



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
FACHBEREICH MATERIAL- UND GEOWISSENSCHAFTEN
FACHGEBIET OBERFLÄCHENFORSCHUNG

**Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen
organischer und anorganischer Halbleiter:
Präparation, Modifikation und Charakterisierung von
Grenzflächen und Kompositen**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegte und genehmigte Dissertation von

Dipl.-Ing. Eric Mankel

aus Frankenberg / Eder

Darmstadt im August 2011

Berichter: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
Mitberichter: Prof. Dr. Heinz von Seggern
Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
Prof. Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung: 24. Juni 2010
Tag der Prüfung: 29. September 2010

Wer hohe Türme bauen will, muß
lange am Fundament verweilen.

Anton Bruckner (1824-1896)

Inhaltsverzeichnis

I. Experimentelle und theoretische Grundlagen	7
1. Eigenschaften organischer Halbleiter	8
1.1. Einleitung	8
1.2. Energetische Verteilung der elektronischen Zustände	10
1.3. Transporteigenschaften	11
1.4. Wie groß ist eigentlich die „richtige“ HOMO/LUMO-Lücke?	14
2. Photoelektronenspektroskopie	18
2.1. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	18
2.2. Entwicklung der Linienintensitäten im Grenzflächenexperiment	20
2.3. Entwicklung der Linienenergien im Grenzflächenexperiment	23
2.4. Die energetische Auflösung des Elektronenspektrometers	25
3. Aufgabenstellung dieser Arbeit	28
II. Modellexperimente auf inerten anorganischen Substraten	29
4. Einleitung	30
5. Verwendete Materialien	33
5.1. Wolframselenid	33
5.2. PTCDA und CuPc	34
6. Meßergebnisse der Grenzflächenbildung auf WSe₂-Substraten	42
6.1. PTCDA auf WSe ₂	42
6.2. CuPc auf WSe ₂	47
7. Diskussion	51
7.1. Einleitung	51
7.2. Bestimmung der transferierten Ladungsmenge	51
7.3. Anzahl der ionisierten Moleküle	55
7.4. Wo kommen die Ladungen her - wo gehen die Ladungen hin?	56
7.5. Zustandsdichten - Ein Vergleich mit amorphem Silizium	60
7.6. Füllen und Entleeren	61
7.7. Bestimmung der globalen Zustandsdichte	61
7.8. Energiedispersive Messung der Zustandsdichte in der Energielücke	63
7.9. Verlauf der Zustandsdichte die Sättigung der Fermienergie	70
8. Zusammenfassung des Abschnitts „Modellexperimente“	72
III. Organische Solarzellen	73
9. Exzitonen in organischen Materialien	74

10. Untersuchung der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche	76
10.1. Motivation	76
10.2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse	76
10.3. Diskussion der Ergebnisse: Der organische p-n-Kontakt	79
11. Dotieren organischer Halbleiter	86
11.1. Einleitung	86
11.2. Warum überhaupt Dotieren? - Eine Motivation	87
11.3. Experimente	88
11.4. Dotiermodelle für organische Halbleiter	97
12. Zusammenfassung des Abschnitts „organische Solarzellen“	111
IV. Anorganisch-Organische Hybridsysteme für die solare Energiewandlung	113
13. Möglichkeiten der Volumensensibilisierung	114
13.1. Einführung	114
13.2. Die Photosynthese: Ein Zwei-Photonen-Prozeß in der Natur	115
13.3. Zwei-Photonen-Prozesse zur Sensibilisierung	116
13.4. Der stabile angeregte Zustand	119
13.5. Mögliche Materialien	120
14. Grenzflächenexperimente mit ZnSe	124
14.1. Experimentelle Durchführung	124
14.2. Diskussion der Ergebnisse	131
15. Komposite	143
15.1. Experimentelle Durchführung	143
15.2. Diskussion der Meßdaten	147
16. Mögliche Wirkungsgrade eines Zwei-Photonen-Prozesses	151
16.1. Einführung	151
16.2. Randbedingungen zur Modellierung	152
16.3. Die ultimative Effizienz	153
16.4. Das detaillierte Gleichgewichtslimit	156
17. Zusammenfassung des Abschnitts „Hybridsysteme“	162
Literaturverzeichnis	163
Danksagung	170
Zum Schluß...	172

Teil I.

**Experimentelle und theoretische
Grundlagen**

1. Eigenschaften organischer Halbleiter

1.1. Einleitung

Organische Materialien treten als Funktionsmaterialien seit dem letzten Drittel des 20. Jahrhunderts mehr und mehr in Erscheinung. Die drei bekanntesten Beispiele, in denen elektronische Bauteile mit Hilfe organischer Stoffe verwirklicht wurden, sind der organische Feldeffekttransistor, der im Jahre 1986 von Tsumura et al. vorgestellt wurde [1], die organische Solarzelle und die organische Leuchtdiode, die von Tang bzw. von Tang und van Slyke in den Jahren 1986 bzw. 1987 publiziert wurden [2, 3]. In den kommerziellen Bereich am weitesten vorgedrungen sind die organischen Leuchtdioden, die für Anzeigen und Displays ohne Hintergrundbeleuchtung verwendet werden können und sehr flach sind. Dabei wachsen die Displaygrößen kontinuierlich. Im Jahr 2007 konnte Sony beispielsweise den ersten kommerziellen OLED-Fernseher vorstellen, dessen Bildschirmgröße bei 11" Bilddiagonale liegt. Auch organische Solarzellen sind mittlerweile kommerziell erhältlich und werden schon seit einigen Jahren von der Firma Konarka vertrieben.

Für das steigende Interesse an neuen organischen Materialien gibt es eine vielschichtige Anzahl von Gründen. Zum einen gibt es eine nachfrageorientierte Triebkraft. Die modernen Industriegesellschaften benötigen zur Festigung und Weiterentwicklung ihres hohen Lebensstandards elektronische Bauteile mit hoher Effizienz (z.B. LED) und niedrigen Herstellungskosten. Die hohe Nachfrage nach verfügbarer Energie kann auch mit Hilfe neuer Funktionsmaterialien (Solarzelle) besser befriedigt werden. Zum anderen gibt es auch eher angebotsorientierte Gründe. Ein wichtiger Punkt ist die große Variationsbreite, mit der sich die chemischen und elektronischen Eigenschaften organischer Materialien verändern lassen. Die offensichtliche Möglichkeit, sich funktionelle Eigenschaften maßschneidern zu können, eröffnet einen großen Freiraum, um hohe Effizienzen und gezielte Eigenschaften prinzipiell planen und einstellen zu können.

Die Hoffnung, die sich bei der Verwendung organischer Funktionsmaterialien gegenüber anorganischen ergibt, ist eine leichtere Verarbeitung und damit eine Senkung der Bauteilkosten. Durch die Löslichkeit der molekularen Bausteine in gängigen Lösungsmitteln können organische Materialien beispielsweise durch alternative Verfahren wie Drucken oder Lackschleudern (spin-coating) aufgebracht werden, was bei anorganischen Materialien nicht so ohne weiteres möglich ist. Das Verdampfen stellt eine weitere Methode dar, die bei der Bauteilfertigung unter Verwendung von molekularen organischen Halbleitern möglich ist. Gegenüber einigen anorganischen Halbleitermaterialien wie Silizium oder Oxiden stellt dies einen Vorteil dar, da diese sich in der Regel nicht verdampfen lassen. Der Vorteil liegt darin, daß sich durch Verdampfen kontinuierliche Herstellungsmethoden anwenden lassen.

Durch organische Materialien erschließen sich auch neue Anwendungen, wie die Realisierung flexibler Bauteile auf verformbaren Substraten, die prinzipiell im roll-to-roll-Verfahren (kontinuierliches Herstellungsverfahren) prozessiert werden können. Ein weiterer Aspekt im Hinblick auf neue Anwendungsbereiche ist die mögliche Kombination von Bauteileigenschaften, wie es sich im leuchtenden Transistor darstellt [4].

Die Frage der Nachhaltigkeit von organischen Funktionsbauteilen läßt sich ebenfalls differenziert diskutieren. Einerseits besitzen insbesondere organische Leuchtdioden eine erhöhte Effizienz gegenüber konventionellen Leuchtmitteln (Glühlampe). Die Rekombinationszonen in organischen Leuchtdioden sind nur 5 nm bis 200 nm dick. Dadurch ist es möglich, ein Bauteil mit nur sehr

geringem Materialverbrauch zu bauen. Ähnlich ist es in organischen Solarzellen. Die Effizienzen sind hier zwar geringer, aber die optimalen Schichtdicken liegen im Bereich von weniger als 50 nm, was ebenfalls zu einem geringen Materialverbrauch führt und sich damit als umweltschonend und nachhaltig erweist. Zum Vergleich: Die Schichtdicken einer Siliziumsolarzelle betragen zwischen 150 μm und 300 μm , die Schichtdicken einer anorganischen Dünnschichtsolarzelle der zweiten Generation liegen zwischen 5 μm und 10 μm . Andererseits muß beachtet werden, daß sich bei vielen organischen Funktionsbauteilen eine begrenzte Lebensdauer ergibt [5], deren Erhöhung auch Gegenstand der aktuellen Forschung ist [6]. Wegen der angestrebten niedrigen Kosten organischer Bauteile wird allerdings auch häufig von „Wegwerfprodukten“ [7] gesprochen. Die organischen Materialien sind zudem aufgrund ihrer hohen Verdünnung und ihrer Kombination mit der Einkapselung und Substratschichten oftmals nicht recyclebar (das gilt allerdings auch für viele anorganische Funktionsbauteile wie Computerschrott). Unter diesem Aspekt ist die Frage der Nachhaltigkeit also kontrovers zu diskutieren. Ein weiterer kritischer Punkt ist, daß der Ausgangspunkt eines Großteils der verwendeten organischen Materialien petrochemische Produkte sind. Auch die Energie bei der Herstellung hochreiner organischer Materialien stammt heute zum Großteil aus fossilen Energieträgern. Die Herstellungskosten von Bauteilen mit organischen Komponenten erscheinen deswegen zum heutigen Zeitpunkt niedrig. Ob sich die durch niedrige Ressourcenpreise heutzutage positiv erscheinende Wirtschaftlichkeit auch weiterhin halten läßt, wird die Zukunft zeigen.

Ungebrochen ist allerdings das akademische Interesse an organischer Elektronik. Der Grund hierfür ist nicht zuletzt die Tatsache, daß sich die wissenschaftlichen Erkenntnisse über organische Elektronik interdisziplinär in verschiedene Themenbereiche einordnen lassen und beispielsweise Antworten auf Fragen der Physik, der Chemie, der Elektrotechnik, aber auch der Biologie geben. Die vielen Aspekte bei der Forschung an organischer Elektronik helfen dabei, Mechanismen fachübergreifend zu verstehen. Das Interesse ist beispielhaft in Abbildung 1.1 dokumentiert. Hier ist die Anzahl der Publikationen pro Jahr aufgetragen, die unter dem Stichwort „organische Elektronik“ veröffentlicht wurden.

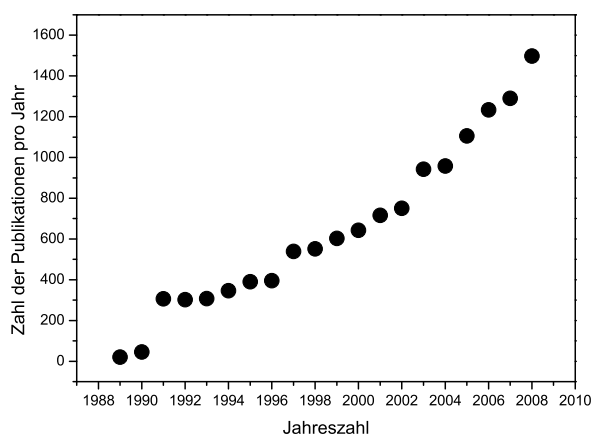


Abbildung 1.1.: Anzahl der pro Jahr veröffentlichten Publikationen unter dem Stichwort „organische Elektronik“. Der exponentielle Anstieg ist ein Zeichen für ein großes Interesse an den abgedeckten Themenfeldern. (Quelle für die Datenpunkte: Web of Science)

Es ist zu erkennen, daß die differentielle Publikationsanzahl stetig ansteigt und sich ein beschleunigender Anstieg des Wissens abzeichnet. Die Gesamtanzahl aller bisher zum Stichwort organische Elektronik veröffentlichten Beiträge liegt bei ca. 13.000 seit dem Jahr 1986. Die Summe aller Publikationen bis zum jeweiligen Zeitpunkt (also das Integral unter der Kurve 1.1) besitzt einen annähernd exponentiellen Verlauf. Aus ihm kann geschlossen werden, daß sich das Wissen über organische Elektronik in etwa alle fünf Jahre verdoppelt¹. Die enorme Anzahl an Publikationen zeigt aber auch deutlich, daß sich das Wissen über die Vorgänge in organischen Bauteilen in viele Einzelbereiche aufgespalten haben muß. Wenn man davon ausgeht, daß ein durchschnittlicher Mensch nicht mehr als zwei Veröffentlichungen pro Tag über einen Zeitraum von 20 Jahren lesen und verstehen kann, wird ersichtlich, daß es mittlerweile keinen Universalgelehrten mehr geben

¹Dies gilt mit sehr guter Genauigkeit für die letzten zwölf Jahre.

kann, der das gesamte Wissen über organische Elektronik auf sich vereinigt². Es ist zu hoffen, daß sich aus dieser Fülle an Informationen diejenigen herauskristallisieren, die für eine nachhaltige Entwicklung dieser neuartigen Technologie am Wichtigsten sind.

Im weiteren Verlauf dieser Einleitung sollen die wichtigsten physikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter kurz vorgestellt und mit den Eigenschaften anorganischer Halbleiter verglichen werden³. Im Einzelnen wird auf die Verteilung der elektronischen Zustände, Transportphänomene und die Größe der Energielücke eingegangen.

1.2. Energetische Verteilung der elektronischen Zustände

In organischen Systemen gibt es molekulare Einheiten mit starken intramolekularen Bindungen. Dies führt zu einer starken Aufspaltung der Valenzorbitale und einer molekularen Energielücke zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO). Die Wechselwirkung zwischen den molekularen Bausteinen ist geringer und zumeist nur van-der-Waals-artig. Im Hinblick auf die Stärke der intramolekularen Wechselwirkung und energetischen Verteilung der elektronischen Zustände im Valenzbereich lassen sich in der Literatur im Wesentlichen zwei Modelle finden: Zum einen das eher von anorganischen Halbleitern motivierte Modell eines hochkristallinen, zum anderen das von den Transporteigenschaften motivierte Modell eines amorphen Festkörpers.

Das *hochkristalline* Modell geht davon aus, daß jedes Molekül einen besetzten HOMO-Zustand und einen unbesetzten LUMO-Zustand besitzt. Dazwischen befindet sich die Energielücke des Moleküls. Treten die einzelnen Moleküle miteinander in Wechselwirkung, spalten sich diese Zustände in Bänder auf. Im hochkristallinen Modell befinden sich keinerlei Zustände in der Energielücke. Die Größe der Energielücke wird durch die energetische Lage der Bandkanten zueinander definiert. Der elektronische Transport wird durch Bandleitung mit delokalisierten Ladungsträgern beschrieben. Das hochkristalline Modell entspricht im Prinzip den gängigen Bandmodellen anorganischer Halbleiter. Da das hochkristalline Modell eines organischen Halbleiters dem eines anorganischen entspricht, wurde versucht, die Theorien der elektronischen Grenzflächeneigenschaften von anorganischen Metall-/Halbleiterkontakten [13] auf die Meßergebnisse von organischen Halbleitern mit Metallen anzuwenden [14]. Eine wichtige Einflußgröße bei der Beschreibung dieser Grenzflächen ist der sogenannte Screening-Faktor S , der die Verschiebung der Fermienergie im organischen Halbleiter an der Metallgrenzfläche in Relation zur Differenz der Austrittsarbeiten der Kontaktmaterialien beschreibt. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Grenzflächen von Metallen zu organischen Halbleitern analog zu denen mit anorganischen Halbleitern beschreiben lassen. In das hochkristalline Modell lassen sich auch Experimente zur Bestimmung der Bandstruktur mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie einordnen. Hier läßt sich am Beispiel eines PTCDA-Kristalls zeigen, daß es eine Elektronendispersion in kristallinen organischen Materialien geben kann [15]. Allerdings werden auch hier nur sehr schmale „Bänder“ von ca. 200 meV Breite gemessen, was im Vergleich zu anorganischen Kristallen sehr wenig ist.

Dem hochkristallinen Modell gegenüber steht das *amorphe* Modell eines organischen Festkörpers. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen molekularen Bausteinen organischer Halbleiter sind hier schwach. Es lassen sich zwei Beiträge zur energetischen Verteilung der elektronischen Zustände voneinander unterscheiden: Ein Fernordnungsbeitrag und ein Polarisationsbeitrag. Die fehlende Fernordnung der Moleküle führt zu einer leicht unterschiedlichen Umgebung eines jeden Moleküls und damit zu einer statistischen (Gauß-)Verteilung der Zustände. Die Energielücken der einzelnen Moleküle bleiben unverändert, so daß das Maximum der Gaußverteilung repräsentativ für die Energielücke der Moleküle ist. Im Falle einer starken Polarisation der Moleküle treten

²Zum Vergleich: Als der letzte Universalgelehrte des Gesamtwissens der Menschheit seit ihrem Bestehen gilt im Allgemeinen Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832).

³Die verschiedenen Quellen befinden sich dabei in [8–12]

elektrostatische Beiträge hinzu und verändern die Energielückenabstände der einzelnen Moleküle [16]. In diesem Fall sind die Energiezustände ebenfalls statistisch verteilt, jedoch sind die Maxima der Zustandsdichteverteilungen nicht mehr repräsentativ für die Energielücken eines Moleküls. Sowohl der Fernordnungs- als auch der Polarisationsbeitrag sind Grenzfälle in der Beschreibung organischer Halbleitersysteme, die Realität wird sich aus beiden Beiträgen zusammensetzen. Die Vorstellung der energetischen Zustandsdichteverteilung ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt, wobei das Bild keine Polarisationsbeiträge enthält.

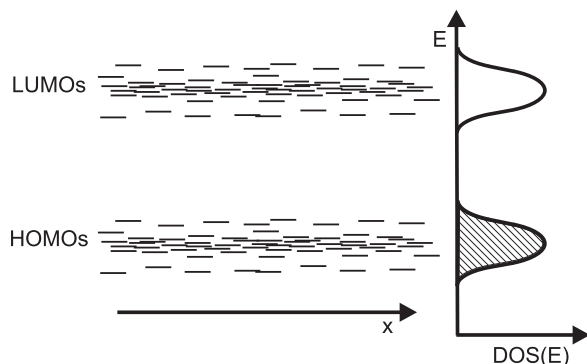


Abbildung 1.2.: Modell der Verteilung der elektronischen Zustände organischer Halbleiter im Bereich der Energielücke. Die Vorstellung geht davon aus, daß jedes Molekül einen höchsten besetzten und einen niedrigsten unbesetzten Zustand mit sich bringt. Die Wechselwirkungen zwischen den molekularen Bausteinen sind schwach. Durch fehlende Fernordnung und Polarisation beim Bilden des Festkörpers sind die Energien der Zustände statistisch verteilt und können (zumindest nahe der Maxima) durch Gaußkurven beschrieben werden.

Im amorphen Modell befinden sich, je nach Halbwertsbreite der Zustandsdichteverteilung, mehr oder weniger Zustände innerhalb der ursprünglichen molekularen Energielücke. Die Größe der Energielücke kann entweder über die Maxima der Gaußverteilungen oder deren Einsatzkanten (bei ca. 3σ) definiert werden. Der elektronische Transport erfolgt durch das Springen von Ladungsträgern zum benachbarten Molekül (Hopping). Mit dem amorphen Modell und der Hoppingleitung lassen sich weitere Spezifika der Transporteigenschaften organischer Halbleiter beschreiben, weswegen darauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

1.3. Transporteigenschaften

Eine Größe, an der sich wichtige physikalische Unterschiede zwischen anorganischen und organischen Systemen gut diskutieren lassen, ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , die von der Ladungsträgerdichte der angeregten Ladungsträger n und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ abhängt ($\sigma = e \cdot n \cdot \mu$).

Betrachten wir zunächst die *intrinsische Dichte angeregter Ladungsträger* n , wobei wir im folgenden nur die Elektronen berücksichtigen. Die Menge an angeregten Ladungsträgern kann berechnet werden, indem die Zustandsdichtefunktion $D(E)$ mit der Fermiverteilung $f(E)$ multipliziert und über die Energie integriert wird (Ausdruck 1.1). $n'(E)$ ist die differentielle Ladungsträgerverteilung.

$$n = \int n'(E) \, dE = \int_{E_F}^{\infty} D(E) \cdot f(E) \, dE \quad (1.1)$$

Die entsprechende Situation für einen anorganischen und einen organischen Halbleiter ist in Abbildung 1.3 gezeigt. $D(E)$ ist die Zustandsdichteverteilung, die beim anorganischen Halbleiter (parabolische Bänder) eine Wurzelfunktion und beim organischen Halbleiter eine Gaußverteilung ist. Durch die Integration von $n'(E)$ ergibt sich die Dichte angeregter Ladungsträger n . Diese Zahl ist durch die schraffierten Flächen gekennzeichnet.

Ein wichtiger Unterschied zwischen anorganischen und organischen Halbleitern ist die Anzahl angeregter Ladungsträger. Es ist zu beachten, daß Abbildung 1.3 nicht maßstabsgetreu gezeichnet ist. Die Größe von n hängt in beiden Systemen von der relativen Lage der Fermienergie zu den Leitungszuständen ab. Die minimale Anzahl angeregter Elektronen oder Löcher ist dann

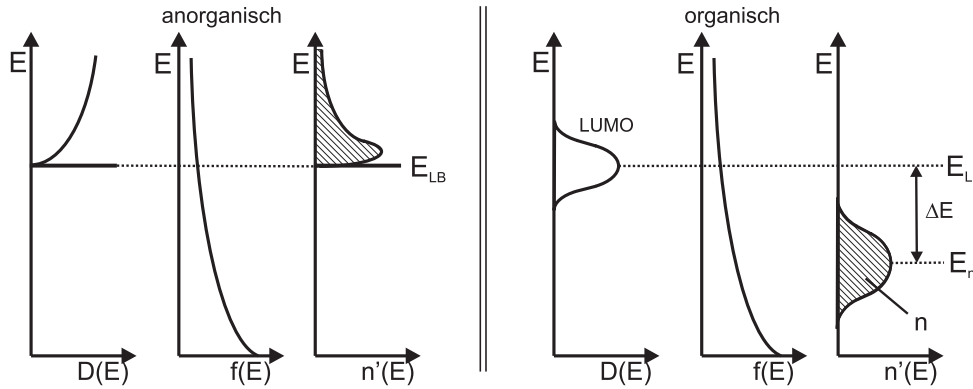


Abbildung 1.3.: Zustandsdichte $D(E)$, Fermiverteilung $f(E)$ (hochenergetischer Ast) und differentielle Ladungsträgerdichte $n'(E)$ für einen anorganischen (links) und einen organischen Halbleiter (rechts). Die schraffierten Flächen bezeichnen die Menge n an thermisch angeregten Ladungsträgern (nicht maßstabgetreu). Es ist zu erkennen, daß der Schwerpunkt der Ladungsträgerverteilung für anorganische Systeme oberhalb der Beweglichkeitskante (Leitungsbandminimum) liegt. Für organische Systeme liegt er jedoch unterhalb der Beweglichkeitskante.

vorhanden, wenn die Fermienergie mittig in der Energielücke liegt (bei Silizium also 550 meV vom Leitungsbandminimum entfernt). Die maximale Anzahl angeregter Elektronen (bzw. Löcher) ist dann vorhanden, wenn die Fermienergie am Leitungsbandminimum (bzw. Valenzbandmaximum) liegt. Die entsprechenden Ladungsträgerdichten liegen dann für Silizium bei Raumtemperatur zwischen 10^{11} (intrinsisch) und 10^{19} 1/cm^3 (hochdotiert). Bei organischen Halbleitern sind die Energielücken größer als bei anorganischen. Auch können die Systeme in der Regel nicht so stark dotiert werden. Bei Standardabweichungen der Zustandsdichte von 100 meV ergeben sich Ladungsträgerdichten zwischen $3,7 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$, wenn die Fermienergie 400 meV vom Zentrum der Zustandsdichteverteilung entfernt ist und $2,1 \cdot 10^4 \text{ 1/cm}^3$, wenn die energetische Entfernung 1,2 eV beträgt (was eher der Fall ist). In organischen Systemen ist also die Konzentration freier Ladungsträger wesentlich geringer als in anorganischen Systemen.

Aus Abbildung 1.3 ist ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen anorganischen und organischen Systemen abzulesen, der die *Ladungsträgerbeweglichkeit* μ betrifft. Der Schwerpunkt der differentiellen Ladungsdichteverteilung $n'(E)$ liegt bei anorganischen Halbleitern oberhalb des Leitungsbandminimums und damit auch energetisch oberhalb der Beweglichkeitskante. Bei organischen Systemen liegt der Schwerpunkt der angeregten Ladungsträger jedoch um den Betrag ΔE unterhalb der Beweglichkeitskante, die sich in der Nähe des Maximums der Zustandsdichteverteilung (E_L) befinden wird (siehe auch weiter unten in Abschnitt 1.4). Daraus ergibt sich die Tatsache, daß die Beweglichkeit μ intrinsischer Ladungsträger in organischen Systemen thermisch aktiviert sein muß ($\mu \sim e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$). Die Größe der Barriere ΔE läßt sich bei einer gaußförmigen Zustandsdichteverteilung berechnen und beträgt $\Delta E = \frac{\sigma^2}{k_B T}$, wobei σ hier die Standardabweichung der Zustandsdichteverteilung ist. Damit ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern (Gleichung 1.2).

$$\mu \sim e^{-\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2} \quad (1.2)$$

Dieses Nicht-Arrhenius-Verhalten der Beweglichkeit ist typisch für organische Halbleiter und steht auch im Gegensatz zum $T^{-\frac{3}{2}}$ -Verhalten der anorganischen Systeme, bei denen die Streuung an Phononen die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit dominiert.

Eine weitere Besonderheit in organischen Systemen ist die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Größe des elektrischen Feldes beim Anlegen einer Spannung. Dieses Phänomen wird auch Poole-Frenkel-Effekt genannt und resultiert direkt aus der schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Die Ladungsträger bewegen sich in einem Hüpfprozeß von Molekül zu Molekül,

wobei bei jedem Sprung eine energetische Barriere überwunden werden muß. Die Höhe der Barriere verringert sich exponentiell mit der Wurzel des elektrischen Feldes, wie es auch beim Übergang von der thermionischen zur Feldemission der Fall ist [17]. Für die feldabhängige Beweglichkeit ergibt sich Ausdruck 1.3.

$$\mu \sim e^{\gamma\sqrt{F}} \quad (1.3)$$

Der Felderhöhungsfaktor γ kann dabei Werte zwischen 0,005 und 0,01 $\sqrt{\text{cm}/\text{V}}$ annehmen [18]. Die Beweglichkeit ist relativ stark vom elektrischen Feld abhängig. Bei $\gamma = 0,005 \sqrt{\text{cm}/\text{V}}$ und einer Erhöhung des Feldes um eine Größenordnung von 10^5 V/cm auf 10^6 V/cm steigt die Beweglichkeit um den Faktor 30. Bei $\gamma = 0,01 \sqrt{\text{cm}/\text{V}}$ wäre es ein Faktor 930.⁴ Bei anorganischen Systemen sind die Ladungsträger delokalisiert und ihre Beweglichkeit ist unabhängig von der Größe des elektrischen Feldes.

Abschließend soll noch auf die *Strom-Spannungs-Charakteristik* organischer Halbleiter eingegangen werden. Die Stromdichte j , die ein Material durchfließt, kann (unter Vernachlässigung von Verschiebe- und Thermoeffekten) durch einen Drift- und einen Diffusionsanteil des Stroms beschrieben werden (Gleichung 1.4).

$$j = en(x)\mu \cdot F(x) + k_B T \mu \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1.4)$$

Eine besondere Rolle spielt die Konzentration freier Ladungsträger n . Wie oben gezeigt, ist n in organischen Halbleitern wesentlich geringer als in anorganischen Materialien. Deswegen besitzen organische Halbleiter in der Regel zu wenige intrinsische Ladungsträger, um Eigenleitung zeigen zu können. In organischen Materialien werden die leitenden Ladungsträger deswegen zumeist über die Kontakte injiziert. Damit ist aber die Ladungsneutralität des Materials nicht mehr gegeben. Die injizierten Ladungsträger erzeugen ein elektrisches Feld $F(x)$, dessen räumlicher Verlauf über die Poissongleichung (1.5) beschrieben werden kann.

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot n(x) \quad (1.5)$$

Die Poissongleichung 1.5 kann nun nach $n(x)$ aufgelöst und in die Stromdichtegleichung 1.4 eingesetzt werden. Unter Vernachlässigung des Diffusionsterms ergibt sich eine Differentialgleichung erster Ordnung der Form $y \cdot y' = \text{const}$ für das Feld $F(x)$. Deren Lösung für das Feld ist in Ausdruck 1.6 angegeben. Hier bei wird angenommen, daß das elektrische Feld am metallischen Kontakt bei $x = 0$ verschwindet ($F(0) = 0$). Das Feld nimmt in der Schicht einen wurzelförmigen Verlauf an.

$$F(x) = \sqrt{\frac{2 \cdot j}{\varepsilon\varepsilon_0 \cdot \mu}} \cdot \sqrt{x} \quad (1.6)$$

Das Potential U , das über eine Schicht mit der Dicke d abfällt, ergibt sich durch Integration über das Feld vom Punkt $x = 0$ bis zum Ende der Schicht bei $x = d$. Das Ergebnis kann nach der Stromdichte j aufgelöst werden und es ergibt sich die typische Strom-Spannungs-Charakteristik für organische Materialien, bei der der Strom quadratisch von der Spannung abhängt (Gleichung 1.7). Der Ausdruck wird auch das Child'sche Gesetz genannt.

⁴Die Felderhöhung entspricht einem Vergrößern der elektrischen Spannung von 1 V auf 10 V bei einer 100 nm dicken Schicht.

$$U = - \int_0^d F(x) dx \quad \Rightarrow \quad j = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \cdot \frac{U^2}{d^3} \quad (1.7)$$

Das Child'sche Gesetz gilt nicht nur für organische Materialien, sondern für alle Isolatoren, die nicht genügend intrinsische Ladungsträger für die Eigenleitung bereitstellen.

1.4. Wie groß ist eigentlich die „richtige“ HOMO/LUMO-Lücke?

In nicht vollständig kristallinen organischen Festkörpern gibt es keine definierte Bandlücke. Jedoch kann eine Energielücke zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten molekularen Zuständen angegeben werden. Die Größe dieser Lücke kann durch unterschiedliche Methoden bestimmt werden. Wenn davon ausgegangen wird, daß die molekularen Einheiten nur sehr schwach miteinander wechselwirken, dann kann der molekulare Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO als charakteristisch für die Energielücke angesehen werden. Dieser würde sich in den Gaußkurven als Abstand zwischen den Maxima von HOMO- und LUMO-Kurven widerspiegeln. Bei starker Wechselwirkung oder starken Polarisierungseffekten könnte es eher angebracht sein, die Einsatzkanten der jeweiligen Orbitale zu betrachten. Die Energielücke ist dann dementsprechend kleiner. In dieser Arbeit wird grundsätzlich das Maximum der Kurven zur Bestimmung der energetischen Lage verwendet.

Neben der Frage, von welcher Position aus die Größe der Energielücke definiert wird, ergeben sich allerdings auch noch unterschiedliche Lückengrößen für unterschiedliche elektronische Anregungszustände. Abbildung 1.2 zeigt die adiabatische statistische Verteilung der Zustände in der Energielücke. Sobald Ladungen eingebracht oder angeregt werden, verändern sich die energetischen Abstände durch Polarisierung. Im Prinzip können vier Lücken voneinander unterschieden werden, die in Abbildung 1.4 vergleichend dargestellt sind (nach [19]):

- Die adiabatische Lücke,
- die Photoemissionslücke (IPES/UPS-Lücke),
- die Transportlücke und
- die exzitonische Lücke.

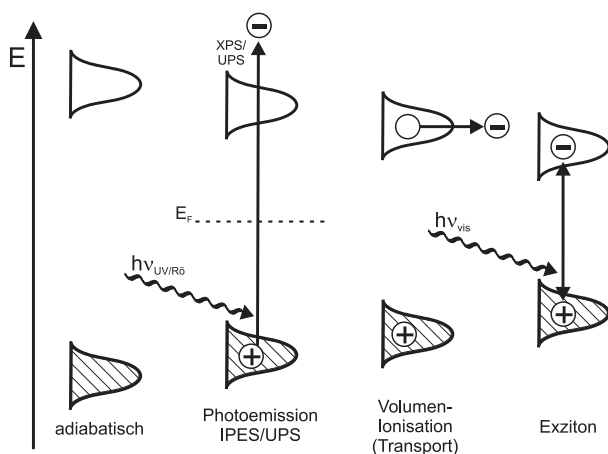


Abbildung 1.4.: Verschiedene Energielücken organischer Halbleiter. Die adiabatische Lücke ist die Energielücke des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes für nicht ionisierte Zustände. Die Lückengrößen verkleinern sich je nach Art und Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Die *adiabatische Lücke* ist die Energielücke des thermodynamischen Gleichgewichtszustands. Sie ist experimentell nicht bestimmbar, kann aber unter Annahmen berechnet werden.

Die *Photoemissionslücke* besitzt eine geringere Energie als die adiabatische Lücke. Um diesen Energieunterschied zu verstehen, muß überlegt werden, welche Folgeprozesse die Photoemission mit sich bringt und in welchem zeitlichen Rahmen diese Prozesse ablaufen. Beim Photoemissionsprozess wird ein Elektron aus dem Material ins Vakuum angeregt. Dieser Vorgang dauert

ca. 10^{-14} s. Im Material verbleibt ein Photoloch. Das Material reagiert auf das Photoloch durch Polarisation der Umgebung. Hierbei können drei verschiedene Polarisationsterme voneinander unterschieden werden [20]:

- Die **elektronische Relaxation**: Die Valenzelektronenwolken der Moleküle reagieren auf die entstandene Ladung und verzerren sich. Die elektronische Relaxation ist sehr schnell (ca. 10^{-16} s) und hat einen sehr hohen energetischen Beitrag zur Polarisation (≥ 1 eV)
- Die **molekulare Relaxation**: Die einzelnen Moleküle reagieren auf die Ladung und verändern beispielsweise ihre intramolekularen Bindungsabstände leicht. Die molekulare Relaxation findet in einem Zeitraum von ca. 10^{-14} s nach dem Photoemissionsprozeß statt. Ihr energetischer Beitrag zur Polarisation liegt in der Größenordnung von 200 meV.
- Die **Gitterrelaxation**: Benachbarte Moleküle reagieren auf die entstandene Ladung und auf die Relaxationsprozesse der einzelnen Moleküle. Es entsteht eine Verzerrung des Gitters. Die Gitterrelaxation ist relativ langsam ($\leq 10^{-14}$ s) und liefert einen energetischen Beitrag von ca. 10 meV zur Polarisation.

Nun kann überlegt werden, welche Relaxationsmechanismen beim Photoemissionsprozeß mitberücksichtigt werden müssen. Die elektronische Relaxation ist schneller als die Photoemission, weswegen der relativ große Relaxationsbeitrag von mehr als 1 eV in den energetischen Lagen der mit Photoemission bestimmten Orbitale mit Sicherheit enthalten sein wird. Die Gitterrelaxation ist langsamer als der Photoemissionsprozeß. Ihr energetischer Beitrag ist sehr klein und wird in den energetischen Lagen der gemessenen Orbitale nicht enthalten sein. Schwierig wird es beim energetischen Beitrag der molekularen Relaxation. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses liegt in der Größenordnung des Photoemissionsprozesses. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die molekulare Relaxation im energetischen Unterschied zwischen der adiabatischen Lücke und der Photoemissionslücke enthalten sein wird. Der energetische Beitrag zur Polarisation liegt innerhalb der energetischen Auflösung eines Photoelektronenspektrometers. Die Größenordnung wird in der Literatur diskutiert und ist vor allem von der chemischen Umgebung der Moleküle abhängig. Tsiper et al. berechnen beispielsweise diesen Polarisationsterm für PTCDA an Metallgrenzflächen und bestimmen eine Variationsbreite von 400 meV in Abhängigkeit unterschiedlicher Schichtdicken [21].

Die *Transportlücke* beschreibt den energetischen Abstand zwischen den elektronischen Niveaus, auf denen die Ladungsträger durch die Schicht transportiert werden. Der Transport ist ein langsamer Vorgang, weswegen alle drei oben beschriebenen Relaxationsterme in der Differenz zwischen adiabatischer Lücke und Transportlücke enthalten sein werden. Da der Gitterrelaxationsterm sehr klein ist, schlägt Kahn vor, die mit Photoemission bestimmten Lücken (bis auf einen Fehler von 200 meV) als die „nahezu vollständig relaxierten Loch- und Elektronenzustände“ zu bezeichnen. Das bedeutet, daß die mit Photoemission bestimmten Zustände die energetischen Lagen der Transportzustände relativ gut beschreiben. Es gibt jedoch zwei Dinge, die weiterhin berücksichtigt werden müssen: Zum einen ist die dielektrische Umgebung an der Oberfläche (wo die Photoemission gemessen wird) eine andere als im Volumen (wo der Transport stattfindet). Auch wenn dieser Faktor klein sein könnte (da er unter Umständen nur die Gitterrelaxation betrifft), ist zum anderen noch nicht geklärt, ob der Transport eher an den Einsatzkanten oder am Maximum der Emission stattfindet. Auf diese Frage versucht Schmechel eine Antwort zu geben [8]. Er führt dazu eine energieabhängige differentielle Leitfähigkeit σ' ein, deren Integral die makroskopische Leitfähigkeit σ ist (Ausdruck 1.8). $n'(E)$ ist die differentielle Ladungsträgerdichte, die sich aus der Multiplikation der Zustandsdichte $D(E)$ mit der Fermiverteilung $f(E)$ ergibt. $\mu(E)$ ist die differentielle Beweglichkeit der Ladungsträger. Der Schwerpunkt der differentiellen Leitfähigkeit stellt die energetische Position des Transportniveaus dar.

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma'(E) dE \quad \text{mit} \quad \sigma'(E) = e \cdot n'(E) \cdot \mu(E)$$

$$= e \cdot D(E) \cdot f(E) \cdot \mu(E) \quad (1.8)$$

Im Abbildung 1.5 ist der Verlauf der einzelnen Größen für eine gaußförmige Zustandsdichte gezeigt (aus [8]). Die Beweglichkeit $\mu(E)$ beschreibt die Hoppingwahrscheinlichkeit zwischen zwei benachbarten Zuständen. Bei ihrer energieabhängigen Berechnung gehen sowohl der räumliche Abstand zwischen den Zuständen⁵, als auch deren energetischer Abstand ein⁶.

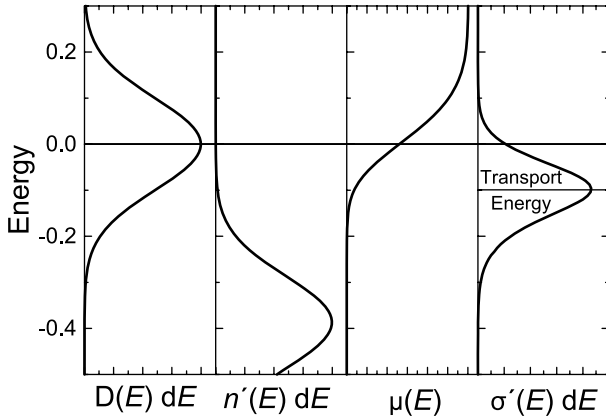


Abbildung 1.5.: Bestimmung der Lage der Transportenergie nach Schmechel [8]. Betrachtet wird ein unbesetztes Orbital (z.B. LUMO). $D(E)$ ist die Zustandsdichteverteilung, die als gaußförmig angenommen wird. $n'(E)$ ist die differentielle Ladungsträgerdichte, die sich aus der Multiplikation der Zustandsdichteverteilung mit der Fermiverteilung $f(E)$ ergibt. $\mu(E)$ ist die Beweglichkeit der Ladungsträger, die sich aus der Berechnung der Hoppingwahrscheinlichkeit ergibt. $\sigma'(E)$ ist dann die differentielle Leitfähigkeit. Das Maximum der differentielle Leitfähigkeit beschreibt das Transportniveau.

Die Lage des Transportniveaus ist schwach temperaturabhängig und liegt für $T = 300$ K (Raumtemperatur) ca. 100 meV unterhalb des Zustandsdichtemaximums. Zusammenfassend kann deswegen davon ausgegangen werden, daß sich die Photoemissionslücken (vom Maximum der Zustandsdichten aus betrachtet) und die Transportlücken um einen Betrag von ca. 200 meV voneinander unterscheiden.

Die meisten Schwierigkeiten in der Beschreibung macht jedoch die *exzitonische Lücke*, die bei optischen Anregungen gemessen wird. Anders als bei der Photoemissionslücke oder der Transportlücke wird hier nämlich nicht ein einfach geladener Zustand (Polaron), sondern ein elektrisch neutraler Zustand betrachtet, in dem eine Coulombwechselwirkung zwischen einem angeregten Elektron und einem angeregten Loch besteht.

Im anorganischen Halbleiter werden die energetischen Lagen des Wannier-Mott-Exzitons über die effektiven Massen der Ladungsträger beschrieben [11]. Diese Beschreibung versagt bei organischen Halbleitern jedoch aus zwei Gründen: Zum einen sind die Dielektrizitätszahlen bei organischen Materialien wesentlich kleiner als bei anorganischen. Deswegen sind die Exzitonenergiebindungsenergien in organischen Systemen sehr viel höher, was zur Bildung von Frenkel-Exzitonen führt. Zum anderen sind die effektiven Massen der Ladungsträger zunächst nicht definiert, da in den meisten organischen Systemen die Fernordnung der Moleküle fehlt und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen sehr schwach ist, weswegen keine globalen Elektronendispersionen definiert werden können. Deswegen wird im Folgenden eine empirische Beschreibung versucht. In Abbildung 1.6 sind die exzitonischen (optischen) Energielücken verschiedener Farbstoffe in Abhängigkeit ihrer Photoemissionslücken aufgetragen. Für die optischen Lücken wurde hierbei der Mittelpunkt des Absorptionsbereichs verwendet (vergleiche [23, 24]). Die entsprechenden Daten stammen aus eigenen Messungen an auf Glas aufgedampften Schichten (ZnPc, CuPc, PTCDA, Alq₃) und den Quellen [25] (α -Sexithiophen) bzw. [26] (Pentacen). Für die Photoemissionslücken wurden Daten aus [19] und [14] verwendet.

⁵Je höher die Zustandsdichteverteilung ist, desto höher ist die Hoppingwahrscheinlichkeit.

⁶Die Aufwärtssprünge sind thermisch aktiviert, die Abwärtssprünge besitzen eine Wahrscheinlichkeit von eins (Miller-Abraham-Modell) [22].

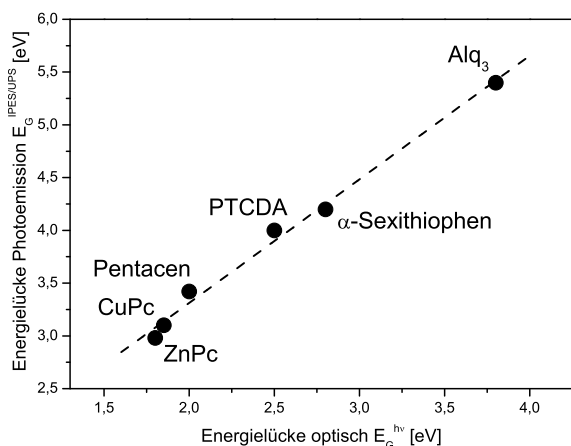


Abbildung 1.6.: Vergleich der optischen und der IPES/UPS-Lücken verschiedener organischer Halbleiter. Benutzt wurde jeweils das Maximum der niederenergetischen Absorptionsbande (optische Lücke) sowie der energetische Abstand zwischen dem HOMO-Maximum und dem LUMO-Maximum (UPS/IPES-Lücke).

Alle Punkte liegen auf einer Geraden. Die angepasste Ausgleichsgerade kann in der Form $E_G^{IPES/UPS} = \delta \cdot E_G^{hv} + E_0$ mit den Anpassungsparametern $\delta = 1,17$ und $E_0 = 0,97$ eV beschrieben werden. Die Photoemissionslücken sind also immer größer als die optischen Lücken, und zwar mindestens um einen Betrag von 970 meV. Der Größenunterschied steigt mit zunehmender Lückengröße.

Nun stellt sich die Frage, wie die beiden Parameter interpretiert werden können. E_0 ist der Achsenabschnitt der Geraden. Diese Energie (970 meV) scheint eine Art „universelle“ Exzitonenbindungsenergie für organische Systeme darzustellen. Problematisch ist allerdings die Interpretation des Steigungsfaktors δ . Er sagt aus, daß die Photoemissionslücken im Verhältnis zu den optischen Lücken größer werden, je größer die Energienlücken sind. Dies könnte bedeuten, daß das Polaron, das bei der Photoemissionsmessung entsteht, umso besser abgeschirmt wird, je geringer die Energienlücke ist. Es könnte also sein, daß eine höhere Anzahl freier Elektronen, die bei geringer werdender Energienlücke immer größer wird, einen Einfluß auf die Abschirmung des Polarons hat. Dieser Effekt wäre ein Screening-Effekt, der schwierig quantitativ zu beschreiben ist. Bis zur genaueren Erklärung des Phänomens definiere ich deswegen den Steigungsfaktor δ als den Mankel'schen Abschirmfaktor⁷.

⁷Es ist des Lernens kein Ende. [27]

2. Photoelektronenspektroskopie

2.1. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Das physikalische Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist der äußere photoelektrische Effekt [28]¹. Hierbei wird die Probenoberfläche mit hochenergetischem Licht bestrahlt. Je nach Wellenlänge des einfallenden Lichts wird üblicherweise zwischen röntgeninduzierter (XPS) und UV-induzierter (UPS) Photoelektronenspektroskopie gesprochen. Durch das Licht werden Elektronen energetisch angeregt und verlassen die Probe. Die Elektronen besitzen dabei unterschiedliche kinetische Energien, je nach Orbital, aus dem sie ursprünglich stammen. Die Meßgröße von PES ist die Anzahl der emittierten Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Der Photoemissionsprozeß ist in Abbildung 2.1 links skizziert.

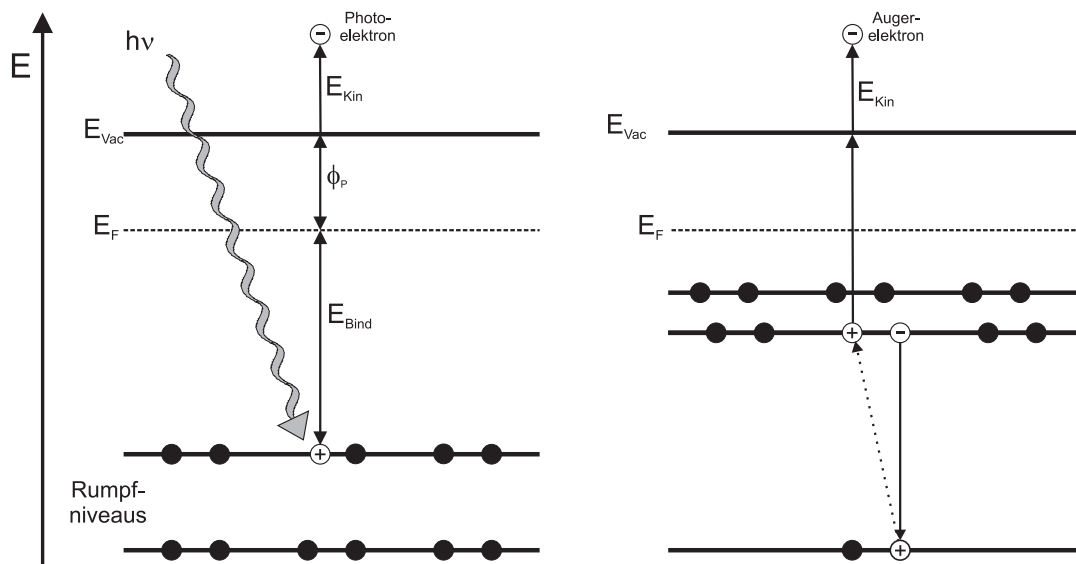


Abbildung 2.1.: Photoemissionsprozeß (links) und Augerprozeß (rechts). Beim Photoemissionsprozeß stößt ein Lichtquant ein Elektron aus einer inneren Schale. Die Energie wird vollständig übertragen und teilt sich auf in die Bindungsenergie und die kinetische Energie des Elektrons. Als zusätzlicher Energieterm muß die Austrittsarbeit des Materials überwunden werden. Der Augerprozeß ist der Nachfolgeprozeß der Photoemission. Die im Material absorbierte Bindungsenergie des Photoelektrons wird dabei auf ein weiteres Elektron übertragen, das ebenfalls emittiert wird (Augerelektron).

Der Photoemissionsprozeß ist ein elastischer Streuprozess. Die Energie des Photons wird vollständig auf das Elektron übertragen. Eine Energiebilanz führt deswegen auf die PES-Grundgleichung, die den Zusammenhang zwischen Lichtenergie $h\nu$, Bindungsenergie E_{Bind} , Austrittsarbeit der Probe ϕ_P und kinetischer Elektronenenergie E_{Kin} herstellt (Ausdruck 2.1).

$$h\nu = E_{Bind} + \phi_P + E_{Kin} \quad \Rightarrow \quad E_{Bind} = h\nu - E_{Kin} - \phi_P \quad (2.1)$$

Die Referenzenergie der Photoemission an Festkörpern ist die Fermienergie E_F , da die Probe und das Elektronenspektrometer leitend miteinander verbunden sind. Auf dem Weg zum

¹Für diese Arbeit erhielt Einstein den Nobelpreis für Physik im Jahre 1921.

Spektrometer müssen die Elektronen die Potentialdifferenz $\phi_P - \phi_S$ durchlaufen, wobei ϕ_S die Austrittsarbeit des Spektrometers ist. Die Bindungsenergie der Photoelektronen ergibt sich also zu Ausdruck 2.2.

$$E_{Bind} = h\nu - E_{Kin} - \phi_P + (\phi_P - \phi_S) \quad \Rightarrow \quad E_{Bind} = h\nu - E_{Kin} - \phi_S \quad (2.2)$$

Die Bindungsenergie der Photoelektronen ist also unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Der Wert für ϕ_S kann mit Hilfe einer Metallprobe bestimmt werden.

Bei geringen kinetischen Energien steigt die Intensität der Photoelektronen stark an, da der Anteil inelastisch gestreuter und sekundär angeregter Elektronen (sogenannter Sekundärelektronen) immer größer wird. Die maximale Bindungsenergie, an der ein Photoelektron gemessen werden kann, entspricht der Lichtenergie $h\nu$. Allerdings können diese Photoelektronen die Probe nicht verlassen, da sie noch die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P überwinden müssen. Die Differenz zwischen der Lichtenergie und dem Einsatz der Sekundärelektronen bei hohen Bindungsenergien entspricht also der Austrittsarbeit der Probe. Das kann auch aus der PES-Grundgleichung (2.1) hergeleitet werden, wenn bedacht wird, daß die langsamsten Elektronen an der Sekundärelektronenkante (SK) eine kinetische Energie von Null an der Oberfläche besitzen (Ausdruck 2.3).

$$E_{Bind} = h\nu - E_{Kin} - \phi_P \quad \Rightarrow \quad \phi_P = h\nu - E_{Bind}(SK) \quad (2.3)$$

Ein möglicher Nachfolgeprozeß der Photoemission ist der Augerprozeß. Er ist in Abbildung 2.1 rechts gezeigt. Das bei der Photoemission entstehende Loch wird durch ein Elektron einer energetisch höher liegenden Schale gefüllt. Die Energiedifferenz dieses Übergangs kann entweder durch die Emission eines Röntgenquants (Fluoreszenz) oder eines weiteren Elektrons (Augerelektron) umgesetzt werden. Da die besagte Energiedifferenz unabhängig von der Lichtenergie ist, besitzen die Augerelektronen eine konstante kinetische Energie.

Die gemessenen Elektronenintensitäten werden über der Bindungsenergie aufgetragen, die sich nach Gleichung 2.1 berechnen läßt. Aus der Intensität und der Bindungsenergie lassen sich verschiedene Eigenschaften ablesen, die Photoemission zu einem sehr mächtigen Werkzeug der Oberflächenphysik werden lassen. Die wichtigsten bestimmbareren Größen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

	relevanter Energiebereich	Informationen aus	
		Bindungsenergie	Intensität
Übersicht	> 10 eV	chemische Elemente	relativer Gehalt
Feinstruktur	0,5 - 5 eV	chemische Verschiebung Oxidationsstufen Bindungsverhältnisse chemische Reaktionen	Stöchiometrie
Position	0,1 - 1 eV	elektronische Eigenschaften Oberflächen-Dotierung Ladungstransfers Potentialverläufe Bandanpassungen	Morphologie Wachstumsmoden

Tabelle 2.1.: PES - a powerful tool. Die Tabelle zeigt beispielartig verschiedene Einsatzgebiete der Photoelektronenspektroskopie. Diese liegen sowohl im chemischen als auch im elektronischen Bereich.

Beispielhaft soll im Folgenden auf zwei Punkte aus Tabelle 2.1 näher eingegangen werden, und zwar die Morphologie beim Wachsen einer Schicht und die elektronischen Eigenschaften.

2.2. Entwicklung der Linienintensitäten im Grenzflächenexperiment

Die Entwicklung der Intensität einer Substratmission während der schrittweisen Abscheidung eines Adsorbats hängt vom Wachstumsmodus des Adsorbats ab. Im Folgenden soll quantitativ diskutiert werden, welche Auswirkungen verschiedene Wachstumsmodi auf die Intensitätsentwicklung einer Substratmissionslinie haben. Grundsätzlich sind zwei Wachstumsmoden zu unterscheiden, das schichtartige Wachstum (Frank-van-der-Merwe-Modus) und das inselartige Wachstum (Volmer-Weber-Modus). Auch ein Aufeinanderfolgen beider Modi ist denkbar. Wenn Inselwachstum auf Schichtwachstum folgt, wird vom Stranski-Krastanov-Modus gesprochen. Der Frank-van-der-Merwe- und der Volmer-Weber-Modus sind qualitativ in Abbildung 2.2 skizziert.

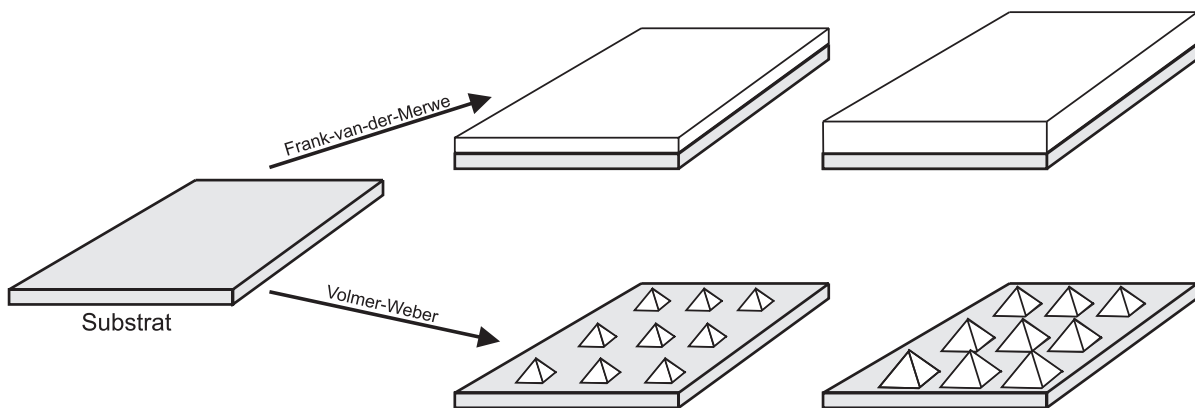


Abbildung 2.2.: Darstellung zweier unterschiedlicher Wachstumsmodi von einem Adsorbat auf einem Substrat. Das schichtartige Wachstum wird Frank-van-der-Merwe-Modus genannt, das inselartige Volmer-Weber-Modus. Welcher Wachstumsmodus sich einstellt hängt von der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Adsorbat sowie der inneren Energie des Substrats ab.

Im Folgenden sollen nun die beiden Wachstumsmodi anhand der unterschiedlichen Entwicklung der Linienintensität des Substrats während eines Grenzflächenexperiments quantitativ vergleichend diskutiert werden:

Der *Frank-van-der-Merwe-Modus* ist leicht zu beschreiben. Die Photoelektronen des Substrats müssen das Adsorbat durchqueren, um an die Oberfläche der spektroskopierten Probe zu gelangen. Dabei ist die Intensitätsschwächung proportional zur Intensität der aus dem Substrat emittierten Photoelektronen. Dies führt zu einer exponentiellen Dämpfung in Abhängigkeit von der Schichtdicke d des Adsorbats, wie es in Gleichung 2.4 dargestellt ist. λ ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Adsorbat, I die gemessene Intensität pro Fläche und I_0 die Intensität pro Fläche des unbedeckten Substrats.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (2.4)$$

Der *Volmer-Weber-Modus* ist etwas komplizierter zu beschreiben. In dem hier verwendeten Modell soll von Pyramiden ausgegangen werden, die auf der Substratoberfläche wachsen (wie in Abbildung 2.2 gezeigt). Diese Pyramiden sind auch in Abbildung 2.3 dargestellt und mit einem Koordinatensystem versehen. Das Koordinatensystem ist so in eine Pyramide gelegt, daß seine Achsen durch ihr Zentrum (z-Achse) und durch die Kanten (x- und y-Achse) laufen. Durch die

entstehende Symmetrie muß nur noch ein Viertel der gesamten Pyramide betrachtet werden, welches dann im ersten Quadranten des Koordinatensystems liegt.

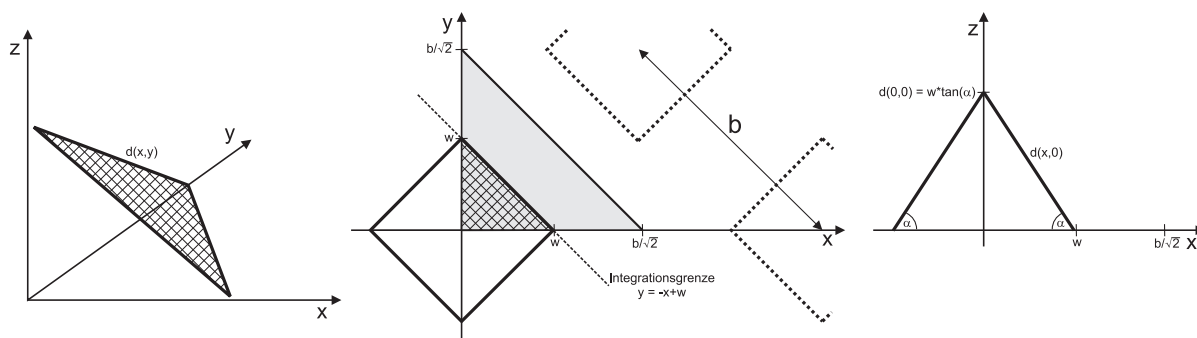


Abbildung 2.3.: Modell einer Pyramide, wie sie beim Volmer-Weber-Modus aufwachsen kann. Die Zeichnung definiert die in der Rechnung verwendeten Bezeichnungen. Die graue Fläche ist dabei jeweils die Referenzfläche. Links ist eine perspektivische Seitenansicht gezeigt. Das mittlere Bild zeigt eine Aufsicht von oben auf die x-y-Ebene. Das rechte Bild zeigt einen zweidimensionalen Schnitt durch die x-z-Ebene und entspricht einer Seitenansicht.

Ein wichtiger Parameter ist die Größe b , die den kürzesten Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Pyramiden beschreibt. b ist also der Abstand der Kristallisationskeime zu Beginn des Wachstums. Der Punkt w beschreibt den Eckpunkt der Grundfläche der Pyramide und ist die Variable des Modells, da sich w beim Wachstum ändert. Die graue Fläche in der x-y-Ebene ist die kleinste Wiederholeinheit des Modells. Die Intensitätsentwicklung der Photoemissionslinie soll anhand dieser Fläche betrachtet werden.

Die graue Fläche ist zum Teil durch die Pyramide belegt und zum Teil frei. Die relative Dämpfung der Photoelektronen wird durch den Intensitätsquotienten I^Δ/I_0^Δ beschrieben, wobei I^Δ die emittierte Intensität der grauen Fläche nach der Adsorption und I_0^Δ die Intensität der komplett freien Fläche ist. Nach der Adsorption ist die graue Fläche zu einem gewissen Teil durch die Pyramide belegt und zum Teil frei. I^Δ setzt sich deswegen aus einem Intensitätsanteil der verbliebenen freien Fläche (I_{frei}) und der belegten Fläche (I_{bel}) zusammen und ist in Gleichung 2.5 dargestellt.

$$\frac{I^\Delta}{I_0^\Delta} = \frac{I_{frei} + I_{bel}}{I_0^\Delta} \quad (2.5)$$

Die Elektronenmenge, die von der komplett freien grauen Fläche stammt (I_0^Δ), ist gleich der Emissionsdichte pro Fläche (I_0 , siehe Frank-van-der-Merwe-Modus) multipliziert mit der Flächenengröße (Ausdruck 2.6).

$$I_0^\Delta = I_0 \cdot \frac{b^2}{4} \quad (2.6)$$

Die Elektronenmenge, die von der freien Fläche nach der Adsorption stammt, ist gleich der Intensität pro Fläche (I_0) multipliziert mit der Größe der effektiv freien Fläche. Die effektiv freie Fläche ist die Größe der grauen Fläche minus der schraffierten Fläche (Gleichung 2.7).

$$I_{frei} = I_0 \cdot \frac{b^2 - 2w^2}{4} \quad (2.7)$$

Die Elektronenmenge, die von der belegten Fläche stammt, wird durch das Adsorbat je nach ortsabhängiger Höhe an der Flanke des Pyramidenviertels exponentiell geschwächt. Sie kann berechnet werden, indem die Intensität über die gesamte Fläche der Pyramide integriert wird.

Dies ist in Gleichung 2.8 dargestellt. Bei den Integrationsschritten wird zuerst über alle x -Werte integriert. Die Integrationsgrenzen sind dabei der Ursprung des Koordinatensystems bei $x = 0$ und der Fuß der Pyramide, der durch die Gerade $y = -x + w$ beschrieben wird. Die obere Integrationsgrenze ergibt sich durch Umstellen nach x und ist dann $-y + w$. Nachdem durch die Integration über x alle Intensitätswerte auf die y -Achse projiziert wurden, kann im zweiten Integrationsschritt über y vom Ursprung des Koordinatensystems bis zur Ecke der Pyramide bei $y = w$ integriert werden. Das Ergebnis ist die Intensität I_{bel} , die aus dem von der Pyramide belegten Bereich stammt.

$$I_{bel} = I_0 \cdot \int_0^w \int_0^{-y+w} e^{-\frac{d(x,y)}{\lambda}} dx dy \quad (2.8)$$

$d(x, y)$ ist die ortsabhängige Höhe der Pyramide in z -Richtung (siehe Abbildung 2.3 links). Die schraffierte Fläche in Abbildung 2.3 links ist die Begrenzung der Höhe des Pyramidenviertels. Diese Begrenzungsfläche wird durch den Ausdruck 2.9 beschrieben.

$$d(x, y) = (-x - y + w) \cdot \tan(\alpha) \quad (2.9)$$

Nun können alle Gleichungen nacheinander in den Ausdruck 2.5 eingesetzt werden. Das Ergebnis ist in Gleichung 2.10 dargestellt. Es zeigt die Veränderung der Intensität einer Substratemissionslinie in Abhängigkeit von der Ausdehnung der Pyramide w .

$$\begin{aligned} \frac{I^\Delta}{I_0^\Delta} &= \frac{4\lambda}{b^2 \tan(\alpha)} \cdot \left[w + \frac{\lambda}{\tan(\alpha)} \cdot \left(e^{-\frac{w \cdot \tan(\alpha)}{\lambda}} - 1 \right) \right] - \frac{2w^2}{b^2} + 1 \\ &\approx 1 - \frac{2w^2 + \frac{4\lambda}{\tan(\alpha)} \cdot \left[w - \frac{\lambda}{\tan(\alpha)} \right]}{b^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Nun sollen beide Wachstumsmodi (Gleichungen 2.4 und 2.10) miteinander verglichen werden. Dazu muß sichergestellt sein, daß beiden Modi pro Zeitintervall t das gleiche Volumen an Material auf der grauen Dreiecksfläche deponiert wird (identische Depositionsraten). Um das zu erreichen, wird die Depositionsrate R eingeführt. Das auf dem Substrat adsorbierte Volumen V pro grauer Fläche ist dann $V = R \cdot t$.

