenmechanische Modelle [Marom *et al.* (2008); Aristov *et al.* (2007); Papageorgiou *et al.* (2003)] zur Modellierung der Orbitale in Phthalocyanin- Molekülen unterschiedliche Interpretationsmöglichkeiten zur Diskussion stehen [Marom *et al.* (2008)]. Die im Rahmen dieser Studie beobachtete Valenzbandstruktur weist eine sehr gute Übereinstimmung zu bisher veröffentlichten Untersuchungen auf [Molodtsova (2007); Molodtsova *et al.* (2005b); Aristov *et al.* (2005); Kera *et al.* (2004); Lozzi *et al.* (2004); Peisert *et al.* (2002c); Hill & Kahn (1998)]. Auch für die Grenzfläche α -6T/LSMO zeigt der Vergleich mit bisher publizierten Studien zur Struktur des Valenzbandes von α -6T⁹ eine sehr gute Übereinstimmung [Fujimoto *et al.* (1990); Dannetun *et al.* (1993); Lögdlund *et al.* (1996); Murr & Ziegler (1998); Schwieger *et al.* (2005); Koch *et al.* (2005b); Heiner *et al.* (2005); Chandekar & Whitten (2005); Ivanco *et al.* (2007a)].

Beide Grenzflächen zeigen ein schichtdickenabhängiges Verhalten im Valenzbandbereich wie es bereits bei der Diskussion der Rumpfniveauanregungen aufgezeigt werden konnte. Es ist eine energetische Verschiebung der Valenzbandstrukturen bis zur Ausbildung geschlossener Filme von CuPc bzw. α -6T bei einer Schichtdicke von ca. 3 nm zu beobachten. Im Anschluss kommt es zu einer konstanten Bindungsenergie der Valenzbandstruktur mit steigender Schichtdicke. Aus dem Onset der Valenzbandstruktur des höchsten besetzten molekularen Orbitals (HOMO) wurde für beide Grenzflächen die Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} ermittelt. Dies erfolgte mittels linearer Extrapolation des spektralen Onsets. Für die Grenz-

⁹Für die Diskussionsdiskussion der Valenzbandstruktur von α -6T anhand der Abbildung 4.12 möchte ich an dieser Stelle ebenfalls auf Kapitel 4.2.1 verweisen.

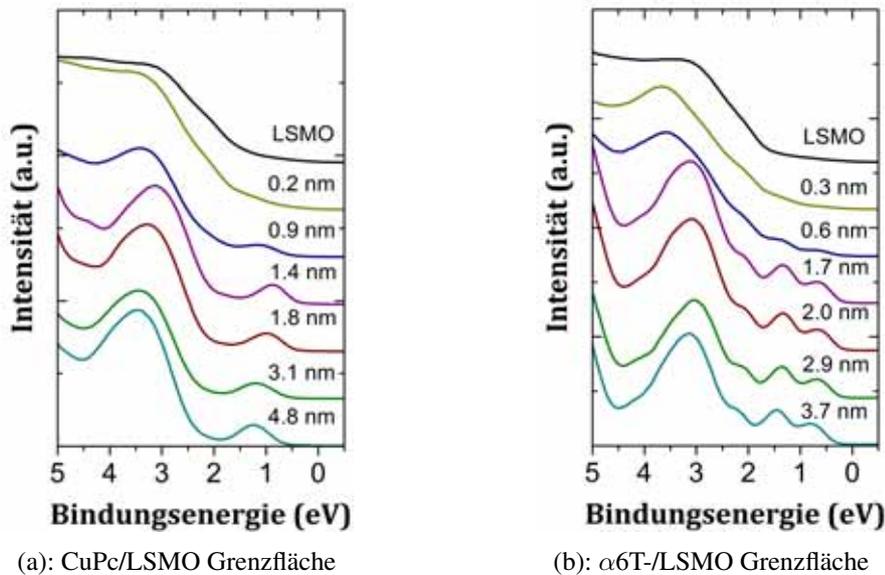


Abbildung 5.18: Ideale LSMO-Kontakte: Valenzbandspektren der CuPc/LSMO bzw. α -6T Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke des jeweiligen organischen Halbleiters.

fläche CuPc/LSMO wurde die Barriere zur Lochinjektion zu 0.4 eV bestimmt. Im Falle der α -6T/LSMO wurde ein Wert von 0.2 eV ermittelt.

Energieniveaudiagramme

Die Energieniveaudiagramme der Grenzflächen CuPc/LSMO und α -6T/LSMO sind in Abbildung 5.19 abgebildet. Für beide Grenzflächen konnte ein erheblicher Grenzflächendi-

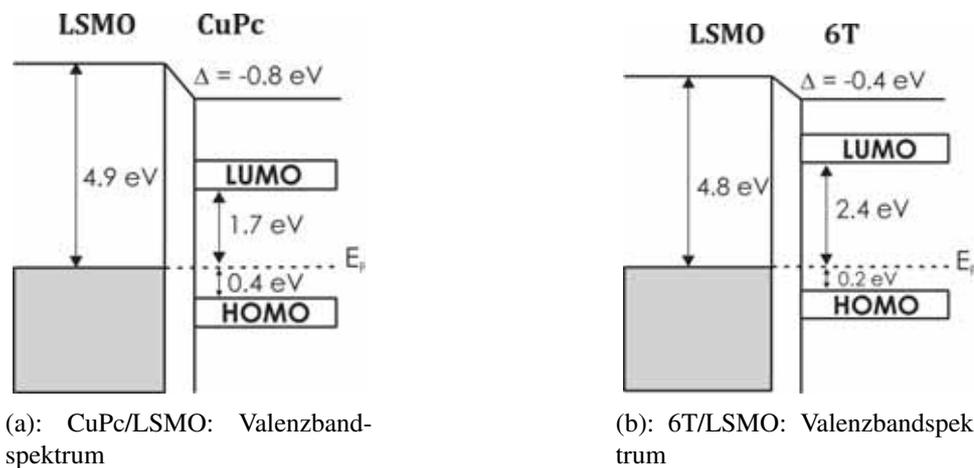


Abbildung 5.19: Ideale LSMO-Kontakte: Energieniveaudiagramm der CuPc/LSMO bzw. α -6T Grenzfläche.

pol von -0.8 eV für die CuPc/LSMO Grenzfläche bzw. von -0.4 eV für die Grenzfläche α -6T/LSMO ermittelt werden. Ein Vergleich mit veröffentlichten Literaturdaten zeigte sowohl für thiophen-basierte/Metall-Systeme als auch für CuPc/Metall-Systeme, dass für beide Halbleiter bereits große Grenzflächendipole veröffentlicht wurden. Beispiele zu beiden organischen Halbleitern sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Eine Vielzahl von Grenz-

Grenzfläche	Grenzflächendipol Δ	Referenz
Oligithiophen-Derivate/Ag	-0.53-1.15	Makinen <i>et al.</i> (2001, 2002)
DH4T/Au	-1.2	Liu <i>et al.</i> (2005b)
Aminothiophen-Derivate/Au	-1.16-1.36	Liu <i>et al.</i> (2005a)
α -6T/Au	-1.2	Schwieger <i>et al.</i> (2005)
α -6T/Ag(111)	-1.38	Duhm <i>et al.</i> (2006)
P3HT/Au	-1.01	Lyon <i>et al.</i> (2006)
α -6T/Ag	-1.2	Ge & Whitten (2007)
α -6T/Ag	-0.7	Grobosch & Knupfer (2007b)
α -6T/Pd	-1.2	Schwieger <i>et al.</i> (2005)
CuPc/Au	-1.2	Peisert <i>et al.</i> (2002a,c)

Tabelle 5.3: Zusammenstellung von Grenzflächendipolen für Grenzflächen mit den organischen Halbleitern CuPc und α -Sexithiophen. Alle Werte in eV.

flächen organischer Halbleiter mit den verschiedensten Substratmaterialien weisen ebenfalls große Grenzflächendipole auf [Zhan *et al.* (2007); Salaneck *et al.* (2002); Ishii *et al.* (1999)]. Insbesondere der starke Abfall der Substrataustrittsarbeit mit dem Beginn der Deposition organischer Moleküle wurde für beide Halbleiter in Kontakt mit den verschiedensten Substraten in der Literatur diskutiert [Peisert *et al.* (2002c); Schwieger *et al.* (2005); Knupfer & Liu (2006); Lyon *et al.* (2006); Grobosch & Knupfer (2007b)]. Die möglichen Ursachen für Grenzflächendipole an den Grenzflächen organischer Halbleiter wurden und werden in der Literatur [vgl. die Übersichtsarbeiten von Ishii *et al.* (1999); Kahn *et al.* (2003); Knupfer & Paasch (2005)] bis heute kontrovers diskutiert wie in Kapitel 1.5 aufgezeigt wurde. Für die Grenzflächen dünner LSMO-Filme kann aufgrund der niedrigen Ladungsträgerdichte in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [Saitoh *et al.* (1995); de Jong *et al.* (2003)] ein signifikanter Beitrag des Pillow-Effektes zum Grenzflächendipol ausgeschlossen werden. Der Grenzflächendipol an beiden Grenzflächen resultiert aus einem Pinning des Fermi-Niveaus in der Energielücke der organischen Halbleiter. Ursächlich hierfür sind chemisch-induzierte Grenzflächenzustände. Die an beiden Grenzflächen zu beobachteten chemischen Reaktionen der organischen Halbleitermoleküle in direkten Kontakt zur LSMO-Oberflächen stellen demnach die Hauptursache des Grenzflächendipols dar. Das Auftreten chemischer Reaktionen konnte dabei deutlich anhand des schichtdickenabhängigen Verhalten der Rumpfniveauspektren nachgewiesen werden. Für die Grenzfläche CuPc/LSMO wurde die Barriere zur Lochinjektion bestimmt zu 0.4 eV. Im Falle der α -6T/LSMO wurde ein Wert von 0.2 eV ermittelt. In-situ gereinigte LSMO-Oberflächen in Kontakt zu den organischen Halbleitern CuPc und α -6T weisen demnach eine deutlich kleinere Lochinjektionsbarriere im Vergleich zur Anwendung ex-situ gereinigter LSMO-Elektroden auf (vgl. Abbildung 5.13). Zusätzlich zur Lochinjektionsbarriere Φ_{Bh} ist in beiden Energieniveaudiagrammen die Barriere für die Elektroneninjektion Φ_{Be} benannt. Unter Einbeziehung der Elektron-Loch-Anregungsenergie E_{eh} sowie der Exzitonen-Bindungsenergie E_b wurde die Energielücke E_g zwischen dem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) anhand von Gleichung 4.1 bestimmt. Die hierbei verwendeten Werte für die Elektron-Loch-Anregung und die Exziton-Bindungsenergie sind ebenso wie die resultierenden Energielücken und Elektroneninjektionsbarrieren in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Es ergibt sich eine Barriere zur Elektroneninjektion von 1.7 eV für CuPc bzw. von 2.4 eV für α -6T nach Gleichung 4.2.

5.4 Zusammenfassung: Grenzflächen idealer und realistischer LSMO-Kontakte

Im Rahmen der Untersuchung von anwendungsrelevanten Grenzflächen für organische Spintronik Bauelemente wurde der Einfluss von Oberflächenkontaminationen auf das Energy Level Alignment analysiert. Als Elektrodenmaterial wurden dünne Filme des Übergangsmetalloxides $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in Kontakt zu den organischen Halbleitern CuPc und α -6T verwendet. Um entsprechende realistische bzw. ideale LSMO-Oberflächen zu präparieren, wurde ein ex-situ bzw. in-situ Reinigungsverfahren angewendet. Wie in Kapitel 5.1.2 diskutiert, führte die ex-situ Reinigung der LSMO-Substrate zu einer Oberflächenkontaminationsschicht bestehend aus Kohlenstoff, Karbonaten sowie adsorbierten Wasser. Es konnte Strontiumkarbonat (SrCO_3) als ein spezieller Bestandteil der Kontaminationsschicht näher benannt werden. Die Schichtdicke der Verschmutzungsschicht betrug dabei ca. 1 nm. Mit Hilfe der angewandten in-situ Reinigung war es im Anschluss möglich kontaminationsfreie LSMO-Oberflächen zu präparieren wie aus Abbildung 5.6 deutlich wird. Mit Hilfe einer kombinierten XPS und UPS Analyse wurden die elektronischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Grenzflächen untersucht.