Wächst das Adsorbat auf der grauen Dreiecksfläche im Frank-van-der-Merwe-Modus, ist das auf der Fläche deponierte Volumen das in Ausdruck 2.11 angegebene. Daraus ergibt sich die Schichtdicke d in Abhängigkeit der Depositionszeit t .

$$V = \frac{b^2}{4} \cdot d \quad \Rightarrow \quad d = \frac{4R}{b^2} \cdot t \quad (2.11)$$

Wächst das Adsorbat auf der grauen Dreiecksfläche im Volmer-Weber-Modus, ist das auf der Fläche deponierte Volumen gleich dem Pyramidenviertel, welches sich auf dieser Fläche befindet. Daraus ergibt sich die Position der Pyramidenecke bei w in Abhängigkeit der Depositionszeit t .

$$V = \frac{w^3}{6} \cdot \tan(\alpha) \quad \Rightarrow \quad w = \left[\frac{6R}{\tan(\alpha)} \cdot t \right]^{1/3} \quad (2.12)$$

Nun können beide Wachstumsmodi miteinander verglichen werden. Der Vergleich ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Dafür wird eine mittlere freie Weglänge der Photoelektronen von $\lambda = 30 \text{ \AA}$

verwendet (entspricht einem organischen Adsorbat bei $E_{Kin} \approx 1000$ eV). Für den Frank-van-der-Merwe-Modus wird eine Schichtwachstumsgeschwindigkeit von $10 \text{ \AA}/\text{min}$ angenommen, was der durchschnittlichen Geschwindigkeit bei einem Grenzflächenexperiment entspricht. Für den Volmer-Weber-Modus wird davon ausgegangen, daß das im Frank-van-der-Merwe-Modus pro Fläche deponierte Materialvolumen gleich bleibt und Pyramiden mit dem Abstand b und einem Flankenwinkel von 45° bildet.

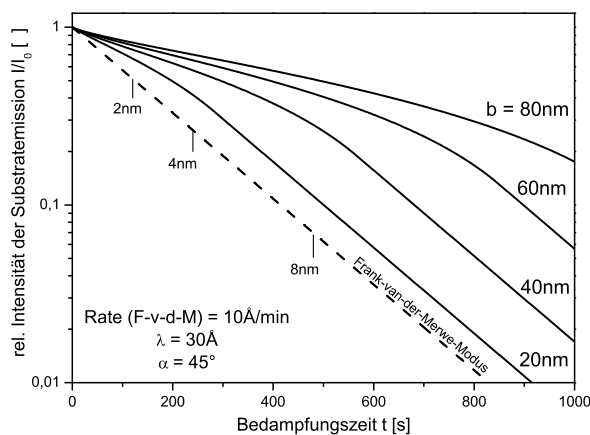


Abbildung 2.4.: Vergleich der relativen Intensitätsdämpfung einer Substratmission für den Frank-van-der-Merwe-Modus (gestrichelte Linie) und den Volmer-Weber-Modus (durchgezogene Linien). Der Parameter b beschreibt den kürzesten Abstand der sich im Volmer-Weber-Modus bildenden Pyramiden. Der Vergleich ist so angelegt, daß das durchschnittlich pro Fläche deponierte Materialvolumen für alle Kurven identisch ist. Die Kurven gelten für eine mittlere freie Weglänge von 30 \AA und einer Schichtwachstumsgeschwindigkeit von $10 \text{ \AA}/\text{min}$ im Frank-van-der-Merwe-Modus.

Die Dämpfung der Substrat-Photoemissionslinie ist im Volmer-Weber-Modus geringer als im Frank-van-der-Merwe-Modus. Die Dämpfung ist umso schwächer, je größer der Abstand zwischen den einzelnen Pyramiden ist. Nicht gezeigt ist die Abhängigkeit vom Flankenwinkel der Pyramide. Hier wird die Dämpfung umso geringer, je steiler der Flankenwinkel ist.

Die Dämpfungsgeschwindigkeit (entspricht der Steigung der Kurven) steigt mit zunehmender Materialabscheidung und nähert sich dem Wert des Frank-van-der-Merwe-Modus. In dem Moment, wo sich die Grundflächen der Pyramiden berühren, wächst das Adsorbat schichtartig mit aufgesetzten Pyramiden weiter. Folglich sind die Dämpfungsgeschwindigkeiten beider Modi bei hohen Depositionszeiten identisch.

Da sich beide Wachstumsmodi bei geringen Bedeckungen in der Dämpfung nahezu linear verhalten, wird es schwierig sein zwischen beiden zu unterscheiden, wenn nur einer der beiden Modi auftritt. Nur bei einem Wechsel des Wachstumsmodus von schicht- zu inselartigem Wachstum (Stranski-Krastanov-Modus) kann eine eindeutige Zuordnung stattfinden. Dann ist es möglich, den Abstand der Kristallisationskeime der Pyramiden (b) aus dem Wechsel der Dämpfungssteigungen zu berechnen.

2.3. Entwicklung der Linienenergien im Grenzflächenexperiment

Ebenso wie die Entwicklung der Linienintensität während der Schichtabscheidung auf ein Substrat in zwei Grenzfällen diskutiert werden kann, kann dies auch mit der Entwicklung der energetischen Position von Photoemissionslinien gemacht werden. Ausgegangen wird hierbei von zwei halbleitenden Kontaktphasen, die unterschiedliche Austrittsarbeiten besitzen. Die beiden Grenzfälle der Kontaktbildung unterscheiden sich in der Verteilung der über die Phasengrenze hinweg transferierten Ladung. In einem Fall diffundieren die Ladungsträger in das Substrat ein und bilden eine Raumladungszone. Dieser Fall wird aufgrund der größeren räumlichen Verteilung der Ladungsträger auch langer Dipol genannt. Im anderen Fall diffundieren die Ladungsträger nicht, sondern besetzen Zustände an der Oberfläche der Substratphase. Aufgrund der räumlich kleinen Verteilung der Ladungsträger wird dieser Fall auch kurzer Dipol genannt.

Der Einfluß der Ausbildung eines **langen Dipols** auf die energetische Position der Photoemissionslinien während der schrittweisen Abscheidung eines Adsorbats auf einem Substrat ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Potentialänderung im Substrat (Raumladungszone) macht sich durch eine energetische Verschiebung der Substratmissionslinie bemerkbar. Die Größe der Verschiebung entspricht der maximalen Bandverbiegung eV_{bb} am Kontakt. Diese Potentialänderung beeinflusst auch das Adsorbat, dessen Bindungsenergien sich um den gleichen Energiebetrag verschieben. Der energetische Abstand zwischen den Substrat- und den Adsorbatemissionen (ΔE_{Core}) bleibt also konstant, sofern sich im Adsorbat keine Raumladungszone ausbildet. Das bedeutet, daß in diesem Fall auch die energetische Anpassung an der Grenzfläche unbeeinflusst bleibt. Die Austrittsarbeit verändert sich im Fall des langen Dipols um den selben Betrag, so daß sich die Sekundärelektronenkante ebenso wie die Adsorbat- und die Substratmission verschiebt. Der konstante energetische Abstand der Rumpfemissionen zur SE-Kante bedeutet, daß die Ionisationspotentiale der einzelnen Phasen während des Experiments konstant bleiben.

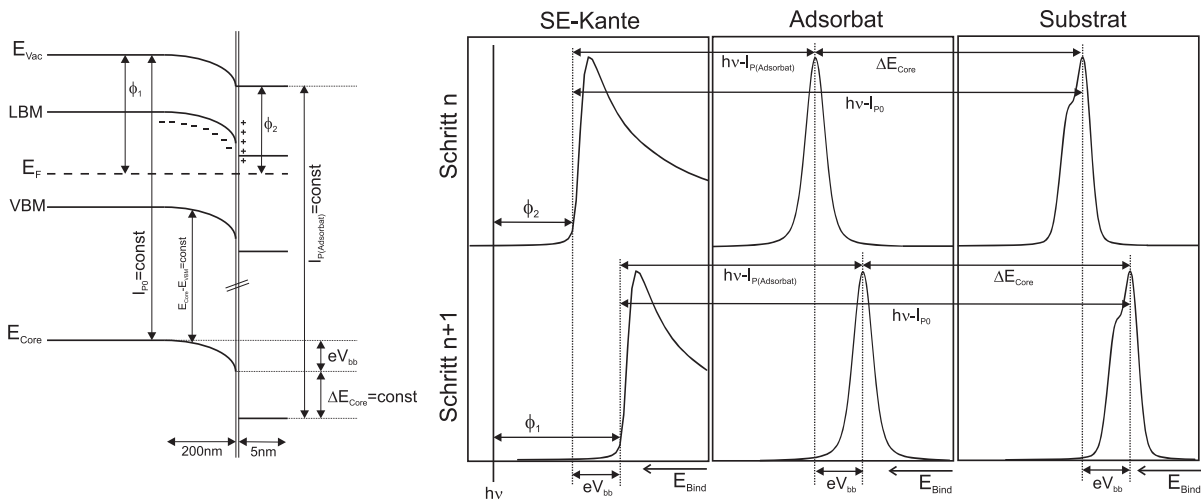


Abbildung 2.5.: Entwicklung der energetischen Lagen der Photoemissionslinien im Grenzflächenexperiment. Gezeigt ist der Fall der Ausbildung eines langen Dipols, wenn sich eine Raumladungszone im Substrat bildet. In diesem Fall verschieben sich alle Photoemissionslinien um den gleichen Betrag, der dem Potentialabfall innerhalb der Raumladungszone entspricht.

Der Fall des **kurzen Dipols** ist in Abbildung 2.6 skizziert. Da sich im Substrat keine räumlich verteilten Ladungen befinden, ändert sich die Position der Substratmissionslinie während des Experiments nicht. Während der Ausbildung des Dipols verschieben sich die SE-Kante und die Adsorbatlinie um denselben energetischen Betrag. Die Höhe des Betrags entspricht dem Grenzflächendipol δ . Der Grenzflächendipol entspricht auch dem Unterschied im energetischen Abstand der Substrat- und der Adsorbatemission vor und nach der Dipolbildung. Im Falle des kurzen Dipols ändert sich also die energetische Anpassung an der Grenzfläche, und zwar genau um den Betrag δ . Das Ionisationspotential des Substrats ändert sich während des Experiments, das des Adsorbats hingegen nicht. Der Fall des kurzen Dipols entspricht den Vorgängen bei der Ausbildung eines Metall-/Metallkontakts.

In der Praxis wird es am Halbleiter-/Halbleiterkontakt zumeist zu einer Überlagerung der beiden Grenzfälle kommen. Die Veränderung der Position der SE-Kante (ΔE_{SK}) beinhaltet dabei immer Beiträge aus der Raumladungszone (eV_{bb}) und Beiträge des Grenzflächendipols (δ). Die Veränderung der Position der Substratmission beinhaltet ausschließlich Beiträge der Raumladungszone des Substrats. Die Effekte des kurzen und des langen Dipols können also voneinander getrennt und der Grenzflächendipol δ berechnet werden (Gleichung 2.13).

$$\delta = \Delta E_{SK} - eV_{bb} \quad (2.13)$$

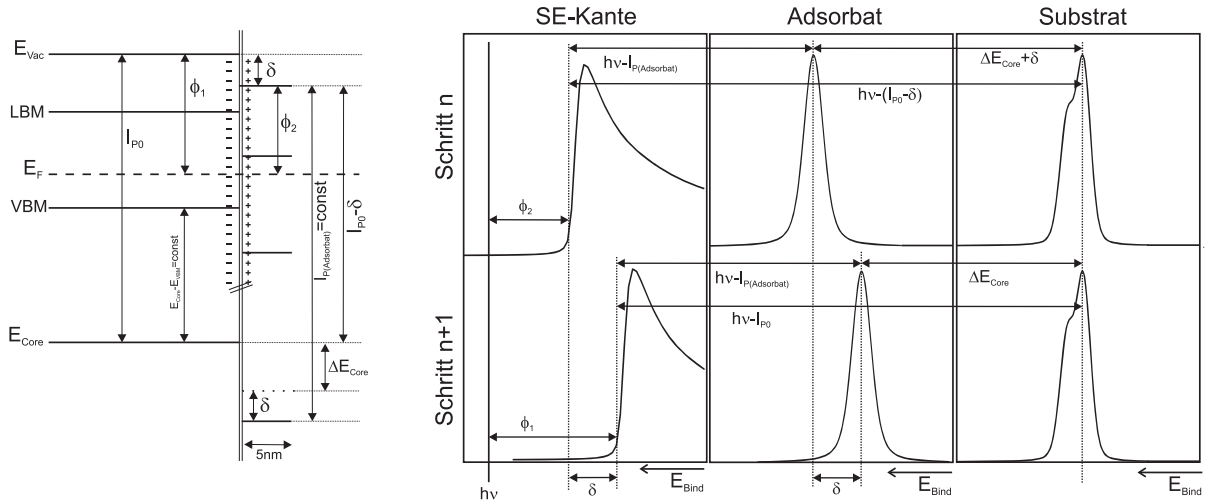


Abbildung 2.6.: Entwicklung der energetischen Lagen der Photoemissionslinien im Grenzflächenexperiment. Gezeigt ist der Fall der Ausbildung eines kurzen Dipols, wenn sich ein Grenzflächendipol an der Substrat / Adsorbatgrenzfläche bildet. In diesem Fall verschieben sich die Photoemissionslinien des Adsorbats und die Sekundärelektronenkante um den gleichen Betrag, der dem Grenzflächendipol entspricht. Die Photoemissionslinien des Substrats verschieben sich nicht.

2.4. Die energetische Auflösung des Elektronenspektrometers

2.4.1. Einflußgrößen der Gesamtauflösung

Die energetische Auflösung der Photoemissionsmessung ist von mehreren Faktoren beeinflusst. Zum einen besitzt der Photoemissionsprozeß an sich eine gewisse energetische Unschärfe ΔE^{PE} . Dies resultiert aus der Heisenberg'schen Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta \tau \geq h$. Hierbei ist $\Delta \tau$ die Lebensdauer des Lochs während der Photoemission und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Desweiteren besitzt das anregende Röntgenlicht eine energetische Unschärfe, die mit $\Delta E^{h\nu}$ bezeichnet wird. Auch der Elektronenanalysator besitzt eine energetische Auflösung (ΔE^{Ana}), die unter anderem von der Paßenergie und der kinetischen Energie der Elektronen beeinflusst wird. Die Gesamtenergieauflösung des Systems ΔE^Σ kann dann mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung beschrieben werden (Gleichung 2.14).

$$\Delta E^\Sigma = \sqrt{(\Delta E^{PE})^2 + (\Delta E^{h\nu})^2 + (\Delta E^{Ana})^2} \quad (2.14)$$

Die Energieunschärfe des *Photoemissionsprozesses* läßt sich über die Unschärferelation abschätzen. Da das Wirkungsquantum h in der Größenordnung von 10^{-15} eV s liegt und die Dauer des Photoemissionsprozesses bei ca. 10^{-14} s liegt, kann von einer Energieunschärfe von minimal $\Delta E^{PE} \approx 100$ meV ausgegangen werden. Der elektronische Übergang erfolgt von einem diskreten Energieniveau in das energetische Kontinuum des Vakuums. Deswegen folgt die energetische Verteilung der Unschärfe des Photoemissionsprozesses einer Lorentzkurve. Die Energieunschärfe des *Röntgenlichts* hängt von der verwendeten Quelle ab. Am Undulator U49/2-PGM2 bei BESSY II beträgt die Auflösung des Röntgenlichts bei einer Lichtenergie von $h\nu = 400$ eV und einem Monochromator-Austrittsspalt von $20 \mu\text{m}$ in etwa $\Delta E^{h\nu} = 50$ meV [29]. Die Auflösung des Lichts ist bei geringer Lichtenergie besser als bei höherer Lichtenergie. Die Energieauflösung des *Analysators* ist variabel und hängt, wie schon gesagt, von der Paßenergie und der kinetischen Elektronenenergie ab. Sie bewegt sich im Bereich von $\Delta E^{Ana} \approx 100 - 400$ meV. Je höher die Paßenergie ist, desto schlechter ist die energetische Auflösung.

Die Gesamtauflösung eines Systems ist beispielhaft in Abbildung 2.7 gezeigt. Es handelt sich um den Analysator Phoibos 150 der Firma SPECS, der in die Meßstation SoLiAs (**S**olid **L**iquid

Analysis System) bei BESSY II eingebaut ist. Als Lichtquelle wird zum einen das Strahlrohr U49/2-PGM2 (Undulator) und zum anderen das Strahlrohr TGM7 (Dipol) verwendet. Es ist bei beiden Monochromatoren deutlich zu erkennen, wie die Höhe der Auflösung von der verwendeten Lichtenergie abhängt. Die Meßgröße für die Auflösung ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Fermikante von Silber. Wie kann diese Größe verstanden werden? Die Fermikante an sich ist ca. $3k_B T$ breit (etwa 75 meV). Um die wesentlich schlechtere Licht- und Analysatorauflösung zu simulieren, wird beim Anpassen der Fermikante eine Gaußfunktion mit der Fermifunktion gefaltet. Die Halbwertsbreite dieser Gaußfunktion ist die verwendete Meßgröße.

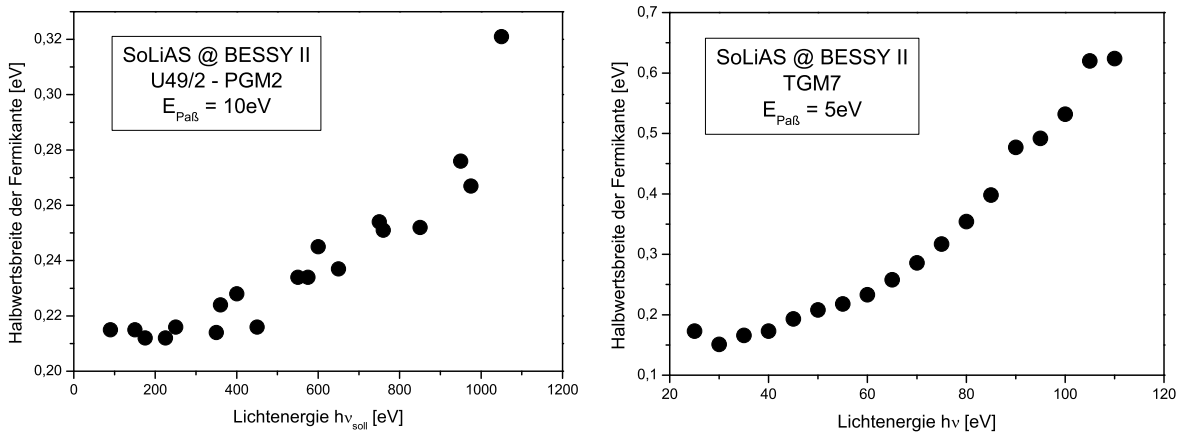


Abbildung 2.7.: Energetische Gesamtauflösung der SoLiAS-Anlage bei BESSY II mit dem Phoibos 150-Analysator von SPECS. Die Auflösung wurde anhand der Halbwertsbreite der Fermikante einer frisch gesputterten Silberprobe bestimmt. Die SoLiAS hing an zwei unterschiedlichen Strahlrohren, und zwar dem U49/2-PGM2 (links) und dem TGM7 (rechts). Die Strahlrohre sind auf unterschiedliche Lichtenergiebereiche optimiert (U49/2-PGM2: $h\nu = 90\text{-}1400\text{ eV}$ und TGM7: $h\nu = 20\text{-}90\text{ eV}$) und zeigen deswegen ihre besten Auflösungen in den jeweiligen Energieabschnitten.

2.4.2. Auflösung, Halbwertsbreite und Gaußweite

Im Folgenden soll kurz der Zusammenhang zwischen den Begriffen energetische Auflösung, Halbwertsbreite und Gaußweite (bzw. Standardabweichung) einer Emissionslinie hergeleitet und dargestellt werden. Eine Definition der Größen ist anhand Abbildung 2.8 möglich.

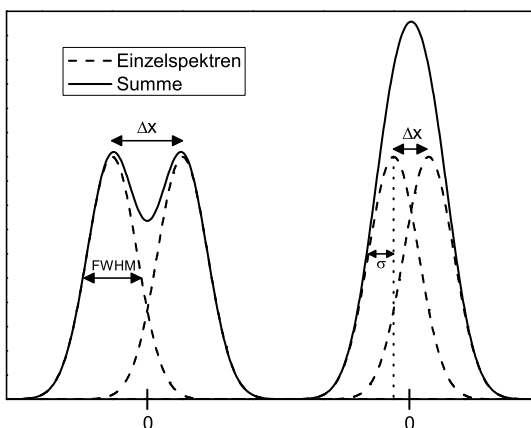


Abbildung 2.8.: Energetische Auflösung einer Photoemissionsmessung. Es sind jeweils zwei Gaußkurven als Einzelkomponenten gezeigt (gestrichelte Linien), die sich in unterschiedlichem Abstand Δx voneinander befinden. Die durchgezogene Linie beschreibt die Summe der beiden Einzelkomponenten. Unterschreitet der Abstand Δx einen bestimmten Wert Δx^0 , sind die Einzelkomponenten nicht mehr voneinander unterscheidbar. Dies ist die Auflösung des Systems. σ ist die Standardabweichung der Einzelkomponenten. FWHM ist deren Halbwertsbreite.

Abbildung 2.8 zeigt jeweils zwei gaußverteilte Emissionslinien, die in unterschiedlichem Abstand Δx voneinander liegen (gestrichelte Linien). Die durchgezogenen Linien beschreiben jeweils die Summe S beider Gaußverteilungen, wie sie auch in Ausdruck 2.15 dargestellt sind. σ ist die Standardabweichung (Gaußweite) und FWHM die Halbwertsbreite der Gaußkurven.

$$S = e^{-\frac{(x - \frac{\Delta x}{2})^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(x + \frac{\Delta x}{2})^2}{2\sigma^2}} \quad (2.15)$$

Die energetische Auflösung ist erreicht, wenn die zwei Emissionslinien so dicht nebeneinander liegen, daß sie nicht mehr voneinander unterschieden werden können und nur noch ein einziges Maximum in S auftritt. Es ist deutlich zu erkennen, daß in Abbildung 2.8 links (bei größerem Δx) beide Maxima in der Summenkurve unterscheidbar sind. Rechts besitzt die Summenkurve hingegen nur ein Maximum, die beiden Maxima der Ursprungsspektren sind nicht mehr unterscheidbar. Zwischen beiden Szenarien muß es also genau ein Δx^0 geben, bei dem die Ununterscheidbarkeit beginnt. Dieses Δx^0 ist die Auflösung des Systems.

Die **Auflösung** Δx^0 ist genau dann erreicht, wenn die Krümmung der Summenkurve S am Punkt $x = 0$ verschwindet. Dies bedeutet, daß die zweite Ableitung von S an diesem Punkt Null wird (Ansatz 2.16).

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} = 0 \quad (2.16)$$

Die **Halbwertsbreite** FWHM ist als diejenige Breite definiert, bei der die Gaußkurve auf die Hälfte ihres Maximums abgefallen ist (Ansatz 2.17).

$$e^{-\frac{(\frac{FWHM}{2})^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{2} \quad (2.17)$$

Die Ansätze 2.16 und 2.17 führen zu den gesuchten Zusammenhängen zwischen der Auflösung, der Halbwertsbreite und der Gaußweite im Falle von gaußförmigen Emissionslinien (Gleichungen 2.18).

$$\Delta x^0 = 2 \cdot \sigma \quad \text{und} \quad FWHM = 2\sqrt{2 \ln(2)} \cdot \sigma \approx 2,355 \cdot \sigma \quad (2.18)$$

3. Aufgabenstellung dieser Arbeit

Dieser Arbeit liegen drei größere Aufgabenstellungen zu Grunde, die alle aus dem Bereich organische Elektronik stammen und ihre Motivation in der organischen Photovoltaik und der grundlagenorientierten Forschung an organischen Solarzellenmaterialien finden.

Die erste Aufgabenstellung ist grundlagenorientiert. Sie befaßt sich mit der elektronischen Ankopplung organischer Halbleiter an anorganische Substrate. Bis jetzt wurden systematische Experimente zur elektronischen Ankopplung (motiviert durch metallische Kontaktmaterialien in Bauteilen) zum Großteil nur auf metallischen Substraten durchgeführt. Ausgehend davon sollen im Rahmen dieser Arbeit Experimente auf inerten halbleitenden Substraten durchgeführt werden. Dies soll dazu dienen, Ladungstransfers an den Kontakten organischer Halbleitermaterialien aufzuklären, die im Kontakt mit metallischen Substraten nicht spektroskopiert werden können.

Der zweite Themenbereich befaßt sich mit organischer Photovoltaik und umfaßt mehrere Unteraufgaben. Zunächst sollen typische Begrenzungen in der Energiewandlung organischer Systeme unter theoretischen Gesichtspunkten aufgezeigt werden. In einem weiteren Schritt sollen die elektronischen Eigenschaften eines typischen Donor-Akzeptor-Kontakts am Beispiel der CuPc / BPE-PTCDI-Grenzfläche untersucht werden. Ein dritter Punkt befaßt sich mit der Dotierung organischer Halbleiterschichten, wobei Meßdaten unter dem Gesichtspunkt verschiedener im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnden Dotiermodelle diskutiert werden sollen.

Ein letzter Themenbereich umfaßt die Energiewandlung der dritten Generation von Solarzellen. Hierbei sollen Materialien für eine anorganisch / organische Hybridsolarzelle im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Die Grenzflächeneigenschaften verschiedener Materialkombinationen sollen diskutiert werden. Zum Abschluß soll eine Diskussion über die theoretisch zu erwartenden Wirkungsgrade dieser Hybridsolarzelle vorgestellt werden.

Als themenübergreifenden Diskussionspunkt wird in dieser Arbeit immer wieder das Vorhandensein von elektronischen Zuständen innerhalb der Energielücke organischer Halbleiter von besonderer Bedeutung sein. Während die erste Aufgabenstellung eher auf einen Beweis der Existenz solcher Zustände abzielt, wird dies in den anderen beiden Themenbereichen vorausgesetzt. Hier werden die Ergebnisse unter der Annahme des Vorhandenseins dieser Zustände diskutiert.

Teil II.

**Modellexperimente auf inerten
anorganischen Substraten**

4. Einleitung

Detaillierte Kenntnisse der elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter sind essentiell für das Verständnis elementarer Funktionseigenschaften dieser Materialien. Dazu gehören neben der Energiewandlung auch die Lumineszenz und die Transporteigenschaften von Ladungsträgern in organischen Halbleitern. Eine ideale Methode zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften stellt die Photoelektronenspektroskopie dar. Sie bildet zum einen die Zustandsdichten besetzter elektronischer Zustände im Energieraum ab, zum anderen können durch die Relativmessung zur Fermienergie Potentialverhältnisse an Oberflächen und Grenzflächen sowie Kontaktbildungseigenschaften vermessen werden.

Zur Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften werden organische Moleküle in der Regel schrittweise auf unterschiedliche Metallsubstrate abgeschieden [14, 16]. Auch der umgekehrte Weg wird zum Teil eingeschlagen, bei dem organische Schichten als Substrate genommen werden [30]. Aus der schichtdickenabhängigen Entwicklung der Photoemissionslinien kann dann auf die Kontaktbildungseigenschaften der beiden Materialien zurückgeschlossen werden. Problematisch ist bei dieser Vorgehensweise allerdings, daß die elektronischen Eigenschaften des organischen Halbleiters immer im Kontakt mit einem Metallsubstrat gemessen werden. Somit ist es nicht möglich, zwischen den intrinsischen Eigenschaften des organischen Materials und den Eigenschaften, die sich aus der Kontaktbildung ergeben, sauber voneinander zu unterscheiden. Zur genaueren Betrachtung soll die Kontaktbildung zunächst modellhaft erläutert werden.

Am Beispiel der Kontaktbildung anorganischer Halbleitergrenzflächen oder einem Metall-Halbleiter-Kontakt läßt sich ein zweistufiges Kontaktbildungsmodell ableiten. Dabei werden die elektronische Anpassung an der Grenzfläche und ein möglicher Ladungstransfer getrennt voneinander betrachtet. Für die elektronische Anpassung gilt zunächst die Elektronenaffinitätsregel [31, 32]. Hierbei bestimmt die Differenz der Elektronenaffinitäten der Kontaktphasen die Leitungsbanddiskontinuität des Heterokontakts. Diese Vorgehensweise wird auch Andersonmodell (im Falle zweier Halbleiter) oder Mott-Schottky-Modell (im Falle eines Metall-Halbleiter-Kontakts) genannt. Aus einem etwas differenzierteren Blickwinkel faßt Mönch die Vorgänge der elektronischen Anpassung für anorganische Halbleiter an der Grenzfläche zusammen [13]. Hierbei ist die elektronische Anpassung nicht über die Elektronenaffinitäten, sondern durch die komplexe Bandstruktur der Kontaktphasen gegeben. Sowohl aus der Elektronenaffinitätsregel als auch aus der komplexen Bandstruktur ergibt sich jedoch die wichtige Aussage, daß die elektronische Anpassung zweier Kontaktmaterialien unabhängig von deren Dotierung ist.

In einer zweiten Stufe nach der elektronischen Anpassung bestimmt die relative Lage der Fermienergien zueinander den Ladungstransfer zwischen den Kontaktphasen. Befinden sich Oberflächen- / Grenzflächenzustände zwischen den Kontaktphasen, besetzen oder entleeren die transferierten Ladungsträger diese und bilden einen Grenzflächendipol δ aus („kurzer Dipol“, im Folgenden nur Dipol genannt). Besitzen die Kontaktphasen Donator- oder Akzeptoratome, deren Zustände umbesetzt werden können, diffundieren die Ladungsträger in die Kontaktphasen hinein und bilden eine Raumladungszone aus („langer Dipol“). Beide Anteile verursachen eine Verschiebung im elektrischen Potential, entweder als Sprung an der Grenzfläche (kurzer Dipol) oder räumlich ausgedehnt (langer Dipol). Im Falle eines kurzen Grenzflächendipols verändert dieser die elektronische Anpassung an der Grenzfläche um seinen Betrag. Dies bedeutet, daß sich die Barrieren zwischen den Zuständen im Valenzbereich und die relativen Lagen der Rumpfniveaus zueinander um den Betrag des Grenzflächendipols verändern. Beide Effekte (kurzer und langer Dipol) können auch gemeinsam auftreten. Eine Übersicht über beide Grenzfälle gibt Abbildung 4.1.

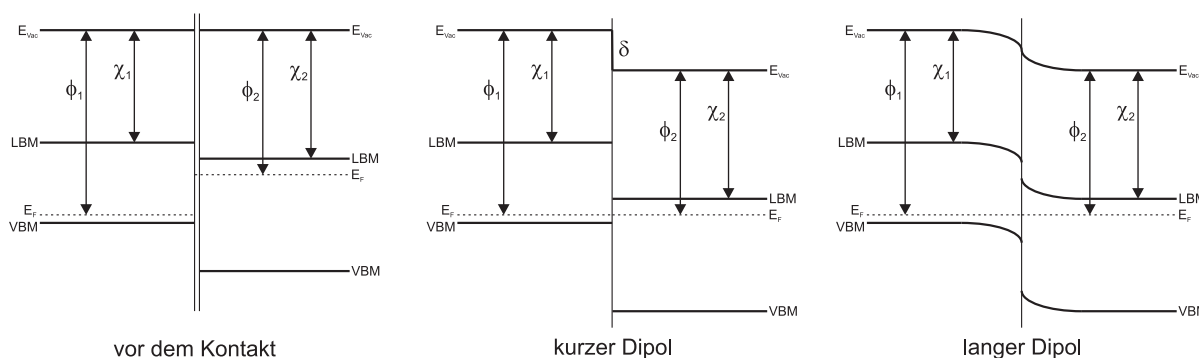


Abbildung 4.1.: Kontaktbildung am Beispiel zweier Halbleiter. Links ist die Situation vor dem Kontakt gezeigt. Die Elektronenaffinitätsregel (Andersonmodell) definiert die elektronische Anpassung an der Grenzfläche. Der Sprung im Fermineveau ist die Triebkraft für einen Ladungstransfer. Der transferierten Ladungen können (falls Grenzflächenzustände vorhanden sind) an der Grenzfläche gesammelt werden und einen Grenzflächendipol (kurzer Dipol) ausbilden. Im Grenzflächendipol können aber auch Beiträge aus Ladungsverschiebungen an der Grenzfläche enthalten sein. In diesem Fall verändern sich die Banddiskontinuitäten um den Betrag des Dipols δ (Mitte). Falls Donatoren und Akzeptoren vorhanden sind, verteilen sich die Ladungen räumlich in den Kontaktphasen und bilden eine Raumladungszone (langer Dipol - rechts), deren räumliche Ausdehnung umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Konzentration der Dotierzustände ist (Schottkymodell). Die Banddiskontinuitäten an der Grenzfläche entsprechen in diesem Fall denen der Elektronenaffinitätsregel.

Wenn die Kontaktbildung genau nach dem vorgestellten Modell abläuft, ist die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters anhand eines mit Photoelektronenspektroskopie durchgeführten Grenzflächenexperiments trivial. Die Elektronenaffinitätsdifferenz bestimmt dann die elektronische Anpassung. Das bedeutet, daß sich in der energetischen Bewegung der Sekundärelektronenkante keine Beiträge aus der elektronischen Anpassung wiederfinden, sondern nur Ladungstransferbeiträge. Der Raumladungsanteil und der Dipolanteil des Potentialunterschieds können voneinander getrennt werden, indem die relative energetische Verschiebung der Rumpfniveaus des Substrats und der Sekundärelektronenkante betrachtet wird. Die Verschiebung der Rumpfniveaus beinhaltet nur den Raumladungsanteil, die Differenz zur Verschiebung der Sekundärelektronenkante den Grenzflächendipol.

Während der Kontaktbildung von Metallen mit organischen Molekülen wird dieser Idealfall jedoch zumeist von anderen Effekten überdeckt. Diese beeinflussen häufig die Dipolbildung an der Grenzfläche. Damit wird eine gute Differenzierung zwischen elektronischer Anpassung, Dipolbildung und weiträumigem Ladungstransfer schwieriger, wenn nicht sogar unmöglich. An der Organik-Metall-Grenzfläche können neben dem Ladungstransfer auch noch weitere typische Effekte auftreten (nach [33]):

- **Chemische Reaktionen** an der Grenzfläche. Dadurch werden die organischen Moleküle verändert. Die reaktive Schicht kann Grenzflächenzustände verursachen. Diese beeinflussen dann wiederum die Dipolbildung und den Ladungstransfer.
- **Spiegelladungen.** Geladene organische Moleküle können aufgrund der hohen Elektronendichte im Metall dort eine Spiegelladung induzieren. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Dipol an der Metall-Organik-Grenzfläche.
- **Induzierte Grenzflächenzustände.** Metalle besitzen eine hohe Oberflächenzustandsdichte. Diese Zustände können mit den Orbitalen der organischen Moleküle wechselwirken und Grenzflächenzustände erzeugen. Die Grenzflächenzustände können den Grenzflächendipol beeinflussen oder das Fermineveau an einer definierten energetischen Position festhalten (pinnen).
- **Der Pillow-Effekt.** Die Wellenfunktionen einer sauberen Metalloberfläche tunneln ins Vakuum. Dadurch entsteht eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen im Vakuum

vor der Oberfläche. Dies bewirkt einen permanenten Dipol, der die Austrittsarbeit des Metalls vergrößert. Wird die Oberfläche belegt, wird die Elektronenwolke zurückgedrückt und der permanente Dipol verändert sich.

Aufgrund dieser bei Metallsubstraten auftretenden Effekte, werden im Grenzflächenexperiment zwar die elektronischen Eigenschaften einer bestimmten Metall-Organik-Grenzfläche vermessen, allerdings können dadurch nur sehr schwer allgemeine Rückschlüsse auf die intrinsischen Eigenschaften organischer Halbleiter gezogen werden. Um etwas über die intrinsischen Eigenschaften organischer Halbleiter zu lernen, müssen Anforderungen an Substrate formuliert werden, um die Vielzahl an Effekten zu reduzieren und um den Ablauf der Kontaktbildung dem dargestellten Idealfall möglichst nahe kommen zu lassen. Typische Anforderungen wären zum Beispiel:

- **Chemische Inertheit**, um Grenzflächenreaktionen und die Bildung von Grenzflächenzuständen zu verhindern.
- **Abgesättigte Bindungen an der Oberfläche**, damit dort während des Ladungstransfers keine Ladungen gespeichert werden und somit die Bildung eines ladungstransferinduzierten Grenzflächendipols minimiert werden kann.
- **Halbleitende Eigenschaften**, um die Ladungsträgerdichte möglichst gering zu halten. Hierdurch können induzierte Grenzflächenzustände und der Pillow-Effekt minimiert werden. Weiterhin kann dann mit Hilfe der allgemeinen Halbleitertheorie die Menge der transferierten Ladung bestimmt werden.

Diese Eigenschaften spiegeln sich hervorragend in der Materialklasse der Übergangsmetallchalkogenide wider. Dies sind Verbindungen, die aus einem Übergangsmetall und einem Element der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems bestehen (außer Oxiden). Diese Materialien stellen unter den genannten Gesichtspunkten nahezu ideale Substrate zum Vermessen elektronischer Eigenschaften organischer Halbleiter dar und sollen deswegen in den folgenden Modellexperimenten eingesetzt werden.

5. Verwendete Materialien

5.1. Wolframselenid

Wolframselenid (WSe_2) ist ein halbleitendes Schichtgitterchalkogenid. Als Funktionsmaterialien sind die Schichtgitterchalkogenide als mögliche Absorbermaterialien für elektrochemische Solarzellen von Tributsch vorgeschlagen worden [34]. Der Vorteil dieser Verbindungen im elektrochemischen Photovoltaikbereich ist in der elektronischen Struktur begründet. Die optische Anregung eines Valenzelektrons ist ein Übergang zwischen nichtbindenden Übergangsmetall-d-Zuständen. Dadurch entstehen keine offenen Bindungen bei der Anregung, was die Reaktivität der Schichtgitterverbindungen herabsetzt. Damit ist ein Vorteil gegenüber anderen photoelektrochemisch aktiven Verbindungshalbleitern wie CdS oder GaAs gegeben, die nach der elektronischen Anregung halbbesetzte Zustände hinterlassen und somit vom beteiligten Elektrolyten angegriffen werden können. Diese chemische Inertheit ist es auch, die WSe_2 abseits von elektrochemischen Anwendungen als reaktionsarmes Substratmaterial vorteilhaft erscheinen läßt.

Die Schichtgitterverbindungen bestehen, wie ihr Name schon sagt, aus Schichtstrukturen ähnlich dem Graphit. Die meisten Verbindungen (so auch WSe_2) kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3/mmc$; sie besitzen also eine hexagonale Symmetrie. Die Bindungen zwischen Atomen in der Schicht sind kovalent und sehr stark. Zwischen den Schichten bestehen jedoch nur van-der-Waals-artige Bindungen. Diese sind sehr schwach im Vergleich zu den kovalenten Bindungen. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um saubere chemisch gesättigte Oberflächen zu erhalten. Die Kristalle sind makroskopisch zumeist flach in der (0001)-Ebene orientiert. So können sie mit Silberleitkleber auf einen Probenhalter aufgeklebt werden. Auf den Kristall wird dann, ebenfalls mit Silberleitkleber, ein 90° -gewinkeltes Metallplättchen befestigt. Die Probe kann so ins Ultrahochvakuum (UHV) eingebracht werden. Im UHV wird dann das aufgeklebte Metallplättchen mit Hilfe eines Wobbelsticks abgehoben. Der Kristall spaltet nun an der (0001)-Ebene, da hier die interatomaren Kräfte sehr schwach sind. Das Ergebnis ist eine saubere und glatte (0001)-Oberfläche, auf der sich keine gebrochenen Bindungen mehr befinden, die zu Oberflächenzuständen beitragen könnten. Die chemische und strukturelle Unversehrtheit dieser Schicht kann mit den Messungen aus Abbildung 5.1 belegt werden. Gezeigt ist ein XP-Übersichtsspektrum einer frisch im UHV gespaltenen WSe_2 -Probe. Die Bereiche der Emissionslinien der „kritischen Elemente“ Sauerstoff und Kohlenstoff sind vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich innerhalb der Meßauflösung (ca. 0,5 % - 1 % Oberflächenbelegung für Sauerstoff bei $h\nu = 600 \text{ eV}$) keinerlei Verunreinigungen auf der Probenoberfläche befinden. Das LEED-Bild auf der rechten Seite zeigt deutlich die hexagonale Struktur der gespaltenen (0001)-Fläche.

Die verschiedenen Schichtgitterchalkogenide lassen sich in unterschiedliche Klassen einteilen. Ein Unterscheidungsmerkmal ist die Atomkoordination, die oktaedrisch oder trigonal-prismatisch sein kann [35]. Innerhalb der Atomkoordination können weiterhin verschiedene Polytypen unterschieden werden, die sich jeweils in der Stapelfolge der einzelnen Schichten unterscheiden. WSe_2 gehört zu den Chalkogeniden mit trigonal-prismatischer Koordination und dem Polytyp 2H. Dies bedeutet, daß die atomaren Schichten die Stapelfolge ABAB besitzen. Das Valenzband und das Leitungsband des Wolframselenids werden durch die d-Elektronen des Wolframs gebildet, wobei das Valenzband dem Wd_{z^2} -Orbital zugeordnet werden kann. Alle weiteren d-Orbitale bilden das Leitungsband. Metallisches Wolfram hat vier d-Valenzelektronen. Im WSe_2 gibt das Wolfram

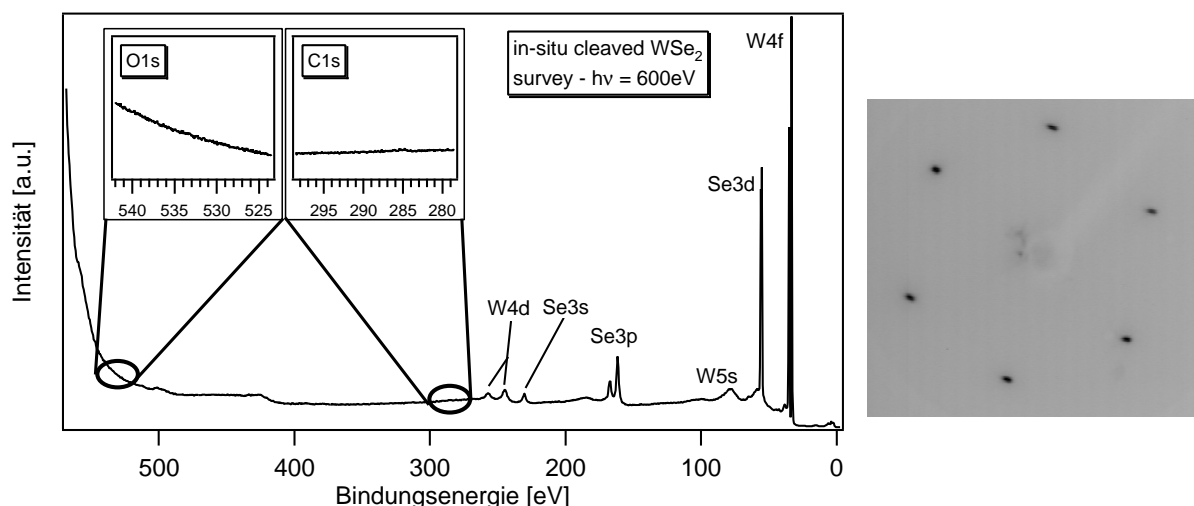


Abbildung 5.1.: XP-Übersichtsspektrum ($h\nu = 600\text{eV}$, links) und LEED-Aufnahme ($h\nu = 50\text{eV}$, rechts) einer frisch im Ultrahochvakuum gespaltenen WSe_2 -(0001)-Oberfläche. Im XP-Spektrum sind die typischen Emissionslinien von Wolfram und Selen zu erkennen. Die Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlenstoff zeigt die Sauberkeit der Oberflächen, die durch die in-situ Spaltung entstehen. Das Spektrum wurde bei BESSY am Strahlrohr U49/2-PGM2 aufgenommen. Das LEED-Bild zeigt die typischen Reflexe einer hexagonal orientierten und einkristallinen (0001)-Oberfläche.

nun zwei 6s-Elektronen und zwei 5d-Elektronen an das Selen ab, ist also formal vierfach positiv geladen. Die zwei verbleibenden 5d-Elektronen bilden die Valenzbandelektronen. Wird in der gleichen Koordination und dem gleichen Polytyp das Metallatom gegen ein geringerwertiges ausgetauscht (z.B. das vierwertige Wolfram gegen das dreiwertige Tantal), sind die d_z^2 -Orbitale nur noch halbgefüllt. TaSe_2 ist deswegen eine metallische Schichtgitterverbindung¹.

5.2. PTCDA und CuPc

5.2.1. Morphologie und Anwendung

PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid) ist ein Perylenfarbstoff. Seine Farbe ist rot, deswegen wird er auch als „Pigment Red 224“ bezeichnet. Im festen Zustand besitzt PTCDA zwei unterschiedliche Kristallmodifikationen, die mit α -PTCDA und β -PTCDA bezeichnet werden. α -PTCDA ist die bei Raumtemperatur stabile Modifikation. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Längen der kristallographischen Achsen betragen $a = 3,74 \text{ \AA}$, $b = 11,96 \text{ \AA}$ und $c = 17,24 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen der a- und der c-Achse beträgt $\beta = 98,8^\circ$. Es befinden sich zwei Moleküleinheiten in der Einheitszelle. Das Volumen der Einheitszelle beträgt 767 \AA^3 , so daß sich ein Molekülvolumen von 381 \AA^3 ergibt. β -PTCDA ist die bei erhöhten Temperaturen stabile Modifikation. Sie kristallisiert in derselben Raumgruppe. Das Volumen der Einheitszelle beträgt hier 781 \AA^3 [37, 38].

PTCDA ist der Ausgangspunkt für die Synthese vieler Perylenverbindungen. Der Perylengrundkörper findet sich in vielen Akzeptoren für organische Solarzellen, z.B. BPE-PTCDI [39] oder DP-PTCDI [40]. Durch unterschiedliche Substituenten können die elektronischen Eigenschaften variiert werden. Im Abschnitt „Derivate“ (Kapitel 5.2.3) wird dazu ein Beispiel gezeigt. Aufgrund der großen Variationsbreite liegt es nahe, PTCDA als typisches Basismaterial für Farbstoffsolarzellen auf seine elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

¹Die Quellen zu diesem Abschnitt finden sich in [36].

CuPc (Tetrabenzo-5,10,15,20-diazaporphyrinphthalocyanin) ist ein Farbstoff auf Phthalocyanin-basis. Seine Farbe ist blau, als Pulver auch mit violetterm Einschlag. Sein Trivialname als Farbstoff ist „Pigment Blue 15“. Auch CuPc kann (wie PTCDA) in zwei unterschiedlichen Kristallmodifikationen auskristallisieren. Diese werden als α -CuPc und β -CuPc bezeichnet. Bei Raumtemperatur ist α -CuPc die stabile Modifikation. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Längen der kristallographischen Achsen betragen $a = 25,92 \text{ \AA}$, $b = 3,79 \text{ \AA}$ und $c = 23,92 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen der a- und der c-Achse beträgt $\beta = 90,4^\circ$. Bei α -CuPc befinden sich vier Moleküleinheiten in der Einheitszelle. Das Volumen, das ein Molekül in der Einheitszelle einnimmt, beträgt 587 \AA^3 . β -CuPc kristallisiert in derselben Raumgruppe, allerdings mit anderen Gitterparametern.

CuPc ist ein typisches Material für die Donorschicht organischer Solarzellen. Es ist ein Derivat des H₂-Phthalocyanins. Der Wasserstoff kann bei den verschiedenen Pc-Derivaten durch unterschiedliche Metallatome substituiert werden [41]. Auch gibt es die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der Phthalocyanine durch unterschiedliche Substituenten der Wasserstoffatome zu verändern [42]. Auch hier wird im Abschnitt „Derivate“ (Kapitel 5.2.3) ein Beispiel gezeigt werden.

5.2.2. Anpassung der Komponenten

In Abbildung 5.2 sind die C1s-Photoemissionslinien von jeweils ca. 150 nm dicken PTCDA- bzw. CuPc-Schichten dargestellt. Die Anregungslichtenergie beträgt in beiden Fällen $h\nu = 360 \text{ eV}$, so daß die Kohlenstoffemission oberflächensensitiv gemessen wird.

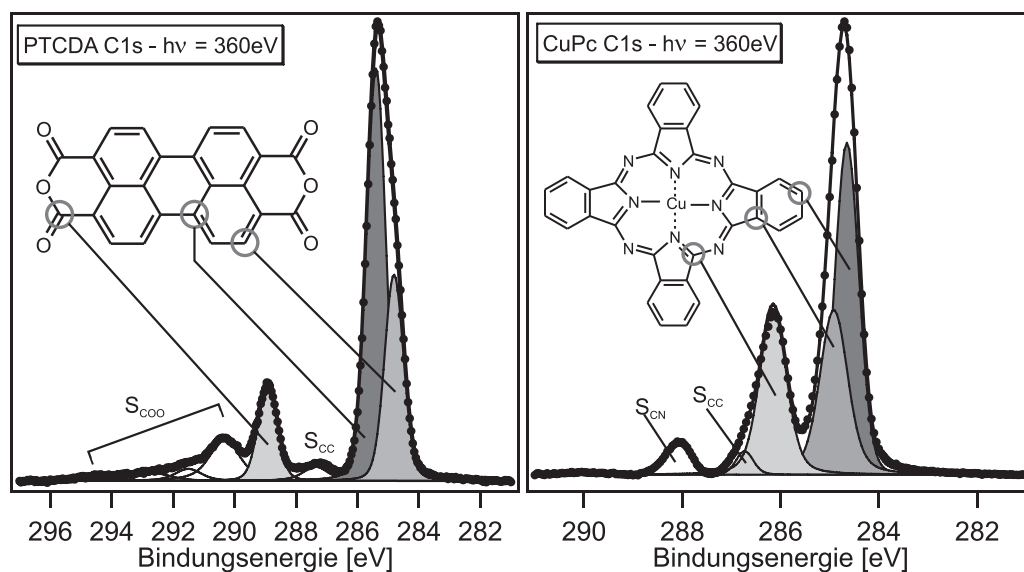


Abbildung 5.2.: C1s-Emissionslinien von ca. 150 nm dicken Schichten PTCDA bzw. CuPc auf WSe₂. Die Spektren wurden bei BESSY am Strahlrohr U49/2-PGM2 aufgenommen. Sie zeigen die jeweils charakteristische Linienform der Kohlenstoffemission, die durch die chemischen Oxidationsstufen der einzelnen Kohlenstoffatome im Molekül sowie durch Satellitenlinien gegeben ist. Die typische Form der Spektren und die mögliche Zuordnung der einzelnen Komponenten in Bindungsenergie und Intensität zu den jeweiligen Atomen beweist die Unversehrtheit der Moleküle nach dem thermischen Verdampfen und der Deposition auf dem Substrat.

Jede Emissionslinie zeigt die typische Aufspaltung in verschiedene chemisch verschobene Komponenten. Die Komponenten wurden mit Gauß-Lorentz-Kurven angepaßt. Bei **PTCDA** sind zwei Hauptemissionen deutlich zu unterscheiden. Die Emission bei 285 eV kann denjenigen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, die ihrerseits an Kohlenstoff gebunden sind. Die Emission bei 289 eV ist stark chemisch verschoben und kann denjenigen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, die an den Anhydridgruppen zweifach an Sauerstoff gebunden sind. Weiterhin zeigt die Emission

bei 285 eV eine Schulter auf der niederenergetischen Seite. Empirisch wird diese Schulter denjenigen Kohlenstoffatomen zugeordnet, die an Wasserstoff gebunden sind und sich an der Außenseite des Perylengerüsts befinden. Zur Hauptkomponente tragen dann Kohlenstoffatome bei, die ausschließlich an Kohlenstoff gebunden sind und sich im Inneren des Perylengerüsts befinden. Neben den genannten Komponenten gibt es noch eine Satellitenstruktur. Die Satelliten entstehen durch einen spezifischen Energieverlust im Material nach dem Photoemissionsprozeß. Der Satellit der Hauptkomponente ist mit S_{CC} , jener der Nebenkompente mit S_{COO} bezeichnet.

Die Kohlenstoffemission des **CuPc**-Moleküls zeigt die typische „Drei-Finger-Struktur“. Die Hauptemission bei 284,5 eV ist dabei den an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatomen in der Peripherie des Moleküls zuzuordnen. Die Schulter der Hauptemission bei 285 eV wird von den Kohlenstoffatomen hervorgerufen, die ihrerseits an Kohlenstoff gebunden sind. Die Emission bei 286 eV rührt von den mit Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatomen, die sich innerhalb des Pyrrolringes befinden. Die höhere Elektronegativität des Stickstoffs führt zu dieser chemischen Verschiebung. Ähnlich wie beim PTCDA zeigt auch die Hauptemission der CuPc-Kohlenstofflinie eine Asymmetrie. Die Schulter kann dann angepaßt werden, wenn zwischen den ausschließlich kohlenstoffgebundenen und auch wasserstoffgebundenen C-Atomen unterschieden wird. Auch beim CuPc finden sich zwei Satellitenlinien, die durch Energieverluste der Photoelektronen entstehen. Der Satellit der Hauptkomponente ist mit S_{CC} , jener der Nebenkompente mit S_{CN} bezeichnet.

Die Satellitenlinien der Spektren entstehen dadurch, daß die emittierten Photoelektronen einem inelastischen Streuprozeß mit einer definierten Energiedifferenz unterliegen. Bei beiden Molekülen entspricht der energetische Abstand zwischen den Satellitenlinien und ihren Ursprungskomponenten der Größe der optischen Energielücke. Beide Energiewerte betragen ca. 2,4 eV für PTCDA und ca. 1,8 eV für CuPc. Sie können aus den Absorptionsspektren der jeweiligen Materialien bestimmt werden. Die Spektren werden in Kapitel 15 in den Abbildungen 15.2 und 15.4 dargestellt. Aus den identischen Energiewerten ist zu erkennen, daß Licht und Elektronen dem offensichtlich gleichen inelastischen Streuprozeß unterliegen. Dabei wird ein Elektron vom HOMO in das LUMO des entsprechenden Moleküls angeregt und ein Elektronen-Loch-Paar (Frenkel-Exziton) erzeugt.

5.2.3. Elektronische Eigenschaften unterschiedlicher Derivate

Wie sich die Derivate von **Perylenen** strukturell und in ihren Photoemissionsspektren unterscheiden können, ist in den Abbildungen 5.3 bzw. 5.4 gezeigt. Strukturell sind bei BPE-PTCDI zwei Phenylgruppen an die in das Perylengerüst eingefügten Stickstoffatome geknüpft worden. Der Austausch der Atome macht sich in den C1s-Rumpfmittellinien bemerkbar. Die gezeigten Spektren wurden an im UHV präparierten ca. 150 nm dicken Schichten gemessen. Die Nebenkompente der sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome ist in BPE-PTCDI weniger stark chemisch verschoben, weil hier die Kohlenstoffatome eine geringere Oxidationsstufe besitzen (Abbildung 5.4 links). Diese Veränderung macht sich auch in den Valenzorbitalen bemerkbar (Abbildung 5.4 rechts). Die größte Veränderung der Spektren wird im flachen Energiebereich zwischen 0 und 7 eV Bindungsenergie beobachtet. Daraus kann vermutet werden, daß die tiefer liegenden Orbitale einen höheren Anteil von Atomorbitalen der auf dem Perylengerüst liegenden Atome besitzen könnten.

Die Bindungsenergien der HOMOs (betrachtet wird jeweils das Emissionsmaximum $HOMO_{Max}$) liegen bei 2,65 eV für BPE-PTCDI und 2,51 eV für PTCDA. Mit Hilfe der energetischen Position der Sekundärelektronenkanten (hier nicht gezeigt) kann die Austrittsarbeit ϕ bestimmt werden. Die Summe der Austrittsarbeit und der energetischen Position des HOMO-Maximums ist das Ionisationspotential I_P des Materials. Die für PTCDA und BPE-PTCDI bestimmten Werte sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

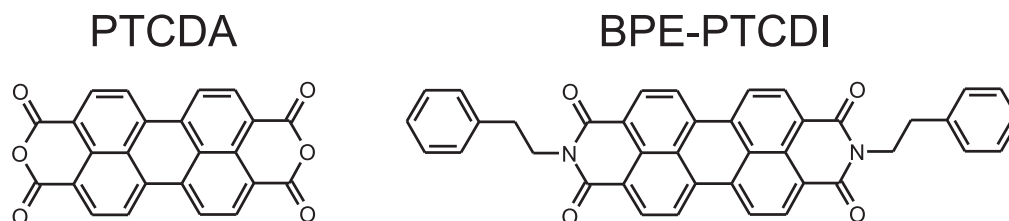


Abbildung 5.3.: Strukturformeln von PTCDA und BPE-PTCDI. Die Variationsmöglichkeit besteht darin, über die freie Bindung eines eingebrachten Stickstoffatoms verschiedene Substituenten anzubringen. Dadurch können elektronische Eigenschaften verändert werden.

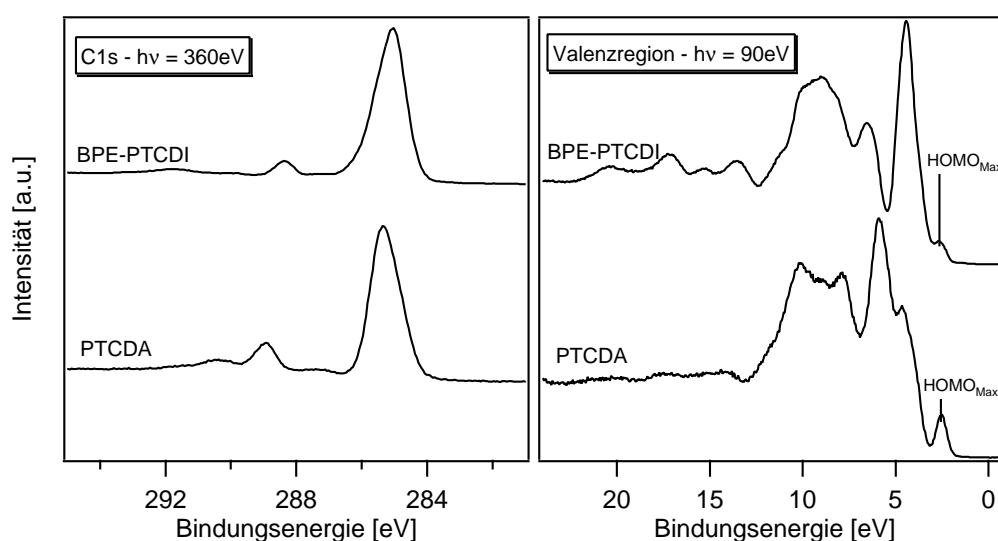


Abbildung 5.4.: (links) C1s-Rumpffemissionsspektren von BPE-PTCDI und PTCDA aufgenommen bei einer Lichtenergie von $h\nu = 360\text{ eV}$. Die vermessenen Schichten sind ca. 150 nm dick. Beim Spektrum des BPE-PTCDI ist die Nebenkompente der sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome weniger stark chemisch verschoben. Der Grund hierfür ist, daß die entsprechenden Kohlenstoffatome nun nicht mehr mit zwei Sauerstoffatomen, sondern mit einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom verbunden sind. Der Kohlenstoff ist deswegen weniger stark oxidiert. (rechts) Spektren der Valenzregionen von BPE-PTCDI und PTCDA. Alle Spektren wurden bei BESSY am Strahlrohr U49/2-PGM2 aufgenommen.

	$HOMO_{Max}$ [eV]	Austrittsarbeit ϕ [eV]	Ionisationspotential I_P [eV]
PTCDA	2,51	4,94	7,45
BPE-PTCDI	2,65	4,40	7,05

Tabelle 5.1.: Elektronische Kenngrößen von PTCDA und BPE-PTCDI, wie sie mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden können. Die energetische Lage des HOMO-Maximums und die Austrittsarbeit ϕ können direkt aus den XP-Spektren abgelesen werden. Das Ionisationspotential I_P ist die Summe der beiden Werte.

Es ist zu erkennen, daß die HOMOs der beiden Materialien bei sehr ähnlichen Bindungsenergien positioniert sind (nur 150 meV Unterschied). Einen größeren Unterschied gibt es allerdings in der Austrittsarbeit ϕ der Materialien (540 meV). Dies führt dazu, daß das Ionisationspotential von BPE-PTCDI um 400 meV geringer ist als das von PTCDA. Dieser Unterschied könnte darin begründet sein, daß das BPE-PTCDI-Molekül weniger elektronegativen Sauerstoff besitzt, da hier zwei Atome durch Stickstoff substituiert sind²).

Bei den **Phthalocyaninen** gibt es ebenfalls unterschiedliche Derivate. Strukturell gibt es zwei prinzipielle Variationsmöglichkeiten, die beide in Abbildung 5.5 gezeigt sind. Das eine ist der Austausch des Metallatoms im Zentrum des Rings [41]. Die andere Möglichkeit ist die Substitution des außenliegenden Wasserstoffs durch unterschiedliche funktionelle Gruppen [42]. Eine systematische Variation ist durch die partielle (F_4CuPc , F_8CuPc , nicht gezeigt) oder vollständige ($F_{16}CuPc$, hier gezeigt) Substitution mit Fluoratomen möglich [43]. Diese Variationen machen sich auch in den Photoemissionsspektren der Materialien bemerkbar (Abbildung 5.6). Aus der Form der C1s-Rumpfemissionslinien läßt sich auf die chemische Umgebung der Kohlenstoffatome zurückschließen. Zwischen $CuPc$ und $ZnPc$ sind dabei keinerlei Unterschiede in der Form feststellbar. Der einzige Unterschied zwischen beiden Molekülen ist das zentrale Metallatom, welches von Stickstoff koordiniert wird. Deswegen sind keinerlei Unterschiede in der Form der Kohlenstoffspektren zu erwarten. Anders ist dies beim Vergleich zwischen $CuPc$ und $F_{16}CuPc$. Das Fluor im $F_{16}CuPc$ ist an Kohlenstoffatome gebunden. Da Fluor sehr elektronegativer ist, ist eine starke chemische Verschiebung der entsprechenden Kohlenstoffemission zu erwarten. Die Emissionslinie der fluorgebundenen Kohlenstoffatome findet sich im Spektrum bei 286,5 eV und ist damit um 2 eV gegenüber der C-C-Komponente verschoben (diese liegt bei 284,5 eV). Auch in den Spektren der Valenzregionen finden sich Unterschiede zwischen den einzelnen Derivaten. Die Spektren von $CuPc$ und $ZnPc$ unterscheiden sich fast nicht in der Lage der Emissionen der Valenzorbitale. Allerdings sind die jeweiligen Intensitäten der einzelnen Orbitale unterschiedlich. Ein Grund hierfür könnten die 3d-Zustände des Metallatoms sein, die beim Kupfer bei niedrigerer Bindungsenergie liegen als beim Zink. Deswegen können die Überlappungen mit den Orbitalen der Kohlenstoffatome unterschiedlich sein. Die Substitution der Wasserstoffatome mit Fluor hat hingegen einen wesentlich größeren Einfluß auf die elektronische Struktur der Valenzregion. Das Maximum der Valenzemissionen ist beim $F_{16}CuPc$ im Vergleich zum $CuPc$ um ca. 3,5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben (von ca. 6 eV beim $CuPc$ zu ca. 9,5 eV beim $F_{16}CuPc$. Der Verlauf „hinter“ dieser Hauptemission (bei größeren Bindungsenergien) ist fast identisch bei beiden Molekülsorten. Im vorderen Valenzbereich (bei Bindungsenergien < 7 eV) unterscheiden sich die Spektren jedoch völlig.

Die Bindungsenergien der HOMO-Maxima liegen bei 1,18 eV für $ZnPc$, bei 1,67 eV für $CuPc$ und bei 1,45 eV für $F_{16}CuPc$. Auch hier kann mit Hilfe der energetischen Positionen der Sekundärelektronenkanten die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential des organischen Materials angegeben werden³. Die für die drei Materialien bestimmten Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

$CuPc$ und $ZnPc$ unterscheiden sich vor allem in der energetischen Position des HOMO-Niveaus, welches bei $ZnPc$ in etwa 500 meV flacher positioniert ist als bei $CuPc$. Die Austrittsarbeiten beider Materialien unterscheiden sich nahezu um den selben Betrag (ebenfalls 500 meV), so daß die Ionisationspotentiale von $CuPc$ und $ZnPc$ wiederum identisch sind. Der Austausch des Metallatoms geht also einher mit einer Verschiebung der Fermienergie in der Energielücke des organischen Halbleiters. Dieses Verhalten kann durch die jeweilige Betrachtung des HOMO-Zustandes erklärt werden. Bei allen Metall-Phthalocyaninen liegen die $d_{x^2-y^2}$ -Zustände im Bereich der Energielücke und sind je nach energetischer Lage besetzt oder unbesetzt [41]. Bei $CuPc$ und $ZnPc$ liegen die

²Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff und Stickstoff beträgt 0,5 (Sauerstoff: 3,5 - Stickstoff: 3,0)

³Der Wert für die Austrittsarbeit des $F_{16}CuPc$ wurde nicht an einer 150 nm dicken Schicht gemessen, sondern an einer ca. 50 Å dicken Schicht auf frisch gespaltenem WSe_2 .

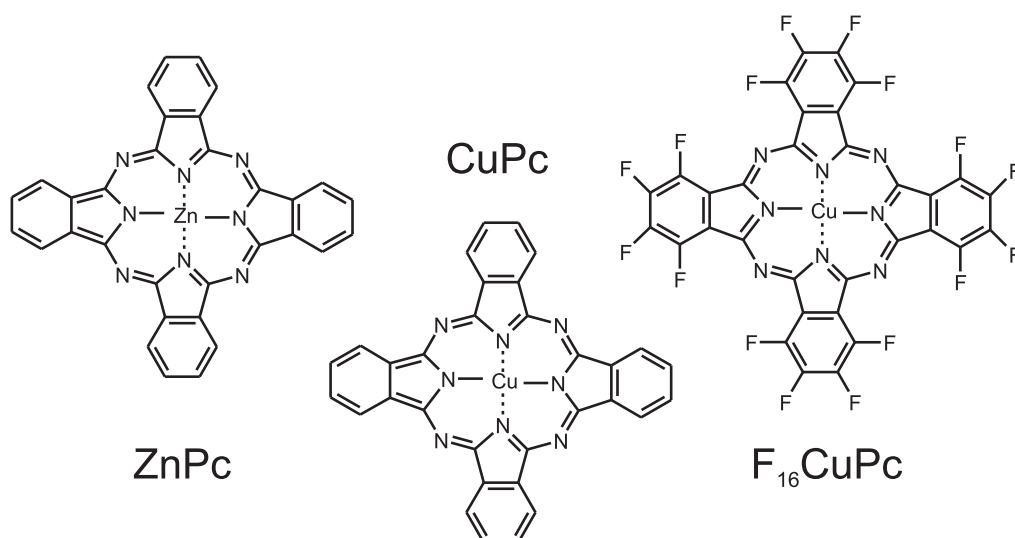


Abbildung 5.5.: Strukturformeln einiger wichtiger Phthalocyanin-Derivate. Es bieten sich zwei Variationsmöglichkeiten an. Zum einen die Variation des zentralen Metallatoms (CuPc - ZnPc), sowie die Variation der Substituenten im Randbereich des Moleküls (CuPc - F₁₆CuPc). Die XP-Kohlenstoffspektren und die Spektren der jeweiligen Valenzregion sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

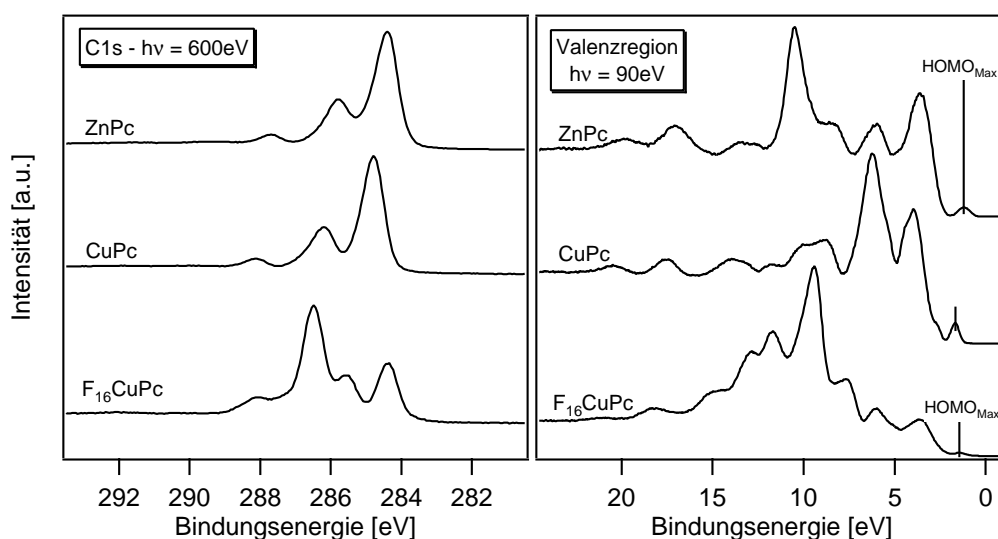


Abbildung 5.6.: (links) C1s-Rumpfemissionsspektren von ZnPc, CuPc und F₁₆CuPc, aufgenommen bei einer Lichtenergie von $h\nu = 600\text{eV}$. Die vermessenen Schichten sind ca. 150 nm dick. Die Spektren von ZnPc und CuPc sind in ihrer Form nahezu identisch, da die Oxidationszustände der Kohlenstoffatome durch die Substitution des Metallatoms nicht wesentlich verändert werden. Beim Spektrum des F₁₆CuPc ist jedoch deutlich die stark chemisch verschobene Komponente des fluorgebundenen Kohlenstoffs zu erkennen. Da Fluor stark elektronegativer ist, beträgt die entsprechende Verschiebung ca. 2 eV. (rechts) Spektren der Valenzregionen von ZnPc, CuPc und F₁₆CuPc. Alle Spektren wurden bei BESSY am Strahlrohr U49/2-PGM2 aufgenommen.

	$HOMO_{Max}$ [eV]	Austrittsarbeit ϕ [eV]	Ionisationspotential I_P [eV]
ZnPc	1,18	4,47	5,65
CuPc	1,67	4,06	5,73
F_{16} CuPc	1,45	4,95	6,40

Tabelle 5.2.: Elektronische Kenngrößen von ZnPc, CuPc und F_{16} CuPc, wie sie mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden können. Die energetische Lage des HOMO-Maximums und die Austrittsarbeit ϕ können direkt aus den XP-Spektren abgelesen werden. Das Ionisationspotential I_P ist die Summe der beiden Werte.

$d_{x^2-y^2}$ -Zustände jeweils im Bereich des höchsten besetzten durch das Kohlenstoffgerüst gebildeten Orbitals, aber bei unterschiedlichen Energien. Dadurch ist die Zustandsdichte der obersten besetzten Zustände in beiden Molekülen leicht unterschiedlich, was zu einer unterschiedlichen Lage der Fermienergien führt.

Größere Unterschiede gibt es im Vergleich von CuPc und F_{16} CuPc. Die HOMO-Position von F_{16} CuPc liegt bei einer etwas geringeren Bindungsenergie als die von CuPc (ca. 200 meV). Die Austrittsarbeit des F_{16} CuPc ist allerdings wesentlich größer als die des CuPc. Deswegen hat F_{16} CuPc ein wesentlich höheres Ionisationspotential als CuPc und ZnPc (ca. 700 meV). Die gemessenen Werte sind etwas höher als die von Peisert et al. publizierten [44], allerdings zeigen sich dort die selben Trends wie in den hier vorgestellten Messungen.

Es wurde bereits angesprochen, daß die Phthalocyaninderivate eher als Donor- und die Perylenderivate eher als Akzeptormaterialien in organischen Solarzellen eingesetzt werden. Der Grund hierfür läßt sich aus den gemessenen Werten herleiten. Die Perylenderivate besitzen höhere Ionisationspotentiale als die Phthalocyanine. Wenn das Ionisationspotential höher ist, ist in der Regel auch die Elektronenaffinität größer (falls die Energielücken eine vergleichbare Größe haben). Die Akzeptormaterialien benötigen eine große Elektronenaffinität, da sie die angeregten Elektronen an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche aufnehmen. Hingegen benötigen die Donormaterialien eine geringere Elektronenaffinität, da sie die Löcher an der Grenzfläche aufnehmen. Diese notwendigen Eigenschaften organischer Solarzellenmaterialien wurden durch die Messungen bestätigt.

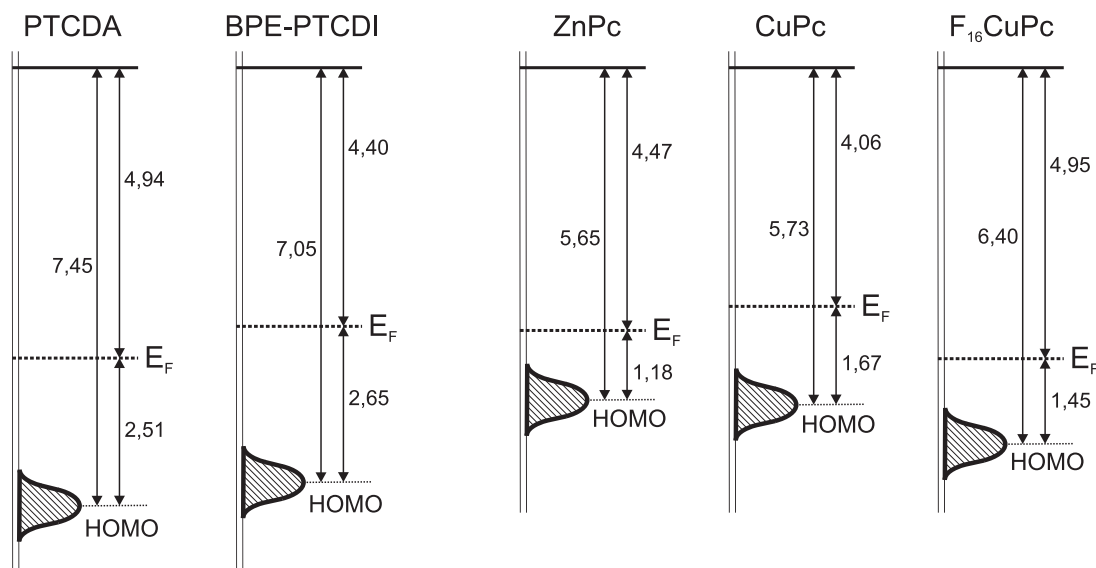


Abbildung 5.7.: Banddiagramme der gemessenen Perylen- und Phthalocyaninverbindungen. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben und bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 90$ eV bestimmt worden. Die Banddiagramme sind so gezeichnet, daß sich die Vakuumenergie bei der gleichen Energie befindet (Andersonmodell).

Die mit Photoemission bestimmten Werte können in Banddiagrammen der organischen Farbstoffe zusammengefaßt werden. Diese Banddiagramme sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Sie sind so gezeichnet, daß sich das Vakuumniveau jeweils auf der gleichen Höhe befindet (Andersonmodell). Es sei darauf hingewiesen, daß alle Werte mit einer Lichtenergie von $h\nu = 90 \text{ eV}$ aufgenommen wurden. Dieser Hinweis ist insbesondere bei den Phthalocyaninen wichtig, da die oben bereits angesprochenen $d_{x^2-y^2}$ -Zustände des Metalls, die bei der Ausbildung der Valenzorbitale und insbesondere des HOMO von CuPc [41] je nach verwendeter Anregungsenergie einen unterschiedlichen Wirkungsquerschnitt besitzen können. Die HOMO-Positionen können deswegen um bis zu einige hundert Millielektronenvolt voneinander abweichen [45, 46].

6. Meßergebnisse der Grenzflächenbildung auf WSe₂-Substraten

6.1. PTCDA auf WSe₂

6.1.1. Abscheidung auf n-WSe₂

Aus einer selbstgebauten thermischen Evaporationszelle wurden PTCDA-Moleküle schrittweise auf einen in-situ gespaltenen n-WSe₂-Einkristall abgeschieden. Die Referenztemperatur der Quelle betrug dabei 340 °C und wurde während der Dauer des Experiments konstant gehalten. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 2 s. Die Bedampfungszeit wurde mit jedem folgenden Schritt verdoppelt. Nach jeder Deposition wurden Photoemissionsspektren der Rumpfniveaus des Substrats (W4f und Se3d) und des Adsorbats (C1s) sowie die Emissionen der Valenzregion gemessen. Die Rumpfemissionen wurden mit Lichtenergien von 600 eV (Substrat) bzw. 360 eV (Adsorbat) angeregt, die Valenzregion mit einer Lichtenergie von 90 eV. Die Spektren der Rumpfniveaulinien sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

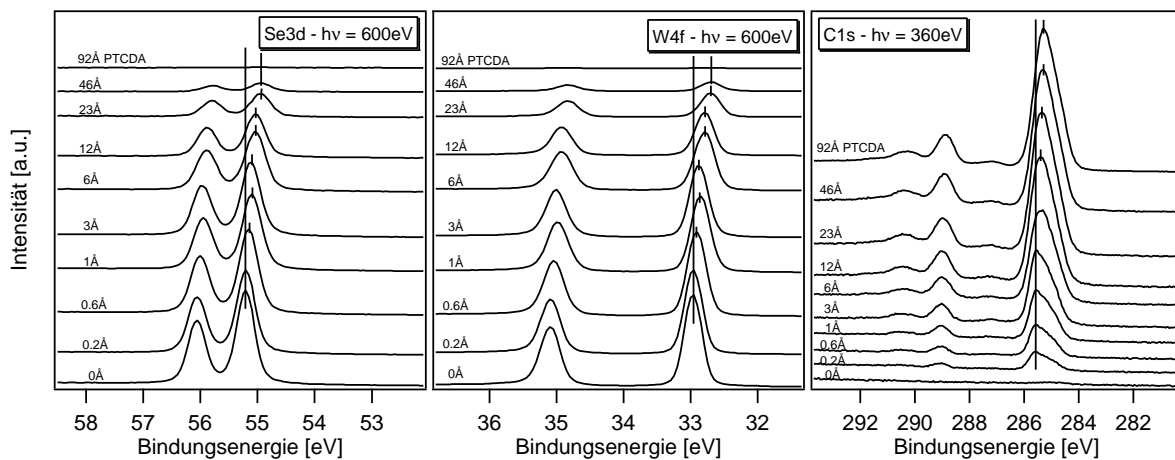


Abbildung 6.1.: Emissionslinien der wichtigsten Niveaus während des schrittweisen Aufdampfens von PTCDA auf n-WSe₂. Links sind die Emissionslinien des Substrats (W4f und Se3d), rechts die C1s-Emissionslinie des Adsorbats gezeigt.

Die untersten Spektren zeigen jeweils die Emissionen des unbedampften Substrats. Es ist zu erkennen, daß das frisch gespaltene Substrat keine Kohlenstoffkontaminationen auf seiner Oberfläche zeigt. Dies bestätigt die Sauberkeit der Spaltung. Mit fortschreitender Bedampfung wächst das Kohlenstoffsignal schrittweise an, da mehr und mehr organische Moleküle auf der Substratoberfläche deponiert werden. Gleichzeitig wird die Intensität der Substratmissionen mit jedem Bedampfungsschritt stärker geschwächt, da die von dort stammenden Photoelektronen in der Adsorbatschicht inelastisch gestreut werden. Aus der Dämpfung der Substratmission können die Schichtdicken der Adsorbatschicht bestimmt werden. Dazu werden die integralen Intensitäten der Substratmissionen auf die Intensität der Emission des unbedampften Substrats normiert und die so erhaltenen Werte logarithmisch gegen die Bedampfungszeit aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Bei Annahme von Lagenwachstum kann die Depositionsrate aus der Steigung der Ausgleichsgeraden und anschließend die jeweilige Schichtdicke für jeden Bedampfungsschritt

berechnet werden. Die dazu erforderliche mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in der Adsorbatschicht λ_r kann über die Formeln von Tanuma, Powell und Penn [47] berechnet werden und beträgt für Photoelektronen in organischen Materialien mit einer kinetischen Energie von 570 eV (W4f-Emission mit einer Lichtenergie von $h\nu = 600$ eV angeregt) etwa 18 Å.

Die charakteristische Form der C1-Emission, wie sie in Abbildung 5.2 erläutert wurde, findet sich auch bei den Spektren während des schrittweisen Aufdampfens auf WSe₂. Die Form der Linie bleibt dabei unverändert. Ebenso finden sich in den W4f- bzw. Se3d-Spektren keinerlei Anzeichen für oxidierte oder reduzierte Komponenten, die während der Deposition auftreten könnten. Dies läßt darauf schließen, daß die Deposition ohne chemische Reaktion zwischen Substrat und Adsorbat vonstatten geht. Die Abwesenheit einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche ist im Einklang mit der Inertheit der van-der-Waals-Oberflächen von Schichtgitterverbindungen.

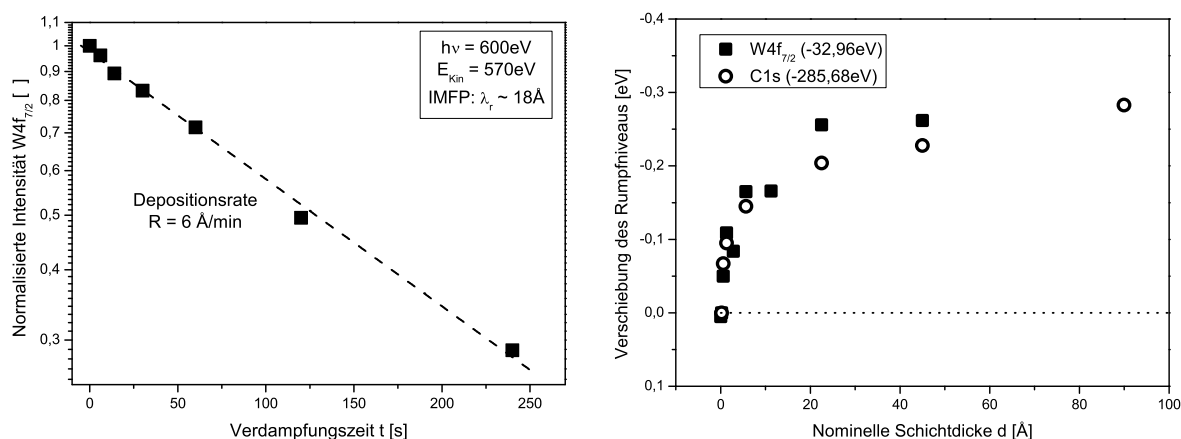


Abbildung 6.2.: (links) Logarithmische Auftragung der normalisierten Intensität des $W4f_{7/2}$ -Niveaus über der Verdampfungszeit. Die Intensität der Linie des unbedampften Substrats wurde auf eins gesetzt. Der lineare Verlauf zeigt, daß kein Wechsel des Wachstumsmodus stattfindet. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde mit Hilfe der mittleren freien Weglänge die Depositionsrate von PTCDA auf n -WSe₂ ($6 \text{ \AA}/\text{min}$) bestimmt. (rechts) Relative energetische Verschiebung der Rumpfniveaus von Substrat (gefüllte Quadrate) und Adsorbat (leere Kreise) während der Bedampfung in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde aus der Bedampfrate bestimmt, die energetischen Positionen aus den Maxima der Emissionslinien.

Neben der graduellen Veränderung der Intensitäten der Emissionslinien ist auch noch eine Verschiebung in der energetischen Position der Spektren zu beobachten. Mit steigender PTCDA-Bedeckung verschieben sich die Maxima der W4f- und der Se3d-Emission des Substrats zu geringeren Bindungsenergien. Ebenso verschiebt sich das Maximum der C1s-Emission des Adsorbats mit größer werdender Schichtdicke zu geringeren Bindungsenergien. Die energetische Verschiebung von Substrat- und Adsorbatlinien verläuft dabei parallel. Die Werte der relativen Verschiebung im Vergleich zum unbedampften Substrat sind in Abbildung 6.2 über der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Die Potentialänderung im Substrat ist auf eine Bandverbiegung infolge von Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat zurückzuführen. Da die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen (einige 10 Å) wesentlich kleiner ist als die Breite der Raumladungszone (einige 100 nm, siehe unten) kann mit Hilfe der Verschiebung der Photoemissionslinien die Potentialdifferenz angegeben werden, die sich über die Breite der Raumladungszone hinweg aufbaut.

Abbildung 6.3 zeigt die Emissionen der Valenzregionen für jeden einzelnen Aufdampfschritt. Es ist zu erkennen, daß sich die Emissionen, die aus dem Valenzbändern des Wolframselenids mit steigender PTCDA-Bedeckungen mit den Emissionen des organischen Moleküls überlagern, bis letztendlich nur noch die charakteristischen PTCDA-Emissionen zu erkennen sind. Mit Hilfe der Spektren der Valenzregion und der energetischen Verschiebung der Rumpfniveaumissionslinien kann weiterhin das Banddiagramm des n -WSe₂ / PTCDA-Heterokontakts skizziert werden, wie es in Abbildung 6.3 gezeigt ist.

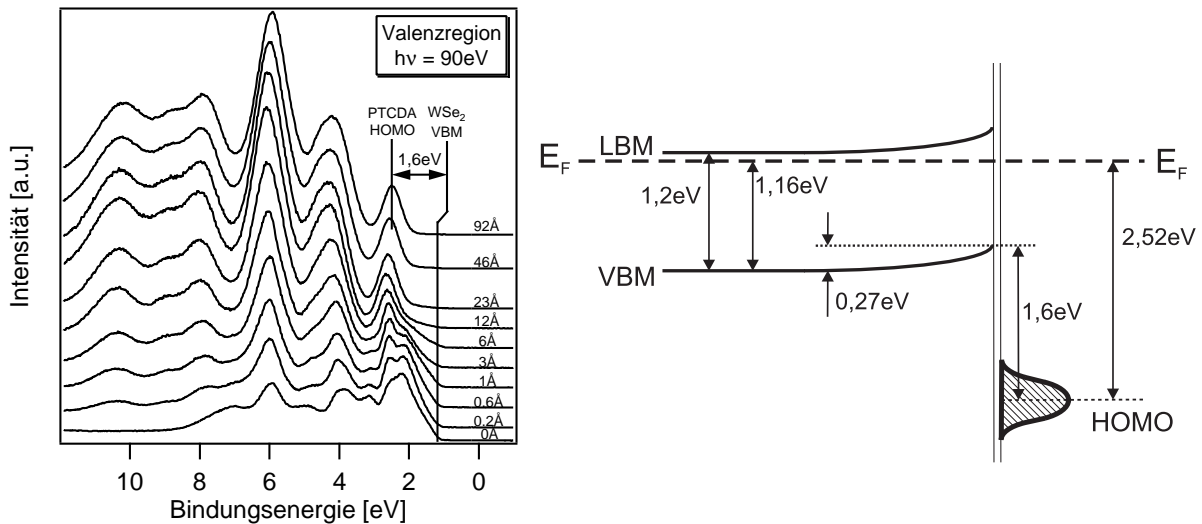


Abbildung 6.3.: (links) Photoemissionsspektren der Valenzregion während des schrittweisen Aufdampfens von PTCDA auf n -WSe₂. Die Position des Valenzbandmaximums (VBM) von WSe₂, des HOMO-Maximums von PTCDA nach Sättigung der Bandverbiegung von WSe₂ sowie deren relativer energetischer Abstand voneinander (1,6 eV) sind jeweils eingetragen. Bei der Bestimmung der Diskontinuität muß die Bandverbiegung des WSe₂ beachtet werden. (rechts) Banddiagramm des Heterokontakts n -WSe₂ / PTCDA nach Sättigung der Bandverbiegung im WSe₂. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums (VBM) von unbedampftem WSe₂ beträgt 1,16 eV. WSe₂ besitzt eine Bandlückenenergie von 1,2 eV bei Raumtemperatur [48, 49]. Der Abstand zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum beträgt demzufolge 0,04 eV. Der WSe₂-Kristall ist also hoch n -dotiert. Die Stärke der Dotierung kann alternativ auch aus der Lage der Rumpfniveaumissionslinien über eine Referenz bestimmt werden, da die energetische Differenz zwischen dem VBM und dem Maximum der Rumpfemission als Materialkonstante angesehen werden kann, die unabhängig von der Dotierung ist. Die Bindungsenergie der W4f_{7/2}-Linie beträgt bei diesem WSe₂-Kristall 33,0 eV, die der Se3d_{5/2}-Linie 55,2 eV. Diese Bindungsenergien befinden sich in guter Übereinstimmung mit den von Jaegermann und Mayer veröffentlichten Werten für hoch n -dotierte WSe₂-Kristalle [50].

Der Sättigungswert der Bandverbiegung im Substrat, der sich in einer energetischen Verschiebung der Emissionslinien bemerkbar macht, beträgt 0,27 eV. Er ist bei einer nominellen PTCDA-Schichtdicke von ca. 80 Å erreicht. Hierbei könnte es sich auch nur um eine vorläufige Sättigung handeln, da die Emissionen des Substrats bei höheren Schichtdicken aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen nicht mehr detektiert werden können. Die Richtung der Bandverbiegung verläuft so, daß die Fermienergie vom Leitungsband zur Bandlückenmitte hin verschoben wird. Dies bedeutet, daß der Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat so verläuft, daß Elektronen vom WSe₂ in das PTCDA transferiert werden.

Letztendlich kann aus den Emissionen der Valenzregion die energetische Position des HOMO-Maximums von PTCDA abgelesen werden. Diese beträgt 2,52 eV, nachdem die Bandverbiegung im Substrat gesättigt ist. Mit den so bestimmten Werten (VBM im unbedampften Substrat, Bandverbiegung und Lage des HOMO im Adsorbat) kann das Banddiagramm (Abbildung 6.3) vervollständigt werden. Als weiterer wichtiger Wert kann die Anpassung der elektronischen Zustände bestimmt werden. Dies ist der relative energetische Abstand zwischen dem VBM des Substrats und dem HOMO-Maximum des Adsorbats (auch kurz „Offset“ genannt). Der Wert beträgt in diesem Fall 1,6 eV und ist auch in den Spektren der Valenzregion eingezeichnet.

6.1.2. Abscheidung auf p-WSe₂

Das Experiment wurde wiederholt, diesmal allerdings mit einem p-dotierten WSe₂-Einkristall als Substrat. Die Temperatur der PTCDA-Evaporationszelle betrug wiederum 340 °C und der erste Bedampfungsschritt betrug 2 s. Nach jedem Schritt wurden Photoemissionslinien der Rumpfniveaus des Substrats (W4f und Se3d), des Adsorbates (C1s) sowie die Emissionen der Valenzregion aufgenommen. Die Spektren der Rumpfniveaus sind in Abbildung 6.4 gezeigt.

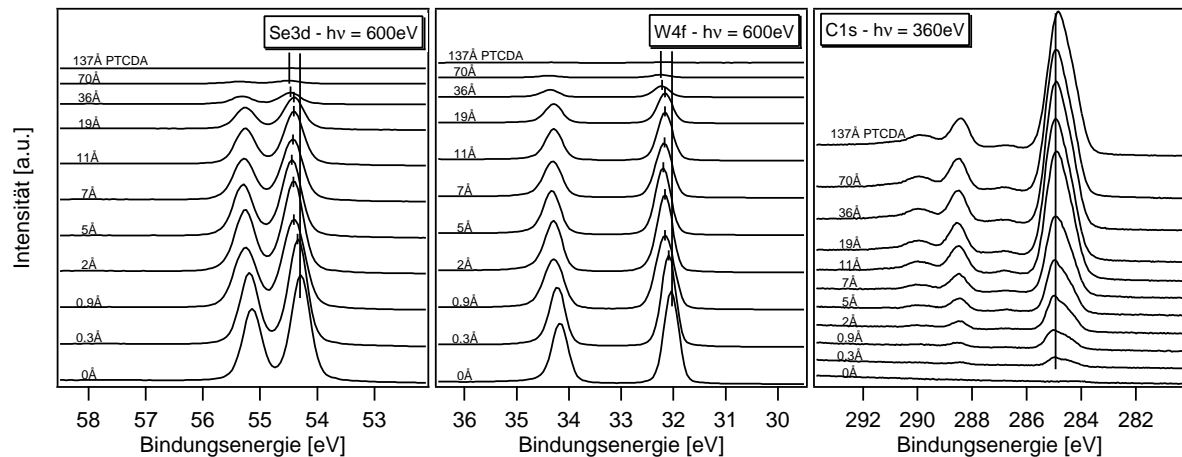


Abbildung 6.4.: Emissionslinien der wichtigsten Niveaus während des schrittweisen Aufdampfens von PTCDA auf p-WSe₂. Links sind die Emissionslinien des Substrats (W4f und Se3d), rechts die C1s-Emissionslinie des Adsorbats gezeigt.

Die Dämpfung der Intensität der W4f_{7/2}-Linie wurde in Abbildung 6.5 logarithmisch über der Depositionszeit aufgetragen. Im Gegensatz zu der Abscheidung auf n-WSe₂ verlaufen die Werte nicht komplett linear mit der Verdampfungszeit, sondern lassen sich in zwei jeweils lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen aufteilen. Der Wechsel der Steigungen findet nach einer Bedampfungszeit von 34 s statt, was einer nominellen Schichtdicke von ca. 5 Å entspricht. Dies bedeutet, daß beim Abscheiden von PTCDA auf p-WSe₂ ein Wechsel im Wachstumsmodus stattfindet. Da die Steigung der Ausgleichsgeraden zunächst steiler verläuft, kann davon ausgegangen werden, daß zuerst eine Monolage PTCDA-Moleküle im Schichtwachstum aufwächst (würde der nominellen Dicke von 5 Å entsprechen) und danach ein Inselwachstum stattfindet. Es wäre auch möglich, daß sich der Haftkoeffizient nach dem Schließen der ersten Monolage ändert. Dies würde bedeuten, daß PTCDA besser auf WSe₂ haftet als auf anderen PTCDA-Molekülen. Die Depositionsrate beträgt zunächst 9 Å/min, um sich nach dem Schließen der ersten Monolage auf eine nominelle Depositionsrate von 4 Å/min zu verringern.

Auch bei diesem Experiment zeigt sich eine energetische Verschiebung der Photoemissionslinien des Substrats mit steigender Adsorbatbedeckung. Im Unterschied zur Deposition von PTCDA auf n-WSe₂ verschieben sich die Emissionen nun aber bei größeren Schichtdicken zu höheren Bindungsenergien. Dies ist wiederum auf einen Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat und einer folgenden Bandverbiegung im WSe₂ zurückzuführen. Die entgegengesetzte Verschiebung der Emissionslinien bei beiden Experimenten bedeutet auch einen unterschiedlich gerichteten Ladungstransfer: In diesem Fall fließen Elektronen von PTCDA in Richtung Wolframselenid.

Die relativen energetischen Verschiebungen der Substratmissionslinien sind in Abbildung 6.5 in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Hier ist auch die energetische Verschiebung der Kohlenstoffemission des Adsorbats aufgetragen. Im Gegensatz zur Deposition von PTCDA auf n-WSe₂ verlaufen die Verschiebungen nur zu Anfang des Experiments parallel zueinander. Bei höheren Schichtdicken (ab ca. 5 Å) sind die Verschiebungen der Kohlenstoffemission zunächst um ca. 100 meV geringer. Gleichzeitig läuft die Bandverbiegung des Wolframselenids in eine vorläufige Sättigung (und verringert sich vorübergehend sogar um ca. 50 meV, was aber

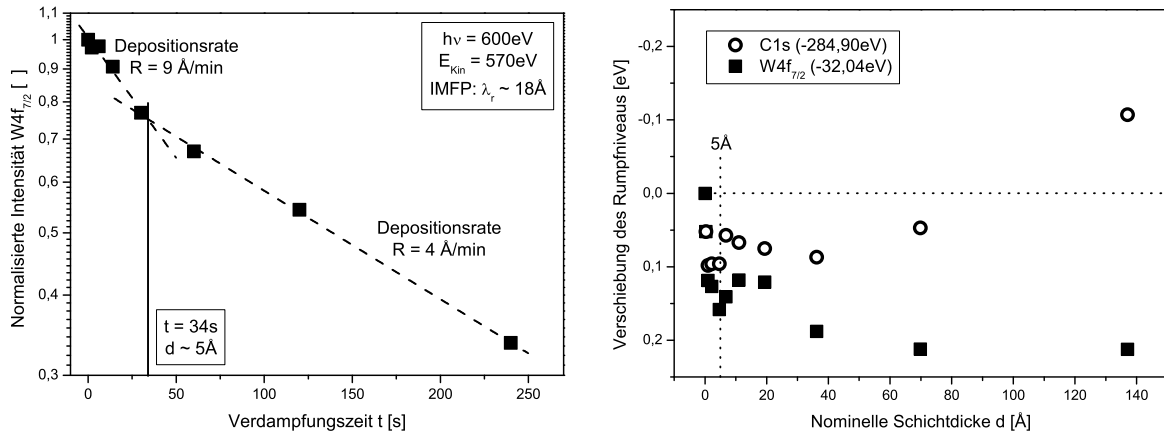


Abbildung 6.5.: (links) Logarithmische Auftragung der normalisierten Intensität des $W_{4f_{7/2}}$ -Niveaus über die Verdampfungszeit. Der sich ändernde Verlauf zeigt einen Wechsel des Wachstumsmodus während der Bedampfung, möglicherweise von Lagenwachstum zu Inselwachstum. Aus den jeweiligen Steigung der Ausgleichsgeraden wurden mit Hilfe der mittleren freien Weglänge die Depositionsraten von PTCDA auf p - WSe_2 bestimmt, und zwar $9 \text{ \AA}/\text{min}$ für den Bereich bis zu 5 \AA nomineller Schichtdicke und $4 \text{ \AA}/\text{min}$ für den Bereich ab 5 \AA nomineller Schichtdicke. (rechts) Relative energetische Verschiebung der Rumpfniveaus von Substrat (gefüllte Quadrate) und Adsorbat (leere Kreise) während der Bedampfung in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde aus der Bedampfungsraten bestimmt, die energetischen Positionen aus den Maxima der Emissionslinien.

im Bereich der Meßgenauigkeit liegen könnte). Beide Emissionslinien verlaufen aber zunächst noch parallel zueinander. Ab einer Bedeckung von ca. 20 \AA wird dann die Bandverbiegung des Substrats wieder stärker. Die Verschiebung der Kohlenstoffemission verläuft nun in die entgegengesetzte Richtung und damit nicht mehr parallel zu der Verschiebung der Substratlinien.

Es fällt auf, daß das erste Abweichen der energetischen Verläufe von Substrat und Adsorbat sowie das „Innehalten“ der Bandverbiegung des Wolframselenids mit dem Wechsel des Wachstumsmodus bei einer nominellen Bedeckung von 5 \AA zusammenfällt. Beim zweiten Abweichen, dem Verlust der Parallelität bei einer Bedeckung von ca. 30 \AA ist hingegen kein weiterer Wechsel des Wachstumsmodus zu erkennen. Die Ergebnisse zeigen aber, daß es einen offensichtlichen **Zusammenhang zwischen dem Aufwuchsverhalten (räumliche Struktur, Morphologie) und der Bindungsenergie der Orbitale des organischen Materials (elektronische Struktur)** gibt. Dies ist ein äußerst wichtiger Punkt im Hinblick auf das Design organischer Elektronik, deren Funktionsweise stark von den elektronischen Eigenschaften der beteiligten Materialien abhängt. Können die elektronischen Eigenschaften von der Morphologie der beteiligten Materialien beeinflusst werden (z.B. über Abscheidengeschwindigkeit oder Substrattemperaturen), ergibt sich ein weiter Spielraum für die Optimierung organischer funktioneller Bauelemente.

Abbildung 6.6 zeigt die Valenzregionen der Aufdampfreihe, gemessen bei einer Lichtenergie von $h\nu = 90$ eV. Die Bindungsenergie des Valenzbandmaximums des unbedampften p -Wolframselenids liegt bei $0,2$ eV. Verglichen mit der Größe der Bandlücke, die bei WSe_2 $1,2$ eV beträgt, ist dieser WSe_2 -Kristall p -dotiert. Auch anhand der Lage der Rumpfniveaumissionslinien W_{4f} und Se_{3d} kann die p -Dotierung bestätigt werden. Die $W_{4f_{7/2}}$ -Linie besitzt eine Bindungsenergie von $32,0$ eV, die $Se_{3d_{5/2}}$ -Linie liegt bei $54,2$ eV, was wiederum in guter Übereinstimmung mit den von Jaegermann und Mayer publizierten Werten ist [50].

Der meßbare Sättigungswert der Bandverbiegung im WSe_2 beträgt $0,21$ eV. Auch er ist, wie beim Vorgängerexperiment, bei einer nominellen PTCDA-Schichtdicke von 80 \AA erreicht. Ob dies eine endgültige Sättigung ist, oder ob sich die Bandverbiegung bei höheren Schichtdicken noch vergrößert, kann aufgrund der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden.

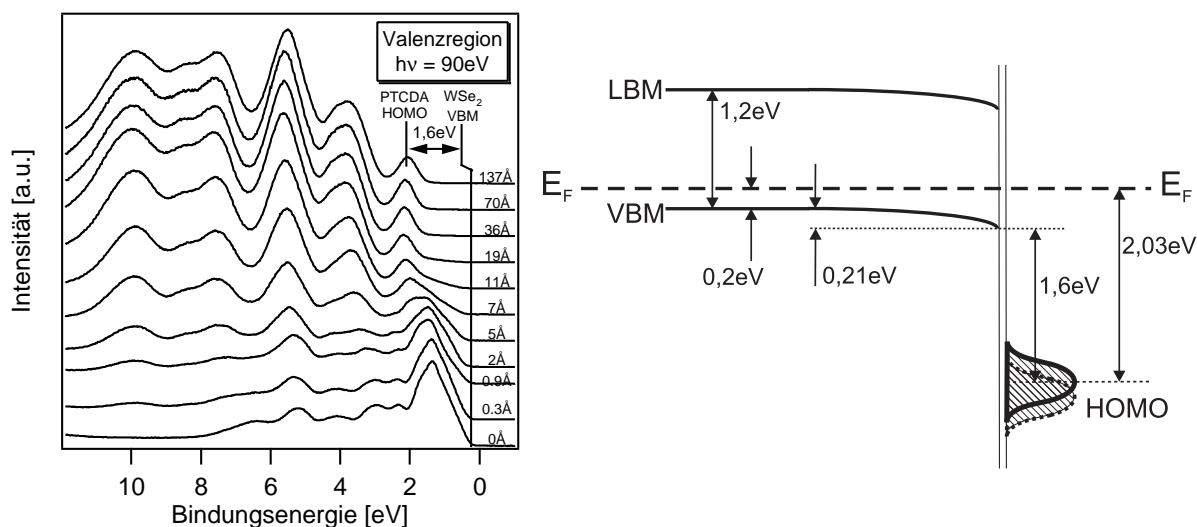


Abbildung 6.6.: (links) Photoemissionsspektren der Valenzregion während des schrittweisen Aufdampfens von PTCDA auf p-WSe₂. Die Position des Valenzbandmaximums (VBM) von WSe₂, des HOMO-Maximums von PTCDA nach Sättigung der Bandverbiegung von WSe₂ sowie deren relativer energetischer Abstand voneinander (1,6 eV) sind jeweils eingetragen. (rechts) Banddiagramm des Heterokontakts p-WSe₂ / PTCDA nach Sättigung der Bandverbiegung im WSe₂. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Wie aus Abbildung 6.5 ersichtlich ist, sättigen die Bindungsenergiewerte des Adsorbats nicht bei den untersuchten Bedeckungen. Um mit dem Vorgängerexperiment vergleichbar zu bleiben, wird die Bindungsenergie des HOMO-Maximums deswegen bei der Schichtdicke bestimmt, an der die Bandverbiegung im WSe₂ sättigt (ca. 80 Å nominelle Schichtdicke). Die Bindungsenergie beträgt dort 2,03 eV. Die so ermittelten Werte können in dem Banddiagramm des p-WSe₂ / PTCDA Heterokontakts zusammengefaßt werden (Abbildung 6.6). Hierbei soll der mit gestrichelten Rändern gezeichnete HOMO symbolisieren, daß sich die Bindungsenergie des HOMOs von höheren Bindungsenergien dem Wert 2,03 eV nähert. Auch bei diesem Kontakt kann die elektronische Anpassung beider Materialien (der sogenannte „Offset“) bestimmt werden. Er beträgt, ebenso wie in dem Vorgängerexperiment, 1,6 eV und ist in den Spektren der Valenzbandregion eingezeichnet.

6.2. CuPc auf WSe₂

Die Abscheidung von CuPc auf n- und p-WSe₂ soll hier nicht getrennt betrachtet werden, da sich die Experimente (wie die Abscheidung von PTCDA auf n- und p-WSe₂) in ihrem Ablauf ähneln. Das CuPc wurde aus einer selbst konstruierten Evaporationszelle verdampft. Die Referenztemperatur der Quelle betrug dabei in beiden Fällen 351 °C und wurde während der Dauer des Experiments konstant gehalten. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 5 s und wurde bei jedem folgenden Verdampfungsschritt verdoppelt. Nach jedem Depositionsschritt wurden Photoemissionsspektren der Substratmissionslinien (W4f und Se3d) aufgenommen. Auch die Emissionen des Substrats (C1s) sowie die Valenzregion wurden gemessen. Dabei wurde für die Messung der Substratmissionslinien eine Lichtenergie von $h\nu = 600$ eV verwendet. Bei der Aufnahme der Kohlenstoffemission betrug die Lichtenergie 360 eV sowie 90 eV bei der Valenzregion. Die Spektren der Rumpfniveaulinien beider Experimente sind in Abbildung 6.7 dargestellt. In der oberen Reihe sind die Spektren der Abscheidung von CuPc auf n-WSe₂, in der unteren Reihe diejenigen der Abscheidung auf p-WSe₂ gezeigt.

Die untersten Spektren in jeder Abbildung zeigen die Emissionslinien des unbedampften Substrats. An der nicht vorhandenen C1s-Emission läßt sich erkennen, daß auch hier die Spaltung des Kristalls zu einer sauberen Oberfläche führt. Wie bei den vorangegangenen Experimenten wächst das C1s-Signal mit zunehmender Bedeckung, während die Substratssignale in gleichem

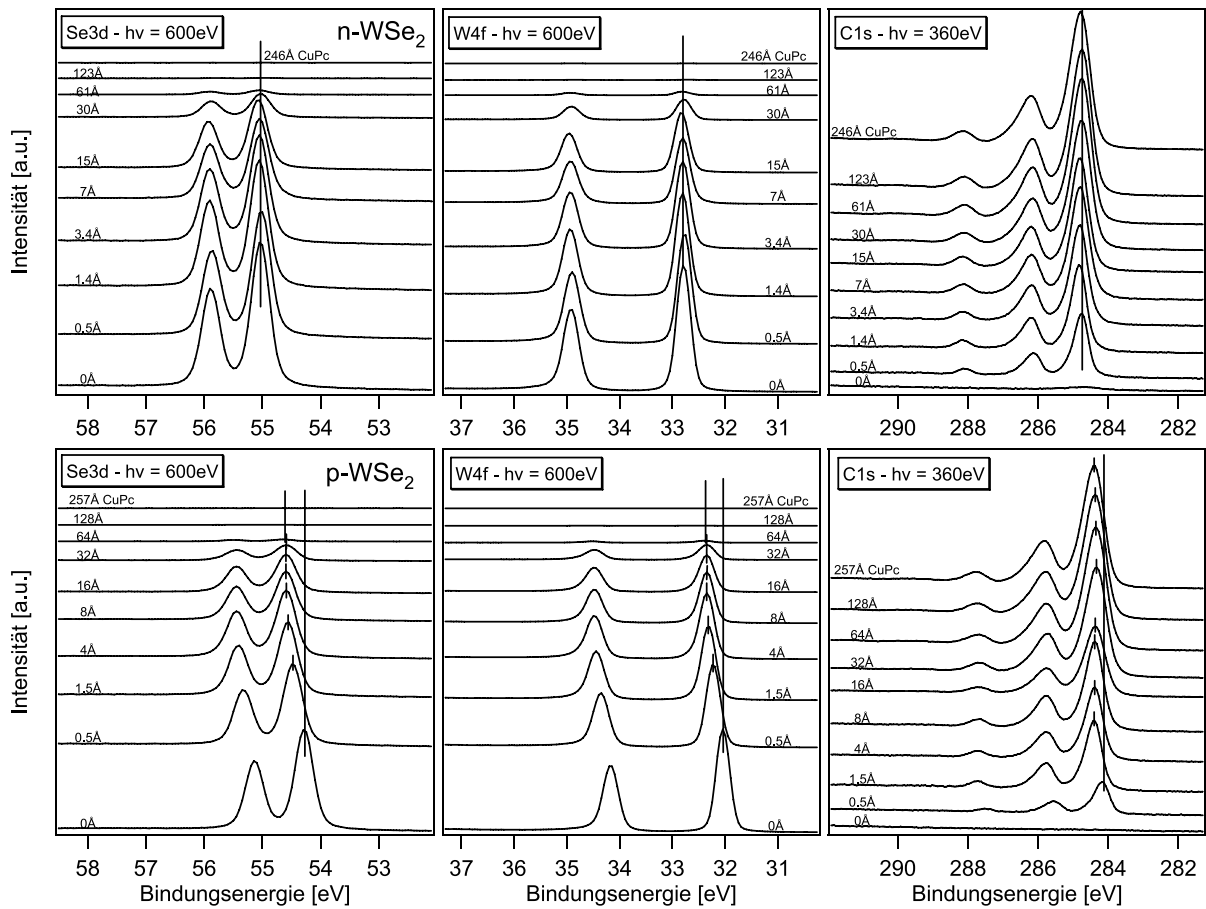


Abbildung 6.7.: Photoemissionsspektren der wichtigsten Rumpfniveaulinien während der schrittweisen Abscheidung von CuPc auf $n\text{-WSe}_2$ (obere Reihe) und $p\text{-WSe}_2$ (untere Reihe). Links sind jeweils die Emissionslinien des Substrats (Se3d links - W4f in der Mitte) und rechts die C1s-Emissionslinie des Adsorbats gezeigt.

Maße gedämpft werden. Bei beiden Experimenten zeigt die C1s-Emission vom ersten Depositionschritt an ihre charakteristische Form, die im Verlauf der Experimente jeweils unverändert bleibt. Dies bedeutet, daß es keine chemische Reaktion zwischen dem Farbstoff und dem anorganischen Substrat gibt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der erwarteten chemischen Inertheit der van-der-Waals-Oberflächen von Schichtgitterverbindungen.

Aus der energetischen Verschiebung der Substratmissionslinien kann die Bandverbiegung im Substrat, die sich während des Experiments ausbildet, abgelesen werden. Hierbei ist zu erkennen, daß sich die Position der Emissionslinien des n-dotierten Substrats während der Abscheidung kaum verändert. Während der Abscheidung von CuPc auf p-dotiertem Substrat verschieben sich die Emissionslinien von WSe₂ jedoch zu höheren Bindungsenergien, was einem Ladungstransfer vom Substrat zum Adsorbat entspricht. Die Verläufe der energetischen Position der Se3d-(Substrat) sowie der C1s-Emissionslinie mit der Schichtdicke ist in Abbildung 6.8 gezeigt.

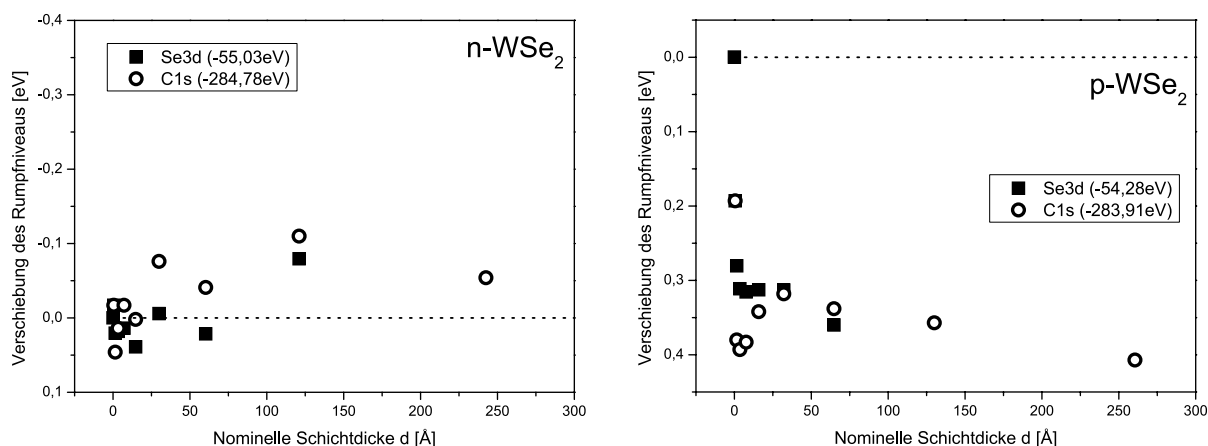


Abbildung 6.8.: Relative energetische Verschiebung der Rumpfmittelniveaus von Substrat (gefüllte Quadrate) und Adsorbat (leere Kreise) während der Bedampfung von WSe₂ mit CuPc in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke. Die Schichtdicke wurde aus der Bedampfungsrates bestimmt, die energetischen Positionen aus den Maxima der Emissionslinien. Links ist die energetische Verschiebung während der Abscheidung auf n-dotiertem WSe₂, rechts auf p-dotiertem WSe₂ gezeigt.

Anhand der Valenzspektren des unbedampften Substrats kann die Position der Fermienergie an der Oberfläche der frisch im UHV gespaltenen Kristalle bestimmt werden. Die Valenzspektren sind in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Bindungsenergien der Valenzbandmaxima betragen 1,12 eV für n-dotiertes WSe₂ und 0,23 eV für p-dotiertes WSe₂. Die gemessenen Positionen der Fermienergie entsprechen damit den erwarteten Dotierungen der Kristalle.

Die Stärke der Bandverbiegung kann aus den Sättigungswerten der Verläufe mit der Schichtdicke bestimmt werden. Der Sättigungswert beträgt 80 meV für CuPc auf n-dotiertem WSe₂. Bei der Abscheidung auf p-dotiertem WSe₂ ist es nicht sicher, ob die Bandverbiegung bei der vollständigen Bedeckung des Substrats bereits ihren Sättigungswert erreicht hat. Hier wird stattdessen der letzte feststellbare Wert verwendet, der 360 meV beträgt. Wenn die Bandverbiegung im Substrat gesättigt ist, kann die Position des HOMO-Maximums aus den Spektren der Valenzregionen (Abbildung 6.9) abgelesen werden. Die Positionen des Maximums betragen 1,61 eV Bindungsenergie für CuPc auf n-dotiertem WSe₂ und 1,3 eV auf p-dotiertem WSe₂.

Mit Hilfe der Position der Fermienergie, der Bandverbiegungen und den Positionen der HOMOs lassen sich Banddiagramme der beiden Heterokontakte zeichnen. Die Diagramme sind in Abbildung 6.10 gezeigt. Aus den Banddiagrammen läßt sich die Anpassung der elektronischen Zustände bestimmen. Der energetische Abstand zwischen dem Maximum der HOMO-Emission und dem Valenzbandmaximum von WSe₂ beträgt etwa 0,65 eV. Es muß allerdings dazu gesagt werden, daß sich die Diskontinuität auf dem n- und dem p-Substrat im Gegensatz zu den Experimenten mit PTCDA leicht unterscheidet. Auf n-WSe₂ ist der energetische Abstand zwischen HOMO-Maximum und VBM einige 10 meV geringer als auf p-WSe₂.

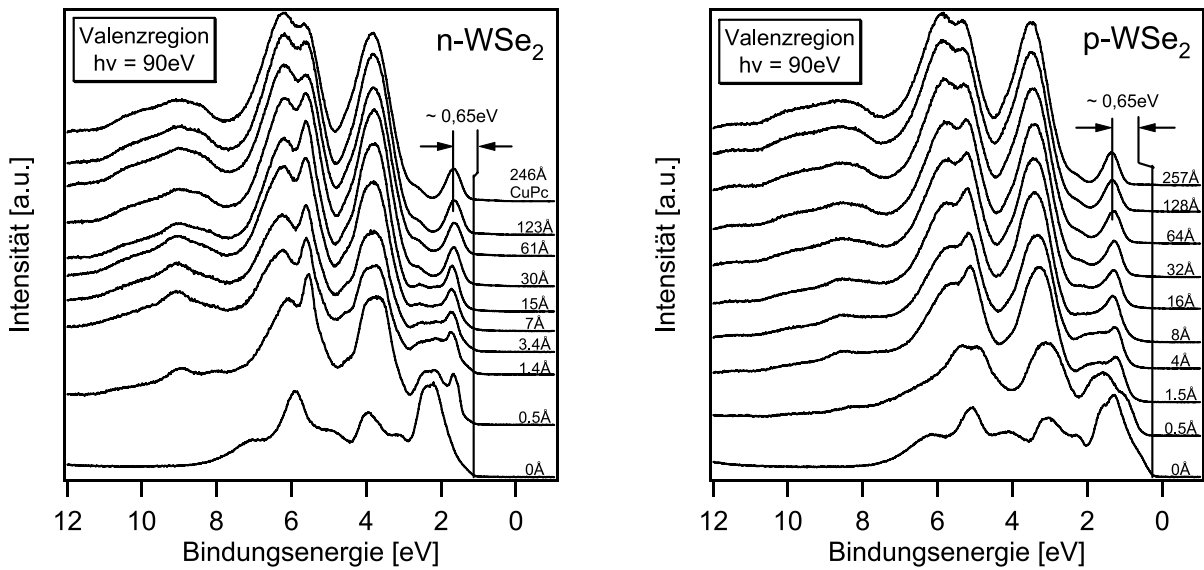


Abbildung 6.9.: Photoemissionsspektren der Valenzregionen während des schrittweisen Aufdampfens von CuPc auf n -WSe₂ (links) und p -WSe₂ (rechts). Die Positionen der Valenzbandmaxima (VBM) von WSe₂, der HOMO-Maxima von CuPc nach Sättigung der Bandverbiegungen von WSe₂ sowie deren relativer energetischer Abstand voneinander (ca. 0,65 eV) sind jeweils eingetragen.

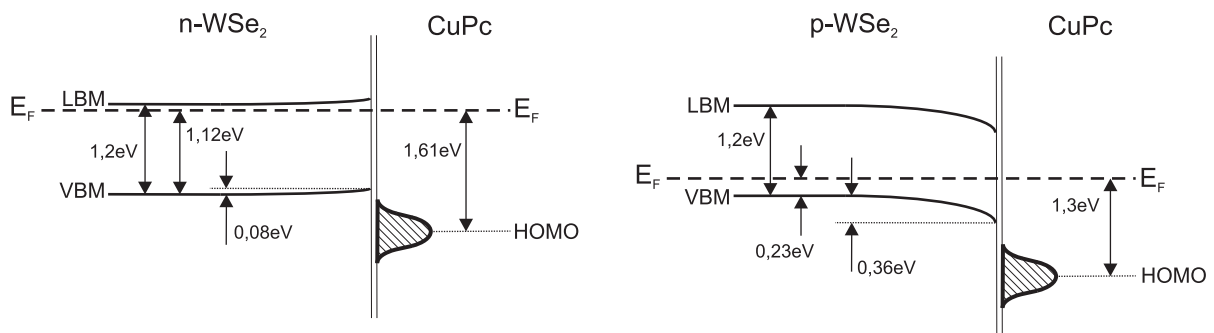


Abbildung 6.10.: Banddiagramme der beiden Heterokontakte n -WSe₂ / CuPc sowie p -WSe₂ / CuPc jeweils nach der Sättigung der Bandverbiegung im WSe₂. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

7. Diskussion der Meßergebnisse

7.1. Einleitung

Bei der Vorstellung der Meßergebnisse wurden bereits einige Ergebnisse, wie beispielsweise ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Aufwuchsverhalten einer organischen Schicht und ihren elektronischen Kontakteigenschaften angesprochen. Die weitere Diskussion der Meßergebnisse soll sich allerdings auf den beobachteten Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat während der Kontaktbildung konzentrieren. Unter diesem Gesichtspunkt soll zunächst die Menge der während der Kontaktbildung transferierten Ladungsträger bestimmt werden. Daraus können dann andere Eigenschaften der organischen Adsorbatschichten abgeleitet werden, wie beispielsweise die Anzahl der ionisierten Moleküle. Aus den Positionen der Fermienergie der organischen Halbleitermaterialien kann auf die Existenz einer elektronischen Zustandsdichte in der Energielücke des organischen Halbleiters geschlossen werden. Die globale Größe dieser Zustandsdichte soll aus der Menge an transferierter Ladung bestimmt und ein Modell zur energieaufgelösten Messung der Zustandsdichte vorgestellt werden.

7.2. Bestimmung der transferierten Ladungsmenge

Die Photoemission ist eine oberflächensensitive Methode und kann deswegen das elektrische Potential an einer Oberfläche detektieren. Während der Abscheidung der Moleküle auf den Substraten wird eine sich ausbildende Bandverbiegung eV_{bb} im WSe_2 gemessen. Dies äußert sich in der Veränderung der Bindungsenergie der Rumpfemissionslinien der Substrate während der Abscheidung. Einen Überblick über die Situation in der Raumladungszone nach dem Schottky-Modell gibt Abbildung 7.1.

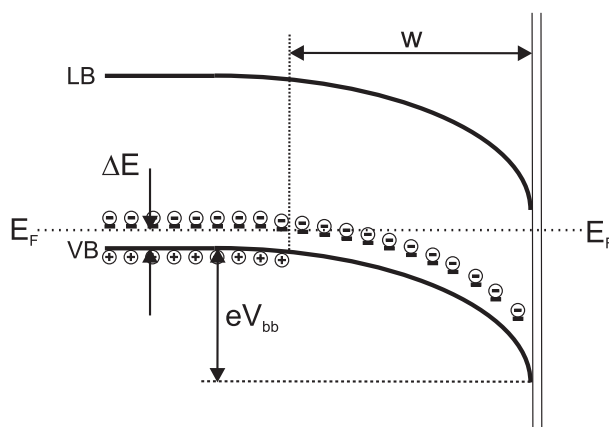


Abbildung 7.1.: Modell einer Raumladungszone (RLZ) an der Kontaktfläche eines anorganischen Halbleiters. In der Raumladungszone sind die Akzeptoren mit Elektronen besetzt. Die Ladungen werden nicht durch Löcher im Valenzband kompensiert, wie es außerhalb der Raumladungszone der Fall ist. Aufgrund des dadurch entstehenden elektrischen Feldes verbiegen sich die Bänder. Der energetische Betrag der Verbiegung wird Bandverbiegung eV_{bb} genannt. Die Weite der RLZ wird mit w bezeichnet. Der energetische Abstand zwischen dem Valenzbandmaximum und der Fermienergie außerhalb der RLZ (ΔE) wird durch die Akzeptorrendichte ρ_0 im Halbleiter bestimmt.

Aus der Stärke der Bandverbiegung kann die in das Substrat eindiffundierte Ladungsträgermenge berechnet werden. Nach dem Schottky-Modell (siehe Abschnitt 10.3.3) ergibt sich Ausdruck 7.1 für den Betrag der in der Raumladungszone gespeicherten Ladungsträgerdichte.

$$Q_{RLZ} = \sqrt{\frac{2 \cdot eV_{bb} \cdot \epsilon\epsilon_0 \cdot \rho_0}{e^2}} \quad (7.1)$$

In diesem Ausdruck sind eV_{bb} die Bandverbiegung, ε die Dielektrizitätszahl, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, e die Elementarladung und ρ_0 die Dotieratomkonzentration.

Die Stärke der Bandverbiegung eV_{bb} wird aus dem Sättigungswert der Verschiebung der Rumpfemissionslinien des Substrats bestimmt, wie es in den Abbildungen 6.2, 6.5 und 6.8 dargestellt ist. Die Genauigkeit, mit der dieser Sättigungswert angegeben werden kann ist von Experiment zu Experiment verschieden. Der Fehler wird je nach Streuung der gemessenen Werte für die Bandverbiegung mit $\Delta eV_{bb} = \pm 10 \text{ meV}$ bis $\pm 60 \text{ meV}$ abgeschätzt.

Die Dielektrizitätszahl ε von WSe_2 kann über optische Absorptionsmessungen von Exzitonenzuständen und anschließender Anpassung eines Oszillatormodells bestimmt werden [51]. Sie beträgt für WSe_2 7,3. Die Quelle gibt keine Fehlerschranke für diese Art der Messung an. Die Zahl kann deswegen als hinreichend genau bezeichnet werden.

Die Dotieratomkonzentration ρ_0 ist zunächst unbekannt, kann aber aus der relativen Lage des Fermienergielevels zu den Bandkanten bei einer frisch gespaltenen WSe_2 -Oberfläche bestimmt werden (in Abbildung 7.1 mit ΔE bezeichnet). Die sauber gesplattene Oberfläche besitzt keinerlei Oberflächenzustände. Es können sich deswegen dort auch keine Ladungen von Dotieratomen sammeln. Im frisch gespaltenen Zustand kann deswegen davon ausgegangen werden, daß die Ladungen aller Dotieratome durch Gegenladungen im Valenzband kompensiert werden und der Flachbandfall vorliegt. Die relative Lage der Fermienergie zu den Bandkanten an der Oberfläche ist deswegen identisch mit der Lage des Fermienergielevels im Innern des Materials. Die Dotieratomkonzentration ρ_0 bestimmt sich dann aus dem Zusammenhang 7.2.

$$\rho_0 = N^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad N^* = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.2)$$

Hierbei ist N^* die effektive Zustandsdichte an der jeweiligen Bandkante (Valenzband für p-dotierte Kristalle, Leitungsband für n-dotierte Kristalle). Diese läßt sich mit Hilfe der effektiven Masse der Ladungsträger im jeweiligen Band berechnen, die mit m^* bezeichnet wird. k_B ist die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und h das Planck'sche Wirkungsquantum.