In Abbildung 5.20 sind vergleichend für realistische und ideale LSMO-Kontakte die Rumpfniveauanregungen N1s und S2p der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T für drei ausgewählte und vergleichbare Schichtdicken abgebildet. Die realistischen Grenzflächen CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO werden dabei jeweils durch die roten Linien sowie die ersten Schichtdickenwerte repräsentiert. Wie bereits im Kapitel 5.2 diskutiert weisen bei-

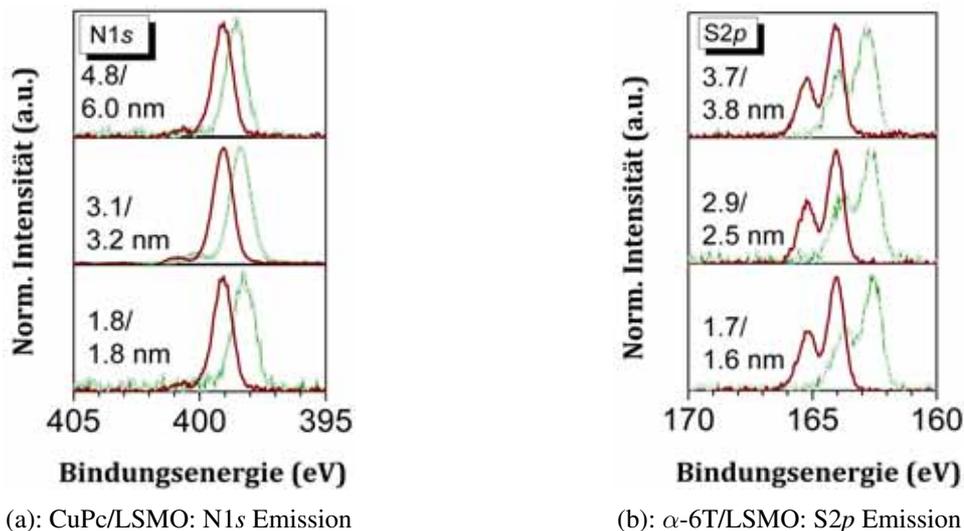


Abbildung 5.20: Vergleich der Grenzflächen realistischer und idealer LSMO-Kontakte: N1s und S2p Emission der CuPc/LSMO bzw. α -6T Grenzfläche.

de realistischen Grenzflächen ein schichtdickenunabhängiges Verhalten in den jeweiligen Rumpfniveauanregungen auf (vgl. Abbildung 5.7). Während dessen sind die beiden idealen Grenzflächen durch ein schichtdickenabhängiges Verhalten der Rumpfniveaumissionen charakterisiert (vgl. Abbildung 5.14). Jedoch kann sowohl für beide realistischen als auch idealen Grenzflächen eine unveränderte Peakform beobachtet werden, welche in bei-

den Fällen mit publizierten Literaturdaten übereinstimmt (vgl. hierzu z.Bsp. für CuPc [Peisert *et al.* (2002a,c); Molodtsova *et al.* (2005b)] bzw. für α -6T [Schwieger *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007b)]). Signifikante Unterschiede sind jedoch für die energetische Lage der Rumpfniveaumission zu beobachten. Sowohl für die Grenzflächen des organischen Halbleiters CuPc als auch für α -6T konnte eine verringerte Bindungsenergie im Falle kontaminationsfreier LSMO- Oberflächen nachgewiesen werden. Für alle Rumpfniveaumissionen des jeweiligen Halbleiters einschließlich der C1s Anregung sind die Änderungen der Bindungsenergie vergleichbar, wenn man von kontaminierten zu kontaminationsfreien LSMO-Kontakten geht. Zusammen mit der unveränderten Peakform für beide Kontakttypen kann damit die Änderung der Bindungsenergie einer Bewegung des chemischen Potentials (der Fermi-Energie) in der Energielücke der organischen Halbleiter zugeordnet werden. Eine solche Verschiebung signalisiert unterschiedlich ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den organischen Halbleitermolekülen und der LSMO- Oberfläche in Abhängigkeit des jeweiligen Reinigungsverfahrens. Wie aus der Diskussion im Kapitel 5.2 bzw. Kapitel 5.3 deutlich wurde, handelt es sich bei den beiden Grenzflächen ex-situ gereinigter LSMO-Substrate um nicht-reaktive Grenzflächen. Die CuPc/LSMO und α -6T Grenzflächen unter Verwendung in-situ gereinigter, d.h. kontaminationsfreier LSMO-Kontakte hingegen wurden hingegen als reaktive Grenzflächen charakterisiert. Aus der erniedrigten Bindungsenergie der Rumpfniveaumissionen für Grenzflächen in-situ präparierter LSMO-Kontakte kann daher auf eine leichte Oxidation bzw. auf einen partiellen Elektronentransfer von den organischen Halbleitermolekülen auf das LSMO-Substrat geschlossen werden. Diese chemische Reaktion führt zur Ausbildung von Grenzflächenzuständen, welche das chemische Potenzial näher am Valenzband der organischen Halbleiter pinnen. Dieses Pinning resultiert in erniedrigten Bindungsenergien der Rumpfniveaumissionen. Der Vergleich der Bindungsenergie der Rumpfniveaumissionen idealer CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO Grenzflächen mit entsprechenden Systemen unter Verwendung von Gold als Elektrodenmaterial zeigt ebenfalls erniedrigte Bindungsenergien im Falle in-situ gereinigter LSMO- Kontakte. Dies untermauert die oben angeführte Diskussion einer Verschiebung des chemischen Potentials in der Energielücke der organischen Halbleiter als Folge chemisch- induzierter Grenzflächenzustände im Falle idealer LSMO-Substratoberflächen. Die Abhängigkeit der Rumpfniveaumission für die CuPc/LSMO und α -6T/LSMO Grenzfläche idealer LSMO- Kontakte von der Schichtdicke kann als das Resultat eines inhomogenen Filmwachstums aufgrund der mittleren maximalen Oberflächenrauigkeit von 3 nm der LSMO- Oberfläche aufgefasst werden. Bis zum Überschreiten dieses Rauigkeitswertes tritt ein nicht-homogenes Filmwachstum mit nicht geschlossenen Halbleiterfilmen auf. Erst für Schichtdicken größer 3 nm kommt es zur Ausbildung geschlossener Filme. Im Falle ex-situ gereinigter LSMO-Substrate kann von einer reduzierten Oberflächenrauigkeit als Folge der auf der Oberfläche befindlichen Kontaminationsschicht von ca. 1 nm Dicke ausgegangen werden. Es tritt eine Verringerung des Effektes der Rauigkeit der Substratoberfläche auf die elektronischen und chemischen Eigenschaften an den Grenzflächen ein [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002)].

In Abbildung 5.21 sind vergleichend für realistische und ideale LSMO- Kontakte die Valenzbandspektren der organischen Halbleiter CuPc bzw. α -6T für drei ausgewählte und vergleichbare Schichtdicken abgebildet. Die realistischen Grenzflächen CuPc/LSMO bzw. α -6T/LSMO werden dabei jeweils durch die roten Linien sowie die ersten Schichtdickenwerte repräsentiert. Durch die Ergebnisse der durchgeführten Valenzbanduntersuchungen werden die oben diskutierten Ergebnisse der Rumpfniveaumissionen untermauert. Die

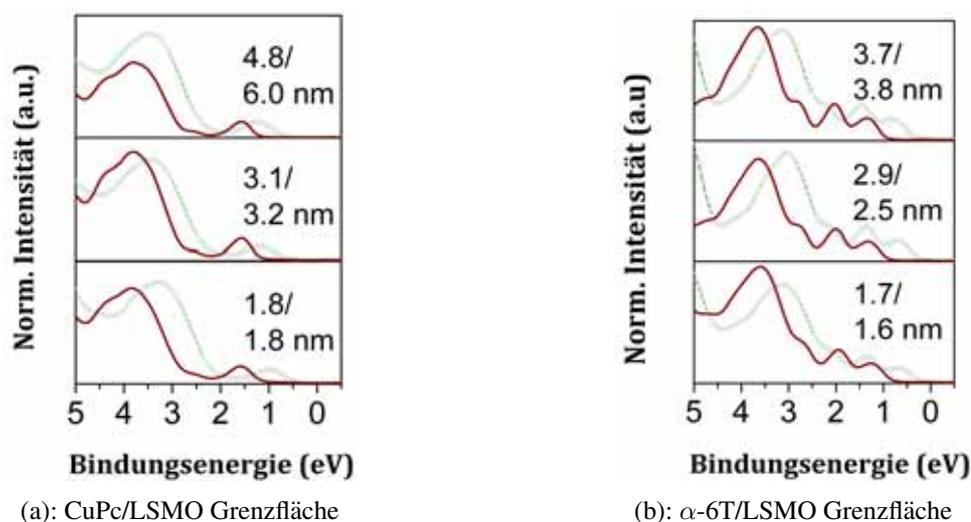


Abbildung 5.21: Vergleich der Grenzflächen realistischer und idealer LSMO-Kontakte: Valenzbandspektren der CuPc/LSMO bzw. α -6T Grenzfläche.

Parameter	CuPc/Kontam.LSMO	CuPc/LSMO	α -6T/Kontam.LSMO	α -6T/LSMO
Φ_{LSMO}	4.2	4.9	4.0	4.8
Δ	-0.6	-0.8	-0.3	-0.4
Φ_{Bh}	1.1	0.4	0.9	0.2
Φ_{Be}	1.0	1.7	1.7	2.4

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Ergebnisse zum Energy Level Alignment für die untersuchten CuPc/LSMO sowie α -6T/LSMO Grenzflächen. Alle Werte sind angegeben in eV.

Valenzbandspektren beider organischen Halbleiter zeigen für realistische als auch ideale LSMO-Elektroden die für sie typische Valenzbandstruktur wie ein Vergleich mit Literaturdaten verdeutlicht (vgl. hierzu z.Bsp. für CuPc [Peisert *et al.* (2002a,c); Cho *et al.* (2008)] bzw. für α -6T [Schwieger *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007b)]). Parallel zu Situation der Rumpfniveauanregungen ist auch für die Valenzbandspektren eine Verschiebung der Strukturen zu niedrigeren Bindungsenergien im Falle idealer LSMO-Elektroden zu beobachten. Zu begründen ist dies mit der Verschiebung des chemischen Potenzial in Richtung des Valenzbandes der organische Halbleiter, welches die Referenz der Bindungsenergieskala darstellt. Aus den Ergebnissen der UPS Untersuchungen wurden zudem die Austrittsarbeiten beider Substrattypen bestimmt. Für realistische LSMO-Oberfläche konnte ein Wert von 4.0 – 4.2 eV ermittelt werden. Die Austrittsarbeit in-situ gereinigter, d.h. kontaminationsfreier Kontakte konnte zu 4.8/4.9 eV bestimmt werden. Mit einsetzender Deposition der organischen Halbleiter Moleküle wurde sowohl für kontaminierte als auch kontaminationsfreie Oberflächen eine erhebliche und abrupte Änderung der Austrittsarbeit beobachtet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Eine solche abrupte Änderung der Austrittsarbeit stellt ein Maß zu Bestimmung des Grenzflächendipols dar [Ishii *et al.* (1999)]. Vielen Grenzflächen organischer Halbleiter ist ein solcher erheblicher Grenzflächendipol gemein (vgl. Tabelle 5.3) wie er in dieser Studie für realistische als auch ideale LSMO-Grenzflächen beobachtet werden konnte. Der Ursprung dieser Grenzflächendipols ist bis heute noch unklar und wird kontrovers in der Literatur diskutiert [Ishii *et al.* (1999); Salaneck *et al.* (2002); Knupfer & Paasch (2005); Koch (2008)]. Die Ausbildung

von Grenzflächendipolen ist jedoch direkt mit dem Energy Level Alignment zum Beispiel mit den Injektionsbarrieren an den Grenzflächen verbunden. Die Ergebnisse hierzu sind für die vier analysierten Grenzflächen in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Wie aus Tabelle 5.4 deutlich wird, führt das Auftreten von Oberflächenkontamination zu einer Reduzierung der Austrittsarbeit der LSMO-Kontakte. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu reduzierten Metallaustrittsarbeiten an Grenzflächen ex-situ gereinigter Metallelektroden [Wan *et al.* (2005); Grobosch & Knupfer (2007a)]. Beide Grenzflächentypen sind durch erhebliche Grenzflächendipole und beträchtliche Barrieren für die Injektion von Löchern charakterisiert. Als zweiter Trend kann aus Tabelle 5.4 eine Änderung des Grenzflächendipols und der Lochinjektionsbarriere als Funktion des angewandten Reinigungsverfahrens abgelesen werden. Für die Grenzflächen beider Halbleiter in Kontakt zu in-situ gereinigten LSMO-Substraten ist eine deutlicher Erhöhung der Lochinjektionsbarrieren zu beobachten. Dieses Ergebnis signalisiert einmal mehr die Bedeutung des Reinigungsverfahrens für das Energy Level Alignment anwendungsrelevanter Grenzfläche und daraus folgend auf die Kennlinien organischer Halbleiterbauelemente.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Anwendung einer kombinierten Röntgen- und Photoelektronenspektroskopie die elektronischen Verhalten sowie die chemischen Eigenschaften anwendungsrelevanter Grenzflächen studiert. Es wurden hierbei zwei Grenzflächentypen untersucht.

Der erste Schwerpunkt lag auf der Analyse von Grenzflächen des organischen Halbleiters α -Sexithiophen in Kontakt zu den Metallen Silber, Palladium, Gold und Platin, welche eine Differenz in ihrer Austrittsarbeit von mehr als 1 eV abdecken. Für die Grenzflächen des organischen Halbleiters α -6T zu idealen Silber-, Palladium- und Platinkontakten trugen chemische Reaktionen sowie ein Ladungstransfer zum Grenzflächendipol bei wie beispielhaft an den Grenzflächen α -6T/Ag und α -6T/Pd demonstriert wurde. Der Vergleich der Grenzflächen idealer Metallkontakte und realistischer Metallkontakte zeigte auf, dass eine ex-situ Präparation der Kontaktflächen in einer Oberflächenkontaminationsschicht resultiert. Für alle vier realistischen, d.h. ex-situ präparierten Grenzflächen konnte als ein Ergebnis der Oberflächenkontaminationen eine Reduktion Absenkung der Injektionsbarriere für Löcher und des Grenzflächendipols im Vergleich zu den entsprechenden idealen Grenzflächen nachgewiesen werden. Es wurde hierbei eine Variation der Reduzierungen für die verschiedenen Grenzflächensysteme beobachtet. In Analogie zur Beobachtung der Absenkung der Metallaustrittsarbeit aufgrund der Deposition von Edelgasatomen auf Metalloberflächen in Folge einer Reduzierung des Oberflächendipols der Metalle wird die Reduzierung des Grenzflächendipols einer Reduktion des Oberflächendipols durch der Präsenz der Oberflächenkontaminationen zugeschrieben. Es ist festzustellen, dass für alle vier realistischen Grenzfläche ein endlicher Grenzflächendipol erreicht wurde. Die Barriere zu Lochinjektion beträgt für alle vier realistischen Grenzflächen 0.5 eV innerhalb eines experimentellen Fehlers von 0.2 eV. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass im Falle ex-situ gereinigter, d.h. kontaminierter, Metallkontakte es nur von geringer Bedeutung ist, welches Metall zu Ladungsträgerinjektion in das organische Halbleiterbauelement verwendet wird. Zu begründen ist dies mit den an allen vier Grenzflächen beobachteten ähnlichen elektronischen Eigenschaften. Dieses unerwartete Verhalten realistischer Grenzflächen ist von enormer Bedeutung für die Anwendung organischer Halbleiter in elektronischen Bauelementen. Die elektronischen Eigenschaften realistischer Grenzflächen werden nicht mehr hauptsächlich durch induzierte Grenzflächenzustände bestimmt. Vielmehr werden diese diktiert durch elektronische Zustände, welche sich in die Energielücke des organischen Halbleiter aufgrund von Unordnung oder Defekten ausdehnen. Daraus resultierend kommt es zu einer Position des Fermi-Niveaus an der Grenzfläche, welche unabhängig vom verwendeten Metallsubstrat ist. Die Metallsubstrate im Falle realistischer Kontakte können im Zuge dessen als „faceless“ bzw. als nicht unterscheidbar aufgefasst werden.

Die Untersuchungen an Grenzflächen der organischen Halbleiter α -Sexithiophen und Kupfer(II)-Phthalocyanin in Kontakt zu dünnen Filmen des Übergangsmetalloxides konnte mit einsetzender Deposition der organischen Halbleiter Moleküle wurde sowohl für kontaminierte als auch kontaminationsfreie Oberflächen eine erhebliche und abrupte Änderung der Austrittsarbeit beobachtet werden. In diesem Fall sind die Grenzflächen idealer als auch realistischer LSMO-Kontakte durch erhebliche Grenzflächendipole und beträchtliche Barrieren für die Injektion von Löchern charakterisiert. Als zweiter Trend kann aus eine Änderung des Grenzflächendipols und der Lochinjektionsbarriere als Funktion des angewandten Reinigungsverfahrens abgelesen werden. Für die Grenzflächen beider Halbleiter in Kontakt zu in-situ gereinigten LSMO- Substraten ist eine deutlicher Erhöhung der Lochinjektionsbarrieren zu beobachten. Dieses Ergebnis signalisiert einmal mehr die Bedeutung des Reinigungsverfahrens für das Energy Level Alignment anwendungsrelevanter Grenzfläche und daraus folgend auf die Kennlinien organischer Halbleiterbauelemente.

Danksagung

Für das Gelingen meiner Doktorarbeit schulde ich sehr vielen Menschen einen herzlichen Dank. Sie haben mich auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt. Beginnen möchte ich mit den Personen, denen meine Dissertation gewidmet ist, mit meiner Familie. Ohne die grenzenlose und uneingeschränkte Unterstützung meiner Mutter und meines Lebenspartners könnte ich nicht in der Position sein in der jetzt glücklicherweise bin. Sie waren immer für mich da und haben gemeinsam mit meinem Bruder und seiner Familie meine innere Ausgeglichenheit und Stärke aufgebaut und gefestigt, die ich während meines Studiums, während meiner Promotion und in manchen Lebenssituationen dringend gebraucht habe. Bei meinem Lebenspartner möchte ich mich besonders für seine Geduld bedanken, wenn es mal wieder sehr früh geworden ist, seine vielen kleinen Aufmerksamkeiten während der letzten drei Jahre aber auch sein immer offenes Ohr, wenn ich spät in der Nacht vor lauter wissenschaftlicher Euphorie nicht schlafen konnte und ihm meine Ergebnisse mitgeteilt habe.

Besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Büchner** bedanken, der zusammen mit meinem Betreuer seitens der Westsächsischen Hochschule Zwickau **Prof. Dr. W. Zahn** meine Promotion befürwortet und unterstützt hat. Ohne seine Bereitschaft mit mir zusammen das Wagnis einer Promotion im kooperativen Promotionsverfahren einzugehen, hätte ich mir diesen Traum einer wissenschaftlichen Arbeit nicht verwirklichen können.

Die Zusammenarbeit mit meinem Betreuer **M. Knupfer** einem hervorragenden Wissenschaftler war ein Meilenstein bei der Erstellung meiner Doktorarbeit. Mit seinem fundierten Fachwissen gab er mir viele Anregungen für meine wissenschaftliche Arbeit. Ohne sein Wissen, ohne seine Ideen aber auch seine immer konstruktive Kritik wäre mein Forschungsarbeit niemals niemals soweit gekommen.

Prof. Dr. H. Eschrig möchte ich für die Bereitschaft und die Möglichkeit danken, meine zu erbringende in Prüfung in Quantenmechanik mit einer mündlichen Prüfung bei ihm ablegen zu können.

Bei **Jun.-Prof. Dr. G. Salvan** möchte ich mich für die Bereitschaft bedanken als Gutachter für meine Dissertation zu fungieren.

Mein besonderer Dank gilt auch den **MitarbeiterInnen der Abteilung 11 des IFF**. Hierbei möchte ich mich besonders bei **R. Hübel**, unserem „promoviertem Hausmeister der Abteilung 11“ bedanken. Durch seine großen, aber oftmals auch kleinen Hilfestellungen zu technischen Fragen konnte diese Arbeit beendet werden. Ebenso möchte ich **S. Leger**, **R. Schönfelder** und **K. Müller** für ihren technischen Support bedanken. **R. Schuster** hat-

te immer ein offenes Ohr für meine LATEX-Fragen. Durch seine sehr gut ausgeprägten pädagogischen Fähigkeiten hat er mir so manchen physikalischen Sachverhalt wunderbar nähergebracht. Danke für deine Geduld. Bei **O. Molodtsova** möchte ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Durchführung von Untersuchungen an Heterogrenzflächen organischer Halbleiter sowie die Einweisung in das Spektrometersystem SPECS danken.

Bei **S. Oswald** und **M. Uhlemann** gilt mein Dank für ihre technische Unterstützung am Spektrometersystem PHI 5600ci. Bei S. Oswald möchte ich mich auf die kollegiale Zusammenarbeit bedanken. Es ist nicht immer so einfach zwei Arbeitsgruppen zeitlich für ein Spektrometer zu koordinieren, aber wir haben es sehr gut geschafft.

Den Mitarbeitern **K. Dörr** und **R. G. Gangineni** des Instituts für Metallische Werkstoffe am IFW Dresden möchte ich herzlich für die Bereitstellung der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Substrate und die hierbei durchgeführten AFM-Messungen danken.

Auch gilt mein Dank meinen jetzigen (**N. Leps, D. Haberer, M. Löffler, S. Kupke**) und ebenso ehemaligen (**P. Ayala, A. Barreiro, K. Flatz, H. Rauf, D. Grimm**) „Mitbewohnern“ des schönsten Büro im IFW Dresden. Oftmals hätte ich ohne ihre Unterstützung niemals ein Licht am Ende der Doktorarbeit gesehen. Sie haben nicht nur meine schlechte Laune und meine Zeiten der überstrapazierten Nerven geduldet und überstanden, sondern mir mit ihrem Fachwissen, ihrer konstruktiven Kritik und ihren vielen Ideen immer wieder den nötigen Schwung gegeben. Vielen Dank für die immer freundliche und fröhliche, aber doch auch durch wissenschaftlichen Disput geprägte Arbeitsatmosphäre. Mein Dank gilt hierbei auch der kleinen **Mittags-Kaffee-Runde** im Büro.

Es bleibt mir nun nur noch **K. Höllerer** und **M. Maluck** für ihre administrative Unterstützung herzlich zu danken.

Publikationsliste

Zeitschriftenbeiträge

M. Grobosch, R. Schuster, T. Pichler, M. Knupfer & H. Berger: *Analysis of the anisotropy of excitons in pentacene single crystals using reflectivity measurements and electron energy-loss spectroscopy.*, Phys. Rev. B, **74** (2006), 155202.

M. Grobosch & M. Knupfer: *Charge-injection barriers at realistic metal/organic interfaces: Metals become faceless.*, Adv. Mater., **19** (2007), 754.

K. Flatz, **M. Grobosch** & M. Knupfer: *The electronic properties of potassium doped copper-phthalocyanine studied by electron energy-loss spectroscopy.*, J. Chem. Phys., **126** (2007), 214702.

M. Grobosch & M. Knupfer: *Energy level alignment and interface states at α -sexithiophene/Ag interfaces.*, Organic Electronics, **8** (2007), 625.

O. M. Molodtsova, **M. Grobosch**, M. Knupfer & V. Y. Aristov: *Consistent experimental determination of the charge neutrality level and the pillow effect at metal/organic interfaces.*, Appl. Phys. Lett., **90** (2007), 244103.

K. Flatz, **M. Grobosch** & M. Knupfer: *The dielectric function of potassium doped zinc-phthalocyanine.*, Appl. Phys. A, **90** (2008), 243.

M. Grobosch, K. Dörr, R. B. Gangineni & M. Knupfer: *Energy level alignment and injection barriers at spin injection contacts between $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and organic semiconductors.*, Appl. Phys. Lett., **92** (2008), 023302.

M. Grobosch, K. Dörr, R. B. Gangineni & M. Knupfer: *Alignment of the energy levels and charge injection barriers at interfaces for spin injection: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in contact with organic semiconductors.*, Phys. Stat. Sol. (B), **245** (2008), 799.

M. Grobosch & M. Knupfer: *Electronic properties of the interface between the organic semiconductor α -sexithiophene and polycrystalline palladium.*, Organic Electronics, **9** (2008), 767.

S.-L. Drechsler, **M. Grobosch**, K. Koepf, G. Behr, A. Köhler, J. Werner, A. Kondrat, N. Leps, Ch. Hess, R. Klingeler, R. Schuster, B. Büchner & M. Knupfer: *An optical study of the $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ superconductor and a first empirical estimate of its weak coupling regime.*, Phys. Rev. Lett., **101** (2008), 257004.

G. Fuchs, S.-L. Drechsler, N. Kozlova, G. Behr, A. Köhler, J. Werner, K. Nenkov, R. Klingeler, J. Hamann-Borrero, C. Hess, A. Kondrat, **M. Grobosch**, A. Narduzzo, M. Knupfer, J. Freuden-

berger, B. Büchner & L. Schultz: *High-field pauli-limiting behavior and strongly enhanced upper critical magnetic fields near the transition temperature of an arsenic-deficient $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}_{1-\delta}$ superconductor.*, Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 237003.

K. Flatz, **M. Grobosch** & M. Knupfer: *The electronic excitation spectrum of CuPcF_{16} films.*, Appl. Phys. A., **94** (2009), 179.

R. Kraus, **M. Grobosch** & M. Knupfer: *Full electronic excitation spectrum of condensed manganese phthalocyanine.*, Chem. Phys. Lett., **469** (2009), 121.

M. Grobosch, K. Dörr, R. B. Gangineni & M. Knupfer: *Energy level alignment and interactions at potential contacts for spin injection into organic semiconductors.*, Adv. Eng. Mater., akzeptiert (2008).