Für alle vier Experimente (beide Farbstoffe auf jeweils n- und p-dotiertem Substrat) können nun die jeweiligen Dotieratomkonzentrationen ρ_0 bestimmt werden. Dazu wird die effektive Masse m^* der Ladungsträger in den jeweiligen Bändern benötigt. Die effektive Masse bestimmt sich aus der $E(k)$ -Dispersionsrelation der elektronischen Bänder. Sie ist proportional zur reziproken Krümmung der Dispersionsrelationen. Sie kann deswegen aus Bandstrukturmessungen errechnet werden. Dies kann durch winkelabhängige Photoelektronenspektroskopie an Einkristallen erfolgen [49, 52]. Diese Messungen führen zu effektiven Massen von ungefähr $1 m_0$, wobei m_0 die Elektronenmasse ist. Eine Alternative zur Bestimmung der effektiven Masse ist die Messung von Strom-Spannungs-Kurven und die Durchführung von Hall-Messungen an dotierten Kristallen [53]. Diese Methode führt zu effektiven Massen von $0,3 m_0$, wobei hier eine relativ Fehlerschranke von $\pm 0,2 m_0$ genannt wird. Eine weitere Methode zur Bestimmung der effektiven Ladungsträgermasse ist die Messung der Absorptionsbande der Exzitonenzustände [54]. Dies führt zu effektiven Massen von ca. $0,24 m_0$. Im Folgenden wird den Photoemissionsmessungen der Bandstruktur die höchste Genauigkeit eingeräumt und deswegen eine effektive Ladungsträgermasse von $1 m_0$ für Elektronen und Löcher in WSe_2 verwendet. Finteis et al. geben als Fehlerschranke für die Photoemissionsmessungen einen Wert von $\Delta m^* = \pm 0,05 m_0$ an [52].

Der energetische Abstand zwischen den Bandkanten und der Fermienergie ΔE könnte aus den Photoemissionsmessungen des Valenzbandes des frisch gespaltenen, noch nicht bedampften Substrats bestimmt werden, wie es beim Zeichnen der Banddiagramme gemacht wurde. Bei der hinreichend genauen Bestimmung von ΔE muß allerdings beachtet werden, daß bei Einkristallen die energetische Lage des gemessenen Valenzbandmaximums vom Austrittswinkel der detektierten Photoelektronen und von der Energie des einfallenden Röntgenlichts abhängt. Dies liegt

an der $E(k)$ -Dispersionsrelation der elektronischen Bänder, da je nach Winkel (beeinflusst die Impulsrichtung k des Elektrons) oder Lichtenergie (beeinflusst die Energie E des Elektrons) unterschiedliche Punkte auf der Dispersionskurve gemessen werden können. Die hinreichend genaue Bestimmung des Valenzbandmaximums aus Valenzbandspektren ist deswegen nur bedingt möglich. Deswegen wird zur Bestimmung der relativen Lage des Fermi-niveaus auf die umfangreichen Daten von Jaegermann und Mayer zurückgegriffen [50]. Dort wurden die $W4f$ -Rumpfemissionslinien einer Reihe verschieden dotierter WSe_2 -Kristalle bei einer Lichtenergie von $h\nu = 90\text{ eV}$ vermessen. Die Lage des Fermi-niveaus kann bei unterschiedlichen Dotierungen maximal innerhalb der Bandlücke variieren. Die Grenzwerte der erreichbaren Bindungsenergien des Maximums des $W4f_{7/2}$ -Niveaus sind deswegen charakteristisch für hoch p- und hoch n-dotierte Proben, bei denen das Fermi-niveau jeweils an den Bandkanten liegt. Diese Grenzwerte betragen $31,90\text{ eV}$ für p-dotierte Proben und $33,14\text{ eV}$ für n-dotierte Proben. Es ist zu beachten, daß sich aus den von Jaegermann und Mayer bestimmten Werten eine Bandlückenenergie von $1,24\text{ eV}$ ergibt. Dies liegt daran, daß die entsprechenden Werte bei Substrattemperaturen von 100 K gemessen wurden. Die Größe der Bandlückenenergie ist jedoch temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen wird die Bandlücke größer. Zwischen 100 K und Raumtemperatur liegt eine Differenz in der Größe der Bandlücke von ca. 40 meV , so daß sich bei Raumtemperatur eine Bandlückenenergie von $1,2\text{ eV}$ ergibt. Unter der Annahme von gleichen effektiven Zustandsdichten an den Bandkanten, was einhergeht mit der Annahme gleicher effektiver Massen für Elektronen und Löcher, kann der Differenzbetrag gleichmäßig auf die energetischen Positionen von Valenz- und Leitungsband aufgeteilt werden. Deswegen kann von den beiden Grenzwerten für die Lage der Fermienergie ein Betrag von jeweils 20 meV für die Lage von Valenzbandmaximum addiert und für die Position des Leitungsbandminimums subtrahiert werden. Die Grenzwerte bei Raumtemperatur betragen dann $31,92\text{ eV}$ für p-dotierte Proben und $33,12\text{ eV}$ für n-dotierte Proben. Die energetische Differenz der in dieser Arbeit gemessenen $W4f_{7/2}$ -Emissionslinien zu den Grenzwerten beschreibt die Größe von ΔE . Die gemessenen Linien der verwendeten unbedampften Substrate im Vergleich zu den Grenzwerten ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Die Genauigkeit mit der die Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bandkanten ermittelt werden kann, wird mit $\Delta E = \pm 20\text{ meV}$ abgeschätzt.

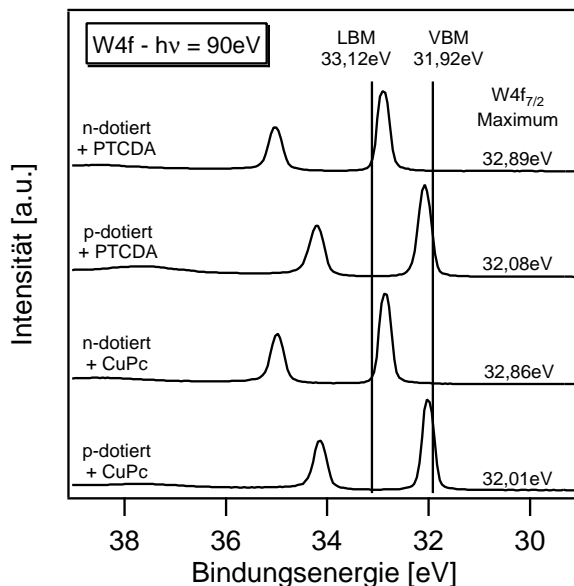


Abbildung 7.2.: Bestimmung der Lage der Fermienergie relativ zu den Bandkanten von WSe_2 . Die energetischen Abstände der globalen Bandkanten zum Maximum der $W4f_{7/2}$ -Emission wurden der Literatur entnommen (siehe Text). Liegt die Fermienergie am Valenzbandmaximum, besitzt die $W4f_{7/2}$ -Emission eine Bindungsenergie von $31,90\text{ eV}$. Liegt die Fermienergie hingegen am Leitungsbandminimum, besitzt die $W4f_{7/2}$ -Emission eine Bindungsenergie von $33,14\text{ eV}$. Aus der relativen Lage der gemessenen $W4f_{7/2}$ -Emissionen ergibt sich der genaue Wert für ΔE .

Nun können die Dotieratomkonzentration ρ_0 und die Menge der transferierten Ladung Q_{RLZ} mit Hilfe der Gleichungen 7.2 und 7.1 bestimmt werden. Die Genauigkeit der bestimmten Werte ergibt sich dabei aus den absoluten Fehlern ΔQ_{RLZ} und $\Delta \rho_0$, die sich durch das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmen (Ausdrücke 7.3 und 7.4). Die relativen Fehler $\frac{\Delta Q_{RLZ}}{Q_{RLZ}}$ und $\frac{\Delta \rho_0}{\rho_0}$ (angegeben in Prozent) ergeben sich dann durch Division durch den jeweiligen berechneten Wert.

$$\Delta Q_{RLZ} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial Q_{RLZ}}{\partial eV_{bb}} \cdot \Delta eV_{bb}\right)^2 + \left(\frac{\partial Q_{RLZ}}{\partial \rho_0} \cdot \Delta \rho_0\right)^2} \quad (7.3)$$

$$\Delta \rho_0 = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_0}{\partial m^*} \cdot \Delta m^*\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial \Delta E} \cdot \Delta \Delta E\right)^2} \quad (7.4)$$

Die Dotieratomkonzentration ρ_0 und die Werte, die zu ihrer Bestimmung verwendet wurden, sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die Dotieratomkonzentrationen liegen dabei im Bereich von 10^{15} 1/cm^3 bis 10^{17} 1/cm^3 und nehmen damit typische Werte für dotierte anorganische Materialien an. Zu beachten ist aber der relativ große Fehler in der Bestimmung von ca. 78 %. Der große Fehler läßt sich durch die starke exponentielle Abhängigkeit der Dotieratomkonzentration von der Lage der Fermienergie erklären. Eine kleine Schwankung von ΔE erzeugt einen große Schwankung von ρ_0 . Der Fehler von ΔE überwiegt dabei den Fehler, der sich durch die Ungenauigkeit der effektiven Masse ergibt.

Adsorbat	Substrat	$m^* [m_0]$	$\Delta E [\text{eV}]$	$\rho_0 [\text{1/cm}^3]$
PTCDA	n-WSe ₂	1,05 ± 0,05	0,23 ± 0,02	3,71 · 10¹⁵ ± 78 %
	p-WSe ₂		0,16 ± 0,02	5,55 · 10¹⁶ ± 78 %
CuPc	n-WSe ₂		0,26 ± 0,02	1,16 · 10¹⁵ ± 78 %
	p-WSe ₂		0,09 ± 0,02	8,32 · 10¹⁷ ± 78 %

Tabelle 7.1.: Berechnete Werte für die Dotieratomkonzentration ρ_0 . In die Rechnung gehen die relative effektive Masse der Ladungsträger m^* und der energetische Abstand der Fermienergie vom Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum ΔE der jeweiligen Probe ein. Der relative Fehler von ρ_0 wurde mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt.

Die Menge der transferierten Ladungsträger Q_{RLZ} ist in Tabelle 7.2 zusammengefaßt. Die Ladungsträgermengen liegen im Bereich von 10^{10} 1/cm^2 bis 10^{12} 1/cm^2 . $Q_{RLZ}^{p/n}$ beschreibt die Summe der auf beiden Substraten transferierten Ladungsmenge. Dieser Summenwert wird im Folgenden noch benötigt. Es wird bei der Bestimmung der globalen Zustandsdichte in Kapitel 7.7 nochmals darauf eingegangen werden. Der relative Fehler bei der Angabe von der transferierten Ladungsmenge beträgt ca. 39 %. Er ist niedriger als der Fehler der Dotieratomkonzentration, da die Ladungsmenge wurzelförmig von der Dotieratomkonzentration abhängt. Trotzdem ist der Fehler der Dotieratomkonzentration der bestimmende bei der Genauigkeit der Angabe der Ladungsträgermenge.

Adsorbat	Substrat	$\varepsilon []$	$eV_{bb} [\text{eV}]$	$Q_{RLZ} [\text{1/cm}^2]$	$Q_{RLZ}^{p/n} [\text{1/cm}^2]$
PTCDA	n-WSe ₂	7,3	0,27 ± 0,02	8,99 · 10¹⁰ ± 39 %	4,59 · 10¹¹ ± 39 %
	p-WSe ₂		0,21 ± 0,01	3,69 · 10¹¹ ± 39 %	
CuPc	n-WSe ₂		0,08 ± 0,06	2,79 · 10¹⁰ ± 54 %	1,58 · 10¹² ± 39 %
	p-WSe ₂		0,36 ± 0,04	1,55 · 10¹² ± 39 %	

Tabelle 7.2.: Berechnete Werte für die Menge der in die jeweiligen Raumladungszonen eindiffundierten Ladungsträger Q_{RLZ} . In die Rechnung gehen die Dielektrizitätszahl ε und die Stärke der Bandverbiegung beim jeweiligen Experiment eV_{bb} ein. Die zu den Proben gehörige Dotieratomkonzentration ist in Tabelle 7.1 angegeben. $Q_{RLZ}^{p/n}$ beschreibt die Summe der in das p- und n-dotierte Substrat eindiffundierten Ladungen. Der relative Fehler von Q_{RLZ} wurde mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt.

Die in die Substrate eindiffundierte Ladungsträgermenge soll im Folgenden den organischen Adsorbaten zugeordnet werden.

7.3. Anzahl der ionisierten Moleküle

Nachdem die transferierte Ladungsträgermenge bestimmt wurde, kann aus ihr die relative Anzahl der ionisierten Farbstoffmoleküle bestimmt werden. Wie sich aus den Abbildungen 6.2, 6.5 und 6.8 ergibt, sättigen die Bandverbiegungen in den Substraten bei Adsorbatschichtdicken von 40 nm bis 150 nm. Diese Sättigungsschichtdicke wird im folgenden d_{sat} genannt. Die Genauigkeit, mit der die Sättigungsschichtdicke abgelesen werden kann, wird mit $\Delta d_{sat} = \pm 25$ nm für PTCDA angenommen¹. Es kann davon ausgegangen werden, daß die gesamte transferierte Ladungsmenge in dieser Schichtdicke verteilt ist. Die Division der Ladungsmenge Q_{RLZ} durch die Sättigungsschichtdicke d_{sat} beschreibt die Ladungsträgerdichte in der Schicht. Wird die Ladungsträgerdichte durch die Moleküldichte dividiert, ergibt sich daraus die relative Anzahl der ionisierten Moleküle, die hier mit η bezeichnet wird. Die Moleküldichte beträgt $\frac{1}{V_{mol}}$, wobei V_{mol} das Volumen eines Farbstoffmoleküls ist. Der Wert von η bestimmt sich nach Gleichung 7.5.

$$\eta = \frac{Q_{RLZ} \cdot V_{mol}}{d_{sat}} \quad (7.5)$$

Der Wert für die Moleküldichte kann für das jeweilige Experiment nur abgeschätzt werden. Als Wert wird das Volumen eines Moleküls innerhalb einer Elementarzelle in der α -Phase des jeweiligen Materials angenommen. Diese Volumina betragen $V_{mol} = 381 \text{ \AA}^3$ für α -PTCDA [37, 38] und $V_{mol} = 587 \text{ \AA}^3$ für α -CuPc [55]. Sie sind zusammen mit den Sättigungswerten und den sich ergebenden Anteilen für die relative Anzahl ionisierter Moleküle in Tabelle 7.3 zusammengefaßt.

Adsorbat	Substrat	$V_{mol} [\text{\AA}^3]$	$d_{sat} [\text{\AA}]$	η [%]
PTCDA	n-WSe ₂	381	40 ± 10	8,56 · 10 ⁻³ ± 46 %
	p-WSe ₂		80 ± 10	1,76 · 10 ⁻² ± 41 %
CuPc	n-WSe ₂	587	100 ± 25	1,64 · 10 ⁻³ ± 60 %
	p-WSe ₂		150 ± 25	6,07 · 10 ⁻² ± 42 %

Tabelle 7.3.: Berechnete Werte für den Anteil an ionisierten Molekülen η in der Adsorbatschicht, nachdem sich die Bandverbiegung im Adsorbat ausgebildet hat. In die Berechnung gehen die Menge an transferierter Ladung ein (in Tabelle 7.2 zusammengefaßt). Ferner müssen das Volumen eines Moleküls V_{mol} und die Schichtdicke, bei der die Bandverbiegung des Substrats sättigt (d_{sat}) mit einbezogen werden. Für die Volumina wurden die Werte eines Moleküls in der Einheitszelle der α -Phase verwendet.

Der Prozentsatz ionisierter Moleküle liegt im Bereich von 10⁻³ % bis 10⁻² %. Der relative Fehler bei der Bestimmung liegt bei ca. 50 %. Auch dieser Wert ist zum Großteil auf die Ungenauigkeit der Bestimmung der transferierten Ladungsmenge zurückzuführen. Die bestimmten Werte für η sind weitaus geringer als die mit SXPS erreichbare Nachweisgrenze, die bei ca. 1 % liegt. Aus diesem Grunde sind die ionisierten Moleküle nicht als chemisch verschobene, reduzierte oder oxidierte Komponenten in den Rumpfniveaus der Photoemissionsmessungen erkennbar.

Im Bild der auf den Molekülen lokalisierten Ladungsträger beschreibt η die Anzahl der ionisierten Moleküle. Im Bild der vollständig delokalisierten Ladungsträger (wie im Falle des anorganischen Halbleiters) beschreibt η den Ladungsanteil, der auf ein Molekül entfällt. Auch in diesem Falle sind keine chemisch verschobenen Komponenten zu erwarten. Die Stärke der chemischen Verschiebung beträgt für Kohlenstoff ungefähr 750 meV pro Oxidationsstufe. Bei den hier bestimmten Ladungsmengen pro Molekül betrüge die chemische Verschiebung dann nur ca. 0,01 meV bis

¹Bei der Berechnung der Schichtdicke wurde davon ausgegangen, daß die Moleküle im Schichtmodus (Frank-van-der-Merwe-Modus) auf dem Substrat aufwachsen. Die Schichtdicke ist deswegen nur eine nominelle Schichtdicke. Sollten die Schichten auch oder ausschließlich in anderen Modi wachsen, wozu es zumindest bei PTCDA auf n-WSe₂ Anzeichen gibt, ergibt sich ein zusätzlicher systematischer Fehler unbekannter Größenordnung. Dieser soll hier allerdings nicht näher betrachtet werden.

0,1 meV. Diese Bindungsenergieverschiebung ist zu gering, um energetisch aufgelöst werden zu können.

7.4. Wo kommen die Ladungen her - wo gehen die Ladungen hin?

Nach der Betrachtung der transferierten Ladungsmenge und der relativen Anzahl der ionisierten Moleküle soll die Diskussion nun darauf fokussiert werden, von welchen Zuständen die transferierten Ladungsträger stammen könnten. Ein isoliertes organisches Molekül besitzt genau einen HOMO-Zustand, der doppelt besetzt ist. Es existiert auch genau ein LUMO-Zustand, der unbesetzt ist. Beide Zustände liegen bei einer definierten diskreten Energie, ihr Energieunterschied ist die Energielücke des organischen Moleküls. Der erste Gedanke liegt nahe, daß diese Zustände beim Kontakt der Moleküle mit dem Substrat partiell gefüllt oder entleert werden. Dabei verschiebt sich die Fermienergie innerhalb der Energielücke. Im Folgenden soll kurz abgeschätzt werden, ob der beobachtete Ladungstransfer durch eine partielle Umbesetzung diskreter HOMO- und LUMO-Zustände erklärt werden kann.

Abbildung 7.3 zeigt schematisch den Verlauf der Fermiverteilung einer ungeladenen (links) und einer geladenen (rechts) organischen Schicht mit zwei diskreten Energiezuständen. Die zwei Energiezustände, werden rechts mit E_{HOMO} und E_{LUMO} bezeichnet. Der Schnittpunkt der Fermifunktion mit den Energiezuständen definiert deren Besetzungswahrscheinlichkeit, die mit $f(E_{HOMO})$ bzw. $f(E_{LUMO})$ bezeichnet wird. f^0 bezeichnet in diesem Fall die Besetzung der ungeladenen Schicht. Im ungeladenen Fall müssen HOMO und LUMO die gleiche Anzahl angeregter Ladungsträger enthalten, was im Falle diskreter Energiezustände bedeutet, daß beide mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt sein müssen. Daraus folgt, daß die Fermienergie in der Mitte der Energielücke liegt. Dieses spezielle Niveau wird hier mit Ladungsneutralitätsniveau bezeichnet (E_{CNL}). Da Relativbewegungen der Fermienergie zum ungeladenen Zustand betrachtet werden sollen, wird der Nullpunkt der Energieskala auf das Ladungsneutralitätsniveau gelegt.

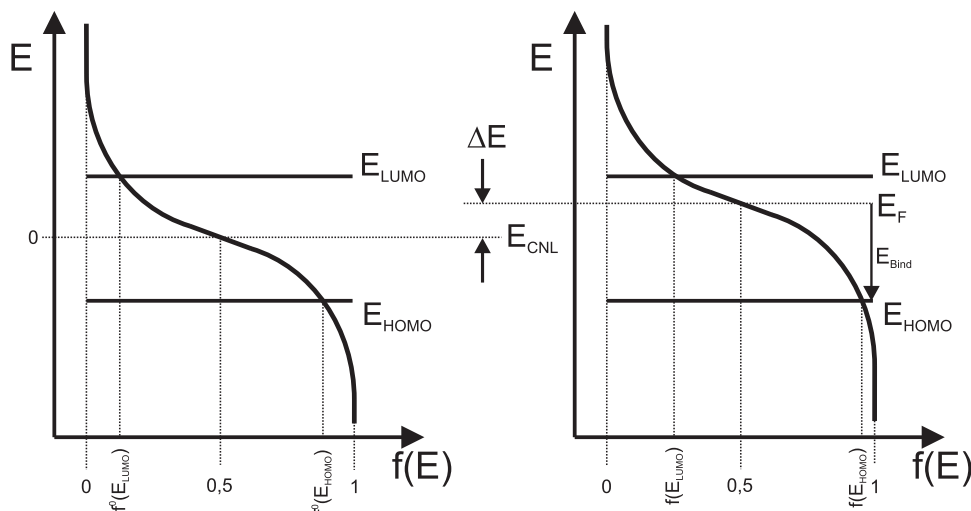


Abbildung 7.3.: Verschiebung der Fermienergie aufgrund von Umbesetzung des HOMO- bzw. LUMO-Zustands. Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung von HOMO bzw. LUMO ist durch die Fermiverteilung gegeben. Im Falle der Ladungsneutralität liegt die Fermienergie mittig in der Energielücke (hier $E = 0$). Eine Umbesetzung (in diesem Fall Elektronentransfer in das Material) führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit von Elektronen im LUMO und einer niedrigeren Wahrscheinlichkeit von Löchern im HOMO. Daraus resultiert eine Verschiebung der Fermienergie zu höheren Energien.

Aus Abbildung 7.3 ist zu erkennen, daß eine partielle Umbesetzung von HOMO und LUMO zu einer Verschiebung der Fermienergie weg von der Energielückenmitte erfolgt. Am Beispiel des Elektronentransfers auf das organische Material soll nun die Bewegung der Fermienergie ΔE

quantifiziert werden. Die Gesamtmenge an transferierten Elektronen pro Volumen Q_V^e wird durch den Zulauf an Elektronen Δn^e und den Ablauf an Löchern Δn^h beschrieben (Gleichung 7.6).

$$Q_V^e = \Delta n^e - \Delta n^h \quad (7.6)$$

In Gleichung 7.6 sind Δn^e und Δn^h jeweils die Veränderungen der Ladungsträgerdichten (n^e bzw. n^h) im Vergleich zum ungeladenen Material (n_0^e bzw. n_0^h , Gleichung 7.7).

$$\Delta n^e = n^e - n_0^e \quad (\text{für Elektronen}) \quad \Delta n^h = n^h - n_0^h \quad (\text{für Löcher}) \quad (7.7)$$

Die Ladungsträgerdichten n können bestimmt werden, indem die Zustandsdichte der HOMO- und LUMO-Zustände DOS mit der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$ multipliziert wird. Dabei muß beachtet werden, daß jeder Zustand doppelt besetzt werden kann. Für die einzelnen Ladungsträgerdichten gelten deswegen die Zusammenhänge 7.8.

$$\begin{aligned} n^e &= 2 \cdot DOS \cdot f(E_{LUMO}) & n_0^e &= 2 \cdot DOS \cdot f^0(E_{LUMO}) & (\text{für Elektronen}) \\ n^h &= 2 \cdot DOS \cdot [1 - f(E_{HOMO})] & n_0^h &= 2 \cdot DOS \cdot [1 - f^0(E_{HOMO})] & (\text{für Löcher}) \end{aligned} \quad (7.8)$$

Für die Gesamtmenge an transferierten Elektronen Q_V^e ergibt sich dann der Zusammenhang 7.9.

$$Q_V^e = 2 \cdot DOS \cdot [f(E_{LUMO}) + f(E_{HOMO}) - f^0(E_{LUMO}) - f^0(E_{HOMO})] \quad (7.9)$$

Für die Zustandsdichte DOS kann nun angenommen werden, daß jedes Molekül einen HOMO- und einen LUMO-Zustand besitzt. Das bedeutet, daß die Zustandsdichte identisch mit der Moleküldichte ist und über das reziproke Molekülvolumen V_{mol} angegeben werden kann. Bei der Angabe des Molekülvolumens wird das Volumen der Einheitszelle verwendet (jeweils für die α -Phase) und durch die Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle dividiert. Für die Verteilungsfunktion $f(E)$ wird die Fermiverteilung verwendet (Ausdrücke 7.10).

$$DOS = \frac{1}{V_{mol}} \quad f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (7.10)$$

Nun kann der Ausdruck 7.9 diskutiert und vereinfacht werden: Im Falle eines Elektronentransfers (wie er in Abbildung 7.3 gezeigt ist) bewegt sich die Fermienergie zu höheren Energiewerten. Am Energiepunkt des HOMO-Niveaus ist die Besetzungswahrscheinlichkeit vor dem Ladungstransfer bereits nahezu eins. Die Verteilungsfunktion verläuft außerdem bereits sehr flach und ändert ihren Wert bei einer Verschiebung der Fermienergie zu höheren Energien nur noch unwesentlich. Deswegen kann im Falle des Elektronentransfers die Annahme $f(E_{HOMO}) \approx f^0(E_{HOMO})$ getroffen werden. Weiterhin soll der Fall, daß sich die Fermienergie nach dem Ladungstransfer immer noch sehr nahe am Ladungsneutralitätsniveau (< 50 meV) befindet, nicht betrachtet werden. Das bedeutet, daß nur hinreichend große Ladungsmengen in Betracht gezogen werden (wir werden im Ergebnis sehen, daß dies in jedem Falle gerechtfertigt ist). Dann kann davon ausgegangen werden, daß die Dichte der im ungeladenen Fall angeregten Ladungsträger wesentlich kleiner ist als die Ladungsträgerdichte im geladenen Fall ($f^0(E_{LUMO}) \ll f(E_{LUMO})$). Mit beiden Näherungen vereinfacht sich Ausdruck 7.9 zu Gleichung 7.11.

$$Q_V^e \approx 2 \cdot DOS \cdot f(E_{LUMO}) \quad (7.11)$$

Wenn weiterhin (wie im vorherigen Abschnitt) beachtet wird, daß sich die Volumenladungsdichte in der Schicht Q_V^e durch Division der transferierten Ladungsträgermenge Q_{RLZ} durch die Sättigungsschichtdicke d_{sat} ergibt, kann nach dem Einsetzen der Ausdrücke 7.10 die energetische Position der Fermienergie E_F relativ zur Energielückenmitte angegeben werden (Gleichung 7.12). Die selben Schritte und Näherungen lassen sich für einen Lochtransfer in das organische Material durchführen.

$$E_F \approx E_{LUMO} - k_B T \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot d_{sat}}{Q_{RLZ} \cdot V_{mol}} - 1 \right) \quad (\text{für Elektronentransfer})$$

$$E_F \approx E_{HOMO} + k_B T \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot d_{sat}}{Q_{RLZ} \cdot V_{mol}} - 1 \right) \quad (\text{für Lochtransfer}) \quad (7.12)$$

Nun können die theoretischen Lagen der Fermienergie der organischen Materialien, die sich aus den experimentellen Daten ergeben, für ein organisches Material mit diskreten HOMO- und LUMO-Energieniveaus berechnet werden (Tabelle 7.4). Der Nullpunkt der Energieskala wurde dabei in die Mitte der Energielücke gelegt (siehe Abbildung 7.3). Die Energielücken für PTCDA und CuPc werden der Literatur entnommen [19]. Dabei werden kombinierte UPS/IPES-Daten verwendet, um mit den hier gemachten Photoemissionsexperimenten vergleichbar zu bleiben. Die Energielücken betragen 4,1 eV für PTCDA und 3,1 eV für CuPc, jeweils vom Maximum der Valenzorbitalemission betrachtet. Die Werte für d_{sat} , Q_{RLZ} und V_{mol} und ihre jeweiligen Fehlerschranken werden den Tabellen 7.2 und 7.3 entnommen.

Adsorbat	Substrat	E_{LUMO} [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_F [eV]
PTCDA	n-WSe ₂	2	-	1,74 ± 0,69 %
	p-WSe ₂	-	-2	-1,76 ± 0,60 %
CuPc	n-WSe ₂	1,55	-	1,25 ± 1,23 %
	p-WSe ₂	-	-1,55	-1,34 ± 0,82 %

Tabelle 7.4.: Berechnete Lagen der Fermienergie E_F für PTCDA und CuPc für jeweils unterschiedlich dotierte Substrate für den Fall thermischer Umbesetzung von HOMO und LUMO. In Übereinstimmung mit Abbildung 7.3 liegt die Null der Energieskala in der Mitte der Energielücke. In die Berechnung gehen sowohl die Menge der transferierten Ladung Q_{RLZ} ein, als auch die Schichtdicke der organischen Schicht, bei der der Ladungstransfer in die Sättigung übergeht (d_{sat}). Die Fehlerschranken wurden mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt.

Die in der Tabelle angegebenen theoretischen Positionen der Fermienergie E_F sind relativ zur Mitte der Energielücke des organischen Materials angegeben. Mit Hilfe der Größe der Energielücke können daraus die Bindungsenergien des HOMOs bestimmt werden, die sich unter der Annahme diskreter Energieniveaus für HOMO und LUMO ergeben. Diese Bindungsenergie, die sich nach dem Ladungstransfer ergeben sollte, ist auch in Abbildung 7.3 verzeichnet. Diese theoretischen Bindungsenergiwerte können mit den gemessenen Bindungsenergien aus den Experimenten verglichen werden. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 7.5 zusammengefaßt.

Es ist zu erkennen, daß sich die berechneten und die gemessenen Bindungsenergiwerte im Schnitt um ca. 1,4 eV voneinander unterscheiden. Dabei ist es in jedem Fall so, daß die experimentelle Fermienergie tiefer in der Energielücke liegt als die berechneten Energielagen. Die sich ergebenden Fehlerschranken für die berechneten HOMO-Positionen sind relativ gering (nur einige Millielektronenvolt). Die gemessenen Positionen befinden sich weit außerhalb der Fehlerschranken für die gemessenen Werte. Es scheint also so zu sein, daß die Fermienergie einen bestimmten Bereich in der Energielücke nicht überschreitet und dort quasi festgehalten wird. Dieses Phänomen wird auch „Fermi-Level-Pinning“ genannt.

Adsorbat	Substrat	E_F [eV]	E_{HOMO}^{Bind} berechnet [eV]	E_{HOMO}^{Bind} gemessen [eV]
PTCDA	n-WSe ₂	$1,74 \pm 0,69 \%$	$3,74 \pm 12$ meV	2,46
	p-WSe ₂	$-1,76 \pm 0,60 \%$	$0,24 \pm 11$ meV	2,03
CuPc	n-WSe ₂	$1,25 \pm 1,23 \%$	$2,80 \pm 15$ meV	1,35
	p-WSe ₂	$-1,34 \pm 0,82 \%$	$0,21 \pm 11$ meV	1,65

Tabelle 7.5.: Vergleich der berechneten und der gemessenen HOMO-Positionen. Es sind die berechneten Positionen der Fermienergie gezeigt, wie sie auch in Tabelle 7.4 dargestellt sind. Wenn der Ladungstransfer durch Umbesetzung diskreter Energiezustände zu Stande käme, ergäben sich daraus theoretische Bindungsenergien der jeweiligen HOMO-Orbitale. Diese berechneten HOMO-Lagen können mit den real gemessenen verglichen werden.

Das „Fermi-Level-Pinning“ ist ein von anorganischen Materialkontakten her bekanntes Grenzflächenphänomen [56]. Im Falle von Siliziumoberflächen können beispielsweise ungebundene Bindungen Oberflächenzustände hervorrufen, die energetisch in der Bandlücke des Siliziums liegen. Diese Zustände können bei der Kontaktbildung Ladungsträger aufnehmen, die dann nicht in die Raumladungszone des Silizium eindiffundieren. Dies hat zur Folge, daß die Fermienergie an der Grenzfläche die energetische Position der Zustände zunächst nicht überschreiten kann (sie ist „gepinnt“).

Die hier verwendeten WSe₂-Kristalle sind jedoch frei von Oberflächenzuständen, da alle Bindungen abgesättigt sind. Von anorganischen Metall-Halbleiter-Kontakten sind allerdings sogenannte metallinduzierte Bandlückenzustände bekannt (MIGS) [13, 57]. Hierbei wechselwirkt die exponentiell ins Vakuum abklingende Wellenfunktion der Valenzelektronen des Metalls mit den komplexen Wellenfunktionen in der Bandlücke des Halbleitermaterials. Die so erzeugten Zustände beschränken sich räumlich auf den grenzflächennahen Bereich und können Ladungen aufnehmen und abgeben. Wie im Falle der Oberflächenzustände kann dadurch die Fermienergie gepinnt werden.

Für molekulare organische Halbleitermaterialien im Kontakt mit Metallen kann das Modell der metallinduzierten Bandlückenzustände allerdings strenggenommen nicht gelten. Die Wechselwirkung zwischen den molekularen Einheiten ist im Unterschied zu anorganischen Materialien nur sehr gering und unter Umständen auch statistisch verteilt, da die Translationssymmetrie z.B. bei amorphen organischen Halbleitern nicht gegeben ist. Die Randbedingungen für elektronische Dispersion und Delokalisierung von Ladungsträgern sind also nicht exakt definiert. Deswegen können auch genau genommen keine komplexen Wellenfunktionen in der Energielücke organischer Halbleitermaterialien definiert werden. Trotzdem ist das Modell der metallinduzierten Grenzflächenzustände auch auf Metall-Organik-Kontakte angewendet worden. Es kann das Pinnen der Fermienergie und die Ausbildung der Barriere für Ladungsträger erstaunlicherweise relativ gut beschreiben [58].

Für Halbleiter-Organik-Kontakte, wie in diesem Fall, versagt das Modell der induzierten Grenzflächenzustände jedoch völlig. Der Halbleiter besitzt im Gegensatz zum Metall eine sehr geringe Anzahl freier Elektronen. Deswegen können auch so gut wie keine Ladungsträger an der Oberfläche ins Vakuum tunneln. Die Bedingung für die Erzeugung induzierter Grenzflächenzustände fehlt, da dafür eine kontinuierliche energetische Zustandsdichteverteilung wie beim Metall benötigt wird. Beim Halbleiter liegen jedoch keine Zustände in der Bandlücke, die für das Tunneln von Ladungsträgern in die Energielücke des organischen Materials nötig wären. Das in diesem Experiment beobachtete Pinnen der Fermienergie kann also durch die gängigen Mechanismen der Kontaktbildung nicht erklärt werden.

Die hier zusammengefaßten Beobachtungen legen den Verdacht nahe, daß das Pinnen der Fermienergie keine Grenzflächeneigenschaft des Kontakts, sondern eine intrinsische Eigenschaft der organischen Schicht ist. Das bedeutet, daß sich mögli-

cherweise elektronische Zustände innerhalb der Energielücke des Halbleitermaterials befinden.

7.5. Zustandsdichten - Ein Vergleich mit amorphem Silizium

Elektronische Zustandsdichten, die in die Energielücke auslaufen, sind erfolgreich zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von amorphem Silizium angewendet worden [59, 60]. Der Grund für die elektronischen Zustände in der Energielücke von amorphem Silizium sind strukturelle Defekte des Materials. Es lassen sich dabei zwei Arten von strukturellen Defekten unterscheiden. Die Gedankengänge lassen sich weitgehend uneingeschränkt auf organische Halbleitermaterialien übertragen.

- **Energetisch verteilte Defekte:** Amorphes Silizium besitzt eine **fehlende Fernordnung**. Die daraus resultierende statistische Anordnung der Atome führt zu einer statistisch verteilten Wechselwirkung untereinander. Dies resultiert in einer statistischen energetischen Verteilung der elektronischen Zustände, die bei amorphem Silizium als „Urbach-Tails“ bezeichnet werden. Diese Beschreibung läßt sich ohne Weiteres auf amorphe organische Materialien übertragen. Mit zunehmender Kristallinität verliert das Modell aber sicherlich seine Gültigkeit. Diese aus der fehlenden Fernordnung resultierenden strukturellen Defekte führen zu energetisch weit verteilten Zustandsdichten bis zu einigen Elektronenvolt Breite.
- **Energetisch diskrete Defekte:** In amorphem Silizium befinden sich aufgrund der weitgehend statistischen Anordnung der Atome viele **ungesättigte Bindungen**. Diese Zustände besitzen eine definierte Energie und bilden einen Defektzustand in der Energielücke der amorphem Siliziums. Auch diese Beschreibung läßt sich auf organische Materialien übertragen. Gebrochene Molekülbindungen können ebenfalls Zustände in der Energielücke bilden. Es wird von so genannten „Fallen“ gesprochen. Diese können entweder tief in der Lücke oder flach an den Lückenrändern liegen. Die energetische Breite dieser Fallen ist einige zehn bis hundert Millielektronenvolt.

Beide Arten von Defekten dienen zur Beschreibung gängiger Phänomene organischer Halbleitermaterialien. Insbesondere Transporteigenschaften werden hierdurch erfolgreich erklärt. Eine gaußförmig in die Energielücke auslaufende Zustandsdichte kann beispielsweise die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlich dotierter ZnPc-Schichten erfolgreich beschreiben [8]. Auch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird quantitativ richtig erfasst. Ein anderes Beispiel ist die Beweglichkeit der Ladungsträger und deren Diffusionskoeffizient. Deren Beziehung (Einstein-Beziehung) läßt sich für organische Halbleiter mit Hilfe einer gaußförmig verteilten Zustandsdichte beschreiben [61].

Ein typisches Beispiel für den Einfluß eines energetisch diskreten Defekts ist der Sauerstoffdefekt in Pentacen [62]. Pentacen wird für Feldeffekttransistoren verwendet. Der chemische Defekt erzeugt einen Falle in der Energielücke des Pentacens und wirkt sich negativ auf die ansonsten sehr guten Transporteigenschaften des Pentacens aus (Beweglichkeiten von $\mu > 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für gereinigte Einkristalle) [63]. Der Effekt kann quantitativ untersucht werden, da sich das defekte Molekül (Pentacenchinon) gezielt synthetisieren läßt.

Zur Erklärung von Transportphänomenen wird in der Literatur erfolgreich mit dem Vorhandensein intrinsischer elektronischer Zustände in der Energielücke argumentiert. Anders ist dies allerdings bei der Erklärung von Kontakt- oder Grenzflächenphänomenen. Hier wird, wie oben angedeutet, eine intrinsische Zustandsdichte bisher nicht zur Erklärung der Phänomene herangezogen. Die in dieser Arbeit gemachten Experimente scheinen aber die Notwendigkeit dieses Schrittes zu begründen. Deswegen soll im Folgenden das Modell einer intrinsischen energetisch verteilten Zustandsdichte auf die Meßergebnisse angewendet werden.

7.6. Füllen und Entleeren

In Abbildung 7.3 wurde das Verschieben der Fermienergie durch Umbesetzung energetisch diskreter HOMO- und LUMO-Zustände skizziert. Im Falle energetisch verteilter Zustände muß dieses Bild allerdings modifiziert werden. Die entsprechenden Vorgänge sind in Abbildung 7.4 abgebildet. Als Vereinfachung soll angenommen werden, daß die Besetzung der Zustände nicht thermisch verteilt ist. Das bedeutet, daß alle Zustände unterhalb der Fermienergie gefüllt sind. Alle Zustände oberhalb der Fermienergie sind hingegen leer.

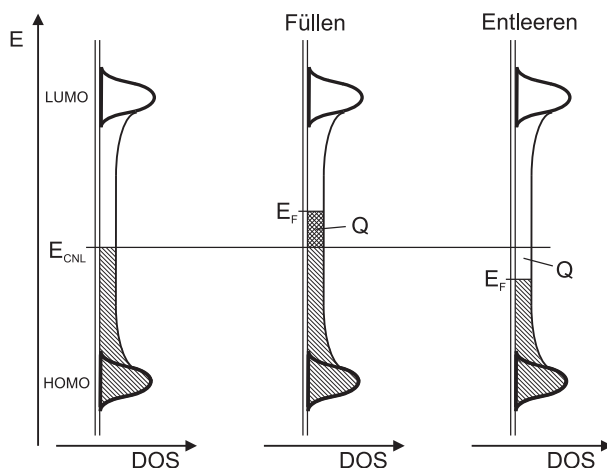


Abbildung 7.4.: Verschieben der Fermienergie in der Energielücke durch Füllen und Entleeren elektronischer Zustände. Im neutralen Zustand (links) sind alle elektronischen Zustände bis zum Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} gefüllt. Werden Ladungsträger in das Material transferiert, werden dabei elektronische Zustände gefüllt (Mitte, Füllen). Die Fermienergie verschiebt sich zu höheren Energiewerten. Werden Ladungsträger aus dem Material herausgenommen, werden dabei elektronische Zustände entleert (rechts, Entleeren). Dabei verschiebt sich die Fermienergie zu niedrigeren Bindungsenergien. In beiden Fällen ist Q die Menge der transferierten Ladung.

Bei einem nicht geladenen organischen Halbleitermaterial sind die elektronischen Zustände in der Energielücke genau bis zum Ladungsneutralitätsniveau gefüllt. Werden Ladungsträger auf das Material transferiert, werden Zustände innerhalb der Energielücke des Materials aufgefüllt. Dieses Neubesetzen von Zuständen geht einher mit einer Bewegung der Fermienergie zu höheren Energiewerten. Die Fermienergie wird in Richtung des LUMO-Zustandes verschoben. Dieser Vorgang wird „Füllen“ genannt und ist in Abbildung 7.4 in der Mitte dargestellt.

Werden Ladungsträger von dem Material abtransportiert, müssen diese von Zuständen aus der Energielücke des Materials stammen. Dabei werden Zustände in der Energielücke entleert. Diese Entleerung bedeutet, daß sich die Fermienergie hin zu niedrigeren Energiewerten bewegt. Sie wird in Richtung des HOMO-Zustandes verschoben. Dieser Vorgang wird „Entleeren“ genannt und ist in Abbildung 7.4 rechts dargestellt.

Das Füllen und Entleeren ist auch eine Umbesetzung von Zuständen, ähnlich wie beim Verschieben der Fermienergie im anorganischen Halbleiter. Allerdings wird in diesem einfachen Bild nicht die Wahrscheinlichkeit der Besetzung betrachtet. Weiterhin ist zu erkennen, daß die Größe der Zustandsdichte einen Einfluß auf die Stärke der Verschiebung der Fermienergie hat. Ist die Zustandsdichte groß, bewegt sich die Fermienergie beim Transfer einer bestimmten Ladungsmenge um einen bestimmten Betrag. Ist die Zustandsdichte aber geringer, bewegt sich die Fermienergie beim Transfer der gleichen Ladungsmenge um einen wesentlich größeren Betrag. Die Größe der Zustandsdichte und die Stärke der Bewegung der Fermienergie verhalten sich also antiproportional zueinander.

7.7. Bestimmung der globalen Zustandsdichte

Mit Hilfe des im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Modells, bei dem Zustände in der Energielücke beim Ladungstransfer gefüllt oder entleert werden, kann die globale Zustandsdichte in der Energielücke bestimmt werden. Global deswegen, weil die Größe der Zustandsdichte im Normalfall eine Funktion der Energie sein wird. Hier soll aber zunächst nur die mittlere

Zustandsdichte in einem bestimmten Energiebereich bestimmt werden. Überlegungen, wie energieaufgelöste Messungen gemacht werden könnten, werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Während des Aufdampfens von organischen Molekülen auf WSe_2 verändert sich die Bindungsenergie der C1s-Rumpfemission. Da der energetische Abstand zwischen Rumpfemissionslinie und HOMO als konstant angesehen werden kann, verändert sich die Lage des HOMOs um den selben Betrag. Eine Veränderung der Bindungsenergie des HOMOs ist aber gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Fermienergie innerhalb der Energielücke. Wie oben gezeigt wurde, ist bei einer kontinuierlichen Zustandsdichte ein Verschieben der Fermienergie gleichbedeutend mit dem Füllen und Entleeren von Zuständen. Deswegen kann davon ausgegangen werden, daß alle Ladungsträger, die sich in den Raumladungszonen von p- und n- WSe_2 befinden, aus dem energetischen Bereich kommen, den die Fermienergie innerhalb der Energielücke der organischen Materialien überstreicht. In Abbildung 7.5 ist dies für PTCDA auf p- und n- WSe_2 gezeigt.

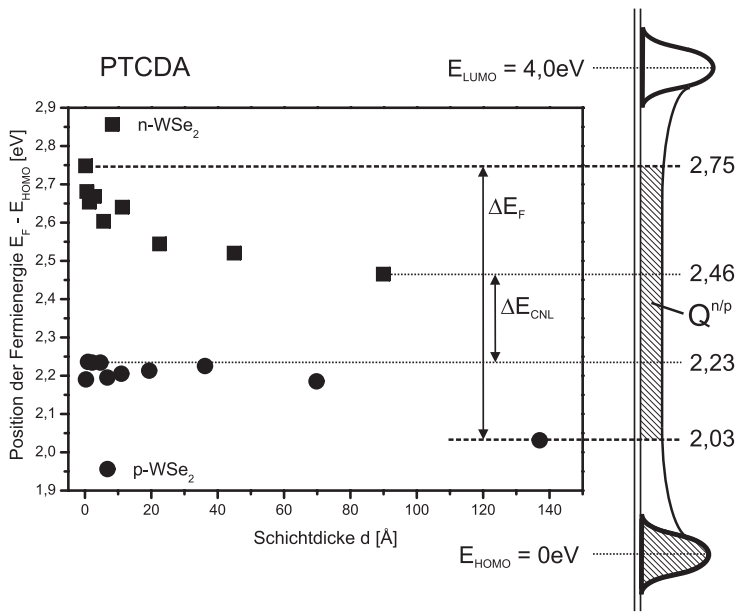


Abbildung 7.5.: Bestimmung der globalen Zustandsdichte in der Energielücke von PTCDA. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Lage der Fermienergie relativ zum HOMO-Maximum in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke auf n- und p- WSe_2 . Die höchsten und niedrigsten Energiewerte, welche die Fermienergie überstreicht, sind 2,75 eV und 2,03 eV. Aus diesem Energieintervall ΔE_F stammt die Summe der transferierten Ladung, die mit $Q^{n/p}$ bezeichnet wird. Sie wird durch die schraffierte Fläche symbolisiert. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} liegt innerhalb des Energieintervalls ΔE_{CNL} .

In Abbildung 7.5 wurde der Referenzpunkt der Energie auf das Maximum der HOMO-Emission gesetzt, die dann bei 0 eV liegt. Die energetische Lage des LUMO-Maximums ergibt sich dann aus der Energielücke, die für PTCDA 4,0 eV beträgt. Es ist zu erkennen, daß die Fermienergie während des Experiments Energiewerte zwischen 2,03 eV und 2,75 eV als äußere Grenzen erreicht. Damit kann davon ausgegangen werden, daß die gesamte auf p- und n- WSe_2 transferierte Ladung ($Q_{\text{RLZ}}^{p/n}$) aus diesem Energieintervall stammt. Das Energieintervall wird ΔE_F genannt. Zusammen mit der Sättigungsschichtdicke d_{sat} ergibt sich dann Ausdruck 7.13 für die globale Zustandsdichte DOS.

$$DOS = \frac{Q_{\text{RLZ}}^{p/n}}{d_{\text{sat}} \cdot \Delta E_F} \quad (7.13)$$

Die transferierte Ladung kann aus den jeweiligen Grenzflächenexperimenten bestimmt werden und ist in Tabelle 7.2 zusammengefaßt. Die Sättigungsschichtdicke kann ebenfalls aus den Grenzflächenexperimenten bestimmt werden. Die Werte unterscheiden sich allerdings für p- und n-dotiertes WSe_2 . Da in die Berechnung beide Experimente mit einfließen, wird der Durchschnittswert verwendet (hier 60 Å). Als Fehlerschranke wird dann 20 Å angenommen, das ist der Abstand zu den Ursprungswerten. Das von der Fermienergie in der Energielücke überstrichene Energieintervall kann aus Abbildung 7.5 abgelesen werden und beträgt für PTCDA 0,72 eV. Da keine genauen Sättigungswerte zu erkennen sind, wird hier eine Fehlerschranke von 0,2 eV angenommen.

Die selben Überlegungen lassen sich für die Experimente mit CuPc durchführen. Die Lage der Fermienergie in Abhängigkeit der Schichtdicke für CuPc auf WSe₂ ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Das von der Fermienergie überstrichene Energieintervall beträgt hier 0,63 eV. Der Durchschnittswert für die Sättigungsschichtdicke wird mit 125 Å angenommen, wobei hier ein Fehler von 25 Å als Schranke gilt.

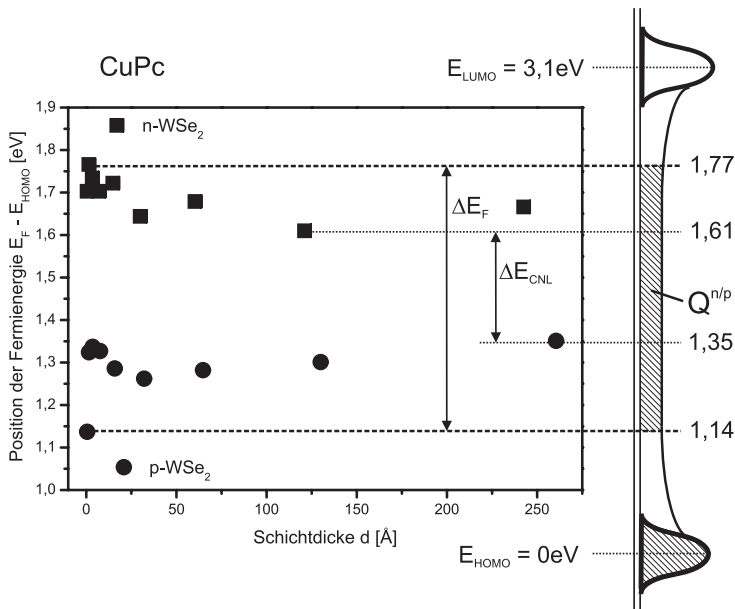


Abbildung 7.6.: Bestimmung der globalen Zustandsdichte in der Energielücke von CuPc. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Lage der Fermienergie relativ zum HOMO-Maximum in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke auf n- und p-WSe₂. Die höchsten und niedrigsten Energiewerte, welche die Fermienergie überstreicht sind 1,77 eV und 1,14 eV. Aus diesem Energieintervall ΔE_F stammt die Summe der transferierten Ladung, die mit $Q^{n/p}$ bezeichnet wird. Sie wird durch die schraffierte Fläche symbolisiert. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} liegt innerhalb des Energieintervalls ΔE_{CNL} .

Die zur Berechnung der Zustandsdichte verwendeten Werte und die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. In beiden Fällen ergeben sich Werte für die Zustandsdichte in der Größenordnung von $10^{18} \text{ 1/cm}^3 \text{ eV}$.

	$Q_{RLZ}^{p/n}$ [1/cm ²]	$d_{sat}^{p/n}$ [Å]	ΔE [eV]	DOS [1/cm ³ eV]
PTCDA	$(4,59 \pm 1,7) \cdot 10^{11}$	60 ± 20	$0,72 \pm 0,2$	$1,06 \cdot 10^{18} \pm 58 \%$
CuPc	$(1,58 \pm 0,6) \cdot 10^{12}$	125 ± 25	$0,63 \pm 0,1$	$2,01 \cdot 10^{18} \pm 46 \%$

Tabelle 7.6.: Globale Zustandsdichten für PTCDA und CuPc. Die Zustandsdichten gelten für das von der Fermienergie während des Grenzflächenexperiments überstrichene Energieintervall. Aufgrund des starken Fermi-level-Pinnings liegen diese Energien tief in der Energielücke, nahe der Lückenmitte. Die Fehlerschranken der Zustandsdichte wurden mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt.

7.8. Energiedispersive Messung der Zustandsdichte in der Energielücke

7.8.1. Aufstellen des Modells für die energiedispersive Auswertung

Im vorherigen Abschnitt wurde die globale Zustandsdichte in der Energielücke anhand des von der Fermienergie überstrichenen Energieabschnitts bestimmt. In diesem Abschnitt soll nun versucht werden, aus der Entwicklung der Lage der Photoemissionslinien eine energieabhängige Messung der Zustandsdichte durchzuführen. Zum Verständnis der Vorgänge soll Abbildung 7.7 dienen.

In Abbildung 7.7 sind zwei Schritte eines Grenzflächenexperiments gezeigt, für jeden Schritt jeweils die Situation vor und nach dem Kontakt. Im ersten Schritt sind vor dem Kontakt die unterschiedlichen Positionen von Fermienergie im anorganischen Halbleiter und Ladungsneutralitätsniveau zu erkennen. Alle Zustände bis zum Ladungsneutralitätsniveau sind besetzt, dies ist durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet. Das elektrochemische Potential der Elektronen ist

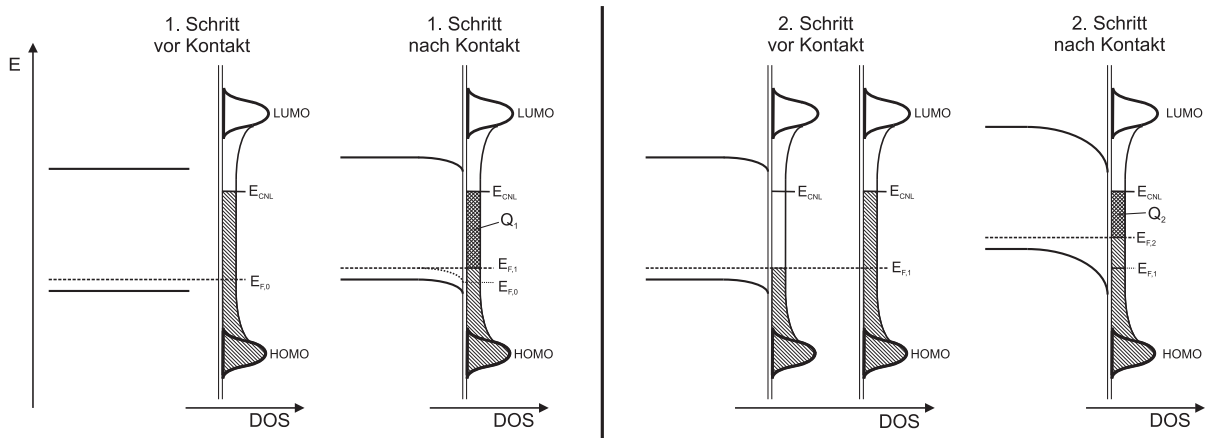


Abbildung 7.7.: Schematische Darstellung des Ablaufs der ersten beiden Schritte eines Grenzflächenexperiments. Beispielhaft wird organisches Material auf einem anorganischen p -Halbleiter abgeschieden. Gezeigt sind jeweils die Situationen vor und nach dem Kontakt des im jeweiligen Verdampfungsschritt deponierten organischen Materials. E_F ist die Position des Fermi-niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht, E_{CNL} ist das Ladungsneutralitätsniveau des organischen Materials. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

im Adsorbat höher als im Substrat, deswegen wird beim Kontaktieren ein Ladungstransfer zum Substrat erwartet. Nach dem Kontakt ist Ladung in den anorganischen Halbleiter geflossen. Diese Ladung verursacht eine Bandverbiegung im Substrat. Dadurch verschiebt sich die Fermienergie von der Position $E_{F,0}$ zur Position $E_{F,1}$. Die Ladung Q_1 , die sich nun im Substrat befindet, stammt aus den Zuständen, die sich zwischen $E_{F,1}$ und dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} befinden.

Beim zweiten Schritt ist im Substrat vor dem Kontakt die geringe Bandverbiegung aus dem ersten Schritt vorhanden. Die Zustände zwischen $E_{F,1}$ und E_{CNL} sind entleert. Wenn neues Adsorbat hinzukommt, ist zu erkennen, daß die elektrochemischen Potentiale der Elektronen wieder unterschiedlich sind. Es wird also wieder ein Ladungstransfer zum Substrat erwartet. Nach dem Kontakt ist die Bandverbiegung im Substrat größer geworden. Dies führt dazu, daß sich die Fermienergie von der Position $E_{F,1}$ zur Position $E_{F,2}$ weiterbewegt hat. Die gesamte in der Raumladungszone befindliche Ladung Q_2 stammt nach dem Kontakt aus dem Energiebereich zwischen $E_{F,2}$ und dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} .

Aus Abbildung 7.7 ist zu erkennen, daß sich sowohl die Lage der Fermienergie in der Energielücke des Adsorbats (E_F) als auch die Menge der transferierten Ladungsträgerdichte Q mit der Schichtdicke d verändern². Es kann deswegen immer nur das Integral der Zustandsdichte zwischen der Lage der Fermienergie und dem Ladungsneutralitätsniveau direkt bestimmt werden. Dies ist in Gleichung 7.14 ausgedrückt. Der Faktor zwei beschreibt die doppelte Besetzung jedes Zustands.

$$\frac{Q(d)}{2 \cdot d} = \int_{E_F(d)}^{E_{CNL}} DOS \, dE \quad (7.14)$$

Ausdruck 7.14 beschreibt die Vorgänge während der Abscheidung von organischem Material auf einem p -Halbleiter, so wie es in Abbildung 7.7 dargestellt ist. Die Vorgänge auf einem n -Halbleiter sind analog dazu. Jedoch muß beachtet werden, daß die Integrationsrichtung beibehalten wird. Da beim n -Halbleiter $E_{F,0}$ energetisch höher liegt als das Ladungsneutralitätsniveau, müssen die Integrationsgrenzen vertaucht werden, und es ergibt sich Ausdruck 7.15.

²Dabei ist allerdings zu beachten, daß die transferierten Ladungsträger nicht aus dem Energiebereich stammen, den die Fermienergie während der Kontaktbildung überstreicht, sondern aus dem Bereich zwischen der Fermienergie und dem Ladungsneutralitätsniveau.

$$\frac{Q(d)}{2 \cdot d} = \int_{E_{CNL}}^{E_F(d)} DOS \, dE \quad (7.15)$$

Das Ergebnis soll die Größe der Zustandsdichte DOS an der Position der Fermienergie E_F sein. Diese Größe wird DOS_{E_F} genannt. Nach ihr müssen die Ausdrücke 7.14 und 7.15 aufgelöst werden sollen. Dies geschieht durch eine differentielle Betrachtung des in Abbildung 7.7 gezeigten Vorgangs, wobei die Bewegungen der Fermienergie und die Änderung der Schichtdicke als infinitesimal betrachtet werden. Die Umformung kann mit Hilfe des mathematischen Zusammenhangs 7.16 gemacht werden.

$$\int_a^x f(x^*) \, dx^* = F(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F(x)}{\partial x} = f(x) \quad (7.16)$$

Die Variable x übernimmt die Funktion der Fermienergie E_F , $f(x)$ entspricht der Zustandsdichte DOS_{E_F} und die Stammfunktion $F(x)$ steht für die linke Seite der Ausdrücke 7.14 und 7.15. Um die Zustandsdichte DOS_{E_F} berechnen, muß die linke Seite nach E_F differenziert werden. Dabei muß beachtet werden, daß die Schichtdicke d , die auf der linken Seite steht, von E_F abhängig ist. Das Ergebnis für das Experiment auf einem anorganischen p-Halbleiter ist in Gleichung 7.17 dargestellt.

$$DOS_{E_F}^p = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \left(\frac{Q[d(E_F)]}{d(E_F)} \right)}{\partial E_F} \quad (7.17)$$

Analog dazu gilt für den n-Halbleiter Ausdruck 7.18.

$$DOS_{E_F}^n = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \left(\frac{Q[d(E_F)]}{d(E_F)} \right)}{\partial E_F} \quad (7.18)$$

7.8.2. Anwendung des Modells auf die Meßdaten

Das Modell soll auf den Fall von PTCDA auf n-dotiertem WSe_2 angewendet werden. Die Vorgänge dabei sollen schrittweise erklärt werden. Aus Ausdruck 7.18 ist zu erkennen, daß sowohl die transferierte Ladung Q als auch die Schichtdicke d in Abhängigkeit von der Position der Fermienergie in der Energielücke des organischen Materials benötigt werden. Da die Ladung Q auch eine Funktion der Schichtdicke ist, liegt es nahe, zunächst die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Position der Fermienergie zu bestimmen. Aus dem Experiment ergibt sich die Position der Fermienergie in Abhängigkeit der Schichtdicke, so wie es in Abbildung 7.8 links dargestellt ist. Dann wird die Umkehrfunktion gebildet. Daraus ergibt sich die gesuchte Abhängigkeit $d(E_F)$ (siehe Abbildung 7.8 rechts).

An den Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Position der Fermienergie in der Energielücke $d(E_F)$ wird empirisch eine Exponentialfunktion angepaßt. Die Funktion ist in Gleichung 7.19 dargestellt, ihre Anpassungsparameter sind in Tabelle 7.7 zusammengefaßt.

$$d(E_F) = A_1 + A_2 \cdot e^{-\frac{E_F - E_{F0}}{\epsilon}} \quad (7.19)$$

Neben der Position der Fermienergie in der Energielücke des organischen Materials muß auch die Menge der transferierten Ladung Q bestimmt werden. Die Ladung ist eine Funktion der Bandverbiegung eV_{bb} und damit auch der Schichtdicke d . Da die Schichtdicke, wie gerade gesehen, eine Funktion der Fermienergie ist, kann damit die Menge der transferierten Ladung als Funktion

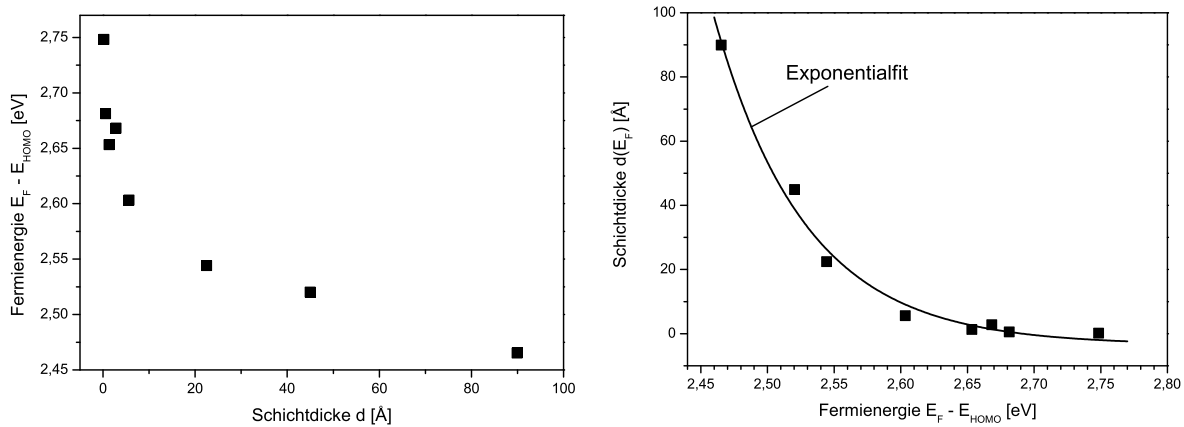


Abbildung 7.8.: (links) Verlauf der energetischen Position der Fermienergie in der Energielücke des organischen Materials in Abhängigkeit der Adsorbatschichtdicke. (rechts) Von der links gezeigten Abhängigkeit wird die Umkehrfunktion gebildet. An die Umkehrfunktion wird, ebenfalls empirisch, eine Exponentialfunktion angepaßt. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Parameter	Größe
A_1 [Å]	$-3,48 \pm 3,27$
A_2 [Å]	$96,63 \pm 0$
E_{F0} [eV]	$2,46 \pm 0$
ϵ [eV]	$0,0685 \pm 0,0091$

Tabelle 7.7.: Parameter für die empirische Anpassung des Verlaufs der Fermienergie in der Energielücke des organischen Materials mit der Adsorbatschichtdicke.

der Position der Fermienergie ausgedrückt werden. Dies wird benötigt, um den Ausdruck 7.18 nach E_F differenzieren zu können.