M. Grobosch, K. Dörr, R. B. Gangineni & M. Knupfer: *Energy level alignment at interfaces between organic semiconductors and clean ferromagnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film contacts for spin injection.*, Appl. Phys. A, akzeptiert (2008).

Vorträge

M. Grobosch & M. Knupfer: *Comparison of the charge injection barrier at realistic and ideal metal/organic interfaces: Metals become faceless.*, DPG Frühjahrstagung 2007, Regensburg 26.03. - 30.03. (2007).

M. Grobosch, O. M. Molodtsova, V. Y. Aristov & M. Knupfer: *Consistent experimental determination of the charge neutrality level and the pillow effect at metal/organic interfaces.*, DPG Frühjahrstagung 2008, Berlin 25.02. - 29.02. (2008).

M. Grobosch, M. Knupfer, K. Dörr & R. B. Gangineni: *Charge injection barriers at realistic and ideal Organic/Metal interfaces and spin injection contacts using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.*, ICEL 2008, Dresden 02.09. - 06.09. (2008).

Poster

M. Grobosch, T. Pichler, H. Berger, M. Knupfer & W. Zahn: *Quantitative investigation of the dielectric properties in the ab-plane of pentacene single crystals.*, DPG Frühjahrstagung 2006, Dresden 27.03. - 31.03. (2006).

M. Grobosch & M. Knupfer: *Charge injection barriers at realistic and ideal metal/organic interfaces.*, European Conference on Molecular Electronics 2007, Metz 05.09. - 08.09. (2007).

R. Kraus, **M. Grobosch** & M. Knupfer: *Electronic excitation spectra of transition metal phthalocyanine.*, DPG Frühjahrstagung 2008, Berlin 25.02. - 29.02. (2008).

G. Cirilloa, S. Hampel, J. Mütze, D. Haase, A. Taylor, K. Krämer, M. Ritschel, T. Mühl, **M. Grobosch**, A. Leonhardt, R. Klingeler & B. Büchner: *Functionalization of Multi-Walled carbon nanotubes with fluorescence markers.*, 3rd CARBIO Network meeting, 26.06. - 29.06. (2008).

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne die unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel geschrieben 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 irgend einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Des weitern erkenne ich die Promotionsordnung der TU Dresden an.

Literaturverzeichnis

- Y. Alfredsson: *Electronic and Structural Properties of Phthalocyanines and Titanium Dioxide*. Ph.D. thesis, Uppsala Universitet, 2005.
- M. T. Anthony & M. P. Seah: *XPS - Energy calibration of electron spectrometers .I. An absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies*. Surf. Interface Anal., **6**, 95, 1984.
- C. Argile & G. E. Rhead: *Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by auger electron spectroscopy*. Surf. Sci. Rep., **10**, 277, 1989.
- V. Aristov, O. V. Moldtsova, V. Maslyuk, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, Y. A. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig, & M. Knupfer: *Electronic structure of pristine CuPC: Experiment and calculations*. Appl. Surf. Sci., **254**, 20, 2007.
- V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, & M. Knupfer: *Chemistry and electronic properties of a metal-organic semiconductor interface: In on CuPc*. Phys. Rev. B, **72**, 165318, 2005.
- K. Asami: *A precisely consistent energy calibration method for X-Ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **9**, 469, 1976.
- G. Attard & C. Barnes: *Surfaces*. Oxford University Press, Oxford, 1998.
- Y. Baer, G. Busch, & P. Cohn: *Monochromatized X-Ray source for high-resolution electron-spectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., **46**, 466, 1975.
- P. S. Bagus, V. Staemmler, & C. Wöll: *Exchangelike effects for closed-shell adsorbates: Interface dipole and work function*. Phys. Rev. Lett., **89**, 096104, 2002.
- M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, & J. Chazelas: *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett., **61**, 2472, 1988.
- F. Baier, F. von Ludowig, A. Soukopp, C. Vaterlein, J. Laubender, P. Bauerle, M. Sokolowski, & E. Umbach: *A combined photoelectron spectroscopy and capacity-voltage investigation of the aluminum oligothiophene interface*. Optical Materials, **12**, 285, 1999.
- B. A. Banse & B. E. Koel: *Interaction of oxygen with Pd(111): High effective O₂ pressure conditions by using nitrogen dioxide*. Surf. Sci., **232**, 275, 1990.
- Z. Bao & A. J. Lovinger: *Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors*. Adv. Mater., **9**, 42, 1997.

- Z. Bao, A. J. Lovinger, & A. Dodabalapur: *Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine*. Appl. Phys. Lett., **69**, 3066, 1996.
- J. Barnas, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg, & W. Zinn: *Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment*. Phys. Rev. B, **42**, 8110, 1990.
- T. Barr: *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. CRC Press, 1994.
- E. Bauer: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I*. Z. Kristallogr., **110**, 372, 1958a.
- E. Bauer: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen II*. Z. Kristallogr., **110**, 395, 1958b.
- K. M. Baumgärtner, M. Volmer-Uebing, J. Taborski, P. Bänderle, & E. Umbach: *Adsorption and polymerization of thiophene on a Ag(111) surface*. Ber. Bunsengesellschaft. Phys. Chem., **95**, 1488, 1991.
- C. N. Berglund & W. E. Spicer: *Photoemission studies of copper and silver: Experiment*. Phys. Rev., **136**, A1044, 1964a.
- C. N. Berglund & W. E. Spicer: *Photoemission studies of copper and silver: Theory*. Phys. Rev., **136**, A1030, 1964b.
- D. Berner, H. Houili, W. Leo, & L. Zuppiroli: *Insight into oled functioning through coordinated experiment measurements and numerical model simulations*. phys. stat. sol. (a), **202**, 9, 2005.
- R. Bertacco, J. P. Contour, A. Barthelemy, & J. Olivier: *Evidence for strontium segregation in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions*. Surf. Sci., **511**, 366, 2002.
- G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, & W. Zinn: *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B, **39**, 4828, 1989.
- L. M. Blinov, S. P. Palto, G. Ruani, C. Taliani, A. A. Tevosov, S. G. Yudin, & R. Zamboni: *Location of charge transfer states in α -sexithienyl determined by the electroabsorption technique*. Chem. Phys. Lett., **232**, 401, 1995.
- J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D. M. Alloway, P. A. Lee, & N. R. Armstrong: *Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels*. Organic Electronics, **2**, 97, 2001.
- V. A. Bondzie, P. Kleban, & D. J. Dwyer: *XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system*. Surf. Sci., **347**, 319, 1996.
- S. Braun & W. R. Salaneck: *Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): The role of integer charge transfer states*. Chem. Phys. Lett., **438**, 259, 2007.
- D. Briggs & J. T. Grant: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications, 2003.
- T. L. Brown & H. E. J. LeMay: *Chemie: Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.

- W. Brütting: *Introduction to the physics of organic semiconductors*. In *Physics of Organic Semiconductors*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005a.
- W. Brütting, editor: *Physics of Organic Semiconductors*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005b.
- W. Brütting & W. Rieß: *Grundlagen der organischen Halbleiter*. *Physik Journal*, **7**, 33, 2008.
- W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, & W. Riess: *Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices*. *J. Appl. Phys.*, **89**, 1704, 2001.
- V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest, & M. E. Thompson: *A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device*. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2954, 1997.
- Q. J. Cai, M. B. Chan-Park, J. Zhang, Y. Gan, C. M. Li, T. P. Chen, & B. S. Ong: *Bottom-contact Poly(3,3''-didodecylquaterthiophene) thin-film transistors with reduced contact resistance*. *Organic Electronics*, **9**, 14, 2008.
- M. Cardona & L. Ley: *Photoemission in Solids I: General Principles*, volume 26. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- A. J. Cascio, J. E. Lyon, M. M. Beerbom, R. Schlaf, Y. Zhu, & S. A. Jenekhe: *Investigation of a polythiophene interface using photoemission spectroscopy in combination with electrospray thin-film deposition*. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 062104, 2006.
- A. Chandekar & J. E. Whitten: *Ultraviolet photoemission and electron loss spectroscopy of oligothiophene films*. *Synth. Met.*, **150**, 259, 2005.
- J. Chastain, editor: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, Eden Prairie, 1992.
- W. Chen, S. Chen, H. Huang, D. C. Qi, X. Y. Gao, & A. T. S. Wee: *Molecular orientation dependent interfacial dipole at the F₁₆CuPc/CuPc organic heterojunction interface*. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 063308, 2008.
- L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, & E. Umbach: *Improved band alignment for hole injection by an interfacial layer in organic light emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1093, 2000.
- S. W. Cho, Y. Yi, M. Noh, M.-H. Cho, K.-H. Yoo, K. Jeong, & C.-N. Whang: *Energy level alignment in N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)/hexadecafluoro copper phthalocyanine (F₁₆CuPc)/Au and NPB/CuPc/Au heterojunction*. *Synth. Met.*, **158**, 539, 2008.
- J. Choi, J. Zhang, S. H. Liou, P. A. Dowben, & E. W. Plummer: *Surfaces of the perovskite manganites La_{1-x}Ca_xMnO₃*. *Phys. Rev. B*, **59**, 13453, 1999.
- F. Cicoira & C. Santato: *Organic light emitting field effect transistors: Advances and perspectives*. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3421, 2007.
- P. H. Citrin, P. Eisenberger, & D. R. Hamann: *Phonon broadening of X-Ray photoemission linewidths*. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 965, 1974.
- P. H. Citrin, G. K. Wertheim, & Y. Baer: *Many-body processes in X-Ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, and Al metals*. *Phys. Rev. B*, **16**, 4256, 1977.
- W. Clemens, I. Fix, J. Ficker, A. Knobloch, & A. Ullmann: *From polymer transistors toward printed electronics*. *J. Mater. Res.*, **19**, 1963, 2004.

- V. Coropceanu, J. Cornil, D. daSilvaFilho, Y. Olivier, R. Silbey, & J.-L. Bredas: *Charge transport in organic semiconductors*. Chemical Reviews, **107**, 926, 2007. ISSN 0009-2665.
- X. Crispin: *Interface dipole at organic/metal interfaces and organic solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **83**, 147, 2004.
- X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, & J. L. Bredas: *Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces*. J. Am. Chem. Soc., **124**, 8131, 2002.
- P. Dannetun, M. Boman, S. Stafstrom, W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, C. Fredriksson, J. L. Bredas, R. Zamboni, & C. Taliani: *The chemical and electronic structure of the interface between aluminum and polythiophene semiconductors*. J. Chem. Phys., **99**, 664, 1993.
- M. P. de Jong, V. A. Dediu, C. Taliani, & W. R. Salaneck: *Electronic structure of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films for hybrid organic/inorganic spintronics applications*. J. Appl. Phys., **94**, 7292, 2003.
- M. K. Debe & K. K. Kam: *Effect of gravity on copper phthalocyanine thin films II: Spectroscopic evidence for a new oriented thin film polymorph of copper phthalocyanine grown in a microgravity environment*. Thin Solid Films, **186**, 289, 1990.
- P. Decorse, E. Quenneville, S. Poulin, M. Meunier, A. Yelon, & F. Morin: *Chemical and structural characterisation of $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ thin films prepared by pulsed-laser deposition*. J. Vac. Sci. Technol., A, **19**, 910, 2001.
- V. Dediu, M. Murgia, F. C. Matocotta, C. Taliani, & S. Barbanera: *Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor*. Solid State Commun., **122**, 181, 2002.
- C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, & A. Pomp: *Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications*. J. Appl. Phys., **80**, 2501, 1996.
- C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hegde, & S. Purushothaman: *Field-effect transistors comprising molecular beam deposited α,ω -di-hexyl-hexathienylene and polymeric insulator*. Synth. Met., **92**, 47, 1998.
- C. D. Dimitrakopoulos & P. R. L. Malenfant: *Organic thin film transistors for large area electronics*. Adv. Mater., **14**, 99, 2002.
- C. D. Dimitrakopoulos & D. J. Mascaro: *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*. IBM J. Res. dev., **45**, 11, 2001.
- A. Dodabalapur: *Organic and polymer transistors for electronics*. Materials Today, **9**, 24, 2006.
- S. Doniach & M. Sunjic: *Many-electron singularity in X-Ray photoemission and X-Ray line spectra from metals*. J. Phys. C., **3**, 285, 1970.
- K. Dörr: *Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions*. J. Phys. D: Appl. Phys., **39**, R125, 2006.
- J. Drechsel, B. Mannig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, & H. Hoppe: *Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers*. Appl. Phys. Lett., **86**, 244102, 2005.
- S. Duhm, H. Glowatzki, J. P. Rabe, N. Koch, & R. L. Johnson: *Influence of alkyl chain substitution on sexythienyl-metal interfaces morphology and energetics*. Appl. Phys. Lett., **88**, 203109, 2006.

- S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmänn, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe, & N. Koch: *orientation-dependent ionisation energies and interface dipoles in ordered molecular assemblies*. Nat. Mater., **7**, 326, 2008.
- H. Dulli, P. A. Dowben, S. H. Liou, & E. W. Plummer: *Surface segregation and restructuring of colossal-magneto-resistant manganese perovskites $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$* . Phys. Rev. B, **62**, R14629, 2000a.
- H. Dulli, E. W. Plummer, P. A. Dowben, J. Choi, & S. H. Liou: *Surface electronic phase transition in colossal magnetoresistive manganese perovskites: $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$* . Appl. Phys. Lett., **77**, 570, 2000b.
- D. E. Eastman: *Photoelectric work functions of transitions, rare-earth, and noble metals*. Phys. Rev. B, **2**, 1, 1970.
- A. Einstein: *Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view*. Annalen der Physik, **17**, 132, 1905.
- T. S. Ellis, K. T. Park, S. L. Hulbert, M. D. Ulrich, & J. E. Rowe: *Influence of substrate temperature on epitaxial copper phthalocyanines studied by photoemission spectroscopy*. J. Appl. Phys., **95**, 982, 2004.
- M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer, & F. S. Tautz: *Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces: functionalization, molecular chemisorption and organic epitaxy*. New J. Phys., **6**, 4, 2004.
- G. Ertl, H. Knözinger, & Weitkamp: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- G. Ertl & J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH-Verlag, Weinheim, 1985.
- H. Estrade-Szwarckopf & B. Rousseau: *UPS and XPS studies of alkali-graphite intercalation compounds*. Synth. Met., **23**, 191, 1988.
- D. A. Evans, H. J. Steiner, S. Evans, R. Middleton, T. S. Jones, S. Park, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, G. Cabailh, & I. T. McGovern: *Copper phthalocyanine on $InSb(111)A$ - interface bonding, growth mode and energy band alignment*. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, S2729, 2003.
- H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, & K. Siegbahn: *New developments in ESCA-instrumentation*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **5**, 643, 1974.
- D. Fichou, editor: *Handbook of Oligo- und Polythiophenes*. Wiley-VCH, 1999.
- D. Fichou: *Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices*. J. Mater. Chem., **10**, 571, 2000.
- S. Fittkau: *Kompendium der organischen Chemie*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1976.
- W. Fix: *Elektronik von der Rolle*. Physik Journal, **7**, 47, 2008.
- M. E. Flatté: *Spintronics*. In *IEEE Transactions on Electron Devices*, volume 54, page 907, 2007.
- F. Flores & C. Tejedor: *On the formation of semiconductor interfaces*. J. Phys. C, **20**, 145, 1987.
- S. Forrest: *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chem. Rev., **97**, 1793, 1997. ISSN 0009-2665.

- S. R. Forrest: *Organic-inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetracarboxylic dianhydride: an early history of organic electronics*. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, S2599, 2003.
- B. Frick & K. Jacobi: *Growth and electronic structure of ultrathin palladium films on Al(111) and their interaction with oxygen and carbon monoxide*. Phys. Rev. B, **37**, 4408, 1988.
- J. C. Fuggle & N. Martensson: *Core-level binding energies in metals*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **21**, 275, 1980.
- H. Fujimoto, U. Nagashima, H. Inokuchi, K. Seki, Y. Cao, H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino, & K. Fukuda: *Ultraviolet photoemission-study of oligothiophenes p-band evolution and geometries*. J. Chem. Phys., **92**, 4077, 1990.
- H. Fukagawa, S. Kera, T. Kataoka, S. Hosoumi, Y. Watanabe, K. Kudo, & N. Ueno: *The role of the ionization potential in vacuum-level alignment at organic semiconductor interfaces*. Advanced Materials, **19**, 665, 2007.
- J. W. Gadzuk & M. Sunjic: *Excitation energy dependence of core-level X-Ray-photoemission-spectra line shapes in metals*. Phys. Rev. B, **12**, 524, 1975.
- R. B. Gangineni: Dissertation, Technische Universität Dresden, 2008.
- W. Gao & A. Kahn: *Controlled p doping of the hole-transport molecular material N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine with tetrafluorotetracyanoquinodimethane*. J. Appl. Phys., **94**, 359, 2003.
- Y. Ge & J. E. Whitten: *Energy level alignment between sexithiophene and buckminsterfullerene films*. Chem. Phys. Lett., **448**, 65, 2007.
- J. Geck: *Magnetisierungsmessungen an $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1999.
- U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, & K. Siegbahn: *A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **2**, 405, 1974.
- L. González Tejuca, A. T. Bell, J. Fierro, & M. Peña: *Surface behaviour of reduced $LaCoO_3$ as studied by TPD of CO, CO₂ and H₂ probes and by XPS*. Appl. Surf. Sci., **31**, 301, 1988.
- T. Gouder & C. A. Colmenares: *A surface spectroscopy study of thin layers of uranium on polycrystalline palladium*. Surf. Sci., **295**, 241, 1993.
- M. Grobosch & M. Knupfer: *Charge-injection barriers at metals become faceless*. Adv. Mater., **19**, 754, 2007a.
- M. Grobosch & M. Knupfer: *Energy level alignment and interface states at α -sexithiophene/Ag interfaces*. Organic Electronics, **8**, 235, 2007b.
- M. Grobosch & M. Knupfer: *Electronic properties of the interface between the organic semiconductor α -sexithiophene and polycrystalline palladium*. Organic Electronics, **9**, 767, 2008.
- G. Guillaud, J. Simon, & J. P. Germain: *Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors*. Coord. Chem. Rev., **178-180**, 1433, 1998.
- C. Hamann, editor: *Organische Festkörper und organische dünne Schichten*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., 1978.

- C. Hamann & H. Wagner: *Über die thermische Umlagerung aufgedampfter Kupferphthalocyanin-Schichten*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **373**, 18, 1970.
- K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota, & H. Koezuka: *Organic molecular beam deposition of α -sexithienyl*. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1031, 1994.
- M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada, & A. Garito: *Eitaxial-growth of organic thin-films by organic molecular-beam epitaxy*. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L306, 1989.
- A. R. Harutyunyan, A. A. Kuznetsov, O. A. Kuznetsov, & O. L. Kaliya: *Metal-organic magnetic materials based on cobalt phthalocyanine and possibilities of their application in medicine*. J. Magn. Magn. Mater., **194**, 16, 1999.
- E. I. Haskal, F. F. So, P. E. Burrows, & S. R. Forrest: *Evolution of quasi-epitaxial growth of a crystalline organic semiconductor on graphite*. Appl. Phys. Lett., **60**, 3223, 1992.
- P. Heimann, H. Neddermeyer, & H. F. Roloff: *Ultraviolet photoemission from intrinsic surface states of the noble metals*. J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, L17, 1977.
- V. Heine: *Theory of surface states*. Phys. Rev., **138**, A1689, 1965.
- C. E. Heiner, J. Dreyer, I. V. Hertel, N. Koch, H. H. Ritze, W. Widdra, & B. Winter: *Anisotropy in ordered sexithiophene thin films studied by angle-resolved photoemission using combined laser and synchrotron radiation*. Appl. Phys. Lett., **87**, 093501, 2005.
- M. Henzler & W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- G. J. Herrera & G. J. Whitten: *Photoemission study of the thermal and photochemical decomposition of a urethane-substituted polythiophene*. Synth. Met., **128**, 317, 2002.
- H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik, **31**, 983, 1887.
- R. Hiesgen, M. Rübisch, H. Böttcher, & D. Meissner: *STM investigations of the growth structure of Cu-phthalocyanine films with submolecular resolution*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **61**, 73, 2000.
- I. G. Hill & A. Kahn: *Energy level alignment at interfaces of organic semiconductor heterostructures*. J. Appl. Phys., **84**, 5583, 1998.
- I. G. Hill & A. Kahn: *Combined photoemission/in vacuo transport study of the indium tin oxide/copper phthalocyanine/n,n8-diphenyl-n,n8-bis(1-naphthyl)-1,18biphenyl-4,49diamine molecular organic semiconductor system*. J. Appl. Phys., **86**, 2116, 1999a.
- I. G. Hill & A. Kahn: *Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine*. J. Appl. Phys., **86**, 4515, 1999b.
- I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. dos Santos, & J. L. Bredas: *Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules: comparison between experiment and theory*. Chem. Phys. Lett., **317**, 444, 2000a.
- I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, & R. A. Pascal Jr: *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*. Chem. Phys. Lett., **327**, 181, 2000b.
- I. G. Hill, A. J. Makinen, & Z. H. Kafafi: *Distinguishing between interface dipoles and band bending at metal/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*. Appl. Phys. Lett., **77**, 1825, 2000c.

- I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, & A. Kahn: *Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties*. Appl. Surf. Sci., **166**, 354, 2000d.
- I. G. Hill, A. Rajagopal, & A. Kahn: *Energy-level alignment at interfaces between metals and the organic semiconductor 4,4'-N,N'-dicarbazolyl-biphenyl*. J. Appl. Phys., **84**, 3236, 1998a.
- I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, & Y. Hu: *Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces*. Appl. Phys. Lett., **73**, 662, 1998b.
- I. G. Hill, J. Schwartz, & A. Kahn: *Metal-dependent charge transfer and chemical interaction at interfaces between 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimidazole and gold, silver and magnesium*. Organic Electronics, **1**, 5, 2000e.
- Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, & P. Soukiassian: *Chemistry, diffusion, and electronic properties of a metal/organic semiconductor contact: In/perylenetetracarboxylic dianhydride*. Appl. Phys. Lett., **68**, 217, 1996a.
- Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, & S. R. Forrest: *Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA*. Phys. Rev. B, **54**, 13748, 1996b.
- B. Holzappel, B. Roas, L. Schultz, P. Bauer, & G. Saemann-Ischenko: *Off-axis laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films*. Appl. Phys. Lett., **61**, 3178, 1992.
- H. Hoppe & N. S. Sariciftci: *Organic solar cells: An overview*. J. Mater. Res., **19**, 1924, 2004.
- G. Horowitz: *Organic field-effect transistors*. Adv. Mater., **10**, 365, 1998.
- G. Horowitz: *Organic thin film transistors: From theory to real devices*. J. Mater. Res., **19**, 1946, 2004.
- G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, & F. Garnier: *A field-effect transistor based on conjugated α -sexithienyl*. Solid State Commun., **72**, 381, 1989.
- G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, & F. Garnier: *Role of the semiconductor/insulator interface in the characteristics of π -conjugated-oligomer-based thin-film transistors*. Synth. Met., **51**, 419, 1992.
- S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 1995.
- S. Hüfner & G. K. Wertheim: *Core-line asymmetries in the X-Ray-photoemission spectra of metals*. Phys. Rev. B, **11**, 678, 1975.
- S. Hüfner, G. K. Wertheim, N. Y. Smith, & M. M. Traum: *XPS Density of States of Copper, Silver, and Nickel*. Solid State Commun., **11**, 323, 1972.
- S. Hüfner, G. K. Wertheim, & J. H. Wernick: *XPS Core Line Asymmetries in Metals*. Solid State Commun., **17**, 417, 1975.
- E. Hüger & K. Osuch: *Making a noble metal of Pd*. Europhys. Lett., **71**, 276, 2005.
- L. Hung & C. H. Chen: *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*. Mater. Sci. Eng., **R39**, 143, 2002.
- M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf, & R. E. Palmer: *Charge transfer and structure in C₆₀ adsorption on metal surfaces*. Phys. Rev. B, **51**, 10039, 1995.