Zunächst muß dazu der Verlauf der Bandverbiegung eV_{bb} mit der Schichtdicke d bestimmt werden. Um die Schichtdickenabhängigkeit der transferierten Ladungsmenge nach Gleichung 7.1 zu berechnen, wird die energetische Bewegung der W4f-Emissionslinie mittels einer empirisch gewählten Funktion angepaßt. Die Daten sind identisch mit denen aus Abbildung 6.2.

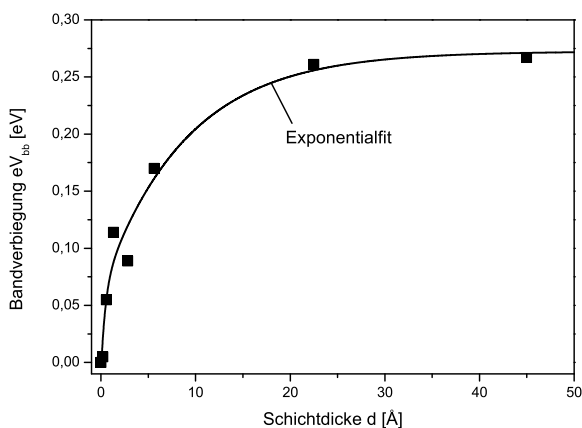


Abbildung 7.9.: Verlauf der Bandverbiegung mit wachsender Adsorbatschichtdicke. An den Verlauf wurde empirisch eine Exponentialfunktion angepaßt. Die verwendete Funktion ist in Gleichung 7.20 dargestellt. Die Anpassungsparameter für den dargestellten Verlauf sind in Tabelle 7.8 zusammengefaßt.

Die Anpassung ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Als empirische Fitfunktion wurde die Exponentialfunktion 7.20 gewählt, da sie dem Verlauf möglichst nahe kommt. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 7.8 zusammengefaßt.

$$eV_{bb}(d) = B_1 + B_2 \cdot e^{-\frac{d-d_0}{\delta_1}} + B_3 \cdot e^{-\frac{d-d_0}{\delta_2}} \quad (7.20)$$

Parameter	Größe
B_1 [eV]	$0,27 \pm 0,02$
B_2 [eV]	$-0,21 \pm 0,04$
B_3 [eV]	$-0,071 \pm 0,05$
d_0 [Å]	0 ± 0
δ_1 [Å]	$8,86 \pm 6,19$
δ_2 [Å]	$0,46 \pm 0,71$

Tabelle 7.8.: Parameter für die empirische Anpassung des Verlaufs der Bandverbiegung mit der Adsorbatschichtdicke.

Mit Hilfe der Beziehung 7.1 kann aus dem Verlauf der Bandverbiegung die Menge der transferierten Ladung in Abhängigkeit von der Adsorbatschichtdicke $Q(d)$ berechnet werden. Die Schichtdicke d kann durch die Position der Fermienergie in der Energielücke ausgedrückt werden, so daß der Verlauf $Q(E_F)$ berechnet werden kann.

Abschließend werden die Schritte nochmal zusammengefaßt: Um die Zustandsdichte energiedispersiv nach Ausdruck 7.18 anzugeben, werden in den Ausdruck 7.1 die Gleichungen 7.20 und 7.19 eingesetzt. Anschließend wird nach E_F differenziert. Das Ergebnis wird abschließend mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ multipliziert. Die gefundene Funktion kann in Abhängigkeit von E_F aufgetragen werden und ergibt den gesuchten Verlauf der Zustandsdichte DOS_{E_F} . Der Verlauf der Zustandsdichte DOS_{E_F} , die so an der jeweiligen Position der Fermienergie gemessen wurde, ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Es ergibt sich ein nahezu exponentieller Verlauf der Zustandsdichte im Bereich zwischen 2,45 eV und 2,6 eV. Bei höheren Energien wächst die Zustandsdichte stärker an.

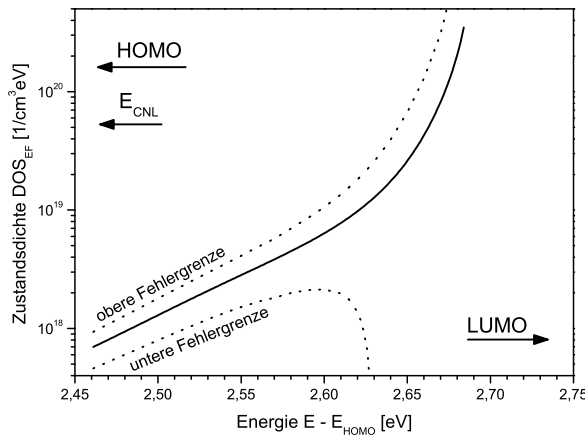


Abbildung 7.10.: Verlauf der Zustandsdichte DOS_{E_F} in der Energielücke von PTCDA. Die Energiewerte sind relativ zur Lage des Emissionsmaximums des HOMO-Niveaus angegeben, welches bei 0 eV liegt. Eine Bestimmung der Zustandsdichte ist nur an den Punkten in der Energielücke möglich, die von der Fermienergie während des Grenzflächenexperiments überstrichen wurde. Das entsprechende Energieintervall beträgt 300 meV und liegt zwischen 2,46 eV und 2,75 eV.

Im exponentiell verlaufenden Bereich zwischen 2,46 eV und ca. 2,6 eV kann eine Exponentialfunktion an die Zustandsdichte angepaßt werden, um die Energie λ zu bestimmen, bei der die Zustandsdichte auf einen Wert von $\frac{1}{e}$ abgefallen ist. Die verwendete Exponentialfunktion ist in Ausdruck 7.21 angegeben.

$$DOS_{E_F} = M \cdot e^{\frac{E - E_{HOMO}}{\lambda}} \quad (7.21)$$

Die Anpassung im Energiebereich ergibt für M den Wert $9,73 \text{ 1/cm}^3 \text{ eV}$ und für die Abklingenergie einen Wert von $\lambda = 63 \text{ meV}$. Folglich fällt die Zustandsdichte in einem sehr kurzen Energieintervall auf $\frac{1}{e}$ ab.

7.8.3. Gültigkeit des Modells und Fehlerbetrachtung

Ein Hauptproblem der experimentellen Umsetzung ist sicherlich, daß die Zustandsdichte nur in einem begrenzten Energieintervall bestimmt werden kann. Wie in dem gezeigten Fall kann es sein, daß nur ein Bereich von ca. 300 meV überstrichen wird. Außerdem kann nicht vorausgesagt werden, in welchem Bereich die Fermienergie während des Experiments liegen wird. Dies hängt von der relativen Lage der Fermienergie des anorganischen Halbleiters und des Ladungsneutralitätsniveaus des organischen Materials zueinander vor dem Kontakt ab (Andersonmodell). Ferner spielt die elektronische Anpassung und die Ausbildung eines Grenzflächendipols eine Rolle, da dieser die relativen Lagen dieser beiden Energien zueinander verändern kann.

Weiterhin müssen die Fehler betrachtet werden, die bei der Bestimmung der Einflußgrößen eine Rolle spielen. In diesem Modell werden zwei Verläufe benötigt, und zwar der Verlauf der Schichtdicke d mit der Fermienergie E_F , sowie der der Bandverbiegung eV_{bb} mit der Schichtdicke d . Beide Verläufe werden durch eine empirische Anpassung bestimmt. Die Parameter der Anpassungskurven sind jeweils mit einem Fehler behaftet, der auch in den Tabellen 7.7 und 7.8 mit angegeben ist. Neben diesen Fehlern sind auch noch die Größen, die bei der Bestimmung der Ladung Q verwendet werden, mit einem Fehler behaftet. Dies wurde im Kapitel 7.2 betrachtet. Dabei wurde festgestellt, daß der Fehler der Ladungsmenge ΔQ einen Wert von 40 % annimmt. Im Folgenden sollen allerdings nur diejenigen Fehler betrachtet werden, die sich aus der empirischen Anpassung ergeben.

In Abbildung 7.10 sind die obere und die untere Fehlergrenze, die sich aus der Fehlerbehaftung der Parameter $B_1, B_2, B_3, \delta_1, \delta_2, A_1$ und ϵ ergeben, eingezeichnet. Zusätzlich wurde der Ablesefehler bei der Position der Fermienergie mit eingerechnet, der (wie oben) mit 20 meV angenommen wird. Es ist zu erkennen, daß der Fehler bei geringeren (von 2,45 eV bis ca. 2,6 eV) Energien im Bereich von ca. 30 % bis 60 % liegt. Bei höheren Energien (größer 2,6 eV) steigt der Fehler jedoch stark an, um bei 2,63 eV die Marke von 100 % zu übersteigen. Ab diesem Wert wären alle Werte zwischen 0 und der oberen Fehlerschranke $10^{19} - 10^{20} 1/\text{cm}^3 \text{eV}$ mögliche Zustandsdichten. Die Bestimmung in diesem Energiebereich ist also sehr ungenau.

Woher kommt der große Fehler? Zu Beginn des Experiments (bei kleinen Schichtdicken) liegt die Fermienergie bei höheren Energien, zu Ende des Experiments eher bei geringeren Energien. Der Fehler ist also zu Beginn des Experiments, wenn noch kleine Schichtdicken vorliegen, am größten. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen ändert sich die Menge der transferierten Ladung zu Beginn des Experiments besonders stark, was einen größeren Fehler mit sich bringt. Zum anderen sind bei Beginn des Experiments sowohl die Menge der transferierten Ladung als auch die Schichtdicke sehr klein. Da in dem Ausdruck für die Zustandsdichte (7.18) der Quotient aus beiden Werten steht, überträgt sich der relative Fehler zu Beginn des Experiments besonders stark auf das Endergebnis, was zu einer besonders großen Fehlerschranke bei Fermienergiepositionen von mehr als 2,62 eV führt.

7.8.4. Verbesserungsvorschläge

Die Idee, die Größe der Zustandsdichte mit Hilfe einer Ladungsträgeranzahl zu messen, erscheint zunächst interessant, jedoch muß die Aussagekraft des Ergebnisses aufgrund des relativ großen Meßfehlers kritisch hinterfragt werden. Eine Alternativmethode, die auf ähnlichen Ideen basiert, wäre das Messen eines Sekundärelektronenstroms, währenddessen die Probe mit monochromatischer UV-Strahlung von geringer, aber variabler Energie bestrahlt wird. Die Methode wird „Constant-Final-State-Yield-Spektroskopie“ (CFSYS) genannt [64]. Das mögliche Experiment ist schematisch in Abbildung 7.11 skizziert.

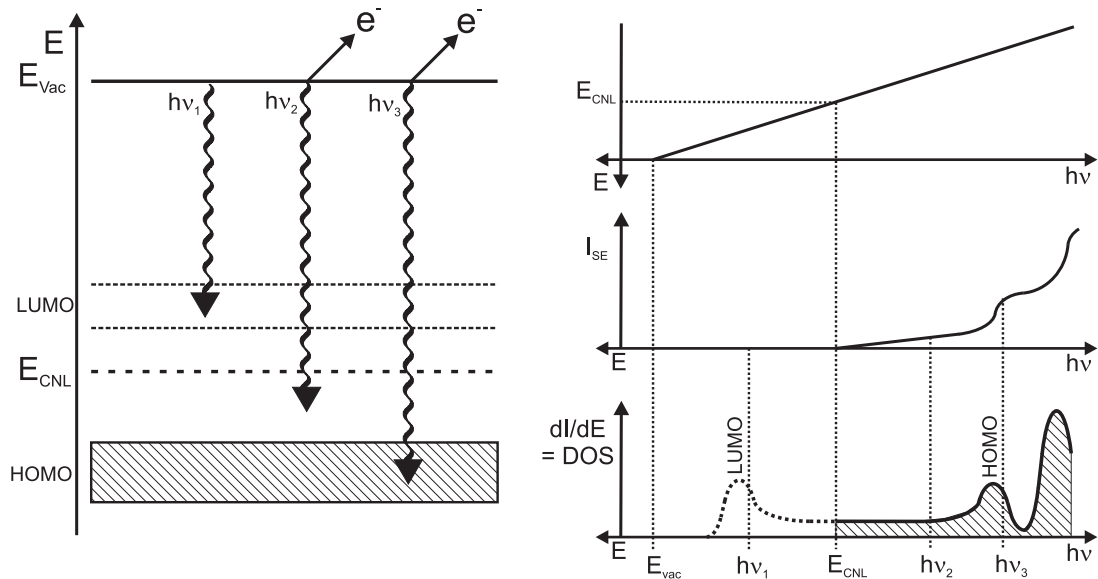


Abbildung 7.11.: Prinzip der Constant-Final-State-Yield-Spektroskopie zur Vermessung der Zustandsdichte in der Energielücke. Die Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt. Ist dessen Energie größer als die Austrittsarbeit ϕ , werden Photoelektronen erzeugt, die von Zuständen zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} und der Lichtenergie (vom Vakuumniveau aus betrachtet) stammen. Der Sekundärelektronenstrom (I_{SE}) ist dabei proportional zur Summe der Zustände zwischen E_{CNL} und der Lichtenergie. Durch Variation der Lichtenergie kann die energetische Tiefe der Information gezielt eingestellt werden. Die Differentiation des Sekundärelektronenstroms nach der Lichtenergie führt dann zur gesuchten Zustandsdichte.

Die auf die Probe auftreffende Röntgenstrahlung kann nur Elektronen ins Vakuum anregen, wenn deren Energie größer als die Austrittsarbeit der Probe ist. In Abbildung 7.11 ist $h\nu_1$ geringer als die Austrittsarbeit. Es können demzufolge keine Sekundärelektronen angeregt werden. Die Intensität des Sekundärelektronenstroms (I_{SE}) ist deswegen 0. $h\nu_2$ ist etwas größer als die Austrittsarbeit, jedoch geringer als die Energie der HOMO-Eintrittskante. Elektronen, die auf Zuständen in der Energielücke sitzen, können angeregt werden. Es fließt ein geringer Sekundärelektronenstrom. Wird $h\nu$ noch weiter vergrößert, kann das HOMO-Maximum erreicht werden ($h\nu_3$). Es ist zu beachten, daß bei der Anregung mit einer bestimmten Energie $h\nu$ immer alle Elektronen angeregt werden, die auf Zuständen zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau und der Lichtenergie (vom Vakuumniveau aus betrachtet) sitzen. Das Sekundärelektronensignal ist also (unter der Annahme eines konstanten Wirkungsquerschnittes) immer das Integral über alle Zustände zwischen dem Ladungsneutralitätsniveau und dem Punkt maximaler Lichtenergie. Um die Zustandsdichte DOS zu erhalten, muß also der Verlauf der Intensität des Sekundärelektronensignals nach der Energie differenziert werden, wie es in Abbildung 7.11 unten rechts gezeigt ist.

Das verwendete Röntgenlicht müßte im Bereich zwischen 2 eV und 7 eV Lichtenergie mit einer hinreichenden Genauigkeit (20 - 50 meV) durchgestimmt werden können. Entsprechendes Licht kann beispielsweise durch eine Xe-Hochdrucklampe mit Monochromator bereitgestellt werden. Die Methode wird zur Charakterisierung der Zustandsdichte amorpher Si-Schichten verwendet. Hier können Zustandsdichten bis zu einer Größenordnung von $10^{15} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$ vermessen werden [65]. Dies entspricht der Nachweisgrenze der Methode.

Im Unterschied zu konventioneller UPS, die mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ durchgeführt wird, ergeben sich zwei Vorteile. Dies ist zum einen die höhere Nachweisgrenze. Bei UPS liegt sie im Bereich von 1% der Zustände, wohingegen sie bei CFSYS in der Größenordnung von $10^{-5} \%$ liegt. Die höhere Nachweisgrenze rührt zum einen aus dem höheren Wirkungsquerschnitt bei geringeren Lichtenergien, zum anderen werden bei CFSYS die Photoelektronen nicht energiedispersiv, sondern integral gemessen. Der zweite Vorteil von CFSYS liegt in der grö-

ßeren Austrittstiefe der Photoelektronen. Damit liefert die Methode auch Informationen aus nicht-oberflächennahen Bereichen. Bei kinetischen Energien von bis zu 7 eV beträgt die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen ca. 10 nm, wohingegen sie bei UPS bei ca. 5 Å liegt. Ein genereller Nachteil von CFSYS ist, daß mit dieser Methode keine unbesetzten Zustände vermessen werden können.

7.9. Verlauf der Zustandsdichte die Sättigung der Fermienergie

Anhand der experimentellen Daten und der im Kapitel 7.8 durchgeführten Berechnung soll erörtert werden, warum die Fermienergie während des Experiments auf Sättigungswerte innerhalb der Energielücke des organischen Halbleiters zuläuft. Dies soll wiederum an Beispiel der Abscheidung von PTCDA auf n-WSe₂ diskutiert werden.

Der direkte Vergleich der Position der Fermienergie im PTCDA (Abbildung 7.5) mit der berechneten Zustandsdichte (Abbildung 7.10) ist in Abbildung 7.12 gezeigt. Parallel dazu ist ein schematischer Verlauf der möglichen DOS in der Energielücke angedeutet. Am Beginn des Abscheideexperiments liegt die Fermienergieposition im PTCDA 2,75 eV oberhalb des HOMO Maximums.

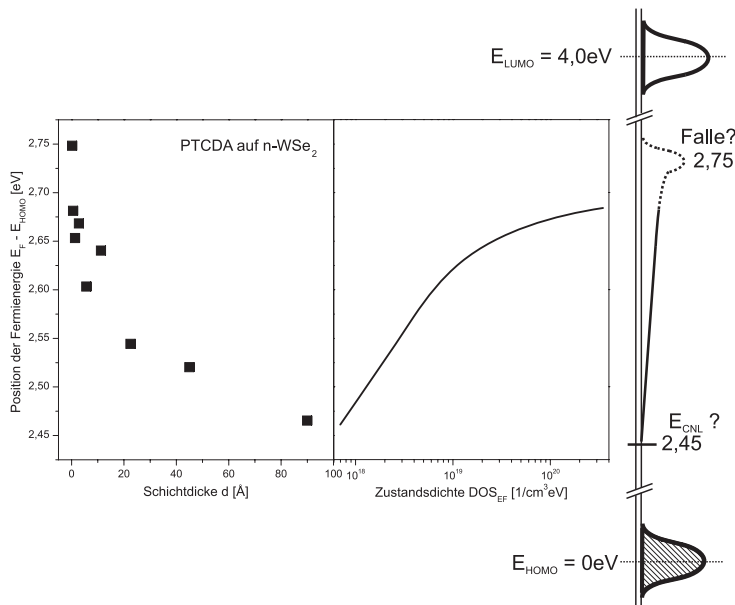


Abbildung 7.12.: Position der Fermienergie in der Energielücke des organischen Adsorbats während der Deposition von PTCDA auf n-WSe₂ (links), die daraus resultierende und berechnete energieabhängige Zustandsdichteverteilung (Mitte) und eine schematische Darstellung mit HOMO- und LUMO-Positionen von PTCDA (rechts). Anhand der Verteilung kann die Position einer (unbesetzten) Falle bei einer Energie von 2,75 eV oberhalb des HOMO-Maximums postuliert werden.

Zu Beginn des Experiments werden sehr viele Ladungsträger pro Energieintervall transferiert. Gleichzeitig ist die Schichtdicke sehr gering, weswegen nur eine geringe Anzahl von Zuständen im Adsorbat zur Verfügung steht. Deswegen ist die Zustandsdichte im Bereich um 2,75 eV oberhalb des HOMO Maximums sehr hoch. Hier könnte demzufolge ein Fallenzustand des PTCDA energetisch lokalisiert sein. Gegen Ende des Experiments werden nur noch sehr wenige Ladungsträger pro Energieintervall transferiert. Wegen der höheren Schichtdicke am Ende des Experiments und der damit vorhandenen höheren Anzahl an Zuständen im Adsorbat bedeutet das, daß die Zustandsdichte an der Position der Fermienergie (bei 2,45 eV) dementsprechend geringer sein muß.

Aus dem Verlauf der Zustandsdichte und der Position des Fermienergie lässt sich erklären, warum die Fermienergie während des Experiments in eine vorläufige Sättigung läuft. Dabei hilft Abbildung 7.13.

Zu Beginn des Experiments erhöht sich die Anzahl der besetzbaren Zustände im Adsorbat sehr stark mit steigender Schichtdicke (vor Kontakt in Abbildung 7.13 links). Die Zahl der besetzten Zustände (Größe der schraffierten Flächen in Abbildung 7.13) steigt von Schritt zu Schritt. Wenn

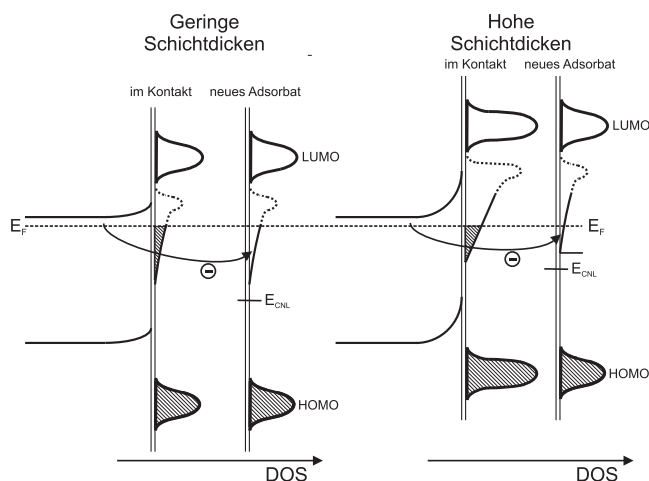


Abbildung 7.13.: Besetzte und besetzbare Zustände während der sukzessiven Abscheidung des organischen Adsorbats. Wenn die Fermienergie mit steigender Schichtdicke in die Energielückenmitte wandert, kann die Anzahl der neu besetzbaren Zustände sehr klein werden. Dementsprechend langsam kann die Sättigung der energetischen Position erfolgen. Erreicht die Fermienergie einen Punkt sehr geringer Zustandsdichte, kann der Ladungstransfer auch zum Stillstand kommen.

die Fermienergie einen Ort geringerer Zustandsdichte erreicht, verringert sich die Zahl der besetzbaren Zustände in neu hinzukommendem Adsorbat bei jedem neuen Schritt. Auch dadurch, daß die Adsorbatschicht immer dicker wird, wird die Anzahl der besetzbaren Zustände im neuen Adsorbat im Verhältnis zu der Anzahl der schon besetzten Zustände im kontaktierten Adsorbat immer geringer. Falls die Fermienergie einen Ort äußerst geringer Zustandsdichte erreicht, verlangsamt sich der Ladungstransfer. Dann kann es sehr lange dauern und die Schichtdicke muß sehr dick werden, bis ein Sättigungswert erreicht ist. Falls sich die Fermienergie an einen Punkt mit sehr geringer Zustandsdichte verschiebt (vielleicht auch mit Hilfe des hier nicht betrachteten Verlaufs des elektrischen Potentials in der Adsorbatschicht), kann der Ladungstransfer auch ganz zum Erliegen kommen. Falls es mehrere Stellen mit äußerst geringer Zustandsdichte in der Energielücke gibt, kann es auch sein, daß sich unterschiedliche Sättigungswerte für verschiedene Experimente (z.B. auf n- und p-dotiertem Substrat) ergeben.

Als Ergebnis dieser Überlegung kann festgehalten werden, daß die (vorläufigen) Sättigungswerte der Fermienergie bei 2,23 eV und 2,46 eV im PTCDA und bei 1,35 eV und 1,61 eV im CuPc wahrscheinlich Orte geringerer Zustandsdichte sind.

Der Vollständigkeit halber soll darauf hingewiesen werden, daß auch andere Effekte dazu führen können, daß die Fermienergien auf p- und n-dotiertem Substrat nicht auf einen gemeinsamen Wert hin laufen. Denkbar wäre es beispielsweise, daß sich durch die Bandverbiegung im WSe₂ Photospannungen ausbilden, die beim Belichten der Kontakte mit Röntgenlicht während der Photoemission entstehen. Dies ist allerdings sehr unwahrscheinlich. Die Größe der Photospannung müßte von der Lichtintensität abhängen. Dies würde bedeuten, daß sich für eine Anregungslichtenergie von $h\nu = 90$ eV andere energetische Positionen ergeben müßten als für eine Lichtenergie von $h\nu = 360$ eV, da die Lichtintensität an der Beamline U49/2-PGM2 stark energieabhängig ist [29]. Dies ist aber nicht der Fall, da die Emissionslinien der Substrate unabhängig von der anregenden Lichtenergie in die jeweils gleichen Sättigungswerte laufen.

Ein Grund für dieses Verhalten könnte auch sein, daß das Ladungsneutralitätsniveau jeweils unterschiedlich für die unterschiedlichen Experimente ist. Möglicherweise bedingt ein unterschiedliches Wachstumsverhalten der organischen Schichten unterschiedliche Positionen des Ladungsneutralitätsniveaus. Von anorganischen Halbleitern ist bekannt, daß unterschiedliche Kristallstrukturen unterschiedliche Bandstrukturen hervorbringen [66]. Unterschiedliche Bandstrukturen bedeuten auch unterschiedliche effektive Zustandsdichten von Valenz- und Leitungsband, was zu einer unterschiedlichen Position der Fermienergie der undotierten Materialien führt. Es ist allerdings eine reine Spekulation, ob ein unterschiedliches Wachstumsverhalten organischer Schichten analog dazu unterschiedliche Positionen des Ladungsneutralitätsniveaus hervorrufen kann.

8. Zusammenfassung des Abschnitts „Modellexperimente“

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der organischen Halbleiter CuPc und PT-CDA wurden Schichtexperimente mit den organischen Adsorbaten auf inerten anorganischen WSe₂ Halbleitersubstraten durchgeführt. Die organischen Halbleiter lassen sich zerstörungsfrei im UHV verdampfen und wachsen ohne chemische Reaktion auf den Substraten auf. Bei der Kontaktbildung läßt sich ein Ladungstransfer beobachten, dessen Richtung sich aus der relativen Position der Fermienergie der Materialien vor dem Kontakt ergibt. Der Anteil an ionisierten organischen Molekülen im Adsorbat liegt zwischen 10⁻³ % und 10⁻² %. Ein Vergleich der theoretischen Position der Fermienergie der organischen Adsorbate und der gemessenen erlaubt den Schluß, daß Fermi-level-Pinning vorliegt und stützt die Hypothese, daß sich eine elektronische Zustandsdichteverteilung innerhalb der Energielücke befindet. Die Größe dieser Zustandsdichte beträgt in der Energielückenmitte ca. 10¹⁸ 1/cm³eV. Eine energiedispersive Bestimmung der Zustandsdichteverteilung in der Energielücke mit Hilfe eines Modells ist zwar prinzipiell möglich, jedoch aufgrund der Streuung der einzelnen Einflußgrößen mit einem großen Fehler behaftet. Die weiterführenden Fragen bieten ausreichend Ansätze für eine tiefgreifendere Untersuchung der vorgestellten Systeme unter den angesprochenen Gesichtspunkten.

Teil III.

Organische Solarzellen

9. Exzitonen in organischen Materialien

Organische Absorbermaterialien für Solarzellen unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht von anorganischen Materialien. Ein wichtiger Unterschied im Hinblick auf die Funktionsweise der Solarzelle sind die unterschiedlichen Exzitonenbindungsenergien in organischen und anorganischen Materialien. Ein Exziton ist ein angeregtes Elektronen-Loch-Paar, dessen Ladungsträger noch nicht voneinander getrennt sind. Um die Ladungsträger des Exzitons voneinander zu trennen, muß zunächst die Coulombenergie (die Exzitonenbindungsenergie) überwunden werden. Das Potential bzw. die Energie einer Punktladung, die sich im Feld einer entgegengesetzt geladenen Punktladung befindet (die Coulombenergie E_{Coul}) ist in Gleichung 9.1 angegeben, wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und e die Elementarladung ist. r ist der Abstand der beiden Ladungen voneinander.

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (9.1)$$

Die jeweiligen Exzitonenbindungsenergien sind demzufolge durch mehrere Parameter beeinflusst. Ein Parameter ist die Dielektrizitätszahl ϵ der verwendeten Materialien. Die Dielektrizitätszahl ist unter anderem ein Maß dafür, wie gut das elektrische Feld von Ladungen abgeschirmt wird, die sich in dem Material befinden. Die Coulombenergie wird umso größer, je kleiner die Dielektrizitätszahl und je geringer der Abstand zwischen den Ladungen ist. Die Dielektrizitätszahl ϵ beträgt in Silizium 12 [11], in organischen Materialien ca. 2 bis 4. Daraus ist bereits abzulesen, daß die Coulombenergie zwischen zwei Ladungsträgern in organischen Materialien größer ist als in anorganischen. Aber nicht nur die Dielektrizitätszahl, sondern auch der Abstand der Ladungen zueinander ist in anorganischen Materialien größer als in organischen. Der Abstand der Ladungen r (der Exzitonenradius) beträgt in anorganischen Materialien einige hundert Nanometer, in organischen Materialien jedoch nur einige Ångström [67]. Dies führt dazu, daß die Exzitonenbindungsenergien in anorganischen Materialien nur einige Millielektronenvolt betragen, in organischen Materialien jedoch einige hundert Millielektronenvolt¹. Die schwach gebundenen, freien in anorganischen Materialien überwiegend vorkommenden Exzitonen werden Wannier-Mott-Exzitonen, die stärker gebundenen Exzitonen in organischen Materialien hingegen Frenkel-Exzitonen genannt.

Aus einem Vergleich der Exzitonenbindungsenergien mit der thermischen Energie bei Raumtemperatur ($k_B T \approx 25$ meV) ergibt sich, daß Exzitonen in anorganischen Materialien nach ihrer Erzeugung sofort dissoziieren. Exzitonen in organischen Materialien hingegen bleiben als Exzitonen bestehen, da die thermische Energie nicht ausreicht, um die Exzitonenbindungsenergie zu überwinden. Um zum Photostrom einer organischen Solarzelle beitragen zu können, ist es jedoch zwingend notwendig, daß die Ladungen der Exzitonen voneinander getrennt werden. Dies geschieht bei organischen Solarzellen durch eine Donor- und eine Akzeptorschicht, die miteinander in Kontakt gebracht werden (Abbildung 9.1).

¹Die Natur macht es selbstverständlich so, daß sie die Exzitonenbindungsenergien definiert, und zwar über die Bandstruktur bzw. die effektive Masse der Ladungsträger. Der Exzitonenradius ist dann das Ergebnis unterschiedlicher Exzitonenbindungsenergien und nicht umgekehrt. Faustregel: Eine hohe effektive Masse führt zu hohen Exzitonenbindungsenergien und kleinen Radien (Organik), eine geringe effektive Masse führt zu geringen Exzitonenbindungsenergien und großen Radien (Anorganik) [11].

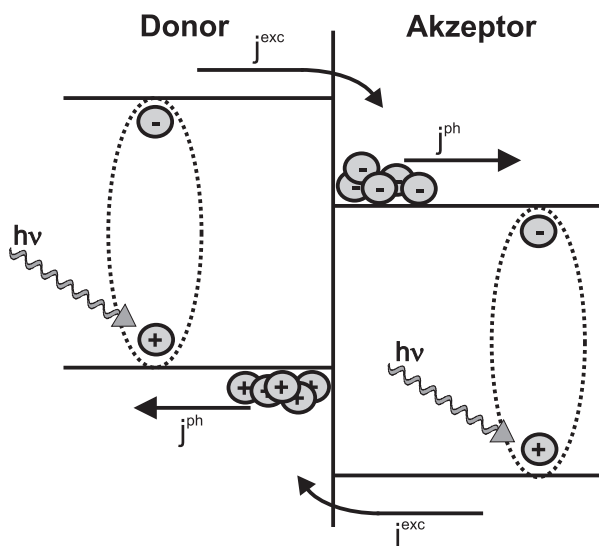


Abbildung 9.1.: Vereinfachtes Funktionsprinzip der Ladungsträgertrennung in einer organischen Solarzelle. Die Zelle besteht aus einer Donorschicht und einer Akzeptorschicht, die miteinander in Kontakt gebracht werden. An der Grenzfläche können die durch Lichtabsorption erzeugten Frenkel-Exzitonen aufgrund des energetisch günstiger liegenden Zustandes für jeweils einen Ladungsträger dissoziieren. Der Akzeptor nimmt die Elektronen auf, der Donor die Löcher. Die sich dadurch an der Grenzfläche sammelnden Ladungsträger werden zu den Kontakten transportiert, was den Photostrom j^{ph} erzeugt.

Die Frenkel-Exzitonen werden sowohl in der Donor- als auch in der Akzeptorschicht durch Lichtabsorption erzeugt. Nach der Erzeugung bleiben sie zunächst gebunden. Das Exziton ist nach außen ein neutrales Teilchen und lässt sich deswegen nicht durch elektrische Felder in seiner Bewegung beeinflussen. Es erfolgt allerdings eine Diffusion in den Schichten. Erreicht ein Frenkel-Exziton die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, so wird es in ein Elektron und ein Loch getrennt, da jeweils ein Ladungsträger einen energetisch günstiger liegenden Zustand in der jeweils anderen Phase besetzen kann. Nun befinden sich beide Ladungsträger in unterschiedlichen Phasen und der Transport der Ladungsträger zu den Kontakten kann folgen. Eine einfache Annahme hierbei ist, daß sich die Ladungsträger frei von elektrischen Potentialen (auch denjenigen der jeweils gegnerischen Ladung) durch Diffusion zu den Kontakten bewegen können. Eine etwas genauere Betrachtung der Situation führt jedoch zu dem Ergebnis, daß die Ladungen sich auch noch im Potential der Gegenladung befinden können und eine Art mittelstark gebundenes Exziton bilden. Dieses Exziton, welches sich in seiner Ausdehnung über mehrere Moleküleinheiten erstreckt, wird Exiplex genannt. Es ist ein Spezialfall des Charge-Transfer-Exzitons (CT-Exziton) [10], bei dem sich die Ladungen in unterschiedlichen Phasen befinden.

Sowohl das Frenkel-Exziton als auch das Charge-Transfer-Exziton stellen aufgrund ihrer Exzitonbindungsenergien, die größer als die thermische Energie sind, ein Hindernis bei der Ladungsträgertrennung und somit bei der Funktionsweise der organischen Solarzelle dar. In diesem Punkt unterscheiden sich diese Zellen von ihren anorganischen Pendanten.

Es gibt verschiedene Arten von Zelltypen organischer Solarzellen, die sich jeweils in ihrem Aufbau voneinander unterscheiden, aber alle nach dem hier vorgestellten Grundprinzip funktionieren. Der einfachste Typ ist die sogenannte *Bilayer-Heterojunction-Zelle* [2], bei der Donor und Akzeptor in einem Zweischichtsystem mit angrenzenden Kontakten verbaut sind. Die in dieser Arbeit vorgestellten Modellsysteme basieren alle auf diesem Solarzellentypus. Da die Diffusionslängen der Exzitonen jedoch in der Regel relativ klein sind, gibt es auch sogenannte *Bulk-Heterojunction-Zellen*, bei denen Donor und Akzeptor miteinander vermischt werden. Hierdurch wird der räumliche Abstand zwischen der Erzeugung der Exzitonen und der Donor-Akzeptor-Grenzfläche verringert und damit die Effizienz der Ladungsträgertrennung verbessert. Dieser Solarzellentyp soll im Rahmen dieser Arbeit nicht thematisiert werden.

10. Untersuchung der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche

10.1. Motivation

Die Donor/Akzeptor-Grenzfläche einer organischen Solarzelle ist ein sensibler Bereich, da dort die Trennung der Ladungsträger voneinander stattfindet. Die elektronischen Eigenschaften dieser Grenzfläche sind dabei offensichtlich von besonderer Bedeutung. Die elektronische Anpassung von Donor und Akzeptor sowie der räumliche Verlauf des elektrischen Potentials an der Grenzfläche können mittels eines Grenzflächenexperiments und Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Deswegen wurden Untersuchungen an der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche durchgeführt.

Die Donor-Akzeptor-Grenzfläche CuPc/BPE-PTCDI ist ein Teil einer Bilayer-Heterojunction-Solarzelle. Der genaue Schichtaufbau dieser Zelle ist in Abbildung 10.1 gezeigt. Als Kontakte werden ITO und Silber verwendet. Es befindet sich zusätzlich noch eine Schicht BCP (Bathocuproin) zwischen dem Akzeptor und dem Rückkontakt. Diese Schicht ist ein Elektronenleiter, der dafür sorgen soll, daß die erzeugten Exzitonen nicht am Metallkontakt rekombinieren.

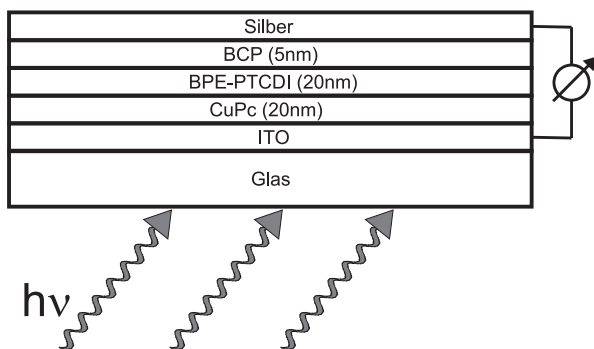


Abbildung 10.1.: Schematischer Aufbau der in diesem Kapitel diskutierten Solarzelle. Dargestellt ist die vom Kooperationspartner BASF vorgestellte Zelle mit CuPc und BPE-PTCDI. Hier wird zum Rückkontakt eine zusätzliche Schicht BCP eingebracht, die ein Elektronenleiter ist. Die Kontakte bestehen aus Silber und ITO.

Die elektrischen Meßwerte der in Abbildung 10.1 gezeigten Zelle sind in Tabelle 10.1 zusammengefaßt. Es handelt sich um den Kurzschlußstrom I_{SC} , die Leerlaufspannung V_{OC} , den Füllfaktor FF und die Energiewandlungseffizienz η . Alle Werte sind im Vergleich zu anorganischen Systemen sehr gering [68].

	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF	η
CuPc/BPE-PTCDI	2,4	0,44	57 %	0,8 %

Tabelle 10.1.: Die Tabelle zeigt die elektrischen Kennwerte Kurzschlußstrom I_{SC} , Leerlaufspannung V_{OC} , Füllfaktor FF und Effizienz η der in Abbildung 10.1 gezeigten Solarzellenstruktur. Quelle: BASF

10.2. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat wurde eine ca. 120 nm dicke CuPc-Schicht abgeschieden. Dazu wurde eine selbstgebaute Evaporationszelle auf 341 °C aufgeheizt, wobei ein Strom von 0,81 A durch die Quelle floß und eine Spannung von 6,4 V an ihr abfiel. Bei dieser Temperatur

wurde das Substrat für 35 min bedampft. Auf dieses CuPc-Substrat wurde nun schrittweise BPE-PTCDI aufgebracht. Das BPE-PTCDI wurde auch aus einer selbstgebauten Evaporationszelle verdampft. Dazu wurde die Quelle auf 300 °C aufgeheizt und die Temperatur konstant gehalten. Dabei flossen 0,69 A durch die Quelle und an ihr fiel eine Spannung von 6,2 V ab. Die Quelle war ca. 4 cm von der Probe entfernt, was zu einer Depositionsrates von ca. 8 Å/min führte. Es wurden insgesamt 10 Bedampfungsschritte durchgeführt, wobei die Zeitdauer des ersten Schritts 2 s betrug. Die Zeitdauer der einzelnen Schritte wurde jeweils verdoppelt. Nach jedem Bedampfungsschritt wurde ein Photoemissionsspektrum der wichtigsten Emissionslinien (O1s, C1s, N1s, Valenzregion) sowie der Sekundärelektronenkante aufgenommen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 10.2 gezeigt.

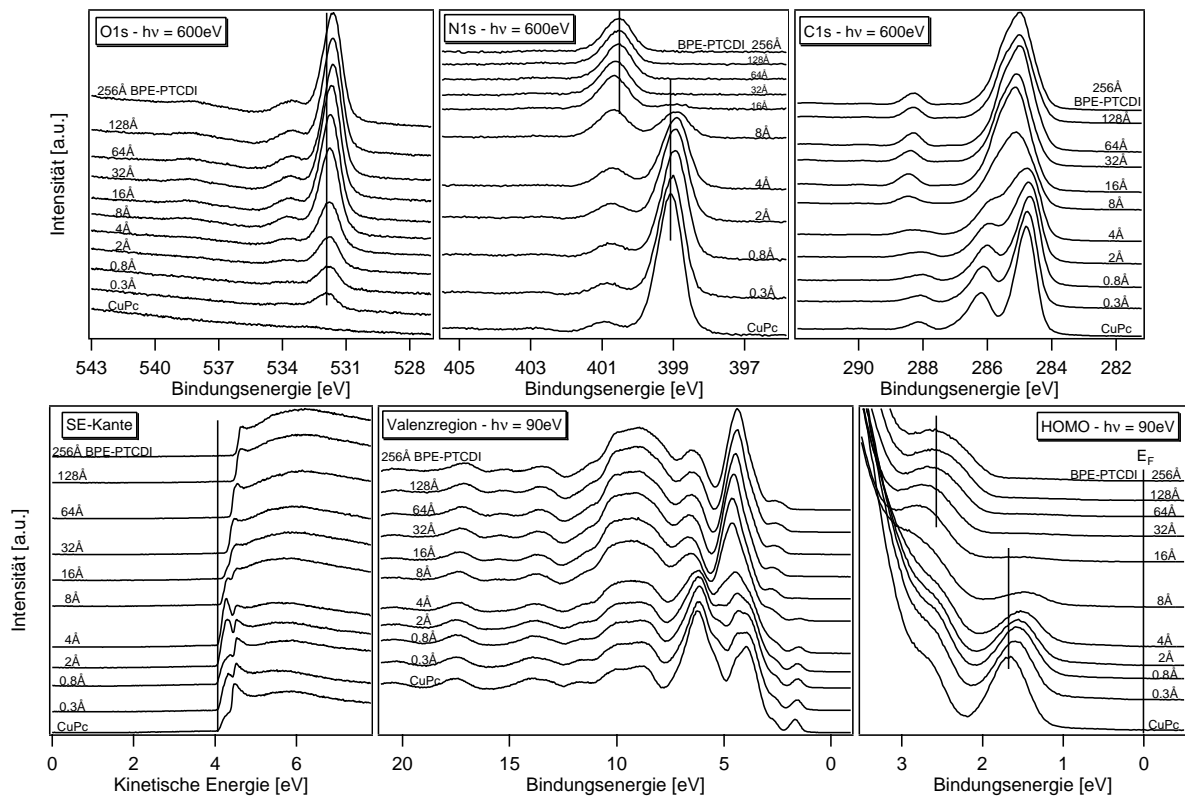


Abbildung 10.2.: Photoemissionsspektren der schrittweisen Abscheidung von BPE-PTCDI auf CuPc. Gezeigt sind die wichtigsten Rumpfemissionslinien O1s, N1s und C1s (oben), sowie die Sekundärelektronenkante und der Valenzbereich (unten). Der Bereich der HOMOs ist nochmals vergrößert dargestellt. Die Spektren wurden am Strahlrohr U49/2-PGM2 bei BESSY II aufgenommen.

Die Emissionsspektren der Farbstoffe zeigen in beiden Fällen ihre jeweilige charakteristische Form, die aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung der jeweiligen Atome herrührt. Dies bedeutet, daß sich die Moleküle zerstörungsfrei verdampfen lassen. Während des Bedampfungsvorganges wächst die Adsorbatemissionslinie O1s mit wachsender Schichtdicke. Kohlenstoff und Stickstoff sind im Substrat und im Adsorbat enthalten. Hier überlagern sich die charakteristischen Spektren der reinen Moleküle sukzessive während des Experiments. Aus dem Anwachsen der O1s-Emission kann die Wachstumsrate von BPE-PTCDI auf CuPc und die Schichtdicke bei jedem Bedampfungsschritt bestimmt werden. Da die O1s-Emission eine Adsorbat- und keine Substratlinie ist, wird nicht die normierte Intensität $\frac{I}{I_0}$, sondern $1 - \frac{I}{I_0}$ logarithmisch über der Bedampfungszeit aufgetragen. Der entsprechende Verlauf ist in Abbildung 10.3 links dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade. Deswegen kann davon ausgegangen werden, daß BPE-PTCDI im Frank-van-der-Merwe-Modus auf CuPc aufwächst. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Depositionsrates von 8 Å/min.

Sowohl die Emissionslinien des Substrats als auch die des Adsorbats verschieben sich in ihrer

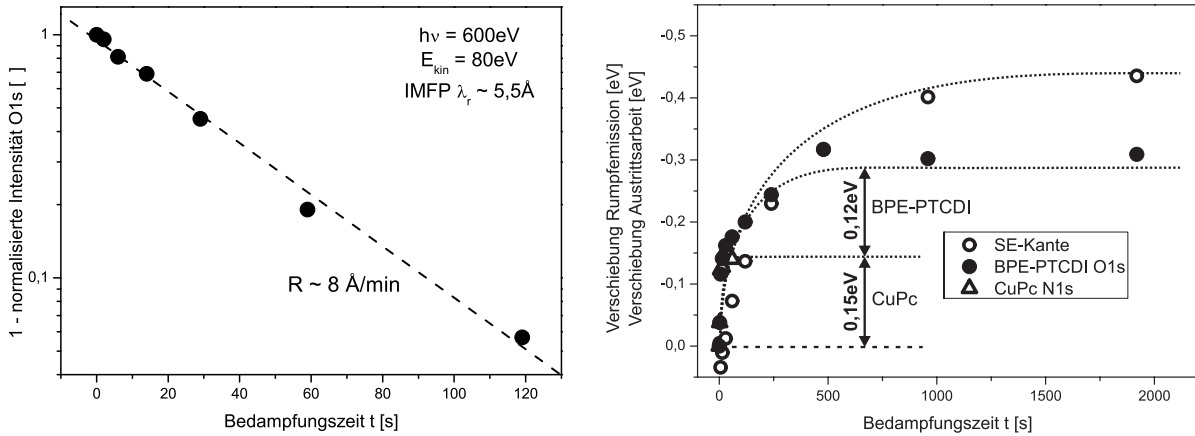


Abbildung 10.3.: (links) Logarithmische Auftragung der Intensität der Sauerstoffemissionslinie (bzw. $1 - \frac{I_{O1s}}{I_0}$) über der Bedampfungszeit. I_0 ist die Intensität der Sauerstofflinie der 256 Å dicken BPE-PTCDI-Schicht. Der lineare Verlauf zeigt, daß kein Wechsel des Wachstumsmodus während der Abscheidung von BPE-PTCDI stattfindet. (rechts) Relative energetische Verschiebung der CuPc-N1s-Emission (Dreiecke), der BPE-PTCDI-O1s-Emission (gefüllte Kreise) und der Sekundärelektronenkante (leere Kreise) mit steigender BPE-PTCDI-Schichtdicke. Anhand der jeweiligen energetischen Verschiebungen kann auf die Größe der Potentialänderungen in beiden Phasen der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche geschlossen werden.

Bindungsenergie während des Aufwachsens der BPE-PTCDI-Schicht. Auch eine energetische Verschiebung der Sekundärelektronenkante zu höheren kinetischen Energien ist zu beobachten. Die energetische Verschiebung des Substrats kann aus der Bewegung der N1s-Substratmission abgelesen werden, so lange sie noch nicht von der Adsorbatkomponente überlagert ist. Die N1s-Substratmission verschiebt sich um ca. 150 meV zu geringeren Bindungsenergien während des Experiments. In gleichem Maße bewegt sich das Emissionsmaximum des CuPc-HOMOs näher an das Fermi-niveau heran. Die ähnlichen Bindungsenergie-werte bei 8 Å und 16 Å lassen eine Sättigung der Verschiebung der Substratmission erkennen. Die energetische Verschiebung der Adsorbatemissionslinien kann aus der Position der O1s-Linie bestimmt werden. Die O1s-Linie verschiebt sich im Verlauf des Experiments um 270 meV. In der Verschiebung der Adsorbatlinie ist allerdings die Potentialänderung im Substrat von 150 meV enthalten, weswegen sich eine effektive Verschiebung von 120 meV für das BPE-PTCDI ergibt.

Die Lage der Sekundärelektronenkante verschiebt sich um ca. 450 meV zu höheren kinetischen Energien, was einer Vergrößerung der Austrittsarbeit entspricht. Die energetische Verschiebung verläuft dabei anfangs parallel mit den Verschiebungen von Substrat und Adsorbat. Bei höheren Schichtdicken ergibt sich eine Abweichung von ca. 150 meV gegenüber der Verschiebung des Adsorbats. Die Austrittsarbeit ändert sich bei hohen Schichtdicken also stärker als das Potential im Adsorbat. Dieses Verhalten könnte auf die Ausbildung eines Oberflächendipols am Adsorbat hindeuten. Die energetischen Verschiebungen von Substratlinie (N1s), Adsorbatlinie (O1s) und Sekundärelektronenkante sind in Abbildung 10.3 auf der rechten Seite zusammengefaßt.

Aus den Werten, die sich aus den energetischen Verschiebungen ergeben, kann ein Banddiagramm der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche erstellt werden (siehe Abbildung 10.4). Dazu werden die energetischen Lagen des CuPc-HOMOs vor dem Experiment und des BPE-PTCDI-HOMOs bei der letzten Schicht bestimmt. Es wurden jeweils die Maxima der HOMO-Niveaus verwendet. Die Bandverbiegungen ergeben sich dann aus den energetischen Verschiebungen der Emissionslinien während des Experiments.

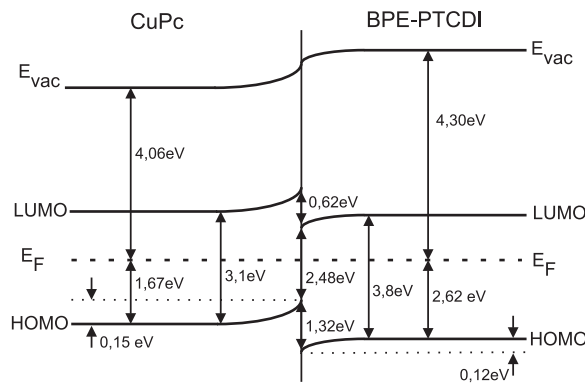


Abbildung 10.4.: Mit Photoemissionsspektroskopie ermitteltes Banddiagramm der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche. In beiden Phasen fallen Potentiale von 0,15 eV (CuPc) und 0,12 eV (BPE-PTCDI) ab. Die LUMO-Diskontinuität beträgt 0,62 eV, die HOMO-Diskontinuität 1,32 eV, jeweils von den Maxima der Emissionen aus betrachtet. Das Banddiagramm ist nicht maßstabsgetreu gezeichnet, um die Bandverbiegungen besser darzustellen.

10.3. Diskussion der Ergebnisse: Der organische p-n-Kontakt

10.3.1. Motivation

Die Ergebnisse des Grenzflächenexperiments zeigen, daß auch an den Grenzflächen organischer Halbleiter elektrische Potentiale abfallen und sich vermutlich Raumladungszonen ausbilden können. Im klassischen (anorganischen) Sinne könnte man diese Kontakte als p-n-Kontakte bezeichnen, wobei CuPc das eher n-dotierte Material (höheres Fermi-niveau) und BPE-PTCDI das p-dotierte Material (niedrigeres Fermi-niveau) wäre. Für dotierte anorganische Systeme sind die räumlichen Verläufe von elektrischem Potential und elektrischem Feld am Kontakt bekannt [69], und werden im nächsten Abschnitt nochmal kurz zusammengefaßt. Für organische Kontakte existieren allerdings bis jetzt keine übereinkommenden Modelle für mögliche Raumladungszonen, weswegen in dieser Arbeit eine Möglichkeit für den Potential- und Feldverlauf an organischen Kontakten vorgestellt werden soll. Dabei soll von der Vorstellung ausgegangen werden, daß organische Halbleiter eine kontinuierliche Zustandsdichte (DOS) in ihrer Energielücke besitzen, die von diffundierten Ladungsträgern besetzt oder entleert werden kann. Das anorganische und das organische Modell werden abschließend vergleichend diskutiert.

10.3.2. Die Poisson-Gleichung und daraus abgeleitete Größen

Die Auswirkungen einer kontinuierlichen Zustandsdichte auf das Kontaktverhalten eines organischen Halbleiters soll am Beispiel einer Substratschicht diskutiert werden, in die Elektronen hineindiffundiert sind. Die diffundierten Ladungsträger besetzen Zustände in der Substratschicht, die energetisch günstiger für sie liegen. Dabei werden die Ladungsträger räumlich verteilt und bilden eine Raumladungszone. Diese räumliche Verteilung von Ladung bewirkt eine Krümmung des elektrischen Potentials $\varphi(x)$. Der Verlauf dieses Potentials mit dem Ort x wird bei anorganischen Halbleitern Bandverlauf genannt, da er die energetische Lage der elektronischen Bänder und Bandkanten in Abhängigkeit des Abstands von der Kontaktfläche beschreibt. Da der Verlauf gekrümmt ist, wird auch von einer Bandverbiegung gesprochen. Der Verlauf des Potentials $\varphi(x)$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration $n(x)$ wird durch die Poisson-Gleichung (Ausdruck 10.1) beschrieben.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \cdot n(x) \quad (10.1)$$

In der Poisson-Gleichung sind e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätszahl des Vakuums und ϵ die Dielektrizitätskonstante. Sie ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung und benötigt zwei Randbedingungen zu ihrer eindeutigen Lösung. Durch das Lösen der Poisson-Gleichung kann der **Potentialverlauf** $\varphi(x)$ angegeben werden. Ein weiterer Parameter, der sich aus dem Verlauf

des Potentials ergibt, ist der Verlauf des **elektrischen Feldes** $F(x)$. Er ergibt sich aus der Differentiation des elektrischen Potentials nach dem Ort x (Ausdruck 10.2).

$$F(x) = -\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x} \quad (10.2)$$

Die **Ladungsträgerkonzentration** $n(x)$ ist über die Poissongleichung mit dem Potentialverlauf verknüpft. Durch Einsetzen von Gleichung 10.2 in die Poissongleichung ergibt sich die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom elektrischen Feld $F(x)$ (Ausdruck 10.3).

$$n(x) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e} \cdot \frac{\partial F(x)}{\partial x} \quad (10.3)$$

10.3.3. Anorganische Halbleiter (Schottky-Modell)

Der Bandverlauf am Kontakt eines p-dotierten anorganischen Halbleiters wird mit dem Schottky-Modell der Raumladungszone (RLZ) beschrieben. In ihm ist die Näherung der „depletion approximation“ enthalten. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich alle Akzeptorzustände auf dem gleichen Energieniveau in der Nähe des Valenzbandes befinden. Außerhalb der RLZ sind die Ladungen der Akzeptorzustände durch Gegenladungen im Valenzband kompensiert. In der RLZ fehlen die Gegenladungen, so daß effektiv jeder Akzeptorzustand einfach negativ geladen werden kann. Alle Akzeptorzustände, die unterhalb der Fermienergie liegen, sind besetzt geladen. Alle Akzeptorzustände, die oberhalb der Fermienergie liegen, haben eine kompensierte Ladung. Eine Energie- oder Temperaturabhängigkeit der Besetzung, wie sie die Fermiverteilung beschreibt, wird bei der „depletion approximation“ nicht betrachtet.

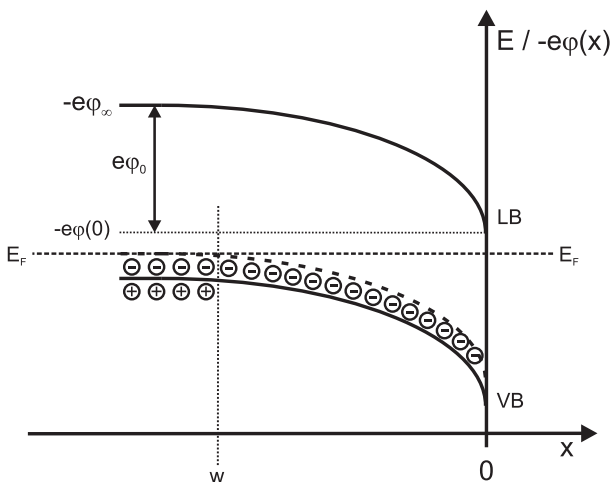


Abbildung 10.5.: Schematische Darstellung der p-dotierten Seite eines anorganischen p-n-Kontaktes. Aufgetragen ist die Energie E bzw. das elektrische Potential $-e\varphi(x)$ über dem Ort x . Die Abbildung definiert gleichzeitig die wichtigsten Bezeichnungen. φ_∞ bezeichnet das Referenzpotential weit weg vom Kontakt. $\varphi(0)$ ist das Potential an der Kontaktfläche. Es unterscheidet sich vom Referenzpotential genau um den Betrag der Bandverbiegung bzw. Diffusionsspannung, die hier mit φ_0 bezeichnet wird. w ist die Breite der Raumladungszone, ab diesem Punkt sind die Akzeptorzustände effektiv geladen.

Abbildung 10.5 zeigt den schematischen Verlauf des Potentials im p-dotierten Bereich eines anorganischen p-n-Kontaktes. φ_∞ ist das Referenzpotential in unendlicher Entfernung von der Probe. $\varphi(0)$ ist das Potential an der Kontaktfläche. Es unterscheidet sich vom Referenzpotential um den Betrag der Bandverbiegung bzw. Kontaktspannung, der hier mit φ_0 bezeichnet wird. Die Breite der Raumladungszone wird mit w bezeichnet. Außerhalb der Raumladungszone bei $x < w$ sind alle Akzeptorzustände unbesetzt und liegen oberhalb der Fermienergie. Innerhalb der Raumladungszone bei $x > w$ liegen die Akzeptoren unterhalb der Fermienergie und sind einfach besetzt und geladen. Die Ladungsträgerdichte innerhalb der Raumladungszone $n(x)$ entspricht deswegen der Akzeptorkonzentration ρ_0 . Es wird davon ausgegangen, daß die Akzeptordichte räumlich konstant ist. Die Poissongleichung für den Bereich $x > w$ kann deswegen wie in Ansatz 10.4 geschrieben werden.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_0 \quad (10.4)$$

Zur Lösung der Gleichung werden zwei Randbedingungen benötigt: Eine Randbedingung beschreibt die Größe des Potentials an einem bestimmten Punkt. Die zweite Randbedingung legt die erste Ableitung des Potentials, also das elektrische Feld, an einem Punkt fest. Eine Betrachtung von Abbildung 10.5 legt nahe, das Referenzpotential φ_∞ mit Null anzunehmen. Damit nimmt das Potential am Punkt $x = 0$ den Wert φ_0 an (erste Randbedingung). Außerhalb der Raumladungszone befinden sich keine Ladungen. Demzufolge muß das elektrische Feld am Punkt $x = w$ den Wert Null annehmen (zweite Randbedingung). Beide Randbedingungen sind in den Ausdrücken 10.5 dargestellt.

$$\varphi(0) = \varphi_0 \quad \text{und} \quad F(w) = -\left. \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right|_{x=w} = 0 \quad (10.5)$$

Mit beiden Randbedingungen ergibt sich als Lösung der Poissongleichung für den **Potentialverlauf** $\varphi(x)$ der Ausdruck 10.6. Dieser ist ein Polynom zweiten Grades, mit einem mit x quadratisch und einen mit x linear verlaufenden Anteil.

$$\varphi(x) = \varphi_0 - \frac{\rho_0 e}{2\varepsilon \varepsilon_0} \cdot x(2w - x) \quad (10.6)$$

Die **Breite der Raumladungszone** w kann gefunden werden, indem $x = w$ gesetzt wird. Das Potential an diesem Punkt ist in Übereinstimmung mit der ersten Randbedingung Null ($\varphi(w) = 0$), so daß die Beziehung 10.7 gilt.

$$w = -\sqrt{\frac{2\varphi_0 \varepsilon \varepsilon_0}{e \rho_0}} \quad (10.7)$$

Das **elektrische Feld** $F(x)$ ergibt sich nach Ausdruck 10.2 durch Differentiation des elektrischen Potentials nach dem Ort x . Das Ergebnis ist in Gleichung 10.8 dargestellt. Das elektrische Feld besitzt einen linearen Verlauf mit x . Die elektrische Feldstärke am Kontakt bei $x = 0$ wird mit F_0 bezeichnet.

$$F(x) = -\frac{\rho_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot (x + w) \quad \text{und} \quad F_0 = -\sqrt{\frac{2\varphi_0 e \rho_0}{\varepsilon \varepsilon_0}} \quad (10.8)$$

Die **in der Raumladungszone gespeicherte Ladung** Q_{RLZ} pro Fläche ergibt sich dann aus der Summation der räumlich verteilten Ladungsträger vom Beginn der Raumladungszone bei $x = w$ bis zur Kontaktfläche bei $x = 0$ (Ausdruck 10.9). Diese Ladungsmenge ist proportional zum elektrischen Feld am Punkt $x = 0$.

$$Q_{RLZ} = \int_w^0 n(x) dx = -\sqrt{\frac{2\varphi_0 \varepsilon \varepsilon_0 \rho_0}{e}} \quad (10.9)$$

In Abbildung 10.6 sind abschließend die schematischen Verläufe der Ladungsträgerkonzentration $n(x)$, des elektrischen Feldes $F(x)$ sowie des elektrischen Potentials $\varphi(x)$ für die Raumladungszone eines anorganischen p-Halbleiters aufgezeichnet.

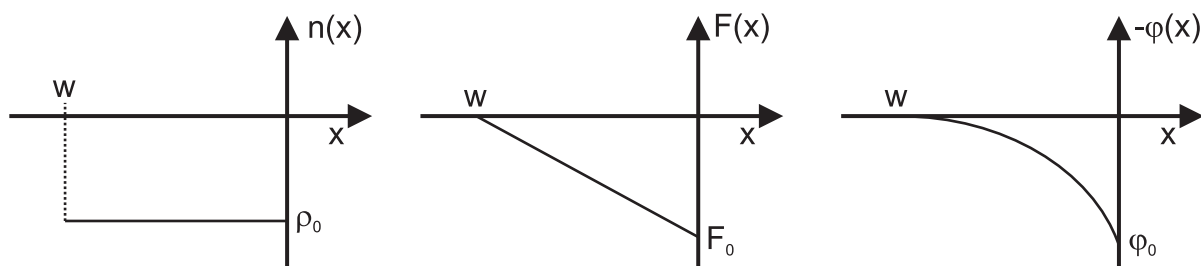


Abbildung 10.6.: Schematische Verläufe der Ladungsträgerkonzentration $n(x)$ (links), des elektrischen Feldes $F(x)$ (Mitte) sowie des elektrischen Potentials $\varphi(x)$ (rechts) in der Raumladungszone eines anorganischen p-Halbleiters. Die mathematischen Beziehungen zwischen den einzelnen Größen ergeben sich jeweils durch Integration (von links nach rechts) beziehungsweise durch Differentiation (von rechts nach links).

10.3.4. Organische Halbleiter

Der gleiche Formalismus zur Bildung einer Raumladungszone wird nun auf ein Material angewandt, das anstelle energetisch diskreter Akzeptorenzustände in der Energielücke eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen besitzt. Schematisch ist dies in Abbildung 10.7 dargestellt. Wie beim anorganischen Modell wird hierbei davon ausgegangen, daß alle Zustände besetzt sind, die sich unterhalb der Fermienergie E_F befinden. Alle Zustände, die oberhalb der Fermienergie liegen, sind unbesetzt. Eine energetische und temperaturabhängige Verteilung der Besetzung wird auch in diesem Falle vernachlässigt.