- H. Ibach: *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, & K. Seki: *Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of fermi level alignment*. Phys. Stat. Sol. A, **201**, 1075, 2004.
- H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, & K. Seki: *Energy level alignment and interfacial electronic structure at organic/metal and organic/organic interfaces*. Adv. Mater., **11**, 605, 1999.
- J. Ivanco, T. Haber, J. R. Krenn, F. P. Netzer, R. Resel, & M. G. Ramsey: *Sexithiophene films on ordered and disordered TiO₂(110) surfaces: Electronic, structural and morphological properties*. Surf. Sci., **601**, 178, 2007a.
- J. Ivanco, T. Haber, R. Resel, F. P. Netzer, & M. G. Ramsey: *Electronic and geometric structure of electro-optically active organic films and associated interfaces*. Thin Solid Films, **514**, 156, 2006.
- J. Ivanco, F. Netzer, & M. Ramsey: *Dissociation of sexithiophene on al(1 1 1) surface*. Organic Electronics, **8**, 545, 2007b.
- M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, & Y. Tokura: *Atomically defined epitaxy and physical properties of strained La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ films*. Appl. Phys. Lett., **73**, 2497, 1998.
- H.-D. Jakubke: *Lexikon der Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 1999.
- F. J. Jedema, A. T. Filip, & B. J. van Wees: *Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve*. Nature, **410**, 345, 2001.
- T. Jentsch, H. J. Juepner, K. W. Brzezinka, & A. Lau: *Efficiency of optical second harmonic generation from pentacene films of different morphology and structure*. Thin Solid Films, **315**, 273, 1998.
- G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson, & R. Nilsson: *Calibration of electron spectra*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **2**, 295, 1973.
- A. Kahn, N. Koch, & W. Gao: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films*. J. Polym. Sci. B, **41**, 2529, 2003.
- A. Kahn, W. Zhao, W. Gao, H. Vazquez, & F. Flores: *Doping-induced realignment of molecular levels at organic-organic interfaces*. Chem. Phys., **325**, 129, 2006.
- S. Kera, M. Casu, K. Bauchspieß, D. Batchelor, T. Schmidt, & E. Umbach: *Growth mode and molecular orientation of phthalocyanine molecules on metal single crystal substrates: A NEXAFS and XPS study*. Surf. Sci., **600**, 1077, 2006.
- S. Kera, Y. Yabuuchi, H. Yamane, H. Setoyama, K. K. Okudaira, A. Kahn, & N. Ueno: *Impact of an interface dipole layer on molecular level alignment at an organic-conductor interface studied by ultraviolet photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. B, **70**, 085304, 2004.
- U. Killian & C. Weber, editors: *Lexikon der Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2000.
- K. S. Kim, A. F. Gossmann, & N. Winograd: *X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode*. Anal. Chem., **46**, 197, 1974.
- C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, volume 14., deutsche. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2006.

- H. Klauk: *Organic Electronics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- M. Klein & K. Heuser: *Lichthimmel und leuchttapeten*. Physik Journal, **7**, 43, 2008.
- R. Klingeler: *Spin- und Ladungsordnung in Übergangsmetalloxiden: Thermodynamische und magnetische Untersuchungen*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003.
- M. Knupfer & X. Liu: *Interface electronic properties of oligothiophenes: the effect of chain length and chemical substituents*. Surf. Sci., **600**, 3978, 2006.
- M. Knupfer & G. Paasch: *Origin of the interface dipole at interfaces between undoped organic semiconductors and metals*. J. Vac. Sci. Technol. A., **23**, 1072, 2005.
- M. Knupfer & H. Peisert: *Electronic properties of interfaces between model organic semiconductors and metals*. Phys. Status Solidi A, **201**, 1055, 2004.
- M. Knupfer, T. Pichler, M. S. Golden, J. Fink, M. Murgia, R. H. Michel, R. Zamboni, & C. Taliani: *Size of Electron-Hole Pairs in π -Conjugated Systems*. Phys. Rev. Lett., **83**, 1443, 1999.
- C. C. Koch: *Nanostructured Materials - Processing, Properties and Potential Applications*. Noyes Publications, New York, 2002.
- N. Koch: *Organic electronic devices and their functional interfaces*. Chemphyschem, **8**, 1438, 2007.
- N. Koch: *Energy levels at interfaces between metals and conjugated organic molecules*. J. Phys.: Cond. Matter, **20**, 184008, 2008.
- N. Koch, C. Chan, A. Kahn, & J. Schwartz: *Lack of thermodynamic equilibrium in conjugated organic molecular thin films*. Phys. Rev. B, **67**, 195330, 2003a.
- N. Koch, S. Duhm, J. P. Rabe, A. Vollmer, & R. L. Johnson: *Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces*. Phys. Rev. Lett., **95**, 237601, 2005a.
- N. Koch, G. Heimel, J. Wu, E. Zojer, R. L. Johnson, J.-L. Bredas, K. Müllen, & J. P. Rabe: *Influence of molecular conformation on organic/metal interface energetics*. Chem. Phys. Lett., **413**, 390, 2005b.
- N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, & A. Elschner: *Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy alignment mechanism*. Appl. Phys. Lett., **82**, 70, 2003b.
- G. Koller, R. I. R. Blyth, S. A. Sardar, F. P. Netzer, & M. G. Ramsey: *Band alignment at the organic-inorganic interface*. Appl. Phys. Lett., **76**, 927, 2000.
- G. Koller, F. P. Netzer, & M. G. Ramsey: *Molecular architecture through substrate patterning: bi-thiophene on clean and sulphur patterned Ni(110)*. Surf. Sci., **421**, 353, 1999.
- T. Koopmans: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica, **1**, 104, 1934.
- V. I. Krinichnyi: *2-mm waveband electron paramagnetic resonance spectroscopy of conducting polymers*. Synth. Met., **108**, 173, 2000.
- A. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, & S. A. Jenekhe: *Electron transport materials for organic light-emitting diodes*. Chem. Mater., **16**, 4556, 2004.

- H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, K. Ono, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, & H. Koinuma: *In situ photoemission characterization of terminating-layer-controlled $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ thin films*. Appl. Phys. Lett., **82**, 3430, 2003.
- A. A. Kuznetsov, V. I. Filippov, R. N. Alyautdin, N. L. Torshina, & O. A. Kuznetsov: *Application of magnetic liposomes for magnetically guided transport of muscle relaxants and anti-cancer photodynamic drugs*. J. Magn. Magn. Mater., **225**, 95, 2001.
- N. D. Lang: *Interaction between closed-shell systems and metal surfaces*. Phys. Rev. Lett., **46**, 842, 1981.
- P. Lang, F. Kouki, J. P. Roger, J. C. Martinez, G. Horowitz, & F. Garnier: *Optical characterisation of 6T and 4T single crystals by ellipsometry; anisotropy and crystalline structure*. Synth. Met., **101**, 536, 1999.
- A. Lebugle, U. Axelsson, N. R., & N. Mårtensson: *Experimental L and M core level binding energies for the metals ^{22}Ti to ^{30}Zn* . Phys. Scr., **23**, 825, 1981.
- Y. N. Lee, R. M. Lago, J. L. G. Fierro, V. Cortes, F. Sapina, & E. Martinez: *Surface properties and catalytic performance for ethane combustion of $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ perovskites*. Appl. Cata., A, **207**, 17, 2001.
- P. Legare, F. Finck, R. Roche, & G. Maire: *Xps investigation of the oxidation of the al/pd interface: The al_2O_3/pd interface*. Surf. Sci., **217**, 167, 1989.
- P. Lenard: *Generation of cathode rays by ultraviolet light*. Annalen der Physik, **2**, 359, 1900.
- K. Leo, J. Blochwitz-Nimoth, & O. Langguth: *Vom Handy bis zum Fernseher*. Physik Journal, **7**, 39, 2008.
- C. C. Leznoff & A. B. P. Lever: *Phthalocyanines: Properties and Applications*. VCH, 1993.
- G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, & Y. Yang: *High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*. Nat Mater, **4**, 864, 2005.
- R. Li, P. Baeuerle, & E. Umbach: *Vibrational and geometric structure of quaterthiophene on Ag(111)*. Surf. Sci., **331-333**, 100, 1995.
- L. S. Liao, X. H. Sun, L. F. Cheng, N. B. Wong, C. S. Lee, & S. T. Lee: *Ambient effect on the electronic structures of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum films investigated by photoelectron spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., **333**, 212, 2001.
- J. Libra & V. Matolín: *Angle resolved photoemission study of the Ce/Pd(1 1 1) interface*. Surf. Sci., **600**, 2317, 2006.
- S. F. Lin, D. T. Pierce, & W. E. Spicer: *Photoemission studies of platinum*. Phys. Rev. B, **4**, 326, 1971.
- Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, & T. N. Jackson: *Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics*. IEEE Electr. Device. L., **18**, 606, 1997.
- M. Ling & Z. Bao: *Thin film deposition, patterning, and printing in organic thin film transistors*. Chem. Mater., **16**, 4824, 2004. ISSN 0897-4756.

- G. Liu, J. A. Rodriguez, J. Dvorak, J. Hrbek, & T. Jirsak: *Chemistry of sulfur-containing molecules on Au(111): thiophene, sulfur dioxide, and methanethiol adsorption*. Surf. Sci., **505**, 295, 2002.
- X. Liu, M. Knupfer, L. Dunsch, A. Tabet, & H. Hartmann: *Photoemission study of the interface properties of aminothiophene derivatives in contact to Au as a function of the conjugation length*. Organic Electronics, **7**, 107, 2005a.
- X. Liu, M. Knupfer, & B. H. Huisman: *Electronic properties of the interface between α,ω -dihexyl-quaterthiophene and gold*. Surf. Sci., **595**, 165, 2005b.
- M. Lögdlund, P. Dannetun, C. Fredriksson, W. R. Salaneck, & J. L. Brédas: *Theoretical and experimental studies of the interaction between sodium and oligothiophenes*. Phys. Rev. B, **53**, 16327, 1996.
- M. A. Loi, C. Martin, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, W. Graupner, F. Garnier, A. Mura, & G. Bongiovanni: *Primary optical excitations and excited-state interaction energies in sexithiophene*. Phys. Rev. B, **66**, 113102, 2002.
- S. G. Louie & M. L. Cohen: *Electronic structure of a metal-semiconductor interface*. Phys. Rev. B, **13**, 2461, 1976.
- J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides, & R. G. Nuzzo: *Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium*. J. Am. Chem. Soc., **125**, 2597, 2003.
- L. Lozzi, S. Santucci, & S. La Rosa: *Au/CuPc interface: Photoemission investigation*. J. Vac. Sci. Technol. A., **22**, 1477, 2004.
- H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solids*, volume 2 of *Surface Science 15*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- J. E. Lyon, A. J. Cascio, M. M. Beerbom, R. Schlaf, Y. Zhu, & S. A. Jenekhe: *Photoemission study of the poly(3-hexylthiophene)/Au interface*. Appl. Phys. Lett., **88**, 222109, 2006.
- W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, & A. J. Heeger: *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. Adv. Funct. Mater., **15**, 1617, 2005.
- B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, & J. Parisi: *Organic p-i-n solar cells*. Appl. Phys. A, **79**, 1, 2004.
- G. D. Mahan: *Theory of photoemission in simple metals*. Phys. Rev. B, **2**, 4334, 1970.
- G. D. Mahan: *Collective excitations in X-Ray spectra of metals*. Phys. Rev. B, **11**, 4814, 1975.
- S. Majumdar, R. Laiho, P. Laukkanen, I. J. Vayrynen, H. S. Majumdar, & R. Osterbacka: *Application of regioregular polythiophene in spintronic devices: Effect of interface*. Appl. Phys. Lett., **89**, 122114, 2006a.
- S. Majumdar, H. S. Majumdar, R. Laiho, & R. Osterbacka: *Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves*. J. Alloys Compd., **423**, 169, 2006b.
- A. J. Makinen, I. G. Hill, M. Kinoshita, T. Noda, Y. Shirota, & Z. H. Kafafi: *Molecular engineering versus energy level alignment: Interface formation between oligothiophene derivatives and a metal substrate studied with photoemission spectroscopy*. J. Appl. Phys., **91**, 5456, 2002.

- A. J. Makinen, I. G. Hill, T. Noda, Y. Shirota, & Z. H. Kafafi: *Photoemission study of frontier orbital alignment at a metal-organic interface as a function of conjugation length of oligothiophene derivatives*. Appl. Phys. Lett., **78**, 670, 2001.
- A. Mani, J. Schoonman, & A. Goosens: *Photoluminescence study of sexithiophene thin films*. J. Phys. Chem. B, **109**, 4829, 2005.
- R. Manne & T. Aberg: *Koopmans theorem for inner-shell ionization*. Chem. Phys. Lett., **7**, 282, 1970.
- N. Mannella, A. Rosenhahn, A. Nambu, B. C. Sell, B. S. Mun, S. H. Yang, S. Marchesini, M. Watanabe, K. Ibrahim, S. B. Ritchey, Y. Tomioka, & C. S. Fadley: *Surface characterization of colossal magnetoresistive manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ using photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **153**, 37, 2006.
- N. Marom, O. Hod, G. E. Scuseria, & L. Kronik: *Electronic structure of copper phthalocyanine: A comparative density functional theory study*. J. Chem. Phys., **128**, 164107, 2008.
- N. Martensson & A. Nilsson: *Applications of Synchrotron Radiation*, chapter High-Resolution Core-Level Photoelectron Spectroscopy of Surfaces and Adsorbates. Springer-Verlag, 1995.
- R. Matzdorf: *Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy – Some case studies on noble-metal surfaces*. Surf. Sci. Rep., **30**, 153, 1998.
- R. Matzdorf, G. Meister, & A. Goldmann: *Influence of electron-phonon interactions on angle-resolved photoelectron spectra from metals*. Surf. Sci., **296**, 241, 1993.
- D. N. McIlroy, C. Waldfried, J. Zhang, J. W. Choi, F. Foong, S. H. Liou, & P. A. Dowben: *Comparison of the temperature-dependent electronic structure of the perovskites $La_{0.65}A_{0.35}MnO_3$ ($A = Ca, Ba$)*. Phys. Rev. B, **54**, 17438, 1996.
- N. B. McKeown: *Phthalocyanine Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- S. Meloni, A. Palma, J. Schwartz, A. Kahn, & R. Car: *Chemistry between magnesium and multiple molecules in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films*. J. Am. Chem. Soc., **125**, 7808, 2003. ISSN 0002-7863.
- H. B. Michaelson: *Work function of the elements and its periodicity*. J. Appl. Phys., **48**, 4729, 1977.
- K. Müllen & U. Scherf: *Organic Light Emitting Devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- W. E. Moddeman, W. C. Bowling, D. C. Carter, & D. R. Grove: *XPS Surface and Bulk Studies of Heat Treated Palladium in the Presence of Hydrogen at 150°C*. Surf. Interface Anal., **11**, 317, 1988.
- S. Möller & G. Weiser: *Comparison of the optical spectra of single crystal and crystalline films of α -sexithiophene*. Synth. Met., **122**, 41, 2001.
- O. Molodtsova: *Electronic Properties of Metal-Organic and Organic-Organic Interfaces Studied by Photoemission and Photoabsorption Spectroscopy*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- O. V. Molodtsova, T. Schwieger, & M. Knupfer: *Electronic properties of the organic semiconductor hetero-interface $CuPc/C_{60}$* . Appl. Surf. Sci., **252**, 143, 2005a.