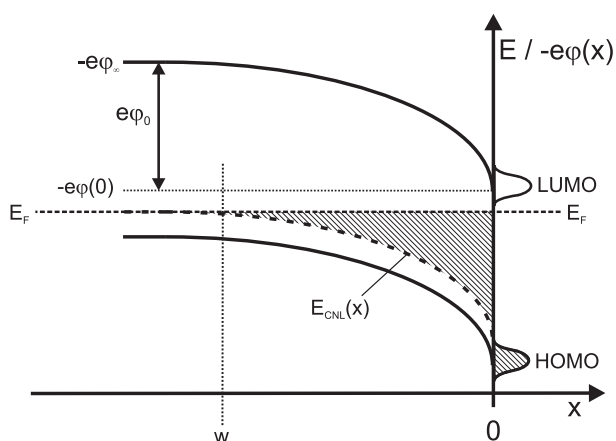


Abbildung 10.7.: Schematische Darstellung der elektronenakzeptierenden Seite eines organischen „p-n-Kontaktes“. Aufgetragen ist die Energie E bzw. das elektrische Potential $-e\varphi(x)$ über dem Ort x . $\varphi(\infty)$ bezeichnet das Referenzpotential weit weg vom Kontakt. $\varphi(0)$ ist das Potential an der Kontaktfläche. Die Diffusionsspannung wird hier mit φ_0 bezeichnet. w ist die Breite der Raumladungszone. Alle Zustände zwischen der Fermienergie E_F und dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} sind doppelt besetzt und dementsprechend geladen. Die Ladungsmenge wird durch die schraffierte Fläche symbolisiert.

Wenn keine Ladungsträger in das Material eindiffundiert sind und es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (z.B. weit weg von einem Kontakt), sind alle Energielückenzustände bis zur „intrinsischen Fermienergie“ des Materials besetzt. Da die Definition eines Fermienergielevels allerdings die Existenz von Bändern und delokalisierten Elektronen voraussetzt, sollte diese Energie im organischen Halbleiter allgemeiner „Ladungsneutralitätsniveau des organischen Halbleiters“ (abgekürzt E_{CNL} von „charge neutrality level“) genannt werden. Beim Füllen oder Entleeren von Zuständen in der Energielücke (z.B. beim Kontaktieren) entfernt sich die Fermienergie vom Ladungsneutralitätsniveau. Liegt die Fermienergie im Kontakt oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus, sind Zustände von Elektronen gefüllt worden. Liegt die Fermienergie im Kontakt allerdings unterhalb des Ladungsneutralitätsniveaus, dann sind Zustände in der Energielücke entleert worden.

In Abbildung 10.7 sind elektronische Zustände in der Energielücke durch eindiffundierte Ladungsträger besetzt worden. Diese Ladungen werden durch die schraffierte Fläche symbolisiert. Es ist zu erkennen, daß das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} durch das sich aufbauende elektrische Potential eine Funktion des Ortes x wird. Die Ladungsträgerdichte $n(x)$ am Ort x ist deswegen durch die Integration der Zustandsdichte $DOS(E)$ von der Fermienergie bis zum Ladungsneutralitätsniveau gemäß Gleichung 10.10 gegeben.

$$n(x) = 2 \cdot \int_{E_F}^{E_{CNL}(x)} DOS(E) dE \quad (10.10)$$

Der Faktor zwei rührt daher, daß jeder Zustand doppelt besetzt werden kann. Die Integrationsrichtung ist so gewählt, daß n negativ ist, wenn die Fermienergie oberhalb des Ladungsneutralitätsniveaus liegt (wenn also Elektronen in die Raumladungszone eingewandert sind). Die Abhängigkeit des Ladungsneutralitätsniveaus vom Ort ist durch das elektrische Potential und die Lage der Fermienergie E_F am Ort x gegeben. Letztere ist im thermodynamischen Gleichgewicht räumlich konstant, so daß sich die energetische Lage des Ladungsneutralitätsniveaus durch Subtraktion des elektrischen Potentials $\varphi(x)$ von der Fermienergie ergibt, wie in Ausdruck 10.11 dargestellt. Gleichung 10.11 beschreibt den allgemeinen Fall. In Übereinstimmung mit dem anorganischen Modell wird das Referenzpotential φ_∞ im Folgenden wieder mit dem Wert Null angenommen.

$$E_{CNL}(x) = E_F - e[\varphi(x) - \varphi_\infty] \quad (10.11)$$

Die Gleichungen 10.10 und 10.11 ergeben die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte $n(x)$ von der Zustandsdichte und dem elektrischen Potential. Diese Ladungsträgerdichte kann in die Poisson-Gleichung (Gleichung 10.1) eingesetzt werden, um den Potentialverlauf am Kontakt zu erhalten. Dabei ergeben sich jedoch unterschiedliche Probleme, die eine analytische Lösung des Potentialverlaufs erschweren. Zum einen ist der energetische Verlauf der Zustandsdichte nicht genau bekannt. Wird für die Zustandsdichte beispielsweise ein exponentieller Verlauf angenommen, ergibt sich nach der Integration von Gleichung 10.10 und Einsetzen in die Poisson-Gleichung ein Ausdruck der Form $\varphi''(x) = k_1 + k_2 \cdot e^{k_3\varphi(x)}$ (k_x sind jeweils Konstanten). Hier läßt sich eine Lösung für das Potential nicht mehr analytisch angeben. Ähnlich schwierig wird es bei der Verwendung einer gaußförmigen Zustandsdichte. In erster Näherung soll deswegen von einer konstanten Zustandsdichte ausgegangen werden, was innerhalb eines kleinen Energieintervalls um das Ladungsneutralitätsniveau sicherlich gültig ist. Unter der Annahme einer konstanten Zustandsdichte ergibt sich nach dem Einsetzen von Beziehung 10.11 in Gleichung 10.10 der Ausdruck 10.12 für die Ladungsträgerkonzentration $n(x)$.

$$n(x) = -2 \cdot DOS \cdot e\varphi(x) \quad (10.12)$$

Dieser kann in die Poisson-Gleichung eingesetzt werden, und es ergibt sich der Zusammenhang 10.13.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{2e^2}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot DOS \cdot \varphi(x) \quad (10.13)$$

Für die Lösung dieser Differentialgleichung werden die gleichen Randbedingungen verwendet wie beim anorganischen Modell (siehe Ausdrücke 10.5). Das Potential am Punkt $x = 0$ wird mit φ_0 bezeichnet, was der Größe der Bandverbiegung entspricht. Das elektrische Feld F nimmt am Beginn der Raumladungszone ($x = w$) den Wert Null an. Mit diesen Randbedingungen ergibt sich für das **elektrische Potential** $\varphi(x)$ in der organischen Schicht der Ausdruck 10.14.

$$\varphi(x) = \varphi_0 \cdot e^{kx} \quad \text{mit} \quad k = e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot DOS}{\varepsilon\varepsilon_0}} \quad (10.14)$$

Der Potentialverlauf in der organischen Schicht ist also exponentiell. Der Punkt w , an dem das elektrische Feld den Wert Null annimmt, liegt im negativ Unendlichen. Stellvertretend für die Breite der Raumladungszone kann aber der reziproke Wert des Parameters k dienen. An der Stelle $x = -\frac{1}{k}$ ist das Potential auf den Wert $\frac{\varphi_0}{e}$ abgefallen. Repräsentativ für den Beginn der

Raumladungszone ist der dreifache Wert $x = -\frac{3}{k}$, bei dem das Potential auf 4,98% von φ_0 abgefallen ist.

Das **elektrische Feld** $F(x)$ ergibt sich wiederum aus der Differentiation des elektrischen Potentials nach dem Ort x . Da der Potentialverlauf eine Exponentialfunktion ist, ist auch der Feldverlauf exponentiell vom Ort x abhängig. Der entsprechende Ausdruck ist in Gleichung 10.15 dargestellt. F_0 bezeichnet die elektrische Feldstärke am Kontakt bei $x = 0$.

$$F(x) = -\varphi_0 \cdot k \cdot e^{kx} \quad \text{und} \quad F_0 = -\varphi_0 \cdot e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot DOS}{\varepsilon \varepsilon_0}} \quad (10.15)$$

Die **Ladungsträgerkonzentration** $n(x)$ kann durch zwei unterschiedliche Vorgehensweisen erhalten werden. Entweder wird das elektrische Feld nach dem Ort x differenziert oder die Lösung für den Potentialverlauf (Gleichung 10.14) wird in den Ansatz für die Ladungsträgerkonzentration (Gleichung 10.12) eingesetzt. In beiden Fällen ergibt sich Ausdruck 10.16 für den Verlauf der Ladungsträgerdichte. Die Ladungsträgerkonzentration am Kontakt bei $x = 0$ wird mit n_0 bezeichnet.

$$n(x) = -2e\varphi_0 \cdot DOS \cdot e^{kx} \quad \text{und} \quad n_0 = -2e\varphi_0 \cdot DOS \quad (10.16)$$

Analog zum anorganischen Modell kann auch hier die **in der Raumladungszone gespeicherte Ladung** Q_{RLZ} bestimmt werden. Dies geschieht durch Aufintegrieren der Ladungsdichte $n(x)$ vom Beginn der Raumladungszone (hier im Unendlichen) bis zum Kontakt (Gleichung 10.17).

$$Q_{RLZ} = \int_{-\infty}^0 n(x) dx = -\varphi_0 \cdot \sqrt{2 \cdot DOS \cdot \varepsilon \varepsilon_0} \quad (10.17)$$

10.3.5. Vergleich des anorganischen und des organischen Modells

Die wichtigsten Parameter beider Modelle sollen nun anhand typischer Zahlenwerte miteinander verglichen werden. Dazu wird die Diffusionsspannung φ_0 vorgegeben. Sie soll für dieses Beispiel einen Wert von $\varphi_0 = 400$ mV annehmen. Die Dielektrizitätszahl ε wird ebenfalls vorgegeben. Hier werden für anorganische und organische Materialien jeweils typische Zahlenwerte verwendet. Ein typischer Wert für Anorganik ist $\varepsilon = 12$ (z.B. für Silizium [70]). Ein typischer Wert für dickere Schichten organischer Materialien ist $\varepsilon = 3$ [71]. Um im Falle der Dotieratomdichten / Zustandsdichten vergleichbar zu bleiben, wird wie folgt verfahren: Für die anorganischen Materialien werden Dotieratomkonzentrationen vorgegeben (z.B. $\rho_0 = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$). Für den organischen Fall wird diese Konzentration auf den energetischen Bereich von einem Elektronenvolt verteilt, was zu einer Zustandsdichte von $DOS = 1,0 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$ führt. In Tabelle 10.2 sind einige berechnete Werte zusammengefaßt.

Tabelle 10.2 zeigt, daß sich die meisten Werte trotz der unterschiedlichen energetischen Verteilung der Zustände kaum voneinander unterscheiden. Bei identischen Konzentrationen sind die Raumladungszonen vergleichbar lang, wobei die organische Raumladungszone etwas größer ist. Im organischen Fall sind die elektrischen Felder am Kontakt geringfügig größer als im anorganischen Modell. Dahingegen sind im organischen Modell die Ladungsträgerdichten am Kontakt etwas geringer. Am signifikantesten unterscheiden sich die Modelle in der Menge der in der Raumladungszone gespeicherten Ladung. In der organischen Raumladungszone ist weniger Ladung gespeichert. Dies mag daran liegen, daß sich beide Materialien vor allem in der Dielektrizitätszahl unterscheiden. Im organischen Material sind die Ladungen schlechter abgeschirmt. Die Felder in einem gewissen Abstand von der Ladung sind deswegen höher. Deswegen kann eine geringere Ladungsmenge zum Aufbau der gleichen Diffusionsspannung führen.

	ρ_0 [$1/\text{cm}^3$]	DOS [$1/\text{cm}^3\text{eV}$]	$w - \frac{3}{k}$ [nm]	F_0 [V/m]	n_0 [$1/\text{cm}^3$]	Q_{RLZ} [$1/\text{cm}^2$]
Anorg.	$1,0 \cdot 10^{16}$		-230	$-3,5 \cdot 10^6$	$-1,0 \cdot 10^{16}$	$-2,3 \cdot 10^{11}$
Org.		$1,0 \cdot 10^{16}$	-273	$-4,4 \cdot 10^6$	$-8,0 \cdot 10^{15}$	$-7,3 \cdot 10^{10}$
Anorg.	$1,0 \cdot 10^{17}$		-73	$-1,1 \cdot 10^7$	$-1,0 \cdot 10^{17}$	$-7,3 \cdot 10^{11}$
Org.		$1,0 \cdot 10^{17}$	-86	$-1,4 \cdot 10^7$	$-8,0 \cdot 10^{16}$	$-2,3 \cdot 10^{11}$
Anorg.	$1,0 \cdot 10^{18}$		-23	$-3,5 \cdot 10^7$	$-1,0 \cdot 10^{18}$	$-2,3 \cdot 10^{12}$
Org.		$1,0 \cdot 10^{18}$	-27	$-4,4 \cdot 10^7$	$-8,0 \cdot 10^{17}$	$-7,3 \cdot 10^{11}$

Tabelle 10.2.: Errechnete Werte für Raumladungszonen bei Materialien mit energetisch diskreten Zuständen (Anorg.) und Zustandsdichteverteilungen in der Energielücke (Org.). Die Ergebnisse sind mit einer Diffusionsspannung von $\varphi_0 = 400$ mV und Dielektrizitätszahlen von $\varepsilon = 12$ (Anorganik) bzw. $\varepsilon = 3$ (Organik) berechnet worden. Die hervorgehobenen Dotieratomdichten / Zustandsdichten sind repräsentativ für die jeweiligen Materialklassen.

Folgendes sollte allerdings beachtet werden: Typische Dotierkonzentrationen im p-Bereich von Siliziumsolarzellen liegen im Bereich von $1,0 \cdot 10^{16} 1/\text{cm}^3$. Die Größen der Raumladungszonen liegen deswegen im Bereich einiger hundert Nanometer. Typische Defektkonzentrationen in organischen Materialien, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden konnten, liegen im Bereich von $1,0 - 5,0 \cdot 10^{18} 1/\text{cm}^3\text{eV}$. Repräsentativ für beide Materialklassen werden also die jeweils in fetter Schrift markierten Spalten in Tabelle 10.2 sein. Der direkte Vergleich dieser Werte führt zu dem Ergebnis, daß Raumladungszonen in organischen Materialien weniger breit sind. Die Felder am organischen Kontakt sind dann höher, ebenso wie die Ladungsträgerkonzentration. Für beide repräsentativen Fälle ist der Potentialverlauf in der Raumladungszone in Abbildung skizziert.

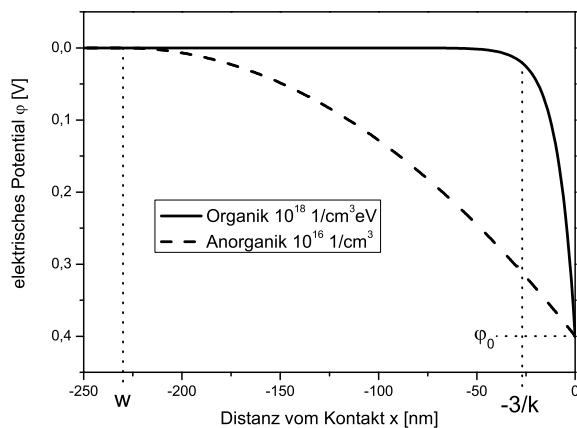


Abbildung 10.8.: Verlauf des elektrischen Potentials innerhalb der Raumladungszone. Der Verlauf ist gezeichnet für das Standardmodell der depletion approximation für anorganische Halbleiter (gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie entspricht dem hier vorgestellten Modell für den Potentialverlauf in einer Raumladungszone, in der die Ladungsträger energetisch verteilte Zustände besetzen. Unterschiedlich sind vor allem die Breite der Raumladungszone, wenn die für anorganische und organische Materialien typischen Defekt- bzw. Dotierkonzentrationen verwendet werden.

11. Dotieren organischer Halbleiter

11.1. Einleitung

In anorganischen Halbleitermaterialien ist das Dotieren mit Fremdatomen eine geeignete Methode, um die elektronischen Eigenschaften gezielt einstellen zu können. So werden in der Regel Atome von im Periodensystem benachbarten Materialien zur Dotierung verwendet. Diese Atome unterscheiden sich in ihrer Wertigkeit vom jeweiligen Wirtsmaterial. Dadurch werden zusätzliche Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) in die Materialien eingebracht. Die elektronischen Zustände von im Periodensystem benachbarten Dotieratomen (Donatoren bzw. Akzeptoren) befinden sich in der Regel innerhalb der Bandlücke des Wirtsmaterials und sind zumeist nur einige Millielektronenvolt von der Valenz- bzw. Leitungsbandkante entfernt (z.B. P in Si und B in Si jeweils 45 meV). Dies bedeutet, daß bei Raumtemperatur nahezu alle Dotieratomzustände ionisiert sind und ihre Ladungsträger in die jeweiligen Bänder des Wirtsmaterials abgeben.

Da durch das Dotieren zusätzliche freie Ladungsträger in das anorganische Wirtsmaterial eingebracht werden, ändern sich die elektronischen Eigenschaften. Die zusätzlichen Ladungsträger erhöhen beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit des Halbleitermaterials. Dadurch wird auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beeinflusst. Weiterhin muß eine Ladungsneutralität zwischen freien Ladungsträgern (Elektronen und Löchern) und ionisierten Dotieratomen herrschen. Diese Ladungsneutralität führt dazu, daß sich die Fermienergie beim Dotieren in der Bandlücke verschiebt.

Während die Vorgänge bei der Dotierung und die damit verbundene Bewegung der Fermienergie in anorganischen Materialien weitgehend verstanden sind, sind die genauen Dotiermechanismen in organischen Materialien noch weitgehend unbekannt. Anders als bei den anorganischen Funktionsmaterialien, bei denen atomare Bausteine für die Dotierung verwendet werden, gibt es bei den organischen Materialien zwei prinzipielle Arten der sogenannten Ladungstransferdotierung¹: Das eine ist die Dotierung mit anderen organischen Molekülen, das andere ist das Einbringen anorganischer Materialien in die organische Matrix. Grundsätzlich ist bei organischen Materialien, wie bei anorganischen auch, eine p- und eine n-Dotierung möglich. Für eine n-Dotierung werden vorzugsweise organische Materialien mit geringem Ionisationspotential [72, 73] oder Alkalimetalle mit geringer Austrittsarbeit (z.B. Lithium oder Cäsium) verwendet [74]. Für die p-Dotierung gibt es sowohl die Möglichkeit, mit organischen Materialien zu dotieren, die eine hohe Elektronenaffinität besitzen [75] (TCNQ, F₄-TCNQ), als auch die Dotiermöglichkeit mit anorganischen Materialien hoher Austrittsarbeit, insbesondere von Übergangsmetalloxiden (z.B. WO₃) [76].

Die physikalischen Effekte, die bei der Dotierung organischer Halbleiter beobachtet werden, sind jenen ihrer anorganischen Pendanten ähnlich. Photoemissionsmessungen zeigen ebenfalls eine Bewegung der Fermienergie, und zwar zu höheren Energien im Falle von n-Dotierung [73] und zu geringeren Energien im Falle von p-Dotierung [77]. Allerdings müssen für eine sichtbare Fermienergieverschiebung wesentlich höhere Konzentrationen an Dotanten eingebracht werden, als dies bei anorganischen Materialien üblich ist. Diese Tatsache soll im Laufe dieses Kapitels noch eingehender diskutiert werden. Auch die Leitfähigkeit der organischen Materialien ändert sich bei ihrer Dotierung [78]. Die Ursache dieses Effekts wird allerdings in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Zum einen könnte die intrinsische Leitfähigkeit der Schichten steigen, da die

¹Daneben wäre noch die sogenannte neutrale Dotierung zu erwähnen, bei der kein Ladungstransfer stattfindet. [6]

Beweglichkeit der Ladungsträger unter Berücksichtigung der Zustandsdichteverteilung mit zunehmender Dotierung steigt. Dies kann mit Hilfe von Seebeckmessungen bestimmt werden [79]. Zum anderen könnte auch die Injektionswahrscheinlichkeit von Ladungen in das Material steigen, da die Tunnelwahrscheinlichkeit von Ladungsträgern am Kontakt erhöht wird [80]. Dieser Effekt wird insbesondere bei hohen Barrieren und injektionslimitierten Strömen ausgeprägt sein. Neben diesen beiden Effekten, die für anorganische Materialien nicht diskutiert werden², kann auch noch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte (durch Verschiebung der Fermienergie näher zum Transportniveau) zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit beitragen [8].

Im Rahmen dieser Arbeit soll ausschließlich die Dotierung mit organischen molekularen Materialien betrachtet werden. Dazu werden zunächst Photoemissionsmessungen an dotierten CuPc-Schichten vorgestellt. Ein Grenzflächenexperiment soll Aufschluß über die elektronische Ankopplung des Dotiermaterials an die Matrix geben. Abschließend wird ein Dotiermodell zur quantitativen Beschreibung des Dotiervorgangs vorgestellt und die ermittelten Meßdaten anhand dieses Modells diskutiert.

11.2. Warum überhaupt Dotieren? - Eine Motivation

Es soll kurz dargestellt werden, warum das Dotieren von organischen Halbleitern einen Vorteil für organische Solarzellen erbringt. Anhand des Banddiagramms der CuPc / BPE-PTCDI-Grenzfläche in Abbildung 10.4 wurde diskutiert, wo die Nachteile dieser organischen Solarzelle im Hinblick auf ihre elektrischen Kenngrößen liegen können. Dabei ist aufgezeigt worden, daß der gemessene Bandverlauf an der Donor-/Akzeptor-Grenzfläche den Transport der Ladungsträger zu den Kontakten behindert und die Leerlaufspannung negativ beeinflusst. Eine mögliche Änderung oder Umkehrung des Bandverlaufs kann durch p-Dotieren des CuPcs erreicht werden. Diese Möglichkeit ist in Abbildung 11.1 dargestellt.

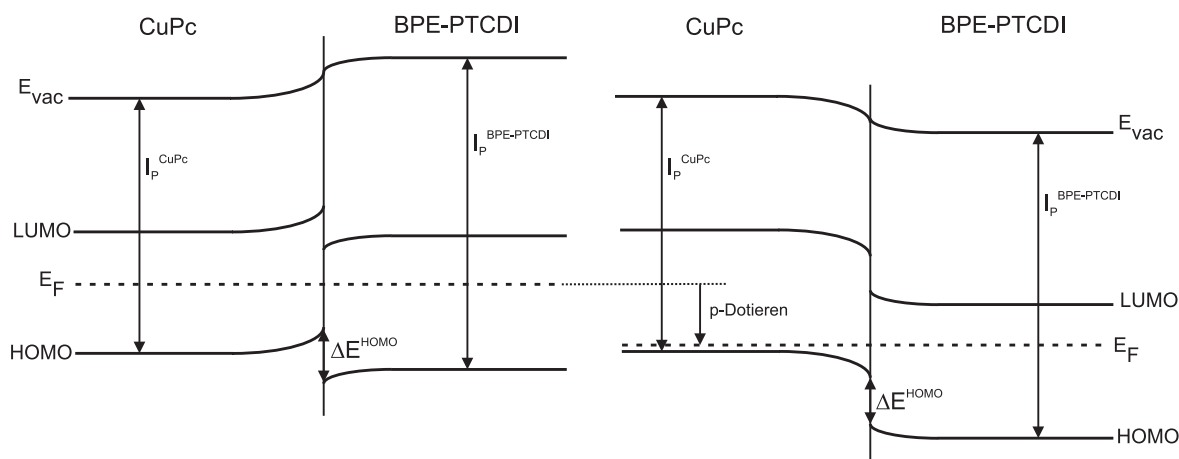


Abbildung 11.1.: Banddiagramme der CuPc/BPE-PTCDI-Grenzfläche. Links ist der gemessene Bandverlauf an der Grenzfläche gezeigt. Das elektrische Feld ist so gerichtet, daß es die getrennten Ladungsträger zurück an den Donor-/Akzeptor-Kontakt treibt. Rechts ist das hypothetische Banddiagramm der gleichen Grenzfläche dargestellt, jedoch ist CuPc nun p-dotiert. Dadurch ändert sich die Richtung des elektrischen Feldes an der Grenzfläche und die getrennten Ladungsträger werden nach außen zu den Kontakten befördert.

Abbildung 11.1 zeigt links das gemessene Banddiagramm der undotierten CuPc-/BPE-PTCDI-Grenzfläche. Rechts ist die gleiche Materialkombination, jedoch mit p-dotiertem CuPc dargestellt. Diesem hypothetischen Banddiagramm liegen zwei Annahmen zu Grunde, die sich aus dem elektronischen Verhalten anorganischer Halbleiter ergeben:

²Die Ladungsträgerbeweglichkeit hängt in anorganischen Materialien von der Bandstruktur und nicht von der Dotierung ab. Da genügend freie Ladungsträger zur Verfügung stehen, sind die Ströme in anorganischen Materialien in der Regel nicht injektionslimitiert.

- Das Ionisationspotential / die Elektronenaffinität eines Halbleiters ändert sich nicht durch das Dotieren.
- Die elektronische Anpassung an der Grenzfläche ist unabhängig von der Dotierung der Kontaktmaterialien.

Das Ionisationspotential ist mit I_P bezeichnet und bleibt bei beiden Kontaktphasen im undotierten und im dotierten Fall identisch. Die elektronische Anpassung kann beispielsweise an der energetischen Differenz der HOMO-Orbitale abgelesen werden und ist mit ΔE^{HOMO} bezeichnet. Diese Differenz ist vor und nach dem Dotieren identisch. Unter diesen beiden Annahmen ist zu erkennen, daß sich der Bandverlauf an der Grenzfläche ändert und das elektrische Feld sein Vorzeichen wechselt. Ladungsträger, die sich an der Grenzfläche befinden, werden nun nicht mehr zur Grenzfläche zurückgetrieben, sondern mit dem Feld in Richtung der äußeren Kontakte transportiert, wie es in einer gut funktionierenden Solarzelle auch sein sollte.

11.3. Experimente

11.3.1. Dotieren von CuPc mit TCNQ

Als Dotierstoff für den organischen Halbleiter CuPc würde das Molekül TCNQ verwendet. Das Derivat F₄-TCNQ ist als Dotierstoff für Phthalocyanine bekannt [77] und auch seine Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften von Bauteilen wurden untersucht [77]. Leider ist F₄-TCNQ ein relativ teures Material, weswegen Versuche mit unfluoriertem TCNQ durchgeführt wurden. Aus der Literatur ist bekannt, daß TCNQ ein um ca. 450 meV verringertes Ionisationspotential im Vergleich zum F₄-TCNQ besitzt [14, 81]. Dabei sollte untersucht werden, ob diese Verringerung eine Auswirkung auf die Dotierung hat und wie hoch die Effizienz und das Limit der Dotierung sind.

Zunächst wurden die reinen Stoffe CuPc und TCNQ untersucht. Dazu wurden im Ultrahochvakuum jeweils ca. 100 nm dicke Schichten auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgedampft. Die so präparierten Schichten wurden mit Photoelektronenspektroskopie vermessen. Bei einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV wurden jeweils die Emissionen der Sekundärelektronenkante und des vorderen Valenzbereichs aufgenommen. Die Messungen wurden am Strahlrohr TGM7 bei BESSY II durchgeführt und sind in Abbildung 11.2 auf der linken Seite gezeigt.

Aus der energetischen Lage der Sekundärelektronenkante ergibt sich die Austrittsarbeit der Materialien, 4,6 eV bei CuPc und 5,35 eV bei TCNQ. Die Differenz der Austrittsarbeiten beträgt damit 0,75 eV. Aus dem Maximum der HOMO-Emissionen kann die Bindungsenergie der jeweiligen HOMOs bestimmt werden. Diese beträgt 1,22 eV für CuPc und 3,26 eV für TCNQ. Aus der Summe von Austrittsarbeit und Bindungsenergie des HOMOs ergibt sich das Ionisationspotential der Materialien. Es beträgt 5,82 eV für CuPc und 8,61 eV für TCNQ. Die Werte liegen damit in der Größenordnung der in der Literatur bekannten Werte [14]³. Die so bestimmten Werte können in Banddiagramme von CuPc und TCNQ übertragen werden. Das Diagramm ist als Andersonmodell gezeichnet und in Abbildung 11.2 auf der rechten Seite gezeigt. Die Werte sind nochmals in Tabelle 11.1 zusammengefaßt.

Das C1s-Orbital von TCNQ wurde mit einer Lichtenergie von $h\nu = 1486$ eV aufgenommen. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 11.3 gezeigt. An das Spektrum wurden verschiedene Komponenten angepaßt, die sich durch unterschiedliche Oxidationszustände der Kohlenstoffatome ergeben. Dabei wurden die Ladungsdichten mit in Betracht gezogen, die Jonkman et al. für die einzelnen Kohlenstoffatome dieses Molekül berechnen [82]. Je höher die Ladungsdichte an

³Achtung: Das Ionisationspotential kann zu einem über das HOMO-Maximum, zum anderen aber auch über die Einsatzkante des HOMOs bestimmt werden, weswegen sich die ermittelten Werte um einige hundert Millielektronen unterscheiden können.

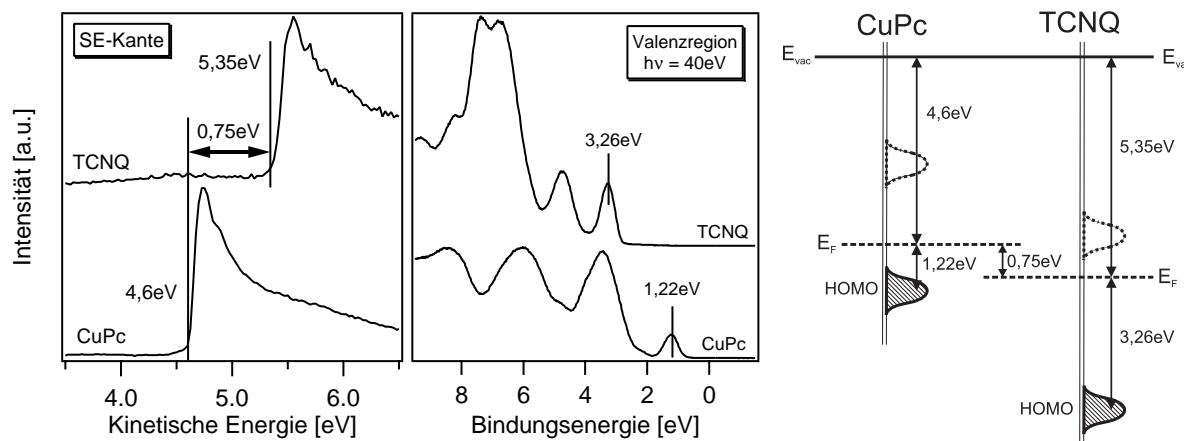


Abbildung 11.2.: (links) Photoemissionsspektren der Sekundärelektronenkante und des vorderen Valenzbereichs von CuPc und TCNQ. Aus der Position der Sekundärelektronenkante kann die Austrittsarbeit des Materials und aus dem Maximum der HOMO-Emission dessen Bindungsenergie bestimmt werden. (rechts) Die so bestimmten Werte können in ein Banddiagramm der beiden Materialien (Andersonmodell) übersetzt werden. Die Summe von HOMO-Lage und Austrittsarbeit ergibt das Ionisationspotential. Die Differenz der Austrittsarbeiten beider Materialien beträgt 0,75 eV.

	Austrittsarbeit ϕ [eV]	HOMO Bindungsenergie [eV]	Ionisationspotential I_P [eV]
CuPc	4,6	1,22	5,82
TCNQ	5,35	3,26	8,61

Tabelle 11.1.: Austrittsarbeit ϕ , Bindungsenergie des HOMO-Maximums und Ionisationspotential I_P für reines CuPc und reines TCNQ bestimmt bei einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV.

einem Atom ist, desto geringer ist seine chemische Verschiebung. Die benachbarten C-Atome der Cyanogruppe besitzen nahezu die gleichen Ladungsdichten und deswegen auch die nahezu gleiche chemische Verschiebung. Aus diesem Grund werden sie in einer Komponente zusammengefaßt. Zu jeder Komponente gehört weiterhin ein Satellit, der einen charakteristischen Elektronenverlust im Material kennzeichnet. Die relativen Intensitäten der Hauptkomponenten entsprechen der relativen Anzahl der verschiedenen oxidierten Kohlenstoffatome. Damit kann gezeigt werden, daß das TCNQ-Molekül den Verdampfungsvorgang und die Deposition auf dem Substrat zerstörungsfrei übersteht. Eine Anpassung der einzelnen Komponenten des CuPc-Moleküls wird hier nicht wiederholt, sondern ist im Kapitel 5 gezeigt.

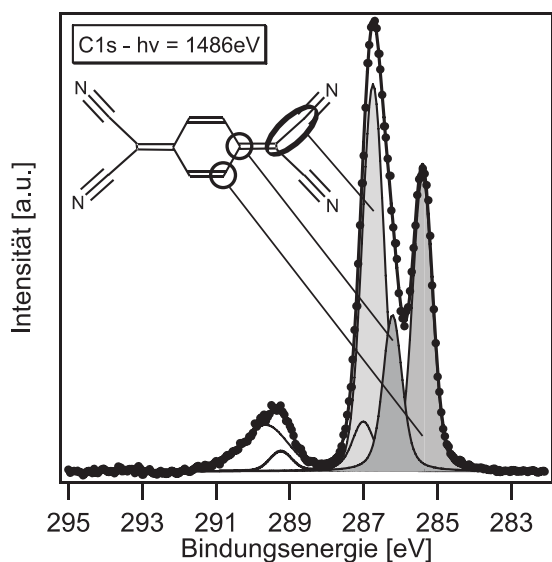


Abbildung 11.3.: Anpassung der einzelnen Komponenten an die Linie der Kohlenstoffemission von TCNQ. Gezeigt ist auch die Zuordnung der einzelnen Komponenten zu den Atomen des Moleküls. Bei der Zuordnung wurden quantenmechanisch berechnete Ladungsdichten an den einzelnen Kohlenstoffatomen mit in Betracht gezogen [82]. Das Atom mit der höchsten Ladungsdichte zeigt die geringste chemische Verschiebung im Spektrum. Aus den Berechnungen ergibt sich, daß die Kohlenstoffatome nahe der Cyanogruppe eine ähnliche chemische Verschiebung besitzen.

Nach der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der reinen Materialien CuPc und TCNQ, wurde TCNQ in variablen Anteilen in CuPc durch Koverdampfen eingemischt. Dazu wurden zwei selbstkonstruierte Evaporationszellen benutzt. Die Bedampfungszeit der Proben betrug jeweils 15 min. Die Temperatur der CuPc-Quelle wurde auf 373 °C eingeregelt und konstant gehalten. Dabei floß ein Strom von 0,84 A durch die Quelle. Die Verdampfungsrate des TCNQs wurde durch eine Veränderung der Stromflusses durch die Quelle zwischen 0,38 A und 0,43 A variiert, um die relativen Dotierstoffanteile einzustellen. Die Quelle wurde dabei zwischen 130 °C und 145 °C heiß. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und Ströme war es sehr schwierig, die Verdampfungsrate des TCNQs zu kontrollieren. Nach der Herstellung der dotierten Proben wurden Photoemissionspektren bei einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV (Strahlrohr TGM7) aufgenommen. Die Spektren der Valenzregion und die Sekundärelektronenkanten sind in Abbildung 11.4 dargestellt.

Der TCNQ-Anteil nimmt von unten nach oben zu. Leider kann das Strahlrohr TGM7 keine höheren Lichtenergien als 120 eV bereitstellen, so daß an den hergestellten Proben keine Rumpfemissionslinien vermessen werden konnten. Der genaue TCNQ-Anteil der einzelnen Proben ist daher nicht bekannt. Es ist jedoch zu erkennen, daß die charakteristischen Emissionen des CuPcs in der Valenzregion der dotierten Proben dominieren und sich auch in ihrer Form nicht wesentlich verändern. Daraus kann geschlossen werden, daß keine chemische Reaktion zwischen der Matrix CuPc und dem Dotanten TCNQ stattfindet.

Desweiteren ist zu erkennen, daß sich die energetische Position des HOMOs mit steigendem TCNQ-Gehalt zu geringeren Bindungsenergie verschiebt. Die höchste energetische Verschiebung wird bei hohen TCNQ-Gehalten erreicht, an einem Punkt, bei dem die TCNQ-Emissionen den Valenzbereich dominieren. Diese maximale Verschiebung beträgt 0,45 eV. Die Sekundärelektronenkante verschiebt sich ebenfalls beim Einmischen von TCNQ, und zwar zu höheren kinetischen Energien. Das Ionisationspotential der Proben bleibt also durch den Dotiervorgang konstant. Die beobachteten Verschiebungen können deswegen als Bewegung der Fermienergie in der Energie-

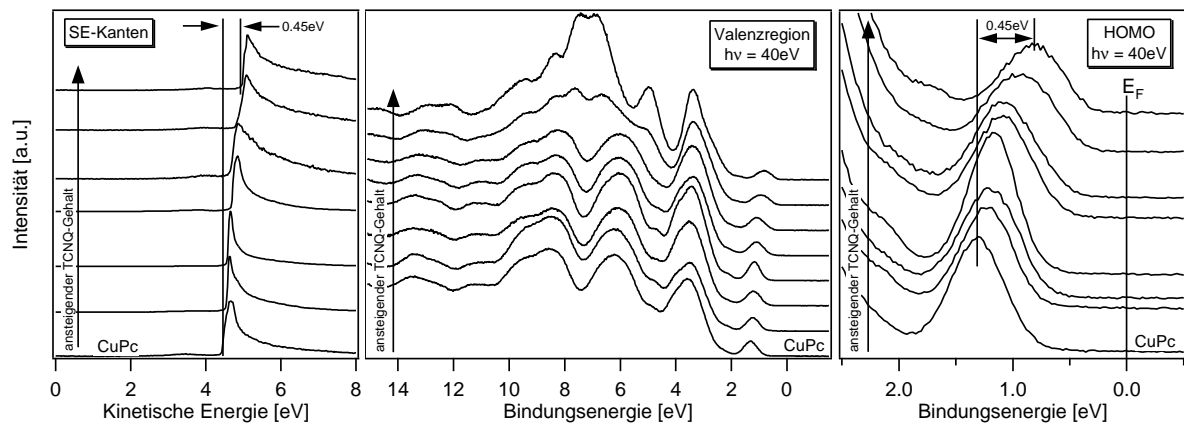


Abbildung 11.4.: Photoemissionsspektren der Sekundärelektronenkante (links) und des Valenzbereichs (Mitte) von reinem CuPc und von mit TCNQ dotierten CuPc-Schichten. Der Bindungsenergiebereich des HOMOs von CuPc ist rechts vergrößert dargestellt. Die Spektren wurden mit einer Lichtenergie von $h\nu = 40\text{ eV}$ am Strahlrohr TGM7 bei BESSY II aufgenommen.

lücke des CuPcs gedeutet werden. Da sich die Fermienergie beim Dotieren näher an die HOMO-Emission heranschiebt, kann von einer Art p-Dotierung des CuPcs gesprochen werden.

Da sich die Bewegung der Fermienergie mit der ausschließlichen Aufnahme von Valenzbandspektren schlecht quantifizieren läßt, wurden weitere Proben hergestellt, die dann mit hochenergetischer Röntgenstrahlung ($h\nu = 1486\text{ eV}$) untersucht wurden. Damit können Rumpfemissionslinien aufgenommen werden, anhand deren Intensität der Dotierstoffgehalt bestimmt werden kann. In Abbildung 11.5 sind links die Cu2p- und rechts die C1s-Emissionslinien gezeigt. Kupfer ist nur in CuPc enthalten, weswegen aus der Dämpfung der Cu2p-Emission der Dotierstoffgehalt der dotierten Proben berechnet werden kann. Die Kohlenstoffemission zeigt die jeweilige charakteristische Struktur der reinen Materialien. Die dotierten Proben zeigen eine kontinuierliche Veränderung in der Form der Linie, wobei sich die Emissionen der reinen Materialien jeweils ihrem Anteil entsprechend überlagern. Daraus kann wiederum geschlossen werden, daß beide Stoffe den Koverdampfungsprozeß unbeschadet überstehen und zerstörungsfrei deponiert werden können.

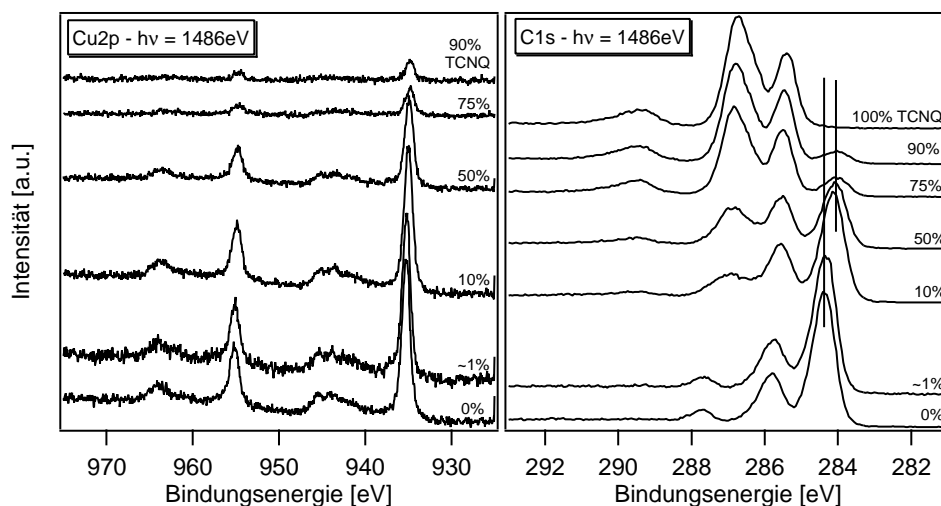


Abbildung 11.5.: Photoemissionsspektren der Cu2p- (links) und der C1s-Emission (rechts). Kupfer ist ausschließlich in CuPc enthalten. Deswegen sinkt die Intensität der Cu2p-Emission mit steigendem TCNQ-Gehalt. Aus der relativen Abnahme kann der TCNQ-Gehalt der Proben bestimmt werden. Kohlenstoff ist in beiden Molekülen enthalten, so daß die Spektren einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Emissionslinien von reinem CuPc und reinem TCNQ zeigen.

Als weitere Rumpfemission sind in Abbildung 11.6 die N1s-Spektren gezeigt. Auch hier ist bei

den dotierten Proben eine kontinuierliche Überlagerung der Spektren der reinen Materialien zu erkennen. Die Stickstoffspektren zeichnen sich dadurch aus, daß sie für beide Materialien aus jeweils nur einer Komponente bestehen, die einen energetischen Abstand von ca. 1,5 eV besitzen. Dadurch können die von CuPc stammenden Anteile des Signals von den vom TCNQ stammenden separiert werden. Dies kann durch Differenzspektrenbildung geschehen und ist in Abbildung 11.6 auf der rechten Seite gezeigt. Es ist zu erkennen, daß sich die von CuPc abgeleitete Komponente mit steigendem Dotierstoffgehalt zu geringeren Bindungsenergien verschiebt. Diese Verschiebung kann mit der Verschiebung des HOMOs von CuPc korreliert werden, wie sie auch in den Valenzspektren beobachtet werden konnte. Auch bei der von TCNQ abgeleiteten Stickstoffkomponente läßt sich eine energetische Verschiebung erkennen. Von reinem TCNQ ausgehend verschiebt sich die Komponente zu höheren Bindungsenergien, wenn TCNQ stärker verdünnt wird. Es ist also zu erkennen, daß die Zugabe von Dotierstoff nicht nur die Fermienergie des CuPcs verschiebt, sondern auch einen Einfluß auf die Bindungsenergie der Energieniveaus des Dotierstoffs hat.

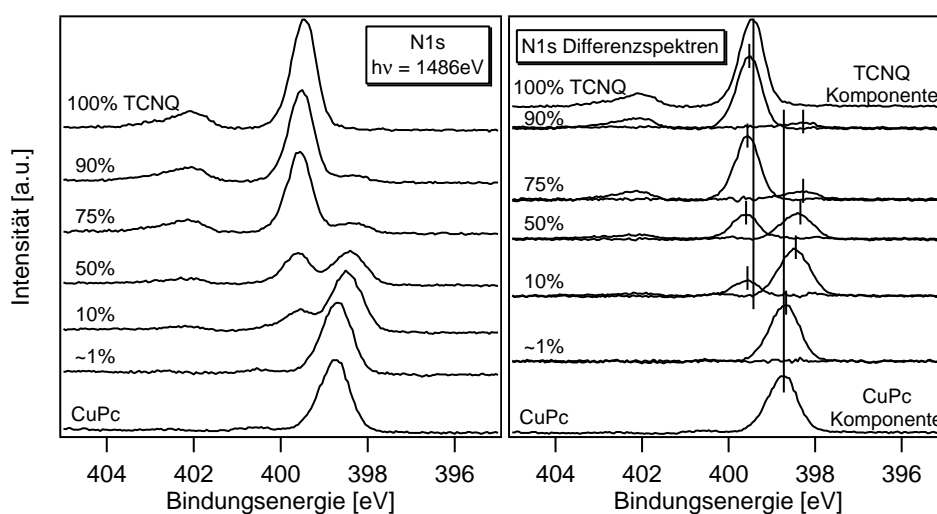


Abbildung 11.6.: Photoemissionsspektren der N1s-Emission. Gezeigt sind die Spektren der reinen Materialien und der dotierten Proben. Es ist ein kontinuierlicher Übergang der Spektrenform vom CuPc zum TCNQ mit steigendem Dotierstoffgehalt zu erkennen. Durch Differenzspektrenbildung können die CuPc- und die TCNQ-Anteile voneinander separiert werden, so daß eine Aussage über die Bindungsenergien der jeweiligen Komponente getroffen werden kann.

Nachdem die CuPc- und die TCNQ-Komponente der N1s-Emissionslinie voneinander getrennt wurden, sollen die jeweiligen Verschiebungen in Abhängigkeit des Dotierstoffgehalts aufgetragen werden. Die Position der Linien der reinen Materialien sollen dabei zunächst als Referenzenergie betrachtet werden (0 eV). Das bedeutet, daß sich die N1s-Emissionslinie des CuPcs mit steigendem Dotierstoffgehalt zu kleineren Bindungsenergien verschiebt. Die N1s-Emissionslinie des TCNQs verschiebt sich mit sinkendem Dotierstoffgehalt leicht zu höheren Bindungsenergien. Die entsprechenden Verschiebungen sind in Abbildung 11.7 über dem Dotierstoffgehalt aufgetragen.

Es ist zu erkennen, daß die Richtung der Verschiebung der Rumpfemissionslinien des CuPc der Richtung der Verschiebung des HOMO-Orbitals von CuPc entspricht, wie es den Valenzspektren entnommen werden konnte. Auch die maximale Verschiebung von ca. 400 - 450 meV ist bei der Rumpfemission und dem HOMO ungefähr gleich. Offensichtlich hat das Zusammenmischen der beiden Materialien einen Einfluß auf deren elektronische Eigenschaften. Um mehr Informationen über den Dotiermechanismus zu erlangen, wurde ein Grenzflächenexperiment durchgeführt, bei dem CuPc schrittweise auf ein TCNQ-Substrat aufgedampft wurde.

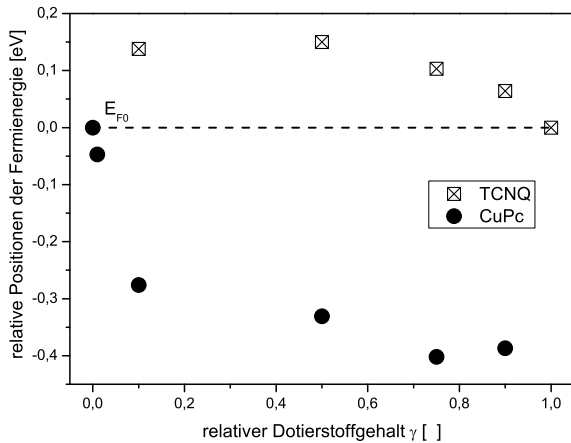


Abbildung 11.7.: Relative energetische Verschiebung der Komponenten der N1s-Emissionslinie von CuPc/TCNQ-Kompositen. Die Null ist jeweils die energetische Position der Stickstoffkomponente des reinen Materials. Die Verschiebungen sind relativ zu diesen Positionen aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß sich die Emissionslinien des CuPc mit stärkerer TCNQ-Beimischung zu geringeren Bindungsenergien verschieben. Die Emissionslinien des TCNQ verschieben sich mit geringer werdendem TCNQs-Gehalt zu höheren Bindungsenergien.

11.3.2. Grenzflächenexperiment CuPc auf TCNQ

Zur Untersuchung der elektronischen Ankopplung von CuPc und TCNQ wurde ein Grenzflächenexperiment durchgeführt. Dabei wurde CuPc schrittweise auf eine TCNQ-Schicht aufgewachsen und nach jedem Schritt ein Photoemissionsspektrum aufgenommen. Als Substrat für TCNQ diente eine mit ITO-beschichtetes Glassubstrat. Die Bedampfungszeit betrug 15 min. Die TCNQ-Quelle wurde bei einer Temperatur von 129 °C und einem Strom von 0,46 A betrieben. Die Schichtdicke des so präparierten TCNQ-Substrats betrug ca. 150 nm. Die CuPc-Quelle wurde bei einer Temperatur von 380 °C betrieben, wobei ein Strom von 0,85 A durch sie hindurch floß. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 2 s. Sie wurde bei jedem weiteren Schritt verdoppelt. Insgesamt wurden neun Bedampfungsschritte durchgeführt. Die Photoemissionsspektren der Sekundärelektronenkante und des Valenzbereichs sind in Abbildung 11.8 gezeigt. Die Spektren wurden am Strahlrohr TGM7 bei BESSY II mit einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV aufgenommen.

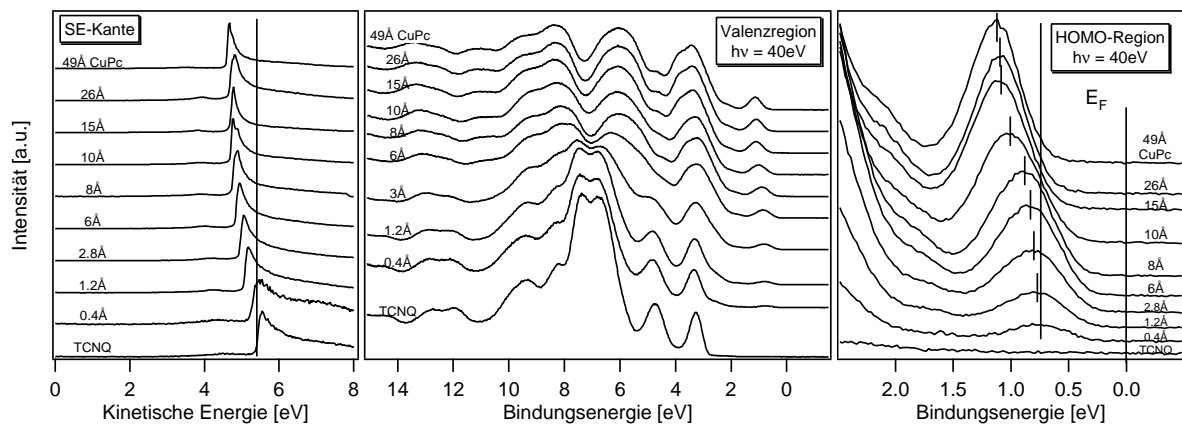


Abbildung 11.8.: Photoemissionsspektren des Grenzflächenexperimentes CuPc auf TCNQ. Gezeigt sind jeweils die Sekundärelektronenkanten (links), der Valenzbereich (Mitte) und die HOMO-Region (rechts). Die Spektren wurden mit einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV am Strahlrohr TGM7 bei BESSY II aufgenommen.

Die Spektren der Valenzregion zeigen zu Anfang die typische Signatur des TCNQs. Mit steigender CuPc-Bedeckung treten die Strukturen des TCNQs mehr und mehr zurück und werden von den charakteristischen CuPc-Emissionen überlagert. Ab einer Schichtdicke von 10 Å sind nur noch die Emissionen des CuPcs zu erkennen, deren Intensität mit steigender Bedeckung zunimmt. Desweiteren verschiebt sich der CuPc-HOMO mit steigender Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien. Auch die Sekundärelektronenkante verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu kleineren kinetischen Energien, was eine Verkleinerung der Austrittsarbeit bedeutet.

Die Intensität der HOMO-Emission in Abhängigkeit von der Bedampfungszeit ist in Abbildung 11.9 links gezeigt. Da es sich um eine Adsorbatemission handelt, ist nicht die relative Abnahme der Intensität, sondern der Wert $1 - \frac{I}{I_0}$ aufgetragen, wobei I_0 die Linienintensität einer dicken Schicht ist⁴. Es ergeben sich zwei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Der Wechsel zwischen den Wachstumsgeschwindigkeiten findet bei einer Schichtdicke von 7 \AA statt, was in etwa einer Monolage entspricht. Die unterschiedlichen Steigungen der Wachstumskurven lassen darauf schließen, daß zunächst eine Schicht CuPc geschlossen auf TCNQ aufwächst. Dann könnte Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Modus) einsetzen. Aus den Steigungen der Wachstumskurven kann die Depositionsrate von CuPc auf TCNQ bestimmt werden, die zunächst $12 \text{ \AA}/\text{min}$ und bei höheren Schichtdicken $3 \text{ \AA}/\text{min}$ beträgt. Aus diesen Raten lassen sich auch die Schichtdicken für jeden Bedampfungsschritt bestimmen, wobei im Falle von Inselwachstum nur von nominellen Schichtdicken gesprochen werden kann.

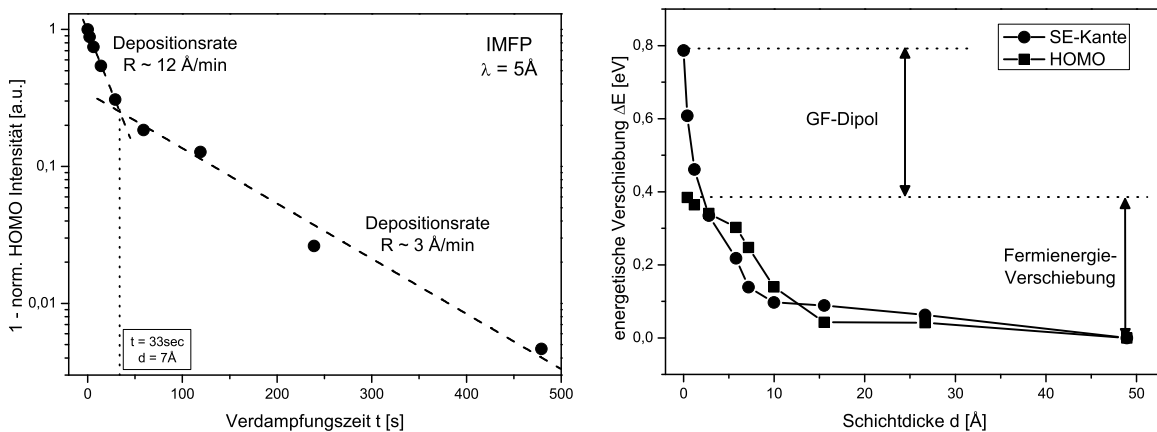


Abbildung 11.9.: (links) Relative Änderung der Intensität des HOMO von CuPc mit steigender Bedampfungszeit. Da CuPc das Adsorbat ist, wird der Wert $1 - \frac{I}{I_0}$ auf der y-Achse aufgetragen. Es ist eine Änderung des Wachstumsmodus bei einer Schichtdicke von 7 \AA (ca. eine Monolage) zu beobachten, wahrscheinlich vom Lagenwachstum zum Inselwachstum. (rechts) Relative Änderung der Austrittsarbeit und der energetischen Position des HOMO von CuPc mit steigender CuPc-Schichtdicke. Die Null entspricht den Werten der „dicken“ CuPc-Schicht. Bei höheren Schichtdicken verschieben sich der HOMO und die Austrittsarbeit parallel zueinander, was einer Fermienergieverschiebung entspricht (das Ionisationspotential bleibt konstant). Bei geringen Schichtdicken verschiebt sich ausschließlich die Sekundärelektronenkante, was der Ausbildung eines Grenzflächendipols δ entspricht.

Neben der Intensitätsänderung wird auch eine Veränderung in der Lage der Bindungsenergie des HOMO mit steigender Bedeckung beobachtet. Auch die Sekundärelektronenkante verschiebt sich in die gleiche Richtung. Die relativen energetischen Verschiebungen der beiden Emissionen sind in Abbildung 11.9 auf der rechten Seite dargestellt. Die Werte sind relativ zu den Werten einer „dicken“ CuPc-Schicht gezeigt. (Die Null entspricht $\phi = 4,57 \text{ eV}$ für die Austrittsarbeit und $E_{HOMO} = 1,13 \text{ eV}$ für die Position des HOMO-Maximums.) Es ist zu erkennen, daß die Verschiebung der Sekundärelektronenkante und der HOMO-Emission bei höheren Schichtdicken einen parallelen Verlauf zueinander zeigen. Bei geringen Schichtdicken verschiebt sich die Sekundärelektronenkante stärker als die HOMO-Position. Der parallele Verlauf beginnt etwa bei dem Schichtdickenwert, bei dem auch der Wachstumsmodus wechselt ($\approx 5 \text{ \AA}$), also nach dem Schließen der ersten Monolage. Der parallele Verlauf der Lagen von Sekundärelektronenkante und der HOMO-Emission kann als Potentialänderung im Adsorbat („Bandverbiegung“) interpretiert werden. Die gleichartige Verschiebung bedeutet eine Fermienergieverschiebung im Adsorbat, weil das Ionisationspotential während des Vorganges konstant bleibt. Die Veränderung der Lage der Sekundärelektronenkante ohne gleichzeitige Verschiebung der HOMO-Emission beim Aufbau der

⁴„Dick“ bedeutet, daß die Schichtdicke wesentlich größer als die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen ist. Für maximal oberflächensensitive Messungen ist dies $> 50 \text{ \AA}$.

ersten Monolage entspricht der Ausbildung eines elektrischen Dipols an der Grenzfläche.

Die gesamte Potentialänderung am CuPc / TCNQ-Kontakt beträgt ca. 790 meV, was auch in etwa der Differenz der Austrittsarbeiten von CuPc und TCNQ entspricht. Von diesen 790 meV fallen ca. 80 meV in einer Raumladungszone im TCNQ ab. Dies ist in Abbildung 11.9 nicht gesondert dargestellt, aber im Banddiagramm berücksichtigt. Die Positionen des TCNQ-HOMOs von Substrat und erstem Bedampfungsschritt unterscheiden sich genau um diesen Betrag. Von den verbleibenden 710 meV fallen 390 meV auf die Bandverbiegung im Adsorbat und die Differenz von 320 meV auf den Grenzflächendipol δ . Die so bestimmten Werte können in das Banddiagramm der TCNQ-CuPc-Grenzfläche eingetragen werden, welches in Abbildung 11.10 gezeigt ist.

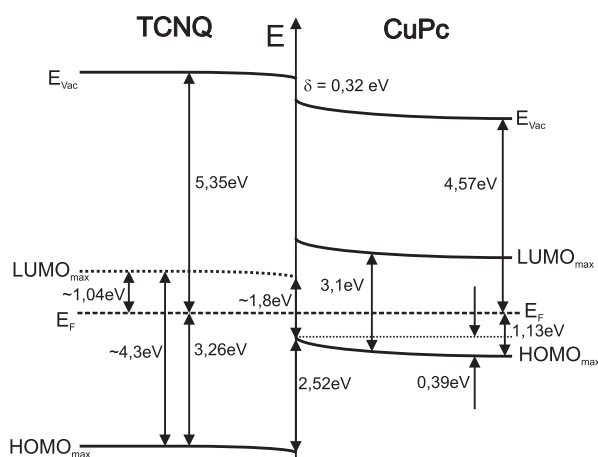


Abbildung 11.10.: Banddiagramm der TCNQ / CuPc-Grenzfläche.

Bei der Darstellung des Banddiagramms ist anzumerken, daß die Energielücke des TCNQs nicht genau bekannt ist. Zur vergleichbaren Bestimmung ist eine kombinierte Messung von UPS und inverser Photoemission (IPES) notwendig. Dazu müßte eine TCNQ-Schicht mit Elektronen bestrahlt werden. Leider ist TCNQ sehr instabil gegenüber Teilchenbeschuß [83], deswegen ist eine genaue Bestimmung nicht mit letzter Sicherheit möglich. Kanai et al. geben für die Elektronenaffinität bestimmt mit IPES einen Wert von $\approx 4,23$ eV an [84], allerdings keine Lückengröße. Wird die so bestimmte Elektronenaffinität von dem hier mit UPS bestimmten Ionisationspotential von 8,61 eV subtrahiert, ergibt sich eine Lückengröße von $\approx 4,38$ eV⁵. Zur Verifizierung der Lückengröße wird eine zweite Methode verwendet: Stabil gegebenüber Elektronenbeschuß ist das TCNQ-Derivat F₄-TCNQ. Seine Energielücke bestimmt vom HOMO-Maximum zum LUMO-Maximum beträgt $\approx 4,3$ eV [85]. Der Wert der Lücke kann nicht ohne weiteres auf TCNQ übertragen werden. Von den Phthalocyaninen ist jedoch bekannt, daß die Substitution von Wasserstoff durch Fluor keine signifikanten Einflüsse auf die Größe der Energielücke hat [42]. Diese Lücke liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus den UPS/IPES-Messungen bestimmte Lücke. Deswegen wird im Folgenden der Wert von 4,3 eV für die UPS/IPES-Lücke von TCNQ verwendet, aber immer mit einem entsprechenden Hinweis versehen. Im Banddiagramm sind die mit Hilfe der Energielücke von TCNQ ermittelten Werte mit einem „~“ versehen.

Welche Rückschlüsse für den Dotiermechanismus können aus dem Grenzflächenexperiment gezogen werden? Zunächst ist festzustellen, daß es im Hinblick auf die energetischen Veränderungen der Lage der Orbitale Übereinstimmungen zwischen den dotierten Proben (Kapitel 11.3.1) und dem Grenzflächenexperiment gibt. Bei den dotierten Proben verschiebt sich die Fermienergie im CuPc näher an den HOMO. Das Gleiche passiert im Grenzflächenexperiment, wenn CuPc in Kontakt mit TCNQ tritt. Im TCNQ bewegt sich die Fermienergie etwas vom HOMO weg, wenn CuPc hinzugemischt wird. Derselbe Effekt ist auch im Grenzflächenexperiment zu beobachten.

⁵Es muß beachtet werden, daß sowohl die Elektronenaffinität als auch das Ionisationspotential die Austrittsarbeit beinhalten. Diese ist jedoch eine sehr empfindliche Größe und kann von diversen Parametern (z.B. Orientierung der Moleküle) abhängen. Wenn die beiden Messungen nicht kombiniert an einer Probe stattfinden, ergibt sich in der Lückenbestimmung nach dieser Methode ein Fehler unbekannter Größenordnung.

Die maximale Bandverbiegung in CuPc beträgt für das Grenzflächenexperiment und die dotierten Schichten ca. 400 meV. Diese Beobachtung legt nahe, daß die Bewegung der Fermienergie durch einen Ladungstransfer zwischen CuPc und TCNQ zustandekommt, wobei Elektronen aus dem CuPc in das TCNQ transferiert werden. Interessanterweise entspricht die maximale Bewegung der Fermienergie beim Dotieren ziemlich genau der Differenz der Austrittsarbeiten beider Materialien (750 meV) minus dem gemessenen Grenzflächendipol von 320 meV. Dies legt die Vermutung nahe, daß in den dotierten Proben ein durchweg zweiphasiges Gemisch aus CuPc und TCNQ vorliegt, dessen elektronische Eigenschaften durch die Ergebnisse des Banddiagramms beschrieben werden können. An der Phasengrenze dieses Gemischs liegt der Grenzflächendipol vor, der den effektiven Abstand der Fermienergien zwischen den beiden Phasen verringert. Der anschließende Ladungstransfer verschiebt die Fermienergien beider Phasen, so wie es in Abbildung 11.7 gezeigt ist und sorgt so für den Dotiereffekt. Die räumliche Vorstellung dieses Modells in Verbindung mit einer Erklärung der Fermienergiebewegung durch Füllen und Entleeren von Energielückenzuständen ist in Abbildung 11.11 skizziert.