- O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, V. Y. Aristov, & M. Knupfer: *Electronic properties of potassium-doped CuPc*. J. Appl. Phys., **98**, 093702, 2005b.
- W. Mönch: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer, 1995.
- J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, & R. Meservey: *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett., **74**, 3273, 1995.
- R. T. Morrison & R. N. Boyd: *Lehrbuch der organischen Chemie*. VCH, Weinheim, 1986.
- F. H. Moser & A. L. Thomas: *Phthalocyanines: Manufacture and Application*. CRC Press, 1983a.
- F. H. Moser & A. L. Thomas: *Phthalocyanines: Properties*. CRC Press, 1983b.
- J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, & K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Cooperation, 1992.
- J.-F. Moulin, F. Dinelli, M. Massi, C. Albonetti, R. Kshirsagar, & F. Biscarini: *In situ X-Ray synchrotron study of organic semiconductor ultra-thin films growth*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **246**, 122, 2006.
- J. Murr & C. Ziegler: *Interaction of Na with sexithiophene thin films*. Phys. Rev. B, **57**, 7299, 1998.
- W. J. M. Naber, S. Faez, & W. G. v. d. Wiel: *Organic spintronics*. J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, R205, 2007. 0022-3727.
- P. V. Nagakar, P. C. Searson, & F. D. Gealy: *Effect of surface treatment on SrTiO₃: An X-Ray photoelectron spectroscopic study*. J. Appl. Phys., **69**, 459, 1991.
- A. Nambu, H. Kondoh, I. Nakai, K. Amemiya, & T. Ohta: *Film growth and x-ray induced chemical reactions of thiophene adsorbed on Au(111)*. Surf. Sci., **530**, 101, 2003.
- S. Narioka, H. Ishii, D. Yoshimura, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, S. Hasegawa, T. Miyazaki, Y. Harima, & K. Yamashita: *The electronic structure and energy level alignment of porphyrin/metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., **67**, 1899, 1995.
- P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, & G. Paasch: *The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes*. Organic Electronics, **2**, 105, 2001.
- Y. Niwa, H. Kobayashi, & T. Tsuchiya: *X-Ray photoelectron spectroscopy of tetraphenylporphyrin and phthalocyanine*. J. Chem. Phys., **60**, 799, 1974.
- C. Nordling: *ESCA: Elektron-Spektroskopie für chemische Analyse*. Angew. Chem., **4**, 144, 1972.
- M. O'Connell, A. K. Norman, C. F. Huttermann, & M. A. Morris: *Catalytic oxidation over lanthanum-transition metal perovskite materials*. Catal. Today, **47**, 123, 1999.
- D. Oeter, C. Ziegler, & W. Göpel: *Doping and stability of ultrapure α -oligothiophene thin films*. Synth. Met., **61**, 147, 1993.
- M. Oshima, H. Kumigashira, K. Horiba, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, & H. Koinuma: *Combinatorial in situ growth-and-analysis with synchrotron radiation of thin films for oxide electronics*. In J. Y. Choi & S. Rah, editors, *Synchrotron Radiation Instrumentation*, volume 879 of *AIP Conference Proceedings*, pages 1667–1670, 2007.

- J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T. M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, & H. E. Katz: *Conductivity-type anisotropy in molecular solids*. J. Appl. Phys., **81**, 6804, 1997.
- L. Ottaviano, L. Lozzi, F. Ramondo, P. Picozzi, & S. Santucci: *Copper hexadecafluoro phthalocyanine and naphthalocyanine: The role of shake up excitations in the interpretation and electronic distinction of high-resolution X-Ray photoelectron spectroscopy measurements*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **105**, 145, 1999.
- G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, & S. Scheinert: *Mixing of interface dipole and band bending at organic/metal interfaces in the case of exponentially distributed transport states*. J. Appl. Phys., **93**, 6084, 2003.
- Z. Y. Pang, Y. X. Chen, T. T. Liu, Y. P. Zhang, S. J. Xie, S. S. Yan, & S. H. Han: *Giant magnetoresistance in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/Alq(3)/Co$ sandwiched-structure organic spin valves*. Chin. Phys. Lett., **23**, 1566, 2006.
- N. Papageorgiou, Y. Ferro, E. Salomon, A. Allouche, J. M. Layet, L. Giovanelli, & G. Le Lay: *Geometry and electronic structure of lead phthalocyanine: Quantum calculations via density-functional theory and photoemission measurements*. Phys. Rev. B, **68**, 235105, 2003.
- J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, & T. Venkatesan: *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*. Nature, **392**, 794, 1998.
- K. T. Park, A. Miller, K. Klier, R. L. Opila, & J. E. Rowe: *Heteroepitaxial copper phthalocyanine on Au(001) studied by high-resolution X-Ray photoelectron spectroscopy*. Surf. Sci., **529**, L285, 2003.
- PeakFit: SeaSolve Software Inc., 1999-2003.
- H. Peisert, M. Knupfer, & J. Fink: *Electronic structure of partially fluorinated copper phthalocyanine ($CuPcF_4$) and its interface to Au(100)*. Surf. Sci., **515**, 491, 2002a.
- H. Peisert, M. Knupfer, & J. Fink: *Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential*. Appl. Phys. Lett., **81**, 2400, 2002b.
- H. Peisert, M. Knupfer, & J. Fink: *Comparison of the electronic structure of $CuPcF_4/ITO$ and $CuPcF_4/Au$ interfaces*. Synth. Met., **137**, 869, 2003.
- H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, & J. Fink: *Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold*. J. Appl. Phys., **91**, 4872, 2002c.
- H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, & J. Fink: *Strong chemical interaction between indium tin oxide and phthalocyanine*. Appl. Phys. Lett., **80**, 2916, 2002d.
- H. Peisert, T. Schwieger, M. Knupfer, M. S. Golden, & J. Fink: *Interface properties of organic/indium-tin oxide and organic/ $GeS(001)$ studied using photoemission spectroscopy*. J. Appl. Phys., **88**, 1535, 2000.
- N. Periasamy, C. Taliani, G. Ruani, & R. Zamboni: *Low energy neutral and charged excitations in α -sexithienyl: A polythiophene model compound*. Synth. Met., **55-57**, 4991, 1993.
- M. Peuckert: *XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides*. J. Phys. Chem., **89**, 2481, 1985.

- P. Peumans, V. Bulovic, & S. R. Forrest: *Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes*. Appl. Phys. Lett., **76**, 2650, 2000.
- S. Ponce, M. A. Pena, & J. L. G. Fierro: *Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites*. Appl. Catal. B, **24**, 193, 2000.
- M. Pope, H. P. Kallmann, & P. Magnante: *Electroluminescence in organic crystals*. J. Chem. Phys., **38**, 2042, 1963.
- M. Pope & C. E. Swenberg: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, New York, Oxford, 1999.
- C. J. Powell, N. E. Erickson, & T. E. Madey: *Results of a joint auger/ESCA round robin sponsored by astm committee E-42 on surface analysis : Part I. ESCA results*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **17**, 361, 1979.
- W. Prellier, P. Lecoeur, & B. Mercey: *Colossal-magnetoresistive manganite thin films*. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, R915, 2001.
- A. Rajagopal & A. Kahn: *Photoemission spectroscopy investigation of magnesium–Alq₃ interfaces*. J. Appl. Phys., **84**, 355, 1998.
- A. Rajagopal, C. I. Wu, & A. Kahn: *Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions*. J. Appl. Phys., **83**, 2649, 1998.
- M. G. Ramsey, G. Koller, I. Kardinal, & F. P. Netzer: *High resolution XPS of bithiophene on clean and S modified Ni(110)*. Surf. Sci., **352-354**, 128, 1996.
- B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, & J. Poortmans: *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*. Prog. Photovolt., **15**, 659, 2007.
- K. Richter & B. Peplinski: *Energy calibration of electron spectrometers*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **13**, 69, 1978.
- T. Riedl: *La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-Dünnschichten auf SrTiO₃(001)-Substrat: Struktur und Mn-Wertigkeit*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.
- J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, & T. Jirsak: *The bonding of sulfur to Pd surfaces: photoemission and molecular-orbital studies*. Chem. Phys. Lett., **296**, 421, 1998.
- J. A. Rodriguez & J. Hrbek: *Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: Unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization*. Acc. Chem. Res., **32**, 719, 1999.
- J. A. Rodriguez, T. Jirsak, & S. Chaturvedi: *Reaction of S₂ and SO₂ with Pd/Rh(111) surfaces: Effects of metal–metal bonding on sulfur poisoning*. J. Chem. Phys., **110**, 3138, 1999.
- A. Ruocco, M. P. Donzello, F. Evangelista, & G. Stefani: *Relevance of the electron energy-loss spectroscopy for in situ studies of the growth mechanism of copper phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al(100)*. Phys. Rev. B, **67**, 155408, 2003.
- A. Ruocco, F. Evangelista, R. Gotter, A. Attili, & G. Stefani: *Evidence of Charge Transfer at the Cu-Phthalocyanine/Al(100) Interface*. J. Phys. Chem. C, **112**, 2016, 2008.
- M. Sahana, T. Walter, K. Dorr, K.-H. Muller, D. Eckert, & K. Brand: *Magnetic properties of hetero-epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ superlattices*. J. Appl. Phys., **89**, 6834, 2001.

- T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, & M. Takanashi: *Electronic structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ studied by photoemission and X-Ray-absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, **51**, 13942, 1995.
- W. R. Salaneck & M. Fahlman: *Hybrid interfaces of conjugate polymers: Band edge alignment studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy*. J. Mater. Res., **19**, 1917, 2004.
- W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, & J. J. Pireaux: *Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications*. Marcel Dekker, New York, 2002. And references therein.
- W. R. Salaneck, S. Stafström, & J.-L. Bredas: *Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices*. Cambridge University Press, 1996.
- A. Salleo: *Charge transport in polymeric transistors*. Materials Today, **10**, 38, 2007.
- T. S. Santos, J. S. Lee, P. Migdal, I. C. Lekshmi, B. Satpati, & J. S. Moodera: *Room-temperature tunnel magnetoresistance and spin-polarized tunneling through an organic semiconductor barrier*. Phys. Rev. Lett., **98**, 016601, 2007.
- S. Sanvito: *Injecting and controlling spins in organic materials*. J. Mater. Chem., **17**, 4455, 2007.
- S. Sanvito & A. R. Rocha: *Molecular-spintronics: The art of driving spin through molecules*. J. Comput. Theor. Nanosci., **3**, 624, 2006.
- S. Scheinert & G. Paasch: *Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors*. Phys. Status Solidi A, **6**, 1263, 2004.
- K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Roman, & J. A. Martin-Gago: *The interaction of Pt with $TiO_2(110)$ surfaces: a comparative xPS, UPS, ISS, and ESD study*. Surf. Sci., **345**, 261, 1996.
- R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, C. D. Merritt, L. A. Crisafulli, H. Murata, & Z. H. Kafafi: *Determination of interface dipole and band bending at the Ag/tris (8-hydroxyquinolino) gallium organic Schottky contact by ultraviolet photoemission spectroscopy*. Surf. Sci., **450**, 142, 2000.
- M. Schmalz, R. Schöllhorn, & R. Schlögl: *d- Elektronendichte in formalen d^0 - Systemen aus der Multiplettaufspaltung im Photoelektronenspektrum von Permanganen*. Angew. Chem., **103**, 983, 1991.
- L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, & M. Grätzel: *Organic dye for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells*. Adv. Mater., **17**, 813, 2005.
- G. Schön: *High resolution auger electron spectroscopy of metallic copper*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **1**, 377, 1972.
- F. Schreiber: *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*. Phys. Status Solidi A, **201**, 1037, 2004.
- T. Schwieger: *Electronic structure studies of the organic semiconductors Alq_3 , MePc and α -NPD*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2002.