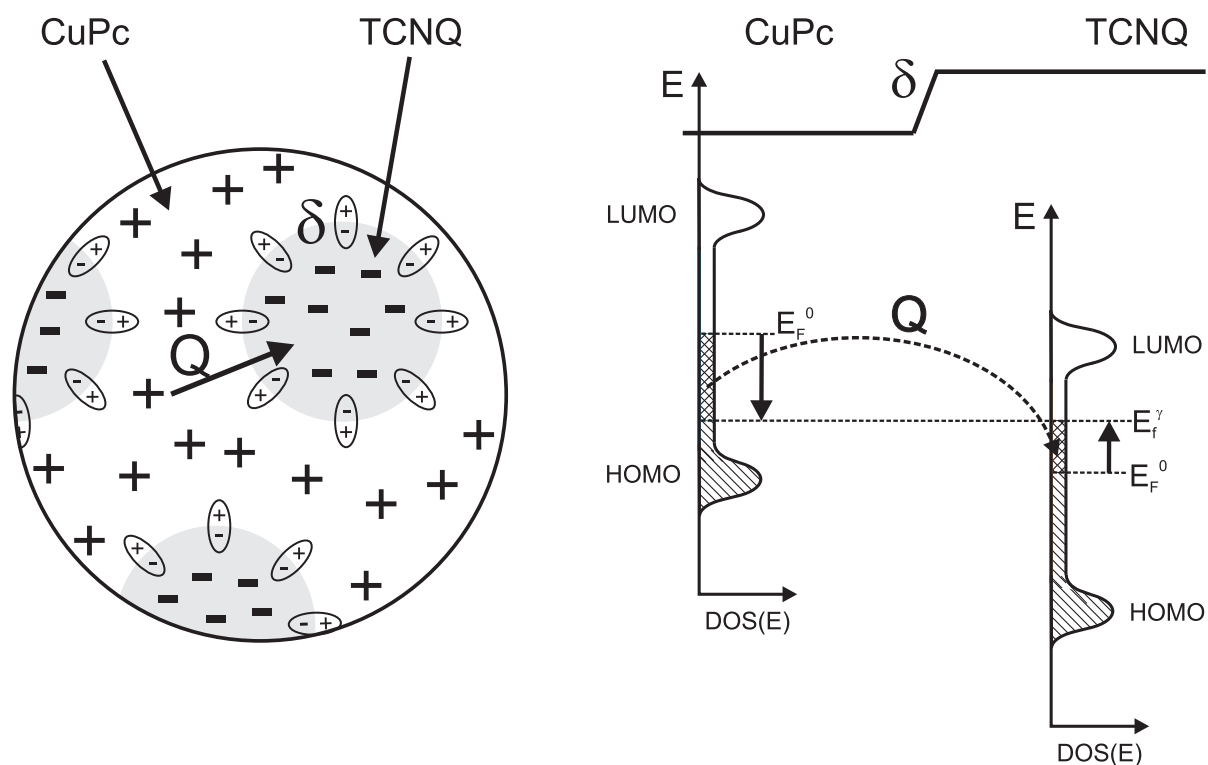


Abbildung 11.11.: Räumliches (links) und energetisches (rechts) Modell des Dotiervorgangs von CuPc mit TCNQ.

Der Grenzflächendipol ist hier mit δ bezeichnet und die Menge an transferierter Ladung mit Q . In einem einfachen Bild besitzen die organischen Phasen keine Oberflächenzustände, in denen Ladungen gespeichert werden könnten. Eine Ursache für den Grenzflächendipol könnte daher eine Polarisation der beteiligten Moleküle an der Grenzfläche sein. Der Ladungstransfer passiert dagegen weiträumig. Im Falle eines Ladungstransfers findet dabei eine Umbesetzung von Zuständen und eine Verschiebung der Fermienergie statt. Ob diese wie im anorganischen Fall energetisch diskret liegen oder, wie in Abbildung 11.11 dargestellt, eher in der Energielücke verteilt sind, soll im Kapitel 11.4 diskutiert werden.

11.4. Dotiermodelle für organische Halbleiter

11.4.1. Einleitung

Im Folgenden sollen zwei Modelle entwickelt werden, welche die Bewegung der Fermienergie in der CuPc-Phase bzw. in beiden Phasen während der Dotierung beschreiben. Das erste Modell, die *thermische Umbesetzung*, wird durch das anorganische Dotiermodell motiviert. Hier werden durch das Einbringen von Donatoren bzw. Akzeptoren Ladungsträger in die Bänder des anorganischen Halbleiters eingebracht. Dadurch verschiebt sich die Fermienergie in Richtung der Bandkanten. Dieses Modell wird im Hinblick auf die spezifischen Gegebenheiten an der organischen Grenzfläche erweitert. Das zweite Modell, *Füllen und Entleeren von Energielückenzuständen*, geht von der in anderen Kapiteln dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen aus und versucht die Bewegung der Fermienergie durch einen Ladungstransfer zwischen der CuPc- und der TCNQ-Phase zu erklären. Dieses Modell stellt einen weitgehend neuen Ansatz dar. Abschließend sollen die Modelle auf die Meßdaten angewendet werden.

11.4.2. Umbesetzung diskreter HOMO- und LUMO-Zustände

Ein einfaches Dotiermodell, das von einem Übertrag von Ladungsträgern aus besetzten Zuständen des Matrixmaterials direkt in unbesetzte Zustände benachbarter Dotiermoleküle ausgeht, ist in Abbildung 11.12 gezeigt. Im Falle von n-Dotierung wird ein Dotiermaterial in die Matrix eingebracht, dessen Ionisationspotential geringer als die Elektronenaffinität des Matrixmaterials ist. Es findet also ein Ladungstransfer vom Dotanten zur Matrix statt. Im Falle von p-Dotierung wird ein Dotiermaterial eingebracht, dessen Elektronenaffinität größer als das Ionisationspotential der Matrix ist. In diesem Fall findet ein Ladungstransfer von der Matrix zum Dotanten statt. Dieses einfache Dotierbild findet sich oft in der Literatur, z.B. bei der Kaliumdotierung (n-Dotierung) [74] oder der p-Dotierung von organischen Filmen mit Akzeptormolekülen [86].

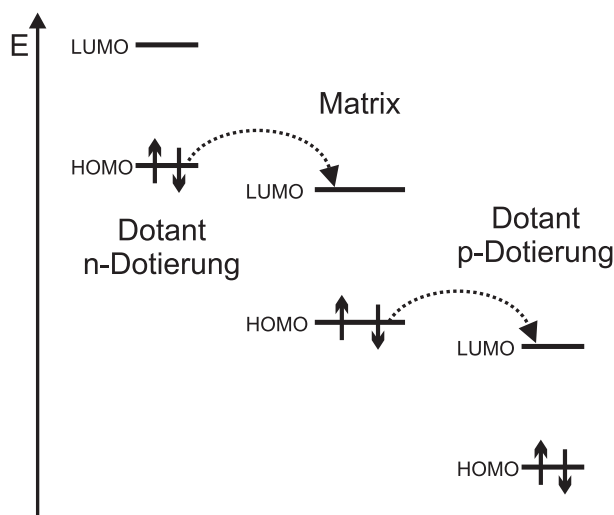


Abbildung 11.12.: Einfaches Dotiermodell für organische Materialien. Ein Dotant wird in die Matrix eingebracht, dessen Ionisationspotential geringer ist als die Elektronenaffinität der Matrix (n-Dotierung) bzw. dessen Elektronenaffinität größer ist als das Ionisationspotential der Matrix (p-Dotierung). In beiden Fällen werden Ladungsträger in den LUMO (n-Dotierung) bzw. den HOMO (p-Dotierung) der Matrix injiziert. Diese Ladungsträger können zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Matrixmaterials beitragen und auch dessen Fermienergie verschieben.

Die Bewegung der Fermienergie im Matrixmaterial in Abhängigkeit vom Anteil des eingebrachten Dotierstoffes soll nun anhand der thermischen Umbesetzung des HOMO-Zustands der Matrix beschrieben werden. Eine Skizze der Vorgänge ist in Abbildung 11.13 gezeigt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Valenzzustände HOMO und LUMO nicht energetisch verteilt sind, sondern bei einer diskreten Energie liegen (ähnlich einer effektiven Zustandsdichte an den Bandkanten eines anorganischen Halbleiters). In Abgrenzung zum Modell „Füllen und Entleeren“ (Kapitel 11.4.3), wo eine energetische Verteilung der Zustände diskutiert wird, sollen die diskreten Zustandsdichten dieses Modells mit DOS_{Σ}^m für die Matrix bzw. DOS_{Σ}^d für den Dotanten bezeichnet werden. In der Regel ist die Elektronenaffinität des Dotanten allerdings nicht größer als

das Ionisationspotential des Matrixmaterials, wie in Abbildung 11.12 skizziert. Die transferierten Ladungsträger müssen meistens eine energetische Barriere zwischen dem HOMO der Matrix und dem LUMO des Akzeptors überwinden, um in das unbesetzte Orbital des Dotanten zu gelangen. Die Höhe dieser Barriere wird mit ΔE bezeichnet.

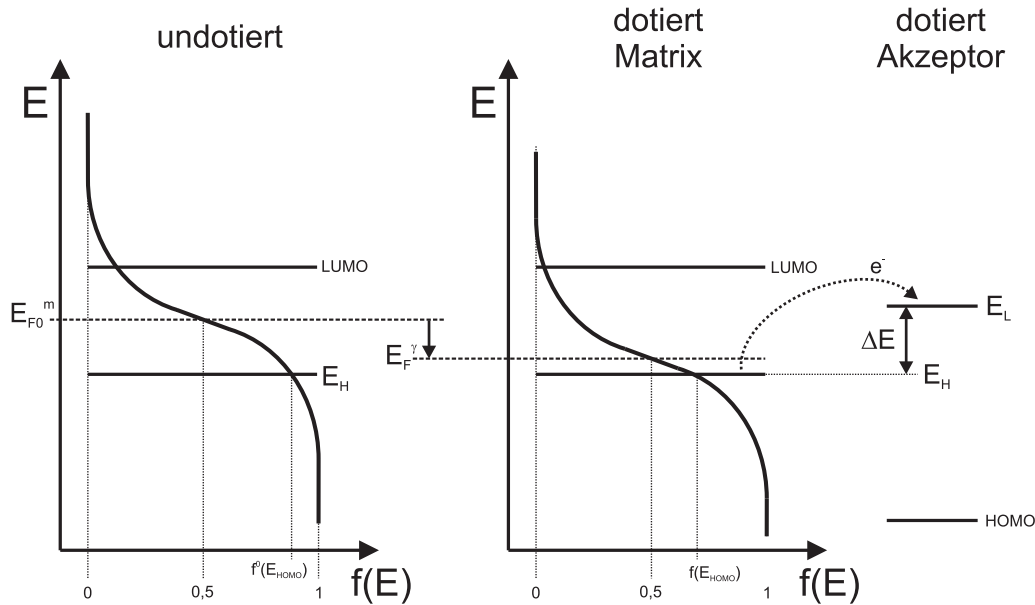


Abbildung 11.13.: Dotieren mittels thermischer Umbesetzung von HOMO und LUMO. Beide Zustände liegen jeweils energetisch diskret. Der Ladungstransfer zum Akzeptor führt zu einer veränderten Besetzungswahrscheinlichkeit von HOMO und LUMO, weswegen sich die Fermienergie verschiebt. Die Abbildung zeigt auch die energetische Barriere zwischen dem HOMO der Matrix und dem LUMO des Akzeptors, die mit ΔE bezeichnet wird.

Zunächst muß die Menge der Ladung Q^m bestimmt werden, die den HOMO der Matrix durch den Dotiervorgang verläßt. Sie ist die Differenz zwischen der Ladungsmenge im HOMO des dotierten Materials (h) und des undotierten Materials (h_0). Da der HOMO während des Dotierens entleert wird, muß die Menge an transferierten Löchern bestimmt werden. Die Menge an Löchern im HOMO der Matrix vor und nach der Dotierung kann jeweils durch Multiplikation der Zustandsdichte DOS_{Σ}^m mit der Fermiverteilungsfunktion $f(E)$ bestimmt werden. Da Löcher betrachtet werden, wird $1 - f(E)$ verwendet. Jeder Zustand ist doppelt besetzt, deswegen tritt ein Faktor zwei hinzu. Die Zahl der Zustände (und damit auch die Menge an Ladung) skaliert weiterhin mit dem Anteil der Matrixmoleküle, der immer geringer wird, je mehr Dotiermoleküle eingebracht werden. Der relative Anteil an Dotiermolekülen ist γ , der Anteil an Matrixmolekülen deswegen $(1 - \gamma)$. Desweiteren wird nur der hochenergetische Schwanz der Fermiverteilung betrachtet und diese durch einen Boltzmannterm genähert. Diese Näherung ist dann gültig, wenn sich die Fermienergie nicht näher als $3k_B T$ (≈ 75 meV) an den HOMO annähert. Dieser Fall ist hier gegeben, da der energetische Abstand immer größer ist. Alle Schritte sind in Gleichung 11.1 zusammengefaßt.

$$\begin{aligned}
 Q^m &= h - h_0 \\
 &= 2 \cdot DOS_{\Sigma}^m \cdot (1 - \gamma) \cdot [1 - f(E_F^{\gamma}, E_H)] - 2 \cdot DOS_{\Sigma}^m \cdot (1 - \gamma) \cdot [1 - f(E_{F_0}^m, E_H)] \\
 &= 2 \cdot DOS_{\Sigma}^m \cdot (1 - \gamma) \cdot \left(e^{-\frac{E_F^{\gamma} - E_H}{k_B T}} - e^{-\frac{E_{F_0}^m - E_H}{k_B T}} \right) \quad (11.1)
 \end{aligned}$$

Der Ausdruck für die Anzahl der Elektronen Q^d , die vom Dotanten aufgenommen werden, ist in Gleichung 11.2 angegeben. Hierbei wird davon ausgegangen, daß jeder Zustand zwei Mal besetzt

werden kann. Die Anzahl der Ladungsträger skaliert wiederum mit der relativen Anzahl der Dotiermoleküle γ . Desweiteren tritt ein Boltzmannterm hinzu, der die Barriere ΔE zwischen dem HOMO der Matrix und dem LUMO des Akzeptormoleküls enthält.

$$Q^d = 2 \cdot \gamma \cdot DOS_{\Sigma}^d \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (11.2)$$

Es muß $Q^m = Q^d$ gelten, das heißt, daß die Ausdrücke 11.1 und 11.2 gleichgesetzt werden können. Der Nullpunkt der Energieskala wird auf die Position der Fermienergie der undotierten Matrix gesetzt ($E_{F0}^m = 0$). Ein Auflösen nach E_F^γ ergibt Gleichung 11.3, welche die Bewegung der Fermienergie in Abhängigkeit vom Dotiermittelgehalt γ beschreibt.

$$E_F^\gamma = -k_B T \cdot \ln \left[1 - \left(\frac{DOS_{\Sigma}^d}{DOS_{\Sigma}^m} \cdot e^{-\frac{E_H + \Delta E}{k_B T}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{\gamma}} \right) \right] \quad (11.3)$$

11.4.3. Füllen und Entleeren von Energielückenzuständen

Neben dem Modell der diskreten HOMO- und LUMO-Zustände soll ein zweites Modell eingeführt werden, welches auf dem Füllen und Entleeren von energetischen Zuständen in der Energielücke der organischen Halbleiter beruht. Auch hier soll ein Zusammenhang zwischen der Position der Fermienergie im Matrixmaterial in Abhängigkeit vom Anteil des eingebrachten Dotierstoffs gefunden werden.

Das Modell geht davon aus, daß sich die Matrix und der Akzeptor auf molekularer Ebene nicht mischen. Das bedeutet, daß sich Akzeptorcluster in der Matrix bilden. Die Cluster lassen sich elektronisch auch mit einer HOMO/LUMO-abgeleiteten Zustandsdichteverteilung in ihrer Energielücke beschreiben. Der Dotiereffekt findet durch einen Ladungstransfer zwischen den Zuständen der Matrix und den Zuständen der Akzeptorencluster statt. Bei dem Modell wird angenommen, daß das Fermienergielevel innerhalb der dotierten Proben horizontal verläuft (thermodynamisches Gleichgewicht). Eine Übersicht über das Modell und den Ladungstransfer ist in Abbildung 11.14 skizziert.

Es sind vier unterschiedlich stark dotierte Proben dargestellt. Auf der x-Achse verändert sich der Dotierstoffgehalt γ . Mit steigendem Dotierstoffgehalt erhöht sich die Zahl der Zustände des Dotiermaterials. Gleichzeitig verringert sich die Zahl der Zustände des Matrixmaterials. E_{F0}^m ist die energetische Position der Fermienergie des undotierten CuPcs (Matrix), E_{F0}^d diejenige des reinen TCNQs.

Die Fermienergie ist das elektrochemische Potential η des Materials. Das elektrochemische Potential ist die Summe des elektrischen und des chemischen Potentials der Elektronen. Eine Veränderung des elektrochemischen Potentials $\Delta\eta$ kann also durch eine Veränderung des elektrischen $\Delta\varphi$ oder des chemischen Potentials $\Delta\mu$ erreicht werden ($\Delta\eta = \Delta\mu + \Delta\varphi$). Die Veränderung des elektrischen Potentials ist von der räumlichen Verteilung der Ladungsträger $n(x)$ abhängig (Poissongleichung). Die Änderung des chemischen Potentials hingegen von der Änderung der Konzentration der Ladungsträger. Das hier beschriebene Modell beschränkt sich auf die Betrachtung der Veränderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$ (Füllen und Entleeren) und betrachtet nicht die räumliche Veränderung des elektrischen Potentials innerhalb der (geladenen) Cluster.

Treten beide Phasen in Kontakt, bildet sich zunächst der gemessene Grenzflächendipol von 0,32 eV aus und es verbleibt eine effektive Fermienergieendifferenz von 0,43 eV. Anschließend findet der Ladungstransfer von der CuPc- zur TCNQ-Phase statt, wobei die schraffierten Flächen die Menge an transferierter Ladung symbolisieren. Im Gleichgewicht müssen die Flächen von CuPc (Ladungsmenge Q^m) und TCNQ (Q^d) gleich groß sein. Dies ist in Gleichung 11.4 ausgedrückt. DOS^m ist die Zustandsdichte der Matrix und DOS^d die Zustandsdichte des Dotanten, durch

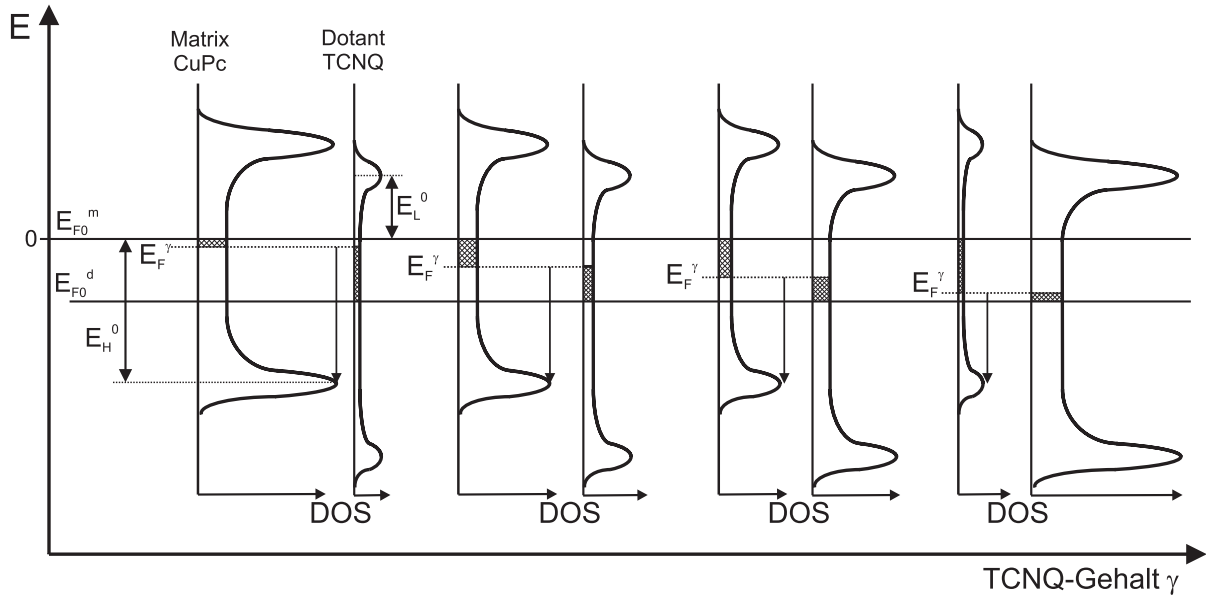


Abbildung 11.14.: Schematische Übersicht über das Modell „Füllen und Entleeren“. Gezeigt ist die Zustandsdichteverteilung der Matrix und des Dotanten für vier unterschiedliche Dotierkonzentrationen γ . Das Modell geht davon aus, daß die Matrix und der Dotant in voneinander separierten Phasen vorliegen. Die Phasen stehen miteinander in Kontakt und die Ausbildung des Grenzflächendipols hat bereits stattgefunden. Dies bedeutet, daß es einen effektiven Unterschied der Fermienergien zwischen Matrix und Dotant gibt, die identisch mit der Differenz der Austrittsarbeiten abzüglich des Grenzflächendipols ist. Durch Ladungstransfer zwischen den Phasen stellt sich E_F^γ als Gleichgewichtsfermienergie ein. Die Menge der transferierten Ladung ist durch die schraffierten Flächen symbolisiert, die in der Matrix und im Dotanten gleich groß sein müssen.

deren Integration sich die jeweiligen Ladungsträgermengen ergeben. Die Integrationsgrenzen können aus Abbildung 11.14 abgelesen werden. Der Faktor zwei bedeutet, daß jeder Zustand doppelt besetzt werden kann. Die Menge an Zuständen skaliert jeweils mit dem Dotierstoffgehalt γ .

$$Q^m = Q^d$$

$$2 \cdot (1 - \gamma) \cdot \int_{E_F^\gamma}^{E_{F0}^m} DOS^m(E) dE = 2 \cdot \gamma \cdot \int_{E_{F0}^d}^{E_F^\gamma} DOS^d(E) dE \quad (11.4)$$

Die Beziehung 11.4 ergibt den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Anteil an TCNQ γ und der energetischen Position der Fermienergie E_F^γ in den dotierten Proben. Die Frage ist allerdings, wie die Zustandsdichteverteilung $DOS(E)$ aussieht. Prinzipiell sind mehrere physikalisch begründbare Szenarien möglich: In allererster Näherung kann man eine konstante Zustandsdichteverteilung annehmen. Möglich sind auch noch exponentielle oder gaußförmig abfallende Zustandsdichteverteilungen. Diese Zustandsdichteverteilungen sind (jeweils für Matrix und Dotant) in Tabelle 11.2 zusammengefaßt.

Die Zustandsdichteverteilungen sollen nun kurz diskutiert werden: CuPc besitzt eine Energielücke von 3,1 eV. Die Position der Fermienergie ist 1,22 eV oberhalb des HOMO-Maximums. Damit liegt sie näher am HOMO als am LUMO. Im Laufe des Dotierexperiments verschiebt sich die Fermienergie noch näher an den HOMO heran, befindet sich also immer unterhalb der Energielückenmitte. Deswegen können bei der exponentiellen und gaußförmigen Verteilung die LUMO-artigen Anteile der Zustandsdichteverteilung vernachlässigt werden. Ebenso ist es bei TCNQ. Hier ist die Größe der Energielücke zwar nicht genau bekannt (bei 4,0 eV bis 4,3 eV), aber in reinem TCNQ liegt die Fermienergie 3,26 eV oberhalb des HOMO-Maximums und verschiebt sich näher an das LUMO beim Dotieren. Dies bedeutet, daß die Fermienergie immer

	Matrix (CuPc)	Dotant (TCNQ)
konst.	DOS^m	DOS^d
Gauß	$DOS^m = \frac{1}{V_{mol}^m \cdot \sigma_m \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(E-E_H^0)^2}{2\sigma_m^2}}$	$DOS^d = \frac{1}{V_{mol}^d \cdot \sigma_d \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(E-E_L^0)^2}{2\sigma_d^2}}$
exp.	$DOS^m = \frac{1}{2 \cdot \lambda_m \cdot V_{mol}^m} \cdot e^{-\frac{E-E_H^0}{\lambda_m}}$	$DOS^d = \frac{1}{2 \cdot \lambda_d \cdot V_{mol}^d} \cdot e^{-\frac{E-E_L^0}{\lambda_d}}$

Table 11.2.: Verschiedene Zustandsdichteverteilungen für die Matrix (linke Spalte, Index m) und den Dotanten (rechte Spalte, Index d). Gezeigt sind eine konstante Verteilung, eine gaußförmige Verteilung und eine exponentiell abfallende Verteilung. Für die Matrix CuPc müssen nur die HOMO-artigen Zustände betrachtet werden, da die Fermienergie von CuPc im undotierten Fall näher am HOMO liegt als am LUMO. Ebenso müssen für den Dotanten TCNQ nur LUMO-artige Zustände betrachtet werden, da dessen Fermienergie im reinen Material näher am LUMO liegt als am HOMO. Die Herkunft der Normierungsfaktoren ist im Text erläutert.

oberhalb der Energielückenmitte von TCNQ liegt und deswegen die HOMO-artigen Zustände in der Zustandsdichteverteilung vernachlässigt werden können.

Die Normierungsfaktoren der gaußförmigen und exponentiellen Verteilung ergeben sich durch folgende Überlegung: Jedes Molekül besitzt genau einen HOMO- bzw. LUMO-Zustand. Die Summe aller HOMO-Zustände muß also gleich der Moleküldichte sein ($DOS_{\Sigma} = \frac{1}{V_{mol}}$ - ebenso die Summe der LUMO-Zustände). Dies bedeutet, daß das Integral über alle Zustände identisch mit der Moleküldichte ist, die dem Wert $\frac{1}{V_{mol}}$ entspricht, wobei V_{mol} das Volumen eines Moleküls in der Einheitszelle ist. Mathematisch ausgedrückt ist dies in den Gleichungen 11.5 zusammengefaßt.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{V_{mol}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} DOS(E) dE && \Rightarrow \text{gaußförmig} \\
 \frac{1}{V_{mol}} &= 2 \cdot \int_{E_H}^{+\infty} DOS(E) dE && \Rightarrow \text{exponentiell HOMO-artig} \\
 \frac{1}{V_{mol}} &= 2 \cdot \int_{-\infty}^{E_L} DOS(E) dE && \Rightarrow \text{exponentiell LUMO-artig} \quad (11.5)
 \end{aligned}$$

Die exponentiellen Zustandsdichteverteilungen werden nur bis zum Rand der Energielücke (HOMO-Maximum E_H bzw. LUMO-Maximum E_L) integriert, weil die Exponentialfunktion außerhalb der Lücke nicht wieder abfällt, sondern weiter anwächst. Dafür werden nur die Hälfte aller Zustände erfaßt (die andere Hälfte liegt jenseits von E_H bzw. E_L), was durch den Faktor zwei ausgedrückt wird. Wenn die exponentielle oder gaußförmige Zustandsdichteverteilung angenommen wird, ist Gleichung 11.4 nicht mehr analytisch lösbar. Deswegen wird der Einfluß der wichtigsten Parameter im Kapitel 11.4.5 grafisch dargestellt und diskutiert. Einzig für die konstante Zustandsdichteverteilung kann eine analytische Lösung (siehe Gleichung 11.6) angegeben werden, die sich nach dem Auflösen von Ausdruck 11.4 nach der Position der Fermienergie E_F^γ ergibt.

$$E_F^\gamma = E_{F0}^d \cdot \frac{1}{\frac{DOS^m}{DOS^d} (\frac{1}{\gamma} - 1) + 1} \quad (11.6)$$

11.4.4. Effizienz und Limit der Dotierung: Eine Definition

Es sollen zunächst zwei Begriffe definiert werden, die eine sinnvolle Beschreibung des Dotiervorgangs liefern können. Das eine ist die Effizienz der Dotierung und das andere deren Limit. Zunächst sollen die Begriffe anhand von Abbildung 11.15 bildlich erläutert werden. Gezeigt ist die Bewegung der Fermienergie von CuPc mit steigendem TCNQ-Dotierstoffgehalt. Damit können das Limit und die Effizienz der Dotierung experimentell ermittelt werden.

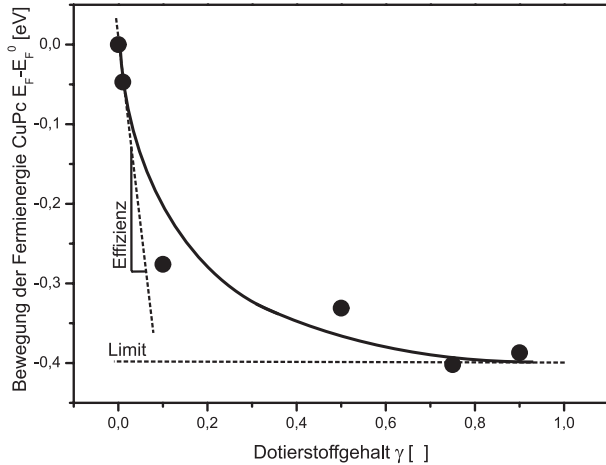


Abbildung 11.15.: Definition der Effizienz und des Limits der Dotierung. Die Grafik zeigt die Variation der Fermienergie von CuPc mit verändertem Dotierstoffgehalt γ . Die Effizienz wird durch die Steigung der Kurve bei geringen Dotierstoffgehalten angegeben. Je steiler die Kurve, desto effizienter ist die Dotierung. Das Limit der Dotierung wird durch den Sättigungswert bestimmt, den die Fermienergie bei hohen Dotierstoffgehalten annimmt.

Das *Limit* der Dotierung (E_F^{lim}) ist der Sättigungswert, den die Fermienergieverschiebung bei hohen Dotierstoffgehalten erreicht. Mathematisch kann dies durch Ausdruck 11.7 dargestellt werden.

$$E_F^{lim} = \lim_{\gamma \rightarrow 1} E_F^\gamma(\gamma) \quad (11.7)$$

Das theoretische Limit für die Dotierung hängt von dem verwendeten Dotiermodell ab: Für die thermische Umbesetzung gibt es kein theoretisches Limit in der Verschiebung der Fermienergie. Wenn der Dotierstoffanteil immer größer wird, kann das Dotiermittel in diesem Modell immer mehr Ladungsträger aufnehmen. Für das Modell „Füllen und Entleeren“ gibt es ein Limit in der Dotierung. Es ist die Differenz der Fermienergien von Matrix und Dotierstoff nach dem Kontakt und vor dem Ladungsaustausch ($E_{F0}^m - E_{F0}^d$). Diese Differenz kann berechnet werden. Sie entspricht der Differenz der Austrittsarbeiten der reinen Materialien $\Delta\phi$ abzüglich des Grenzflächendipols δ (Ausdruck 11.8)

$$E_F^{lim} = \Delta\phi - \delta \quad (\text{für „Füllen und Entleeren“}) \quad (11.8)$$

Die *Effizienz* der Dotierung η^{dot} ist die Stärke der Bewegung der Fermienergie beim Einmischen des Dotierstoffs. Mathematisch betrachtet ist dies die Steigung der Fermienergieverschiebung bei geringen Dotierstoffgehalten. Dies kann durch Gleichung 11.9 ausgedrückt werden. Experimentell kann die Effizienz der Dotierung aus der Steigung der in Abbildung 11.15 gezeigten Kurve ermittelt werden.

$$\eta^{dot} = \left. \frac{\partial E_F^\gamma(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0} \quad (11.9)$$

Die theoretische Effizienz der Dotierung hängt von dem verwendeten Dotiermodell ab und soll kurz für die „thermische Umbesetzung“ und „Füllen und Entleeren mit konstanter Zustandsdichteverteilung“ dargestellt werden. Die Effizienz des anorganischen Modells der thermischen Umbesetzung ist in Ausdruck 11.10 links gezeigt. Der Ausdruck entsteht, indem die Gleichung 11.3

in 11.9 eingesetzt wird. Die Effizienz sinkt exponentiell mit steigender Barrierenhöhe ΔE . Da die Bindungsenergie des HOMOs (E_H^0) -1,22 eV beträgt und der Exponentialterm dadurch sehr groß wird, bedingt das Modell der thermischen Umbesetzung eine sehr hohe Dotiereffizienz.

$$\eta^{dot} = k_B T \cdot \frac{DOS_{\Sigma}^d}{DOS_{\Sigma}^m} \cdot e^{-\frac{E_H^0 + \Delta E}{k_B T}} \quad (\text{th. Umbes.}) \quad \eta^{dot} = E_{F0}^d \cdot \frac{DOS^d}{DOS^m} \quad (\text{Fül. u. Entl.}) \quad (11.10)$$

Die Effizienz des Modells „Füllen und Entleeren“ mit konstanter Zustandsdichteverteilung ist in Ausdruck 11.10 rechts gezeigt. Der Ausdruck entsteht, indem die Gleichung 11.6 in 11.9 eingesetzt wird. Die Dotierung wird umso effizienter, je höher die Zustandsdichte im Dotanten bzw. je niedriger die Zustandsdichte im Matrixmaterial ist. Außerdem wird die Dotierung umso effizienter, je höher die Differenz zwischen den Fermienergien von Matrixmaterial und Dotierstoff nach Ausbildung des Grenzflächendipols ist. Die qualitativen Aussagen über die Effizienz des Modells „Füllen und Entleeren“ lassen sich ohne weiteres auf die Varianten exponentielle und gaußförmig verlaufende Zustandsdichteverteilung übertragen.

Im direkten Vergleich ist die anorganisch motivierte thermische Umbesetzung effizienter als das Füllen und Entleeren. Diese Tatsache könnte ein Hinweis darauf sein, daß für das Dotieren organischer Halbleiter wesentlich höhere Mengen ($\geq 1\%$) an Dotierstoffen benötigt werden als beim Dotieren anorganischer Halbleiter ($\approx 0,0001\%$).

11.4.5. Vergleichende Diskussion der Dotiermodelle

Da sich die Position der Fermienergie (E_F^γ) in den dotierten Proben in Abhängigkeit von der relativen Dotierstoffkonzentration γ für die exponentiell und gaußförmig verlaufenden Zustandsdichten nicht explizit angeben läßt, werden die Verläufe für typische Parameter beider Dotiermodelle grafisch dargestellt.

Thermische Umbesetzung: Zuerst soll das Modell der thermischen Umbesetzung vorgestellt werden. Hier läßt sich der Verlauf noch explizit angeben (Gleichung 11.3). Die Werte der Parameter, die in dieser Gleichung stehen, sind in Tabelle 11.3 zusammengefaßt. Die Position der Fermienergie im undotierten CuPc (E_{F0}^m) wird als Referenzenergie verwendet und bekommt den Energiewert 0. Die Verschiebungen der Fermienergie werden relativ zu diesem Wert betrachtet.

Abkürzung	Bezeichnung	Wert
E_{F0}^m	Fermienergie im reinen CuPc (Referenz)	0
DOS_{Σ}^m	Zustandsdichte HOMO CuPc	$1,70 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$
DOS_{Σ}^d	Zustandsdichte LUMO TCNQ	$3,92 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$
E_H^0	energetische Lage HOMO CuPc	-1,22 eV
ΔE	HOMO ^{CuPc} -LUMO ^{TCNQ} -Abstand	variabel ($\approx 1,8 \text{ eV}^a$)

Tabelle 11.3.: Zusammenstellung der verwendeten Parameter für das Modell der thermischen Umbesetzung von Zuständen.

^aDer Wert der Energielücke von TCNQ ist nicht genau bekannt, deswegen wird dieser Wert variabel gehalten. Aus der Größe der Energielücke des Derivats F₄-TCNQ ergibt sich 1,8 eV für ΔE , in dessen Nähe sich auch der energetische HOMO-LUMO-Abstand des Systems CuPc/TCNQ bewegen sollte.

Beim Modell der thermischen Umbesetzung liegen alle HOMO bzw. LUMO-Zustände bei einer diskreten Energie. Da jedes Molekül einen HOMO- bzw. einen LUMO-Zustand besitzt bedeutet dies, daß die jeweilige Zustandsdichte identisch mit der Moleküldichte im entsprechenden Festkörper ist. Die Moleküldichte ergibt sich wiederum aus dem reziproken Volumen, das ein Molekül

in der jeweiligen Phase einnimmt ($DOS_{\Sigma} = \frac{1}{V_{mol}}$). Das Molekylvolumen der Matrix CuPc beträgt $V_{mol}^m = 587 \text{ \AA}^3$ [55] und das des Dotanten TCNQ $V_{mol}^d = 255 \text{ \AA}^3$ [87]. Mit diesen Informationen können die jeweiligen (effektiven) Zustandsdichten DOS_{Σ} berechnet werden. Die Position des HOMO-Niveaus der undotierten Probe liegt bei 1,22 eV Bindungsenergie und kann aus der in Abbildung 11.2 gezeigten Messung bestimmt werden. Der energetische Abstand zwischen dem HOMO der Matrix und dem LUMO des Dotanten (ΔE) ist unbekannt, da die Energielücke von TCNQ nicht genau bekannt ist. Dieser Parameter wird deswegen als variabel angenommen.

Die Position der Fermienergie in der Matrix in Abhängigkeit vom Dotierstoffgehalt γ ist für verschiedene Barrieren ΔE in Abbildung 11.16 links gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Verlauf der Kurve eine relativ empfindliche Abhängigkeit vom dem Barrierenparameter ΔE zeigt. Die Effizienz der Dotierung wird umso größer, je kleiner die Barriere ist. Wenn die Barriere sehr klein wird $\rightarrow 0 \text{ eV}$ geht das Modell in den sehr effizienten Kurvenverlauf für die Dotierung von anorganischen Materialien über, das bereits für einige ppm Dotierstoffgehalt eine merkliche Verschiebung der Fermienergie zeigt.

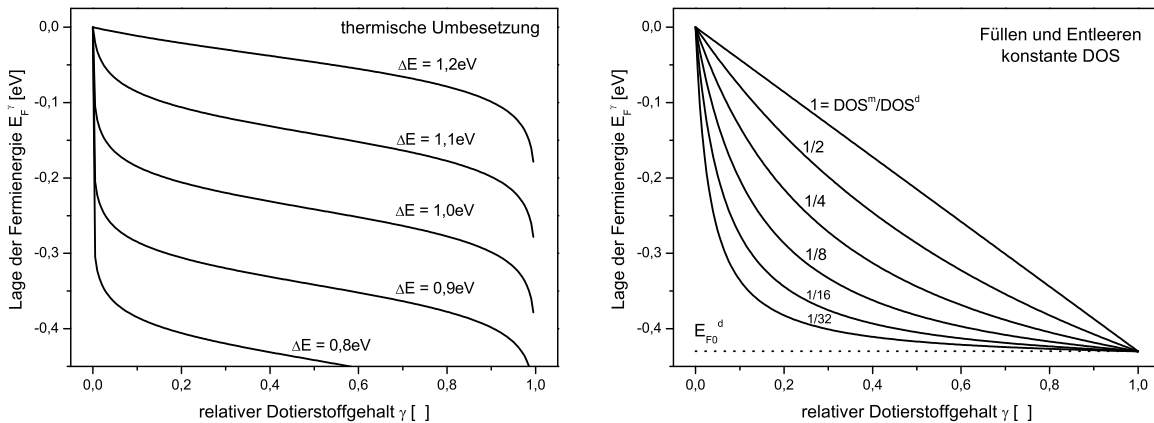


Abbildung 11.16.: (links) Position der Fermienergie in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration für das Dotiermodell „thermische Umbesetzung“. Der energetische Abstand zwischen dem HOMO von CuPc und dem LUMO von TCNQ ΔE wird als Parameter variiert. (rechts) Hier ist der entsprechende Kurvenverlauf für das Modell „Füllen und Entleeren mit konstanter Zustandsdichteverteilung“ dargestellt. Als variiertes Parameter fungiert das Verhältnis zwischen den Zustandsdichten von Matrix und Dotant.

Füllen und Entleeren: Nun soll auf das Modell „Füllen und Entleeren“ eingegangen werden. Hier sollen die drei Fälle konstante, gaußförmige und exponentielle Zustandsdichteverteilung betrachtet werden. Die Parameter, die bei den verschiedenen Fällen auftreten, sind in Tabelle 11.4 zusammengefaßt. Auch bei diesem Modell wird die Position der Fermienergie im undotierten CuPc als Referenzenergie von 0 eV festgesetzt. Die Position der Fermienergie in reinem TCNQ wird dann relativ dazu angegeben. Sie ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten reiner Materialien, von denen die Größe des Grenzflächendipols subtrahiert wird. Die Fermienergie im TCNQ liegt demnach bei -0,43 eV. Dieser Energiewert ergibt sich aus dem Grenzflächenexperiment und stellt das Limit der Dotierung für das Modell „Füllen und Entleeren“ dar.

Zunächst soll vereinfachend der Fall mit konstanter Zustandsdichteverteilung betrachtet werden. Dann kann der Verlauf von E_F^{γ} explizit angegeben werden (Gleichung 11.6). In diesem Ausdruck steht als Parameter das Verhältnis der Zustandsdichten von Matrix und Dotant. Dieses Verhältnis wird variiert. Der entsprechende Verlauf für verschiedene Zustandsdichteverhältnisse ist in Abbildung 11.16 rechts skizziert. Die Effizienz des Dotiermodells nimmt zu, wenn die Zustandsdichte in der Matrix gering ist oder wenn die Zustandsdichte im Dotanten hoch ist. Das Modell ist jedoch wesentlich ineffizienter als das von der Anorganik motivierte Modell der thermischen Umbesetzung. Weiterhin ist zu erkennen, daß das Dotierlimit von 0,43 eV nicht überschritten wird.

Abkürzung	Bezeichnung	Wert
E_{F0}^m	Fermienergie in reinem CuPc (Referenz)	0
E_{F0}^d	Fermienergie in reinem TCNQ (aus GFE)	-0,43 eV
DOS^m	Zustandsdichte CuPc (konst)	variabel
DOS^d	Zustandsdichte TCNQ (konst)	variabel
V_{mol}^m	Molekülvolumen CuPc (gauß/exp)	587 Å [55]
V_{mol}^d	Molekülvolumen TCNQ (gauß/exp)	255 Å [87]
E_H^0	energetische Lage HOMO CuPc	-1,22 eV
E_L^0	energetische Lage LUMO TCNQ	variabel ($\approx 0,6$ eV ^a)
$\sigma_{m/d}$	Gaußweite HOMO/LUMO (gauß)	variabel
$\lambda_{m/d}$	Abklingenergie HOMO/LUMO (exp)	variabel

Tabelle 11.4.: Zusammenstellung der verwendeten Parameter für das Modell „Füllen und Entleeren von Zuständen in der Energielücke“.

^aDer Wert der Energielücke von TCNQ ist nicht genau bekannt, deswegen wird dieser Wert variabel gehalten. Aus der Größe der Energielücke des Derivats F₄-TCNQ ergibt sich 0,6 eV für E_L^0 , in dessen Nähe sich auch der energetische Position des LUMOs von reinem TCNQ bewegen sollte.

Komplizierter wird es bei der Diskussion der gaußförmig und exponentiell verlaufenden Zustandsdichteverteilungen. Hier treten mehrere Parameter auf. Dies ist zum einen die energetische Lage des LUMO-Niveaus von TCNQ (E_L^0). Dies ist nicht genau genug bekannt und wird deswegen als variabel betrachtet. Desweiteren ist das Abklingverhalten der Zustandsdichte in die Energielücke nicht genau bekannt. Bei der gaußförmigen Zustandsdichteverteilung wird dies durch die Standardabweichung σ beschrieben. Im Falle der exponentiellen Zustandsdichteverteilung ist die charakteristische Abklingenergie λ der entsprechende Parameter. Für beide Zustandsdichteverteilungen läßt sich die Position der Fermienergie in Abhängigkeit von γ nicht explizit angeben, sondern muß numerisch berechnet werden. Die Variation der Parameter E_L^0 und σ für die *gaußförmigen Zustandsdichteverteilungen* sind in Abbildung 11.17 gezeigt. Die Variation der energetischen Position des LUMOS E_L^0 ist links dargestellt. Hierbei wurden die Standardabweichungen bei $\sigma = 0,25$ eV festgehalten. In der Abbildung ist rechts die Variation der Standardabweichungen gezeigt. Die Standardabweichungen wurden für beide Zustandsdichteverteilungen (DOS^m und DOS^d) jeweils gleichbleibend variiert ($\sigma^m = \sigma^d$). Dabei wurde die energetische Position des LUMOs bei $E_L^0 = 0,8$ eV gehalten.

Ähnlich wie beim Modell der thermischen Umbesetzung variiert die Lage der Kurve mit Veränderung der LUMO-Position des TCNQ. Das Dotiermodell wird im Einklang mit dem thermischen Modell umso effizienter, je näher der LUMO des TCNQs an die Fermienergie des CuPcs heranrückt. Dies liegt daran, daß dann die Größe der Zustandsdichteverteilung des Dotanten am Punkt E_{F0}^m steigt und er dann mehr Ladungsträger aufnehmen kann. Im Unterschied zu dem thermischen Modell wird hier allerdings das Limit der Dotierung eingehalten, welches bei einer Fermienergieverschiebung von 0,43 eV liegt.

Die Variation der Standardabweichung σ führt zu einer Veränderung der Kurvensteigung. Die Kurve wird immer runder, je höher die Standardabweichungen liegen. Die Dotierung wird mit wachsender Breite der Zustandsdichteverteilungen also immer ineffizienter. Die Kurven für verschiedene Standardabweichungen schneiden sich alle an einem Punkt $\tilde{\gamma}$. Dieser Punkt ergibt sich aus den Volumina der molekularen Bausteine und liegt etwa bei $\tilde{\gamma} \approx \frac{1}{\frac{V_{mol}^m}{V_{mol}^d} + 1}$.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der gaußförmigen Zustandsdichte läßt sich auch bei der *exponentiell abfallenden Zustandsdichte* beobachten. Auch hier wird zunächst die energetische Position des

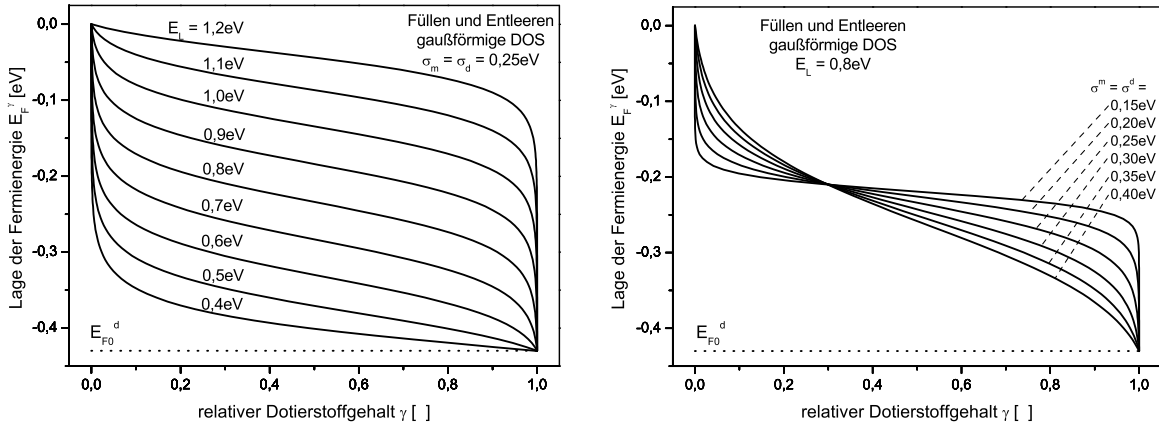


Abbildung 11.17.: Position der Fermienergie in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration für das Dotiermodell „Füllen und Entleeren mit gaußförmiger Zustandsdichteverteilung“. (links) Als Parameter wird die energetische Position des LUMOs von reinem TCNQ (E_L^0) variiert. Die Standardabweichungen der Zustandsdichteverteilungen wurden konstant bei $\sigma = 0,25\text{eV}$ gehalten. (rechts) Als Parameter wird die Weite (Standardabweichung) der Zustandsdichteverteilungen σ variiert. Bei der Variation werden die Gaußweiten von CuPc (σ_m) und TCNQ (σ_d) immer in gleichem Maße verändert. Die Position des LUMOs von reinem TCNQ wird bei $E_L^0 = 0,8\text{eV}$ festgehalten.

TCNQ-LUMOs als variabel betrachtet. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 11.18 links gezeigt. Auch mit der exponentiellen Zustandsdichteverteilung sinkt die Effizienz der Dotierung, je größer der Abstand zwischen der Fermienergie des CuPcs und dem LUMO des Dotierstoffs wird. Auch bei der Variation der charakteristischen Abklinglänge λ ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der gaußförmigen Zustandsdichte. Die Kurve wird immer runder und die Dotierung immer ineffizienter, je größer die charakteristische Abklingenergie ist.

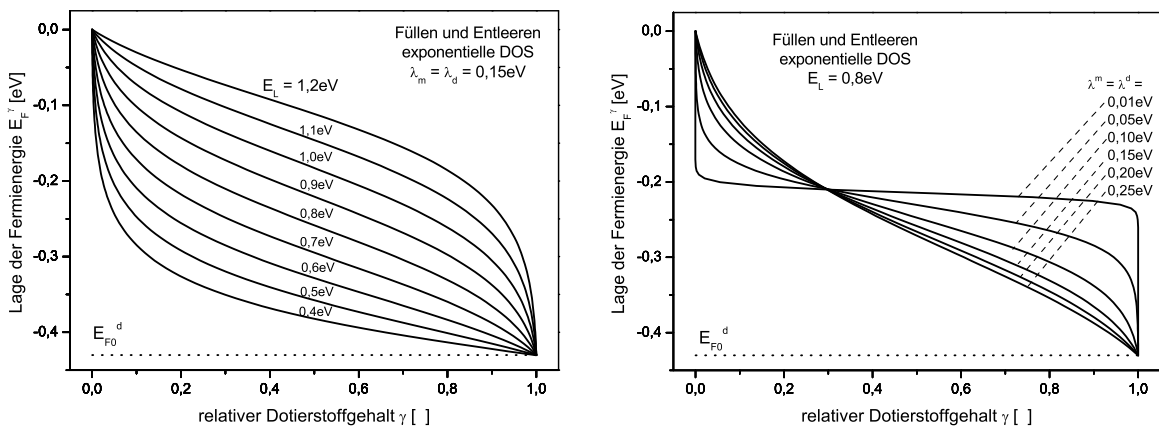


Abbildung 11.18.: Position der Fermienergie in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration für das Dotiermodell „Füllen und Entleeren mit exponentiell verlaufender Zustandsdichteverteilung“. (links) Als Parameter wird die energetische Position des LUMOs von reinem TCNQ (E_L^0) variiert. Die charakteristischen Abklingenergien der Zustandsdichteverteilungen wurden konstant bei $\lambda = 0,15\text{eV}$ gehalten. (rechts) Als Parameter werden die charakteristischen Abklinglängen λ variiert. Bei der Variation werden die Werte von CuPc (λ_m) und TCNQ (λ_d) immer in gleichem Maße verändert. Die Position des LUMOs von reinem TCNQ wird bei $E_L^0 = 0,8\text{eV}$ festgehalten.

11.4.6. Anwendung der Modelle auf die Meßdaten

Die thermische Umbesetzung sowie die gaußförmige und exponentiell verlaufene Zustandsdichteverteilung erzeugen je nach Auswahl der Parameter einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf $E_F^\gamma(\gamma)$.

Dieser Kurvenverlauf wurde an die experimentell ermittelte relative Verschiebung der Fermienergie in der Matrix angepaßt. Die besten Anpassungen mit dem Modell der thermischen Umbesetzung ist in Abbildung 11.19 gezeigt (Meßwerte entsprechend Abbildung 11.7). Hier sind neben der angepaßten Kurve nur die Meßpunkte des CuPc aufgetragen, da das Modell keine Aussage über die Position der Fermienergie in der TCNQ-Phase liefert.

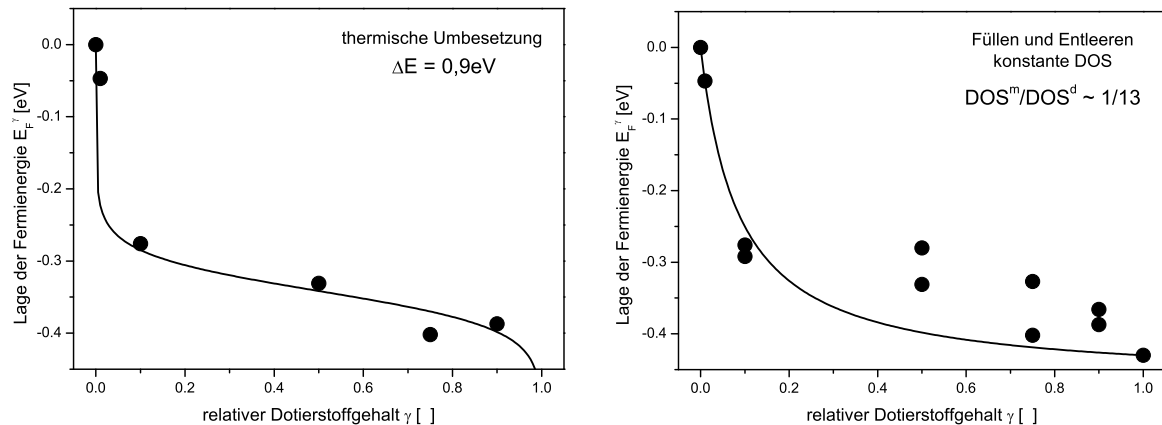


Abbildung 11.19.: Position der Fermienergie im CuPc mit steigendem Dotiermittelgehalt. (links) An die Meßpunkte wurde der mit Hilfe des Modells „thermische Umbesetzung“ erzeugte Kurvenverlauf angepaßt. Die beste Anpassung wird für einen energetischen Abstand von $\Delta E = 0,9 \text{ eV}$ zwischen dem HOMO von CuPc und dem LUMO von TCNQ erreicht. Dieser Wert ist allerdings wesentlich kleiner als der mit Hilfe des Grenzflächenexperiments bestimmte Wert von $1,8 \text{ eV}$. (rechts) Zu den links gezeigten Meßpunkten treten die Meßpunkte aus der TCNQ-Phase hinzu (siehe Text). An alle Punkte wurde der Kurvenverlauf des Modells „Füllen und Entleeren mit konstanter DOS“ angepaßt. Die Meßpunkte und der theoretische Kurvenverlauf weichen hier relativ stark voneinander ab.

Die beste Anpassung entsteht, wenn der energetische Abstand zwischen dem HOMO von CuPc und dem LUMO von TCNQ einen Wert von $\Delta E = 0,9 \text{ eV}$ annimmt. Der Wert liegt zwar in einer physikalisch sinnvollen Größenordnung, allerdings beträgt der mit Hilfe des Grenzflächenexperiments und des Banddiagramms (Abbildung 11.10) bestimmte Abstand zwischen dem HOMO von CuPc und dem LUMO von TCNQ ca. $1,8 \text{ eV}$ und ist damit doppelt so groß wie die mit Hilfe des Dotiermodells bestimmte Barriere. Das Modell der thermischen Umbesetzung erlaubt damit nur eine unzureichende Beschreibung mit der durch Photoemissionsspektroskopie bestimmten Barrierenhöhe, obwohl die Meßpunkte scheinbar gut reproduziert werden. Aus diesem Grund wird eine weitere Anpassung mit dem Modell „Füllen und Entleeren“ durchgeführt.

Für das Modell „Füllen und Entleeren“ existiert für alle Zustandsdichteverteilungen ein Zusammenhang zwischen den Positionen der Fermienergie in der CuPc-Phase (E_{F0}^m) und der TCNQ-Phase (E_{F0}^d) vor dem Ladungsaustausch. Der energetische Abstand dieser beiden Energien wurde im Grenzflächenexperiment bestimmt und beträgt $0,43 \text{ eV}$ (das ist genau das Limit der Dotierung). Der feste Abstand zwischen diesen beiden Größen ist auch in der Abbildung 11.14 zu erkennen (horizontale Linien). Aufgrund dieses Zusammenhangs können die Meßwerte, die aus der Fermienergieverschiebung des TCNQs stammen (und sich auf E_{F0}^d beziehen), auf den Nullpunkt der Energieskala bei E_{F0}^m bezogen werden. Dazu wird der Differenzwert zwischen E_{F0}^d und E_{F0}^m ($0,43 \text{ eV}$) von den Positionen der Fermienergie in der TCNQ-Phase subtrahiert. Die Werte werden in die Grafiken mit eingetragen.

Abbildung 11.19 zeigt rechts die beste Anpassung für den Fall „Füllen und Entleeren mit konstanter Zustandsdichteverteilung“. Der Anpassungsparameter für das Verhältnis der Zustandsdichten von Matrix und Dotierstoff ($\frac{DOS^m}{DOS^d}$) ergibt sich zu etwa $\frac{1}{13}$. Das bedeutet, daß die Zustandsdichte an der Fermienergie im Dotanten um ca. eine Größenordnung höher ist als in der Matrix. Es ist zu erkennen, daß der angepaßte Kurvenverlauf bei mittleren TCNQ-Gehalten stark von den ermittelten Meßwerten abweicht. Bei geringen Bewegungen der Fermienergie werden die Meßwerte

hingegen noch relativ gut beschrieben. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Größen der Zustandsdichteverteilungen immer stärker ändern, je weiter sich die Fermienergie E_F^γ von ihren Startpunkten bei E_{F0}^m bzw. E_{F0}^d entfernt. Aus diesem Grund sollen auch die Kurvenverläufe für die gaußförmige und die exponentiell verlaufende Zustandsdichteverteilung an die Meßwerte angepaßt werden. Die entsprechenden Grafiken sind in Abbildung 11.20 gezeigt.

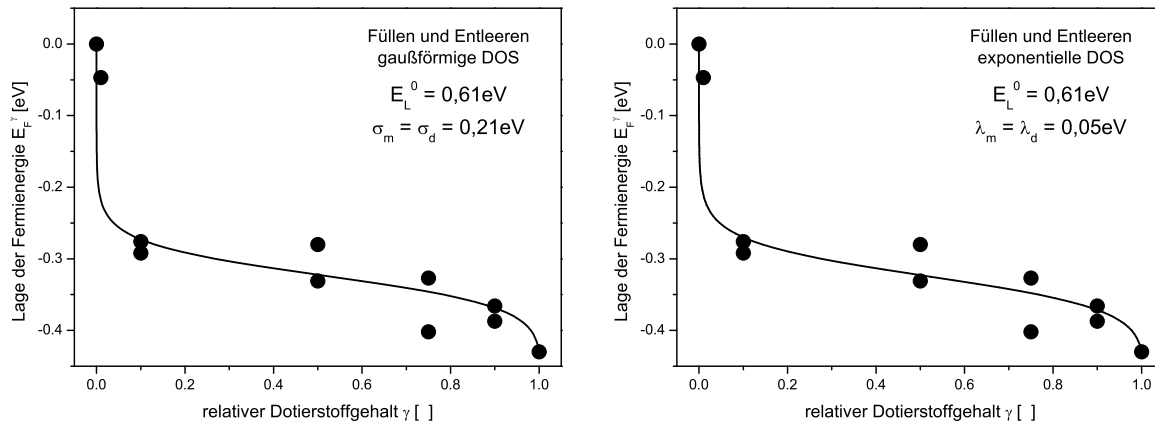


Abbildung 11.20.: Position der Fermienergie im CuPc mit steigendem Dotiermittelgehalt. (links) An die Meßpunkte wurde der Kurvenverlauf des Modells „Füllen und Entleeren mit gaußförmiger Zustandsdichteverteilung“ angepaßt. Die beste Anpassung wird für eine energetische Lage von $E_L^0 = 0,61$ eV für das Maximum des LUMOs von reinem TCNQ erhalten. Für die Standardabweichung ergibt sich ein Wert von $\sigma = 0,21$ eV. (rechts) Hier ist die beste Anpassung des Modells „Füllen und Entleeren mit exponentiell verlaufender DOS“ gezeigt. Für E_L^0 ergeben sich ebenfalls 0,61 eV. Die charakteristische Abklingenergie beträgt hier $\lambda = 0,05$ eV.

Die Kurvenverläufe für die jeweils beste Anpassung der Meßwerte sehen für die gaußförmige und die exponentiell verlaufende Zustandsdichteverteilung ähnlich aus. Der Parameter E_L^0 wurde wegen der Ungenauigkeit der Energielücke von TCNQ variabel gelassen. Er wird bei beiden Anpassungen zu 0,61 eV bestimmt. Dieser Wert kann mit dem experimentell aus dem Grenzflächenexperiment bestimmten Wert für E_L^0 verglichen werden, wie dies auch bei der thermischen Umbesetzung gemacht wurde. Es muß allerdings beachtet werden, daß sich die angepaßten 0,61 eV auf die Referenzenergie E_{F0}^m beziehen. Die Lage des LUMOs von TCNQ im Banddiagramm bezieht sich allerdings auf die Position der Fermienergie in reinem TCNQ (E_{F0}^d). Deswegen muß zu dem bestimmten Wert von 0,61 eV die Differenz von E_{F0}^m und E_{F0}^d (0,43 eV) addiert werden. Die Position des LUMOs in reinem TCNQ beträgt demzufolge 1,04 eV. Damit stimmen die energetischen Positionen des LUMOs von TCNQ aus dem Banddiagramm und den Anpassungskurven exakt überein.

Der zweite Parameter (σ bzw. λ) beschreibt jeweils die Abklingstärke der Zustandsdichteverteilung in die Energielücke. Die Werte für die gaußförmige Verteilung und für die Exponentialfunktion können nicht direkt miteinander verglichen werden. Ob die bestimmten Werte physikalisch sinnvoll sind, soll anhand eines Vergleiches diskutiert werden: Dazu wird die Zustandsdichteverteilung von CuPc nicht nur tief in der Energielücke betrachtet, sondern bis zum Maximum des HOMOs verlängert. Der entstehende Verlauf soll mit den gemessenen Valenzspektren verglichen werden. Diese Vorgehensweise muß allerdings kritisch betrachtet werden, da hierbei der Verlauf der Zustandsdichte tief in der Energielücke mit demjenigen am Rand der Energielücke verglichen wird.

Die Fortführung der Zustandsdichteverteilung von CuPc an den Rand der Energielücke für die gaußförmige und die exponentielle DOS sind in Abbildung 11.21 links gezeigt. Gleichzeitig ist in dieser Abbildung das bei einer Lichtenergie von $h\nu = 40$ eV aufgenommene Valenzspektrum von CuPc abgebildet. Das Spektrum und die Zustandsdichteverteilungen sind in ihrer integralen Intensität jeweils so normiert, daß sie die identische Anzahl an Gesamtzuständen beinhalten (vgl.