- T. Schwieger, X. Liu, H. Peisert, B. Adolphi, N. Kiriy, & M. Knupfer: *Electronic properties of interfaces between different sexithiophenes and gold*. J. Appl. Phys., **97**, 123712, 2005.
- T. Schwieger, H. Peisert, M. S. Golden, M. Knupfer, & J. Fink: *Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. B, **66**, 155207, 2002.
- T. Schwieger, H. Peisert, & M. Knupfer: *Direct observation of interfacial charge transfer from silver to organic semiconductors*. Chem. Phys. Lett., **384**, 197, 2004.
- M. Schwoerer & H. C. Wolf: *Flach, flexibel und organisch*. Physik Journal, **7**, 29, 2008.
- J. C. Scott: *Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices*. J. Vac. Sci. Technol. A., **21**, 521, 2003.
- M. P. Seah: *Post-1989 Calibration energies for X-Ray photoelectron spectrometers and the 1990 Josephson constant*. Surf. Interface Anal., **14**, 488, 1989.
- M. P. Seah & W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal., **1**, 2, 1979.
- B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajaoui, P. Lang, & F. Garnier: *Polymorphism and charge transport in vacuum-evaporated sexithiophene films*. Chem. Mater., **6**, 1809, 1994.
- B. Servet, S. Ries, M. Trotel, P. Alnot, G. Horowitz, & F. Garnier: *X-Ray determination of the crystal structure and orientation of vacuum evaporated sexithiophene films*. Adv. Mater., **5**, 461, 1993.
- B. C. Shekar, J. Lee, & S.-W. Rhee: *Organic thin film transistors: Materials, processes and devices*. Korean J. Chem. Eng., **21**, 267, 2004.
- C. Shen, I. G. Hill, & A. Kahn: *Role of electrode contamination in electron injection at Mg:Ag/Alq₃ interfaces*. Adv. Mater., **11**, 1523, 1999.
- C. Shen & A. Kahn: *Electronic structure, diffusion, and p-doping at the Au/F₁₆CuPc interface*. J. Appl. Phys., **90**, 4549, 2001a.
- C. Shen & A. Kahn: *The role of interface states in controlling the electronic structure of Alq₃/reactive metal contacts*. Organic Electronics, **2**, 89, 2001b.
- C. Shen, A. Kahn, & J. Schwartz: *Chemical and electrical properties of interfaces between magnesium and aluminum and tris-(8-hydroxy quinoline) aluminum*. J. Appl. Phys., **89**, 449, 2001.
- Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, & G. G. Malliaras: *How to make ohmic contacts to organic semiconductors*. J. Chem. Phys. Phys. Chem., **5**, 16, 2004.
- J. H. Shim, K. V. Raman, Y. J. Park, T. S. Santos, G. X. Miao, B. Satpati, & J. S. Moodera: *Large spin diffusion length in an amorphous organic semiconductor*. Phys. Rev. Lett., **100**, 226603, 2008. ISSN 0031-9007.
- D. A. Shirley: *High-resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Phys. Rev. B, **5**, 4709, 1972.
- V. Shklover, S. Schmitt, E. Umbach, F. S. Tautz, M. Eremtchenko, Y. Shostak, J. A. Schaefer, & M. Sokolowski: *Strong K-induced changes in perylene-tetracarboxylic-dianhydride films on Ag(1 1 0) studied by HREELS and LEED*. Surf. Sci., **482-485**, 1241, 2001.

- G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, & T. H. Geballe: *Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material.* Phys. Rev. B, **53**, 14434, 1996.
- H. Spanggaard & F. C. Krebs: *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics.* Solar Energy Materials and Solar Cells, **83**, 125, 2004.
- M. S. Sze: *Physics of Semiconductor Devices.* John Wiley & Sons, 1981.
- H. Taguchi, A. Sugita, M. Nagao, & K. Tabata: *Surface characterization of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ powder annealed in air.* J. Solid State Chem., **119**, 164, 1995.
- O. Tal, Y. Rosenwaks, Y. Preezant, N. Tessler, C. K. Chan, & A. Kahn: *Direct determination of the hole density of states in undoped and doped amorphous organic films with high lateral resolution.* Phys. Rev. Lett., **95**, 256405, 2005.
- C. Taliani & L. M. Blinov: *The electronic structure of solid α -sexithiophene.* Adv. Mater., **8**, 353, 1996.
- J. Tang, C. S. Lee, & S. T. Lee: *Electronic structure of organic/organic heterojunctions: From vacuum alignment to fermi level pinning.* J. Appl. Phys., **101**, 064504, 2007.
- J. X. Tang, K. M. Lau, C. S. Lee, & S. T. Lee: *Substrate effects on the electronic properties of an organic/organic heterojunction.* Appl. Phys. Lett., **88**, 232103, 2006.
- F. S. Tautz, M. Eremtchenko, J. A. Schaefer, M. Sokolowski, V. Shklover, K. Glockler, & E. Umbach: *A comparison of the chemisorption behaviour of PTCDA on different Ag surfaces.* Surf. Sci., **502-503**, 176, 2002.
- C. Tejedor, F. Flores, & E. Louis: *Metal-semiconductor interface - Si (111) and zincblende (110) Junctions.* J. Phys. C.: Solid State Phys., **10**, 2163, 1977.
- R. Telesca, H. Bolink, S. Yunoki, G. Hadziioannou, P. T. Van Duijnen, J. G. Snijders, H. T. Jonkman, & G. A. Sawatzky: *Density-functional study of the evolution of the electronic structure of oligomers of thiophene: Towards a model hamiltonian.* Phys. Rev. B, **63**, 155112, 2001.
- S. Terada, T. Ykokoyama, M. Sakano, A. Imansishi, Y. Kitajima, M. Kiguchi, Y. Okamoto, & T. Ohta: *Thiophene adsorption on Pd(111) and Pd(100) surfaces studied by total-reflection S K-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopy.* Surf. Sci., **414**, 107, 1998.
- J. Tersoff: *Schottky barrier heights and the continuum of gap states.* Phys. Rev. Lett., **52**, 465, 1984.
- J. Tersoff: *Schottky barriers and semiconductor band structures.* Phys. Rev. B, **32**, 6968, 1985.
- C. Thiele, K. Dorr, L. Schultz, E. Beyreuther, & W.-M. Lin: *Piezoelectrically induced resistance modulations in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ field effect devices.* Appl. Phys. Lett., **87**, 162512, 2005.
- J. J. Thompson: Philos. Mag., **47**, 547, 1899.
- L. H. Tjeng, R. Hesper, A. C. L. Heessels, A. Heeres, H. T. Jonkman, & G. A. Sawatzky: *Development of the electronic structure in a K-doped C_{60} monolayer on a Ag(1 1 1) surface.* Solid State Commun., **103**, 31, 1997.

- Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, & D. Fork: *Growth of colossal magnetoresistance thin films on silicon*. Appl. Phys. Lett., **69**, 1005, 1996.
- M. Trometer, R. Even, J. Simon, A. Dubon, J.-Y. Laval, J. P. Germain, A. P. Maleysson, & H. Robert: *Sensors and Actuators B*, **8**, 129, 1992.
- J. M. Tura, P. RegullL, L. Victori, & M. D. Decastellar: *XPS and Ir (Atr) analysis of Pd Oxide-films obtained by electrochemical methods*. Surf. Interface Anal., **11**, 447, 1988.
- P. Vaeterlein, M. Schmelzer, J. Taborski, T. Krause, F. Viczian, P. Bauerle, R. Fink, E. Umbach, & W. Wurth: *Orientation and bonding of thiophene and 2,2-bithiophene on Ag(111): a combined near edge X-ray absorption fine structure and Xalpha scattered-wave study*. Surf. Sci., **452**, 20, 2000.
- J. H. van Vleck: *The dirac vector model in complex spectra*. Phys. Rev., **45**, 405, 1934.
- H. Vazquez, Y. Dappe, J. Ortega, & F. Flores: *A unified model for metal/organic interfaces: IDIS, "pillow" effect and molecular permanent dipoles*. Appl. Surf. Sci., **254**, 378, 2007a.
- H. Vazquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, & F. Flores: *Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces: "pillow" effect, induced density of interface states, and charge neutrality level*. J. Chem. Phys., **126**, 144703, 2007b.
- H. Vazquez, F. Flores, & A. Kahn: *Induced density of states model for weakly-interacting organic semiconductor interfaces*. Organic Electronics, **8**, 241, 2007c.
- H. Vazquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Perez, & A. Kahn: *Barrier formation at metal-organic interfaces: dipole formation and the charge neutrality level*. Appl. Surf. Sci., **234**, 107, 2004a.
- H. Vazquez, W. Gao, F. Flores, & A. Kahn: *Energy level alignment at organic heterojunctions: Role of the charge neutrality level*. Phys. Rev. B, **71**, 041306, 2005.
- H. Vazquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Perez, F. Flores, & A. Kahn: *Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: Role of the charge neutrality level*. Europhys. Lett., **65**, 802, 2004b.
- H. Vinzelberg, J. Schumann, D. Elefant, R. B. Gangineni, J. Thomas, & B. Büchner: *Low temperature tunneling magnetoresistance on (La, Sr)MnO₃/Co junctions with organic spacer layers*. J. Appl. Phys., **103**, 093720, 2008.
- C. D. Wagner: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer, 1979.
- C. D. Wagner, L. H. Gale, & R. H. Raymond: *2-dimensional chemical-state plots - standardized data set for use in identifying chemical-states by X-Ray photoelectron-spectroscopy*. Anal. Chem., **51**, 466, 1979.
- K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, & K. Leo: *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*. Chem. Rev., **107**, 1233, 2007.
- A. Wan, J. Hwang, F. Amy, & A. Kahn: *Impact of electrode contamination on the alpha-NPD/Au hole injection barrier*. Organic Electronics, **6**, 47, 2005.
- K. Wandelt: *The local work function: Concept and implications*. Appl. Surf. Sci., **111**, 1, 1997.

- X. Wang, X. Ding, Z. Li, Y. Zhan, I. Bergenti, V. Dediu, C. Taliani, Z. Xie, B. Ding, X. Hou, W. Zhang, & F. Xu: *Modification of the organic/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ interface by in situ gas treatment*. Appl. Surf. Sci., **253**, 9081, 2007.
- R. Waser, editor: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- G. Weiser & S. Möller: *Influence of molecular anisotropy on the optical properties of nanocrystalline films of π -conjugated systems*. Organic Electronics, **5**, 91, 2004.
- G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, E. E. Chaban, & J. E. Rowe: *Surface effects in photoemission from alkali-fullerides*. Solid State Commun., **83**, 785, 1992.
- R. Winkler & M. Oestreich: *Spintronik*. Physik Journal, **3**, 39, 2004.
- S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, & D. M. Treger: *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*. Science, **294**, 1488, 2001.
- M. W. Wu & E. M. Conwell: *Transport in α -sexithiophene films*. Chem. Phys. Lett., **2666**, 363, 1997.
- C.-S. Xiong, L. Pi, Y.-H. Xiong, Y.-B. Jia, G.-E. Zhou, Z.-P. Jian, & X.-G. Li: *The preparation and demonstration of epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3- δ} films/(110) orientation*. Solid State Commun., **114**, 341, 2000.
- Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, & J. Shi: *Giant magnetoresistance in organic spin-valves*. Nature, **427**, 821, 2004.
- J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, & S. R. Forrest: *A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell*. Adv. Mater., **17**, 66, 2005.
- L. Yan, N. J. Watkins, S. Zorba, Y. L. Gao, & C. W. Tang: *Thermodynamic equilibrium and metal-organic interface dipole*. Appl. Phys. Lett., **81**, 2752, 2002.
- G. Yoshikawa, M. Kiguchi, S. Ikeda, & K. Saiki: *Molecular orientations and adsorption structures of α -sexithienyl thin films grown on Ag(110) and Ag(111) surfaces*. Surf. Sci., **559**, 77, 2004.
- V. Young & T. Otagawa: *XPS studies on strontium compounds*. Appl. Surf. Sci., **20**, 228, 1985.
- A. Zangwill: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- Y. Q. Zhan, I. Bergenti, L. E. Hueso, V. Dediu, M. P. de Jong, & Z. S. Li: *Alignment of energy levels at the Alq₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ interface for organic spintronic devices*. Phys. Rev. B, **76**, 045406, 2007.
- Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, & A. Blik: *Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides*. Appl. Catal., A, **235**, 79, 2002.
- W. Zhao, E. Salomon, Q. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, & A. Kahn: *Substrate-dependent electronic structure of an organic heterojunction*. Phys. Rev. B, **77**, 165336, 2008.