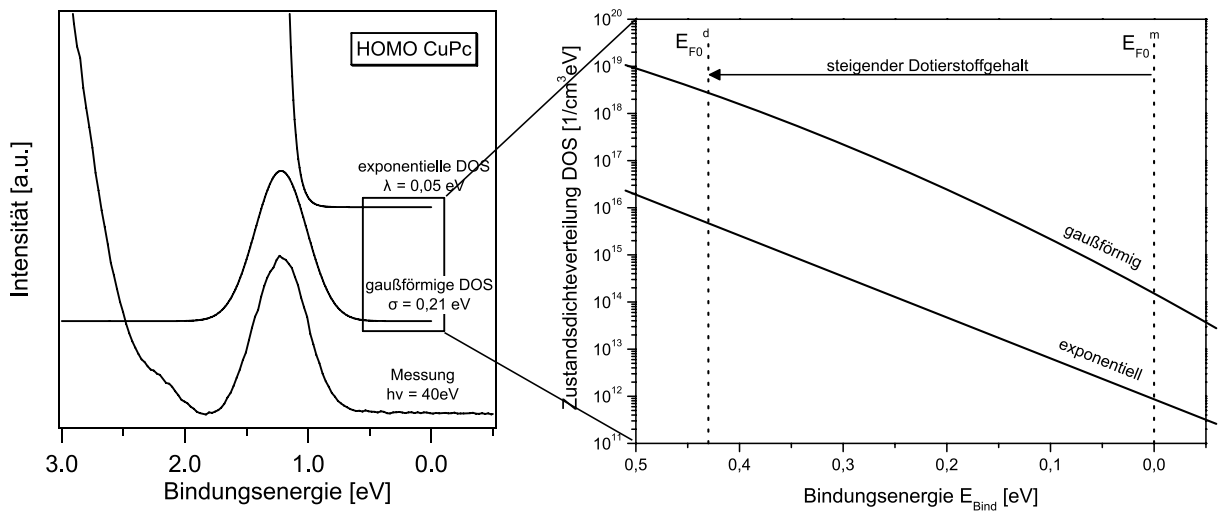


Abbildung 11.21.: (links) Mit Hilfe des Dotiermodells berechnete exponentielle und gaußförmige Zustandsdichteverteilungen. Die Zustandsdichten wurden bis zum Maximum der HOMO-Position bei E_H^0 extrapoliert. Zum Vergleich ist die Messung des HOMO-Zustandes von CuPc gezeigt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Messung mit der gaußförmigen Zustandsdichte. (rechts) Die Grafik zeigt den genauen Verlauf der gaußförmigen und der exponentiellen berechneten Zustandsdichten im betrachteten Energieintervall tief in der Energielücke.

die Normierungsbedingungen in Ausdruck 11.5). Es ist zu erkennen, daß die gaußförmige Zustandsdichteverteilung in ihrem Aussehen dem gemessenen Photoemissionsspektrum sehr nahe kommt. Die Halbwertsbreite der HOMO-Emission im Photoemissionsspektrum beträgt 0,47 eV. Dies entspricht einer Standardabweichung von $\sigma = 0,2$ eV. Die Halbwertsbreite des gemessenen Photoemissionsspektrums entspricht damit relativ genau der Halbwertsbreite der in die Energielücke abfallenden gaußförmigen Zustandsdichte ($\sigma = 0,21$ eV). Dem gegenüber verläuft die exponentiell verlaufende Zustandsdichte am Lückenrand wesentlich steiler und auch schmaler als das gemessene Photoemissionsspektrum. Schon rein optisch läßt sich damit erkennen, daß die gaußförmige Zustandsdichte in ihrem Abfall in die Energielücke viel eher dem gemessenen Spektrum entspricht als die exponentielle Zustandsdichteverteilung.

Absolute Werte und der Verlauf der gaußförmigen und exponentiellen Zustandsdichteverteilung zwischen E_{F0}^m und E_{F0}^d sind in Abbildung 11.21 rechts gezeigt. Dabei ist zu erkennen, daß beide Funktionen im betreffenden Bereich nahezu parallel verlaufen und sich um ca. drei Größenordnungen unterscheiden. Durch den nahezu parallelen Verlauf ist auch ersichtlich, warum die Anpassungskurven an die Meßwerte für den gaußförmigen und den exponentiellen Verlauf sehr ähnlich sind.

Die Zustandsdichten, die sich durch den gaußförmigen Verlauf ergeben, liegen in der selben Größenordnung wie die Zustandsdichten, die sich aus den Experimenten mit den Schichtgitterverbindungen als Substrate ergeben (ca. $10^{17} - 10^{18}$ $1/\text{cm}^3\text{eV}$). Im Zusammenhang mit dem gemessenen HOMO-Spektrum und der Standardabweichung kann zusammenfassend gesagt werden, daß die kontinuierlich verlaufende gaußförmige Zustandsdichteverteilung der Valenzzustände die elektronischen Gegebenheiten tief in der Energielücke als auch an deren Rand im Rahmen der physikalischen Modelle hinreichend gut beschreibt.

Abschließend sollen die Menge an transferierter Ladung und die Anzahl der geladenen CuPc-Moleküle für das Modell „Füllen und Entleeren mit gaußförmiger Zustandsdichteverteilung“ bestimmt werden. Die Menge an transferierter Ladung (das ist die Größe der schraffierten Flächen in Abbildung 11.14) wurde schon mit Q^m bzw. Q^d bezeichnet und kann durch das Auflösen der linken oder der rechten Seite von Gleichung 11.4 bestimmt und in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration γ angegeben werden. Der Verlauf ist in Abbildung 11.22 gezeigt. Es

ist zu erkennen, daß die meisten Ladungsträger bei einem mittleren Dotierstoffgehalt transferiert werden. Die transferierte Ladungsmenge beträgt hier $1,7 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$. Dies ist etwas geringer als die transferierten Ladungsmengen, die bei den Schichtgitterexperimenten bestimmt wurden (dort betragen sie etwa $1,0 \cdot 10^{17} \text{ 1/cm}^3$). Allerdings muß beachtet werden, daß die CuPc-Moleküle zum einen beim Dotieren verdünnt werden und deswegen weniger Ladung transferiert wird; zum anderen ist die Bewegung der Fermienergie in der Energielücke beim Dotieren geringer als der Fermienergieunterschied, der sich bei den Schichtgitterexperimenten ergibt (Dotieren: ca. 0,3 eV bei $\gamma = 0,5$; Schichtgitter: 0,63 eV maximal). Auch deswegen wird weniger Ladung transferiert. Letztendlich hat die Halbwertsbreite der Zustandsdichteverteilung σ aber ebenso einen erheblichen Einfluß auf die Menge an transferierter Ladung: Das Maximum der Kurve erhöht sich beispielsweise auf eine Ladungsmenge von $1,0 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$, wenn sich σ von 0,21 eV auf 0,25 eV erhöht.

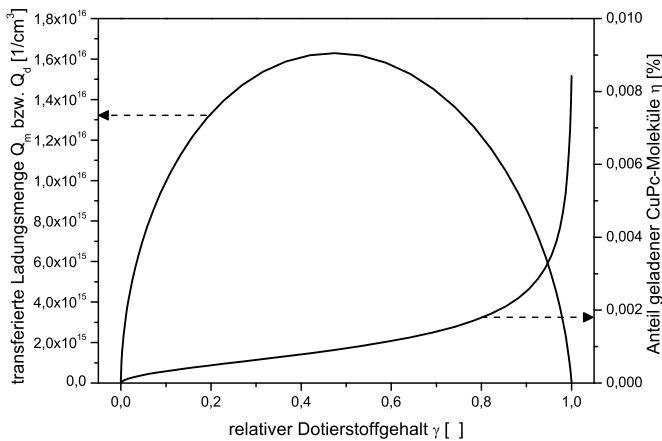


Abbildung 11.22.: Menge an Ladungsträgern, die von der Matrix zum Dotanten transferiert werden (linke Achse) sowie der relative Anteil geladener CuPc-Moleküle (rechte Achse). Die Menge an transferierter Ladung durchläuft ein Maximum bei einem Dotierstoffgehalt von ca. 50 %. Der relative Anteil geladener CuPc-Moleküle steigt stetig an.

Wie bei den Schichtgitterexperimenten kann auch bei den Dotierexperimenten der relative Anteil geladener Moleküle (Bild der lokalisierten Elektronen) bzw. die auf ein Molekül entfallende Ladungsmenge (Bild der delokalisierten Elektronen) berechnet werden. Dies geschieht mit Hilfe von Ausdruck 11.11. Der relative Anteil geladener CuPc-Moleküle oder der Ladungsanteil pro Molekül (η) ist ebenfalls in Abbildung 11.22 aufgetragen.

$$\eta = \frac{\int_{E_F^\gamma}^0 DOS(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} DOS(E) dE} \quad (11.11)$$

Es ist zu erkennen, daß der Anteil geladener Moleküle im Bereich von $10^{-3} \%$ bis maximal $10^{-2} \%$ liegt. Damit ist der Anteil identisch mit dem in den Schichtgitterexperimenten bestimmten Anteil geladener Moleküle. Da diese geringen Werte unterhalb der Nachweisgrenze von XPS liegen (ca. 1 %), sind folglich keine chemisch verschobenen Komponenten in den XP-Spektren zu erwarten. Auch im Bild der delokalisierten Ladungsträger werden keine chemischen Verschiebungen erwartet. Die chemische Verschiebung beträgt ca. 1 eV pro Oxidationsstufe, so daß sich Werte im Bereich von 0,01 meV bis 0,1 meV ergäben, die unterhalb der energetischen Auflösung des Spektrometers liegen.

12. Zusammenfassung des Abschnitts „organische Solarzellen“

In diesem Kapitel wurde zunächst die Arbeitsweise organischer Solarzellen kurz vorgestellt. Dabei wurde auf Exzitonen in organischen Materialien und die elektrischen Kennwerte des Systems CuPc / BPE-PTCDI eingegangen.

Im zweiten, experimentellen Teil wurde die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche CuPc / BPE-PTCDI mit Photoelektronenspektroskopie vermessen und vorgestellt. Das Ergebnis ist ein elektrisches Feld in der Zelle, das dem Transport der Ladungsträger zu den Kontakten hin entgegengerichtet ist. Der Kontakt besitzt also eine Raumladungszone. Dieses Ergebnis wurde im folgenden Abschnitt unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert: Zunächst wurde ein Modell über den möglichen Verlauf des elektrischen Potentials in der Raumladungszone der organischen Kontaktmaterialien aufgestellt. Dabei wurde von einer Zustandsdichte in der Energielücke ausgegangen, die befüllt und entleert wird. Das Ergebnis für eine energetisch konstante Zustandsdichte ist ein exponentieller Verlauf. Ein Vergleich mit anorganischen Raumladungszonen ergibt für übliche Zustandsdichten eine kürzere Raumladungszone für das organische Modell. Anschließend wurde die Auswirkung der Raumladungszonen auf den Photostrom und die Photospannung der organischen Solarzelle diskutiert. Dabei wird in zwei einfachen Modellen gezeigt, inwieweit sich das gefundene interne Feld auf die elektrischen Kenngrößen der organischen Solarzelle auswirken könnte. Sowohl für den Photostrom als auch für die Photospannung ergibt sich eine negative Auswirkung.

In einem dritten Teil werden Experimente über das Dotieren von CuPc mit dem organischen Halbleiter TCNQ vorgestellt. Das Dotieren mit TCNQ führt zu einer maximalen Fermienergieverschiebung von ca. 450 meV im CuPc, die in den Valenzorbitalen und den Rumpfemissionslinien sichtbar ist. Ein Grenzflächenexperiment der TCNQ/CuPc-Grenzfläche zeigt, daß die Fermienergieverschiebung maximal die Differenz der Austrittsarbeiten beider Materialien abzüglich dem Grenzflächendipol annehmen kann. Dieses Ergebnis läßt sich mit dem Bild erklären, bei dem sich Cluster von TCNQ in die Matrix CuPc einlagern. Im letzten Teil des Kapitels werden verschiedene Dotiermodelle vorgestellt und auf die verschiedenen Meßdaten angewendet. Die Daten können am besten angepaßt werden, wenn von einem Füllen und Entleeren gaußförmig verteilter elektronischer Zustände in der Energielücke der organischen Halbleiter ausgegangen wird. Die Zustandsdichte im betrachteten Energiebereich beträgt im Mittel $1,0 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$. Dies entspricht dem Wert, der auch bei den Schichtgitterexperimenten gefunden wurde.

Teil IV.

**Anorganisch-Organische Hybridsysteme
für die solare Energiewandlung**

13. Möglichkeiten der Volumensensibilisierung

13.1. Einführung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde aufgezeigt, daß organische Absorbermaterialien zwar potentielle Kandidaten zur solaren Energiewandlung sind, allerdings aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften starke Limitierungen in ihren Effizienzen aufweisen. Neue Technologien könnten hier Abhilfe schaffen. Bei Verwendung organischer Materialien bietet beispielsweise das Mischen von Donor- und Akzeptormaterialien eine Möglichkeit der Effizienzsteigerung. Der entsprechende Zelltypus wird Bulk-Heterojunction-Solarzelle genannt. Die damit erzeugten Photoströme liegen im Bereich von ca. 5 mA/cm^2 , was eine Verdoppelung im Vergleich zu den Bilayer-Zellen ist [88] und zu einem Wirkungsgrad von ca. 5 % führt. Durch das Durchdringungsgefüge der beiden Phasen entsteht eine hohe Grenzflächendichte im Bauteil. Dadurch steigert sich die Wahrscheinlichkeit zur Trennung der Frenkel-Exzitonen, da im Vergleich zu den Bilayer-Zellen kleinere Strukturen bei gleichzeitig hoher Absorption vorhanden sind. Durch das Durchdringungsgefüge müssen die getrennten Ladungsträger jedoch längere Wege bis zu ihrem entsprechenden Kontakt zurücklegen. Deswegen und aufgrund der hohen Grenzflächendichte erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, mit einem anderen Ladungsträger zu rekombinieren: Die Effizienz des Ladungstransports in der Schicht sinkt dementsprechend. Gleichzeitig ist die quadratische Rekombination [89] ein paralleler Widerstand im Bauteil, dessen Vorhandensein sich auch auf den Füllfaktor der Zellen auswirkt und den Wirkungsgrad senkt¹.

Abhilfe könnte eine Verbesserung des Transports in den Zellen schaffen. Hier liegt es nahe, eine Phase durch ein anorganisches Material zu ersetzen und somit einen anorganisch-organischen Heterokontakt zu schaffen. In anorganischen Materialien sind die Transporteigenschaften gegenüber den organischen Materialien wesentlich verbessert. Die Ladungsträger sind hier über den Kristall delokalisiert. Erste Ideen gab es dazu von Smertenko et al. [90], die einen CdS / Phthalocyanin Heterokontakt als Donor-Akzeptor-System in einer Bilayer-Zelle vorgestellt haben. Der Kurzschlußstrom der von ihnen vorgestellten Zelle beträgt allerdings ohne Optimierung der Parameter nur $1,88 \mu\text{A/cm}^2$, der Wirkungsgrad ist $3 \cdot 10^{-4} \%$.

Heterokontakte aus anorganischen und organischen Materialien sind auch von der Grätzel-Zelle bekannt, wo die Oberfläche von porösem Titandioxid (TiO_2) mit einem Farbstoff benetzt wird [91]. Der Farbstoff absorbiert Photonen und injiziert anschließend die angeregten Elektronen in das TiO_2 . Die Löcher werden über einen Elektrolytkontakt abgeführt. Der Vorgang der Injektion der Ladungsträger in das TiO_2 wird auch Sensibilisierung des Titandioxids genannt und erhöht den Photostrom der Solarzelle. Titandioxid besitzt eine Bandlücke von $3,4 \text{ eV}$ [66]. Mit TiO_2 als alleinigem Absorber ergäbe sich damit ein Kurzschlußstrom von $2,4 \text{ mA/cm}^2$ (berechnet durch Integration des Sonnenspektrums). Der gemessene Kurzschlußstrom der sensibilisierten Grätzel-Zelle beträgt jedoch $11,5 \text{ mA/cm}^2$, was zu einem Wirkungsgrad von 12 % führt. Der um einen Faktor fünf erhöhte Photostrom bestätigt die hohe Quanteneffizienz der Sensibilisierung. Ein Nachteil der Zelle ist jedoch der flüssige Elektrolyttrückkontakt, der eine hohe Anforderung an die Verarbeitung des Bauteils stellt.

¹Bei der quadratischen Rekombination rekombinieren ein bereits freies Elektron und Loch in einer Reaktion zweiter Ordnung. Im Gegensatz dazu ist die Rekombination eines Exzitons eine Reaktion erster Ordnung, die sich nur auf den Photostrom, nicht aber auf den Parallelwiderstand des Bauteils auswirkt.

Sowohl das Mischen unterschiedlicher Materialien als auch die Sensibilisierung stellen also eine Möglichkeit zur Effizienzsteigerung von solaren Energiewandlern mit organischen Komponenten dar. Die Volumensensibilisierung [43] koppelt dabei beide Ansätze und verknüpft sie mit einem so genannten Zwei-Photonen-Prozeß. Die Vorstellung hierbei ist, daß ein Absorbermaterial aus einer anorganischen Matrix und darin eingelagerten organischen Molekülen besteht (Kompositmaterial). Die organischen Moleküle haben die Aufgabe, Photonen möglichst effizient zu absorbieren. Die angeregten Ladungsträger werden anschließend in die anorganische Matrix injiziert (Sensibilisierung). Letztendlich transportiert die Matrix die Ladungsträger effizient zu den Kontakten. Der Transport kann dabei auch durch ein aufgebrachttes elektrisches Feld unterstützt werden. Durch dieses Verfahren kann versucht werden, die jeweils positiven Eigenschaften (Organik: Absorption, Anorganik: Transport) der verwendeten Materialien zu koppeln und entsprechend auszunutzen.

13.2. Die Photosynthese: Ein Zwei-Photonen-Prozeß in der Natur

Eine Möglichkeit der Sensibilisierung anorganischer Halbleiter ist die Ausnutzung eines Zwei-Stufen-Prozesses, damit die angeregten Ladungsträger eine möglichst hohe Energie besitzen. Die höhere Energie der angeregten Ladungsträger kann dann zu einer hohen Photospannung führen. Der Zwei-Stufen-Prozeß ist hierbei die Absorption zweier Photonen unter gleichzeitiger Erzeugung eines einzigen angeregten Ladungsträgerpaares, welches die Energie beider Lichtquanten aufnimmt. Ein typisches Beispiel hierfür liefert die Lichtreaktion der Photosynthese². Bei der Lichtreaktion werden Photonen absorbiert. Daraufhin wird ein Wassermolekül gespalten und Sauerstoff freigesetzt. Weiterhin stellt die Lichtreaktion NADPH bereit, eine Molekül, das die für die Glukosesynthese benötigte Energie in die anschließende Dunkelreaktion (Calvin-Zyklus) der Photosynthese einschleust. Das Energieschema der Lichtreaktion (auch Z-Schema genannt) ist in Abbildung 13.1 dargestellt.

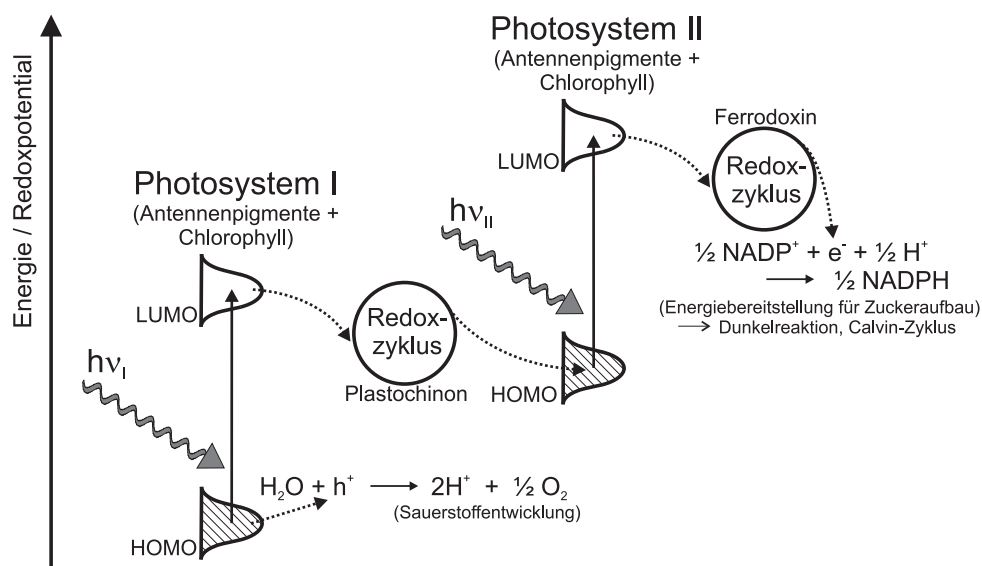


Abbildung 13.1.: Sogenanntes Z-Schema der Lichtreaktion der Photosynthese. Der Name rührt von dem Z-förmigen Verlauf, den der Weg des angeregten Elektrons aufgrund des Zwei-Photonen-Prozesses im Diagramm nimmt. Es ist zu erkennen, wie die Energie zweier Photonen ($h\nu_1$ und $h\nu_2$) verwendet wird, um die Energiedifferenz zwischen den Redoxpotentialen von Wasser und NADP^+ zu überwinden. Weitere Erläuterungen zur Abbildung finden sich im Text.

Die Reaktionsprodukte der Lichtreaktion sind Wasser und NADP^+ . Das Elektron muß also zumindest die Energiedifferenz der Redoxpotentiale beider Stoffe überwinden, um die Reaktion erfolg-

²Die Quellen für diesen gesamten Abschnitt finden sich in [92]

reich ablaufen zu lassen. Die benötigte Energie beträgt 1,13 eV (entspricht einer Wellenlänge von $\lambda \approx 1100$ nm) und wäre damit auch schon mittels eines einzigen Photosystems erreichbar. Die in Wirklichkeit benötigte Energie ist allerdings um einiges größer, es ist nämlich mindestens der Unterschied zwischen dem „Ionisationspotential“ des Wassers und der „Elektronenaffinität“ von Ferredoxin (zweites Redoxsystem). Das liegt daran, daß Redoxsysteme zum effizienten Ablauf der Lichtreaktion benötigt werden und dabei einige essentielle Aufgaben übernehmen:

- Der Ladungstransfer von den Photosystemen auf die Redoxsysteme verläuft sehr rasch (einige Picosekunden), so daß eine Rekombination des Elektronen-Loch-Paares auf den Photosystemen äußerst unwahrscheinlich wird.
- Die Verweildauer der Ladungsträger auf den Redoxsystemen ist vergleichsweise lang (im Sekundenbereich), so daß die Redoxsysteme als Ladungsträgerpuffer gelten können. Dies ist insbesondere beim Plastochinon-Redoxsystem von essentieller Bedeutung. Wie weiter unten in Abschnitt 16 gezeigt werden soll, ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes eine entscheidende Einflußgröße bei der Effizienz eines Zwei-Photonen-Prozesses.
- Die energetischen Lagen der Zustände der Redoxsysteme sind an die energetischen Lagen der Zustände der Photosysteme bzw. NADPH^+ angepaßt. Die Systeme übernehmen quasi die stufenweise Thermalisierung der Ladungsträger zu den entsprechenden Zielzuständen, wobei auch noch ATP, ein weiterer Energieträger der Zellen, synthetisiert werden kann.
- Die Redoxsysteme sind in der Regel Enzyme, die auch den notwendigen räumlichen Transport der angeregten Ladungsträger übernehmen. Ferner wirken Teile der Systeme als Protonenpumpen, um das bei der Wasserspaltung bereitgestellte H^+ -Ion durch Zellmembranen zu transportieren.

Die Lichtreaktion der Photosynthese besitzt eine Energiewandlungseffizienz von ca. 8 %, wenn die in Form von NADPH und ATP pro Zeit gebundene Energie im Verhältnis zur einfallenden Lichtleistung betrachtet wird. Wird die Effizienz der Lichtreaktion unter monochromatischem Licht mit Wellenlängen von ca. 700 nm betrachtet (Absorptionsmaxima der Photosysteme), so ist eine Effizienz von bis zu 35 % zu beobachten. Die Lichtreaktion ist also ein vergleichsweise effizientes System der solaren Energiewandlung. Wird die Dunkelreaktion jedoch hinzugerechnet (also der Aufbau von Biomasse), so ergibt sich eine Effizienz von ca. 0,1 % für C3-Pflanzen und von ca. 1,4 % für C4-Pflanzen³. Der Hauptgrund für den schlechten Wirkungsgrad beim Aufbau von Biomasse ist zum einen der Zerfall von ATP in ADP und einen Phosphatrest, wobei die dort gespeicherte Energie thermalisiert wird. Zum anderen ist die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre sehr gering und stellt den limitierenden Faktor für den Dunkelzyklus dar.

Zusammenfassend muß allerdings betont werden, daß die Photosynthese ein Ergebnis der biologischen Evolution und deswegen kein System ist, welches zwingenderweise hocheffizient arbeiten muß. Abseits der modernen Lebensgewohnheiten in den heutigen Zivilisationsgesellschaften besitzen Wirtschaftlichkeit und Zeit noch ihre ursprünglichen und natürlichen Stellenwerte, die sogar dazu führen, daß der Baum seine unter großem Aufwand entwickelten Solarzellen im Herbst einfach wegwerfen kann.

13.3. Zwei-Photonen-Prozesse zur Sensibilisierung

Bei der Beschreibung der Photosynthese wurde aufgezeigt, daß mit zwei gekoppelten Absorptionsschritten ein Elektron auf eine Energiestufe angehoben werden kann, die maximal der Summe der Energie beider absorbierten Lichtquanten entspricht. Bei der Lichtreaktion der Photosynthese wird das angeregte Elektron von einem Redoxsystem aufgenommen und das Loch auf das Wasser

³C3- und C4-Pflanzen besitzen unterschiedliche Abläufe im Calvin-Zyklus, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome im beteiligten CO_2 -Akzeptor jeweils verschieden ist.

übertragen. Es ist nun vorstellbar, daß das Redoxsystem und das Wasser durch die Bandkanten eines anorganischen Halbleiters ersetzt werden. Das Leitungsband würde die angeregten Elektronen aufnehmen und das Valenzband die zurückbleibenden Löcher. Das ist die Volumensensibilisierung eines anorganischen Halbleiters. Diese gedankliche Übertragung ist schematisch in Abbildung 13.2 dargestellt.

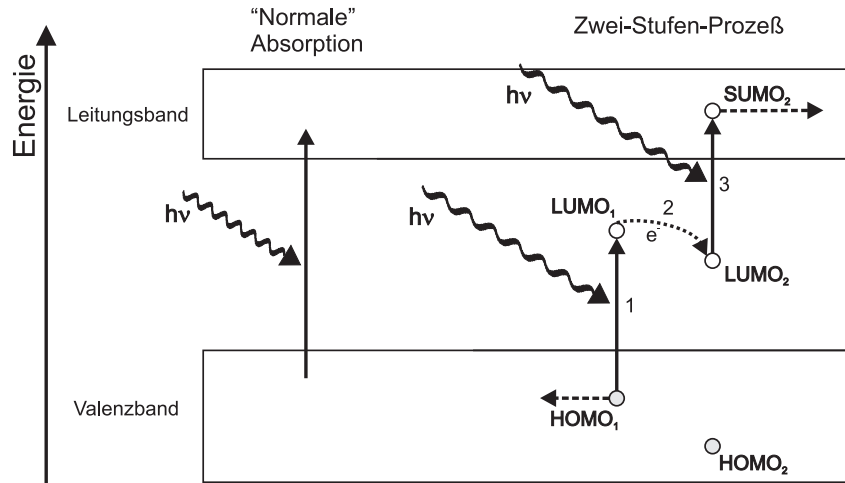


Abbildung 13.2.: „Normale“ Absorption eines Halbleiters und Sensibilisierung durch einen Zwei-Stufen-Prozess. Bei der normalen Absorption werden nur Lichtquanten mit einer Energie größer als die Bandlücke absorbiert. Der Photostrom des Bauteils ist bei großen Bandlücken dementsprechend klein. Bei der Sensibilisierung kann ein Elektron in zwei Stufen angeregt werden. Dabei werden zwei Photonen geringerer Energie benötigt, um eine große Energiestufe zu überwinden.

Bei der „normalen“ Absorption wird ein Elektron in einem Schritt aus dem Valenzband des anorganischen Halbleiters in dessen Leitungsband angeregt. Je größer die Bandlücken sind, desto weniger Photonen aus dem Gesamtspektrum können absorbiert werden. Für eine Solarzelle heißt das, daß der Photostrom I_{ph} mit größer werdender Bandlücke des Halbleitermaterials abnimmt. Der maximal mögliche Photostrom kann mit Hilfe von Gleichung 13.1 berechnet werden. Hierbei ist ϕ_S das Sonnenspektrum mit der Temperatur der Sonnenoberfläche $T_S = 6000$ K. e ist die Elementarladung und α der Normierungsfaktor für AM1,5-Bedingungen ($\alpha = 1,36 \cdot 10^{-5}$ bei einer Gesamtstrahlungsleistung von 1000 W/cm^2). Der Verlauf von I_{ph} mit steigender Bandlücke E_G ist in Abbildung 13.3 gezeigt.

$$I_{ph} = e \cdot \int_{E_G}^{\infty} \phi_S \, dE \quad \text{mit} \quad \phi_S = \alpha \cdot \frac{2\pi \cdot E^2}{h^3 c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T_S}} - 1} \quad (13.1)$$

Andererseits wird die Photospannung V_{oc} einer Solarzelle immer höher, je größer die Bandlücke wird. Die maximale Photospannung skaliert linear mit der Bandlückengröße E_G (Ausdruck 13.2). e ist wieder die Elementarladung, wenn E_G in Joule angegeben wird. Der Verlauf von V_{oc} mit steigender Bandlücke E_G ist ebenfalls in Abbildung 13.3 gezeigt.

$$V_{oc} = \frac{E_G}{e} \quad (13.2)$$

Durch Multiplikation der Formeln für den Photostrom (13.1) und die Photospannung (13.2) läßt sich die ultimative Effizienz η^{UE} des Shockley-Queisser-Limits [93] gewinnen (Ausdruck 13.3). Der Nenner stellt hierbei die Normierung auf die Gesamtleistung des Sonnenspektrums dar. Auf die ultimative Effizienz von Hybridsolarzellen soll in Kapitel 16 eingegangen werden.

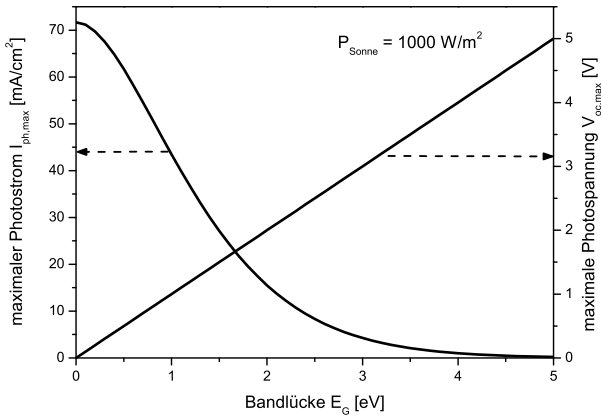


Abbildung 13.3.: Maximaler Photostrom und maximale Photospannung einer idealen Solarzelle. Die Kalkulation geht davon aus, daß die Sonne ein schwarzer Strahler mit einer Temperatur von 6000 K ist und eine Gesamtstrahlungsleistung von 1000 W/m^2 auf der Erdoberfläche erzeugt (AM1,5-Bedingungen). Die Bandlückenenergie ist dann die geringstmögliche Energie eines absorbierbaren Photons. Alle Photonen höherer Energie werden vollständig absorbiert. Der maximale Photostrom ist dann die Menge aller absorbierten Photonen. Die maximale Photospannung entspricht der Bandlücke E_G des Absorbermaterials.

$$\eta^{UE} = \frac{E_G \cdot \int_{E_G}^{\infty} \phi_S \, dE}{\int_0^{\infty} E \cdot \phi_S \, dE} \quad (13.3)$$

Eine potentiell hocheffiziente Solarzelle könnte demnach aus einem Absorbermaterial mit großer Bandlücke bestehen, da dies eine hohe Photospannung liefert. Die dort kleinen Photoströme können durch einen Zwei-Stufen-Prozeß erhöht werden, wobei zusätzliche Ladungsträger in die Bänder des Halbleiters injiziert werden.

Wie bei der Photosynthese ist es denkbar, daß der Zwei-Stufen-Prozeß auf zwei organischen Molekülen stattfindet. Die Moleküle besitzen dabei in der Regel einen höchsten besetzten Zustand (HOMO) und einen niedrigsten unbesetzten Zustand (LUMO), die durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Daneben gibt es noch weitere Zustände, die energetisch höher oder tiefer liegen und im besetzten Fall SOMO (zweites besetztes Orbital) und im unbesetzten Fall SUMO (zweites unbesetztes Orbital) genannt werden. Bei dem in Abbildung 13.2 gezeigten Fall wird nun ein Elektron aus dem HOMO des ersten organischen Moleküls in dessen LUMO angeregt (1). Das angeregte Elektron muß nun auf das zweite Photon warten. Da die Rekombination in der Regel schneller ist als die Ankunft des zweiten Photons (siehe weiter unten), muß das Elektron in einen zeitlich stabilen angeregten Zustand versetzt werden (2), welcher hier mit LUMO_2 bezeichnet ist. Aus diesem Zustand kann nun eine weitere Anregung erfolgen (3). Danach können das Elektron und das Loch in die jeweiligen Bänder injiziert werden. Das Molekül, dem die mit dem Index 1 beschrifteten Orbitale angehören, übernimmt hierbei die Funktion eines Donors. Analog dazu übernehmen die mit dem Index 2 beschrifteten Orbitale die Funktion eines Akzeptors.

In Abbildung 13.2 ist eine Möglichkeit eines Zwei-Stufen-Prozesses gezeigt. Prinzipiell sind aber mehrere dieser Möglichkeiten denkbar, abhängig von der relativen Lage der Molekülorbitale zu den Bändern des anorganischen Materials. Drei dieser Szenarien zeigt die Abbildung 13.4.

Szenario A beschreibt die Situation, wie sie auch schon in Abbildung 13.2 gezeigt ist. Die erste Anregung findet auf dem Donormolekül statt (1), das Elektron wird anschließend zum Akzeptormolekül transferiert (2), wo die zweite Anregung stattfindet (3). Szenario B ist ähnlich, jedoch findet hier die erste Anregung auf dem Akzeptormolekül statt (1). Danach wird das entstehende Loch mit einem Elektron gefüllt, welches vom Donormolekül bereitgestellt wird (2). Dies ist der angeregte Zustand, von wo aus die zweite Anregung stattfinden kann, nämlich aus dem zweiten besetzten Orbital (SOMO) des Donormoleküls in sein nun halbbesetztes höchstes besetztes Orbital (HOMO) (3).

Die Szenarien A und B beschreiben mehr oder weniger identische Prozesse, die sich nur in der Abfolge der Ereignisse unterscheiden. Die elektronische Anpassung zwischen den Molekülen ist

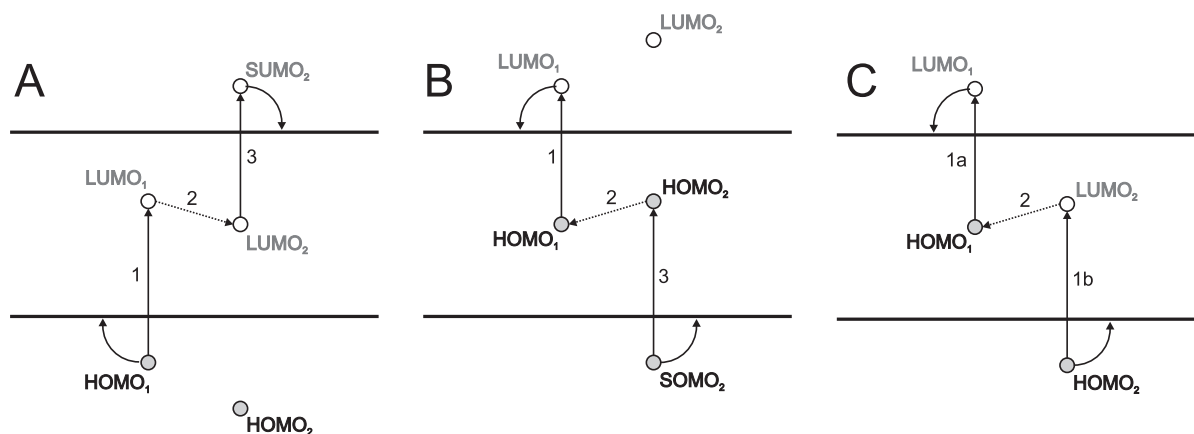


Abbildung 13.4.: Drei Möglichkeiten eines Zwei-Stufen-Prozesses zur Sensibilisierung. Bei Szenario A findet die erste Anregung auf dem donorartigen Molekül statt und das angeregte Elektron wird zum Akzeptor transportiert. Bei Szenario B findet die erste Anregung auf dem Akzeptor statt. Das entstehende Loch wird anschließend von einem vom Donor bereitgestellten Elektron gefüllt. Szenario C stellt eine symmetrische Situation dar, wo auf beiden Molekülen unabhängig voneinander Anregungen stattfinden und sich die zurückbleibenden Ladungsträger treffen.

in beiden Szenarien identisch. Die elektronische Anpassung zwischen den Molekülen und dem anorganischen Material ist allerdings unterschiedlich. In Szenario B besitzen alle Moleküle ein geringeres Ionisationspotential als in Abbildung A. Die Orbitale der Moleküle von Szenario B sind also einfach energetisch „nach oben“ verschoben.

Szenario C unterscheidet sich prinzipiell von den beiden anderen Beispielen. Die Situation ist „symmetrisch“, wobei beim Donormolekül der LUMO oberhalb der Leitungsbandkante und beim Akzeptormolekül der HOMO unterhalb der Valenzbandkante liegt. Beide Absorptionsschritte (1) können unabhängig voneinander erfolgen. Der Schritt (2) beschreibt eine Art Annihilationsprozess.

Für alle drei Szenarien gilt eine gemeinsame Regel: Damit die Sensibilisierung stattfinden kann, muß die Energie des angeregten Elektrons größer sein als die des Leitungsbandminimums des anorganischen Halbleiters. Ebenso muß die Energie des zurückbleibenden Lochs geringer sein als die Energie des Valenzbandmaximum. Um Aussagen über eine mögliche Injektion von Ladungsträgern machen zu können, muß demzufolge die elektronische Anpassung der Valenzorbitale der organischen Moleküle an die elektronischen Bänder des anorganischen Materials bekannt sein. Diese Anpassung kann mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Einige Messungen dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen und werden im Verlauf des Kapitels 14 präsentiert.

13.4. Der stabile angeregte Zustand

Es ist offensichtlich, daß der angeregte Zustand eine gewisse Lebensdauer besitzen muß, um die Ankunft des zweiten Photons zu erwarten. Zur zeitlichen Aufrechterhaltung des angeregten Zustands gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, von denen hier zwei kurz angesprochen werden sollen: Zum einen ist dies die Besetzung eines angeregten **Tripletzustandes** auf dem gleichen Molekül. Zum anderen ist die räumliche Trennung des angeregten Elektrons von seinem Loch durch ein chemisch gekoppeltes Donor-Akzeptor-System (**Diade**) vorstellbar. Beide Möglichkeiten sollen kurz erläutert werden.

Wir beginnen mit dem **Tripletzustand** und betrachten nun wieder die in Abbildung 13.2 gezeigte Situation. Die zwei Elektronen, die den Grundzustand des organischen Systems (HOMO₁) besetzen, müssen antiparallele Spins besitzen. Das angeregte Elektron kann nun nach der ersten

Absorption entweder seinen Spin beibehalten und einen angeregten Singulettzustand besetzen oder seinen Spin wechseln und in einen angeregten Triplettzustand relaxieren [10]. Der Singulettzustand besitzt in der Regel eine sehr kurze Lebensdauer (z.B. für Anthracen $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ s). Sein strahlender Zerfall wird Fluoreszenz genannt. Der Triplettzustand besitzt im Gegensatz dazu eine vergleichsweise lange Lebensdauer (z.B. für Anthracen $\tau = 4 \cdot 10^{-2}$ s) [10]. Dies liegt daran, daß die nun parallelen Spins der Ladungsträger im Grundzustand und im Triplettzustand eine sofortige Relaxation verbieten. Trotzdem gibt es eine quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination, die aus der Spin-Bahn-Kopplung der beteiligten Ladungsträger herrührt und vom Atomgewicht der im Molekül enthaltenen Atome beeinflusst werden kann. Diese Eigenschaft wird z.B. in organischen Leuchtdioden ausgenutzt, um deren Leuchteffizienz zu erhöhen [94,95]. Der strahlende Zerfall des Triplettzustandes wird Phosphoreszenz genannt. Ist die Lebensdauer des Triplettzustandes ausreichend groß, kann das angeregte Elektron in einen weiteren höheren Zustand angeregt werden, bevor es mit seinem Loch zerstrahlt. Damit ist es für einen möglichen Zwei-Photonen-Prozess nutzbar.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von **Diaden**. Diaden sind Farbstoffmoleküle, die aus zwei chemisch miteinander verknüpften Einheiten bestehen. Der Prototyp einer Diade ist die Verknüpfung einer Porphyrin- und einer Chinoneinheit zu einer Porphyrin-Chinon-Diade, deren einfachster Typ in Abbildung 13.5 gezeigt ist.

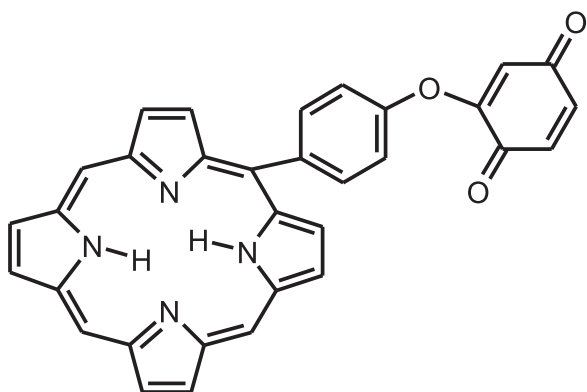


Abbildung 13.5.: Einfache Form einer Porphyrin-Chinon-Diade. Die Porphyrin- und die Chinoneinheit sind durch eine Brücke (hier ein Benzolring) miteinander verknüpft. Der Porphyrinring wirkt als Donor des Moleküls. Der Chinonpart stellt den Akzeptor dar, der durch den Sauerstoff eine höhere Elektronegativität als der Chinonpart besitzt. Dadurch erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons auf der Chinoneinheit, was die Lebensdauer des angeregten Zustandes vergrößert.

Die Chinoneinheit besitzt durch den in ihr enthaltenen Sauerstoff eine höhere Elektronegativität als die Porphyrineinheit und wirkt deswegen als Akzeptor. Nach der Absorption eines Photons auf den Porphyrineinheit wird das angeregte Elektron auf einen energetisch günstiger liegenden unbesetzten Zustand auf der Chinoneinheit transferiert und damit räumlich von dem auf der Porphyrineinheit zurückbleibenden Loch getrennt. Durch den Energiegewinn beim Transfer ist eine Rückkehr des angeregten Elektrons zur Porphyrineinheit unwahrscheinlich. Dies erhöht die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Der derzeitige (2008) Rekord für die längste Lebensdauer des angeregten Zustandes einer Diade (Zinkchlorin - C₆₀) liegt bei Raumtemperatur bei 230 μ s (120 s bei -150 °C) und wurde von Ohkubo et al. gefunden [96]. Leider sind Diaden nicht verdampfbar, so daß sich hier ein entscheidender Nachteil beim Aufbringen auf Substrate im UHV ergibt. Aus diesem Grund wurden im Verlauf dieser Arbeit nur Einzelbestandteile untersucht. Zwischenzeitlich läuft im Fachgebiet Oberflächenforschung ein Projekt, welches sich unter anderem mit der chemischen Verknüpfung verdampfbarer Einzelbestandteile auf Substraten beschäftigt.

13.5. Mögliche Materialien

13.5.1. Anorganische Halbleiter

Als anorganische Matrix für eine Volumensensibilisierung kommen viele Materialien in Betracht. Zum einen sollte die Bandlücke des Materials ausreichend groß sein. Zum anderen sollte es

verdampfbar sein, um relativ einfach Mischungen mit den organischen Molekülen herstellen zu können. Materialien, die diese Anforderungen erfüllen, und auch bereits in Solarzellen verwendet werden, sind sogenannte II-VI-Halbleiter, also Verbindungen mit den möglichen Kationen Zink und Cadmium sowie einem Chalkogen. II-VI-Halbleiter finden sich beispielsweise in Dünnschichtsolarzellen, wie z.B. CdTe oder CdS.

Im vorliegenden Fall wurde Zinkselenid (ZnSe) gewählt. Zinkselenid kristallisiert bei Raumtemperatur in der kubischen Zinkblendestruktur mit der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Seine Bandlücke beträgt 2,7 eV. Die Gitterkonstante ist $a = 5,41 \text{ \AA}$. Die effektiven Massen der Ladungsträger betragen $m_e^* = 0,17 m_0$ für Elektronen und $m_h^* = 0,75 m_0$ für Löcher. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten betragen $\mu_e = 530 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Elektronen und $\mu_h = 28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Löcher. ZnSe besitzt eine direkte Bandlücke am Γ -Punkt der Dispersionsrelation. Weiterhin kann Zinkselenid bei erhöhten Temperaturen in der hexagonalen Wurtzitstruktur kristallisieren⁴. Eine Skizze der kubischen Struktur und ein Phasendiagramm [98] von Zink und Selen sind in Abbildung 13.6 gezeigt.

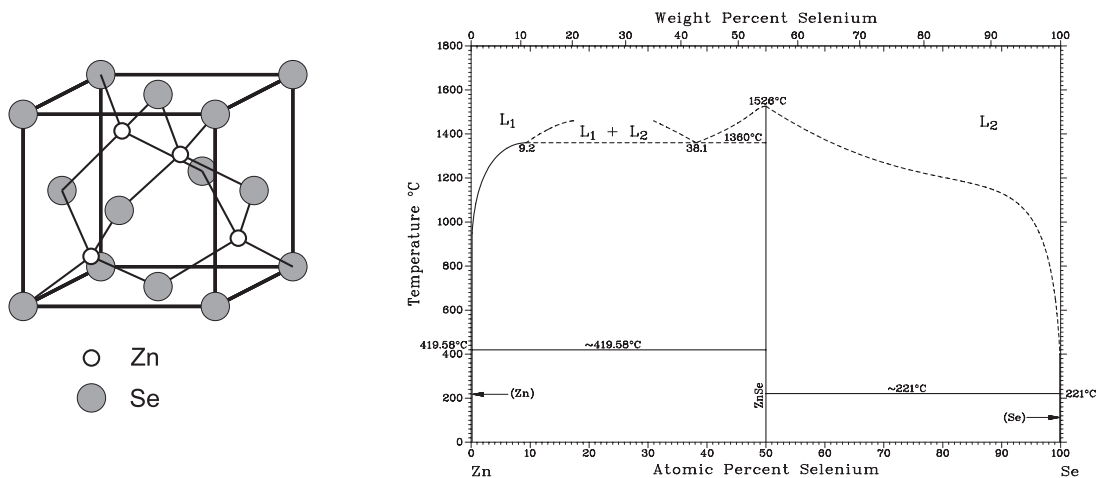


Abbildung 13.6.: (links) Kristallstruktur von Zinkselenid. ZnSe kristallisiert in der Zinkblendestruktur. Dabei besetzen die Selenatome die Plätze eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Die Zinkatome besetzen Tetraederlücken, so daß sich in einer Einheitszelle gleich viele Zink- und Selenatome befinden. (rechts) Phasendiagramm der Elemente Zink und Selen. Es gibt genau eine hochschmelzende intermetallische Verbindung, nämlich ZnSe.

Die kubische Struktur des ZnSe besteht aus einer kubisch flächenzentrierten Basis, die mit den Selenatomen besetzt ist. Die Zinkatome besetzen die freien Tetraederlücken. Das Phasendiagramm zeigt, daß es nur eine stabile Phase einer Mischung aus Zink und Selen gibt, nämlich das Zinkselenid, welches eine hochschmelzende intermetallische Verbindung ist.

Zinkselenid besitzt ein Ionisationspotential von 6,5 eV. Im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur aufgedampfte Schichten sind an der Oberfläche intrinsisch. Das bedeutet, daß sich das Fermi-niveau mittig in der Bandlücke befindet. Außerdem besitzen diese Schichten einen erhöhten Selenanteil an der Oberfläche. Ein Tempern führt zu einer Abnahme des Selengehalts an der Oberfläche und zu stöchiometrischen Schichten, allerdings auch zu einer stärkeren n-Dotierung. [24]

13.5.2. Organische Halbleiter

Um einen Überblick über mögliche Farbstoffe für einen Zwei-Photonen-Prozess zu bekommen, bietet es sich an, die Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten von verschiedenen Farbstoffen mit den Werten für Zinkselenid zu vergleichen. Ein solcher Vergleich ist für einige typische und in der organischen Elektronik gebräuchliche Farbstoffe in Abbildung 13.7 gezeigt.

⁴Die Zahlenwerte dieses Abschnitts stammen aus [97] und [66]

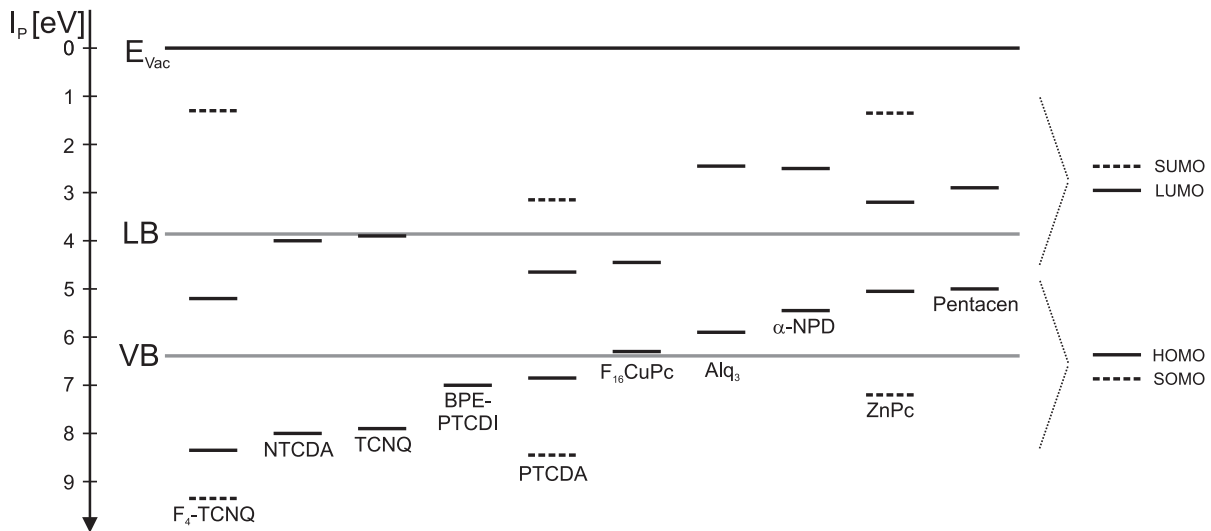


Abbildung 13.7.: Vergleich der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten verschiedener Farbstoffe mit den Werten von Zinkselenid. VB ist das Valenzbandmaximum und LB ist das Leitungsbandminimum von Zinkselenid. Die Grafik ist so angelegt, daß sich die Vakuumniveaus sämtlicher Materialien auf einer Höhe befinden (Andersonmodell). Die verschiedenen Farbstoffe sind von links nach rechts mit steigendem Ionisationspotential angeordnet. Gezeigt sind hier ausnahmsweise die Einsatzkanten von HOMO und LUMO und nicht die Maxima.

VB bezeichnet das Valenzbandmaximum von Zinkselenid. LB ist das Leitungsbandminimum. Abbildung 13.7 ist so angelegt, daß sich die Vakuumniveaus von ZnSe und den organischen Farbstoffen auf einer Höhe befinden. Diese Darstellung wird auch Andersonmodell genannt. Die Werte für die Ionisationspotentiale sind mit Hilfe von Photoemissionsmessungen bestimmt. Die Daten wurden der Quelle [14] entnommen⁵ und entstammen eigenen Messungen⁶ [24].

Aus der Auftragung lassen sich Aussagen über potentielle Kandidaten für eine mögliche Elektronen- oder Lochinjektion in Zinkselenid gewinnen. Im Hinblick auf Injektionsszenario C (Abbildung 13.4) muß ein potentieller Akzeptorfarbstoff ein Ionisationspotential besitzen, welches größer als jenes von Zinkselenid ist. Aus Abbildung 13.7 ist zu erkennen, daß hierfür die Farbstoffe PTCDA und BPE-PTCDI in Betracht kommen. Ein potentieller Donorfarbstoff muß eine Elektronenaffinität besitzen, die kleiner als diejenige von Zinkselenid ist. Hierfür kämen die Farbstoffe ZnPc und Pentacen in Betracht. $F_{16}CuPc$ liegt mit seinen Valenzorbitalen in der Bandlücke von Zinkselenid. Die restlichen Farbstoffe kommen nicht in Frage, da sie teilweise optische Lücken besitzen, die größer als die Bandlücke von Zinkselenid sind.

Die vier genannten Farbstoffe (ZnPc, PTCDA, BPE-PTCDI und Pentacen) scheinen von ihren elektronischen Eigenschaften her potentielle Kandidaten für Donor- oder Akzeptormoleküle in Verbindung mit Zinkselenid zu sein. Aus diesem Grunde wurden die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Zinkselenid und den vier Farbstoffen untersucht. Da sowohl ZnPc als auch ZnSe Zink enthalten, wurde ZnPc durch das kupferhaltige CuPc ersetzt, welches ähnliche elektronische Eigenschaften besitzt. Durch diese Substitution ergeben sich verbesserte spektroskopische Möglichkeiten, da in Substrat und Adsorbat unterschiedliche Elemente enthalten sind. Die Strukturformeln der untersuchten Farbstoffe sind in Abbildung 13.8 gezeigt.

Aus diesen Farbstoffen wurden im UHV 50 nm bis 200 nm dünne Schichten auf ITO-beschichtete (Indium-Zinn-Oxid) Glassubstrate aufgedampft. Anschließend wurden XP-Übersichtsspektren von den frisch aufgebrachtten Schichten aufgenommen (siehe Abbildung 13.9). Es ist zu erkennen, daß die Übersichtsspektren aller Moleküle die jeweils typischen Emissionslinien der ent-

⁵Das sind die Werte für F_4 -TCNQ, NTCDA, Alq_3 , α -NPD und Pentacen.

⁶Das sind die Werte für TCNQ, BPE-PTCDI, PTCDA, $F_{16}CuPc$ und ZnPc. Die Größen der Energielücken wurden in diesem Fall den Quellen [14] und [19] entnommen.

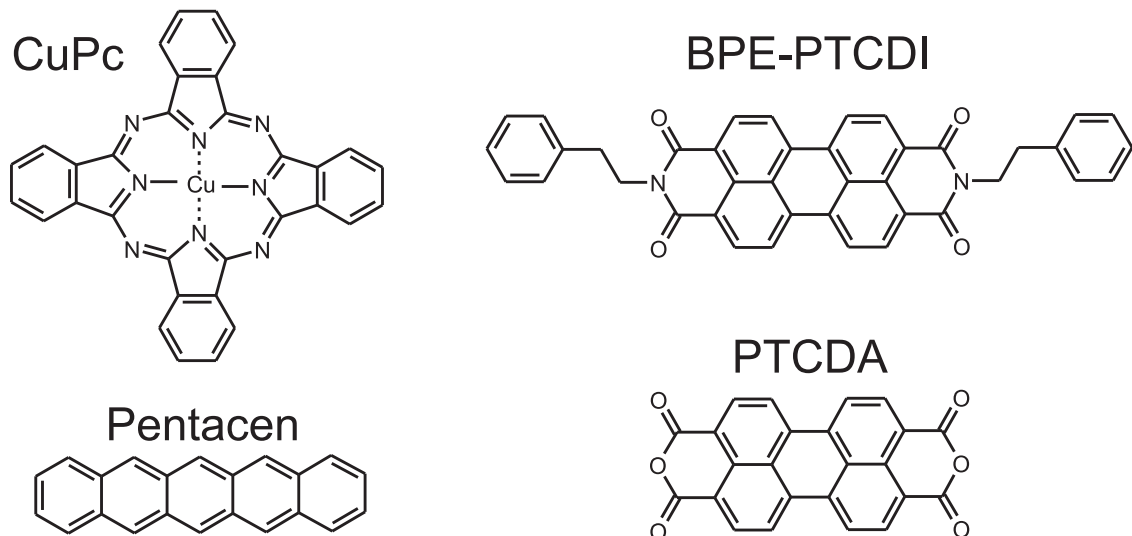


Abbildung 13.8.: Strukturformeln der untersuchten Farbstoffe. CuPc ist ein Phthalocyaninderivat. PTCDA ist ein Perylenderivat. BPE-PTCDI ist mit dem PTCDA verwandt und unterscheidet sich nur durch die veränderten Substituenten im Außenbereich des Moleküls. Pentacen ist der einfachste Fünfring-Farbstoff.

haltenen Elemente zeigen. Damit kann gezeigt werden, daß ein weitgehend kontaminationsfreies Aufbringen von organischen Filmen durch Verdampfen im UHV möglich ist.

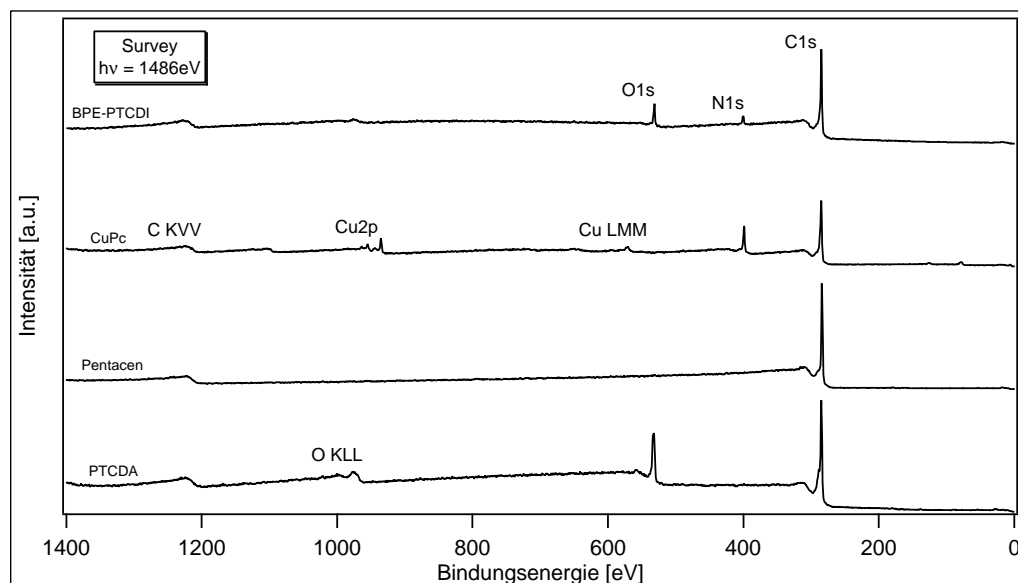


Abbildung 13.9.: XP-Übersichtsspektren der vier untersuchten organischen Moleküle. Die untersuchten Schichten sind zwischen 50 nm und 200 nm dick und wurden im UHV auf ITO-beschichtete Glassubstrate aufgedampft. Die Spektren wurden direkt nach dem Bedampfungsschritt aufgenommen.

14. Grenzflächenexperimente mit ZnSe

14.1. Experimentelle Durchführung

14.1.1. Substrate

Um die elektronische Anpassung zwischen ZnSe und den ausgewählten Farbstoffmolekülen zu bestimmen, wurden Grenzflächenexperimente durchgeführt. Dazu wurden ITO-beschichtete Glassubstrate von 1 mm Dicke verwendet. Die ITO-Schichtdicke betrug 120 nm. Die Substrate wurden mit Ethanol im Ultraschallbad für 15 min gereinigt und anschließend mit Stickstoff trockengeblasen. Danach wurden sie auf Probenträger aufgeschraubt und ins Ultrahochvakuum eingebracht. Nach dem Einbringen wurden die Substrate mit Zinkselenid aus einer selbstgebauten Evaporationszelle für jeweils eine Stunde bedampft. Die Quelltemperatur betrug dabei zwischen 730 °C und 760 °C und wurde jeweils so gewählt, daß die Schichtdicke des fertigen ZnSe-Substrats bei etwa 200 nm lag. Direkt nach dem Bedampfungsschritt wurde ein XP-Übersichtsspektrum der frisch hergestellten Schichten gemessen. Die Übersichtsspektren aller vier ZnSe-Substrate sind vergleichend in Abbildung 14.1 dargestellt.

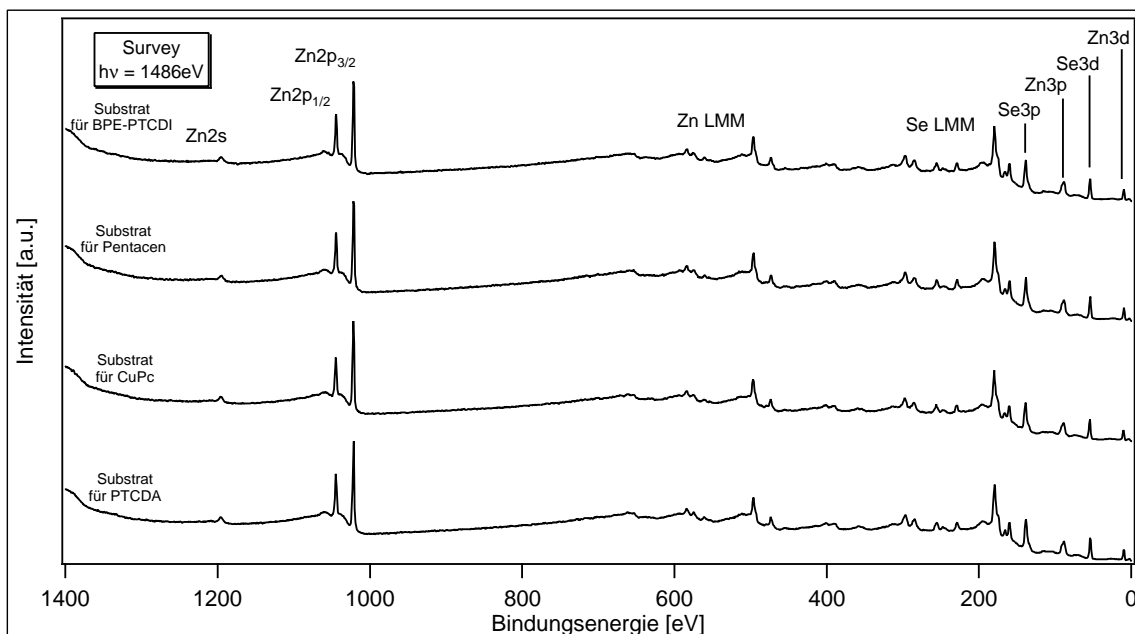


Abbildung 14.1.: XP-Übersichtsspektren der vier ZnSe-Substratschichten. Die ca. 200 nm dicken Schichten wurden im UHV auf ITO-beschichtete Glassubstrate aufgedampft. Die Spektren wurden direkt nach dem Bedampfen aufgenommen.

In den Übersichtsspektren überlagern sich die jeweils typischen Emissionen von Zink und Selen. Neben den Emissionslinien der Orbitale sind auch die stark strukturierten und sich über mehrere Elektronenvolt erstreckenden Linien der Augeremissionen Zn LMM und Se LMM zu erkennen, allerdings keine weiteren Linien. Dadurch kann gezeigt werden, daß die Oberflächen frei von Kontaminationen sind.

14.1.2. CuPc auf ZnSe

Auf eine frisch präparierte ZnSe-Schicht wurde schrittweise CuPc als Adsorbat aufgebracht. Das CuPc wurde dabei aus einer selbstgebauten Evaporationszelle verdampft. Die Referenztemperatur der Quelle betrug 360°C und wurde während des Experiments konstant gehalten. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat betrug ca. 5 cm, was einer Depositionsrate von ungefähr $10 \text{ \AA}/\text{min}$ entspricht. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 5 s. Es wurden 8 Bedampfungsschritte durchgeführt, wobei die Bedampfungszeit im Vergleich zum vorhergehenden Schritt jeweils verdoppelt wurde. Nach jedem Schritt wurden XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien von Substrat und Adsorbat gemessen, welche in Abbildung 14.2 dargestellt sind.

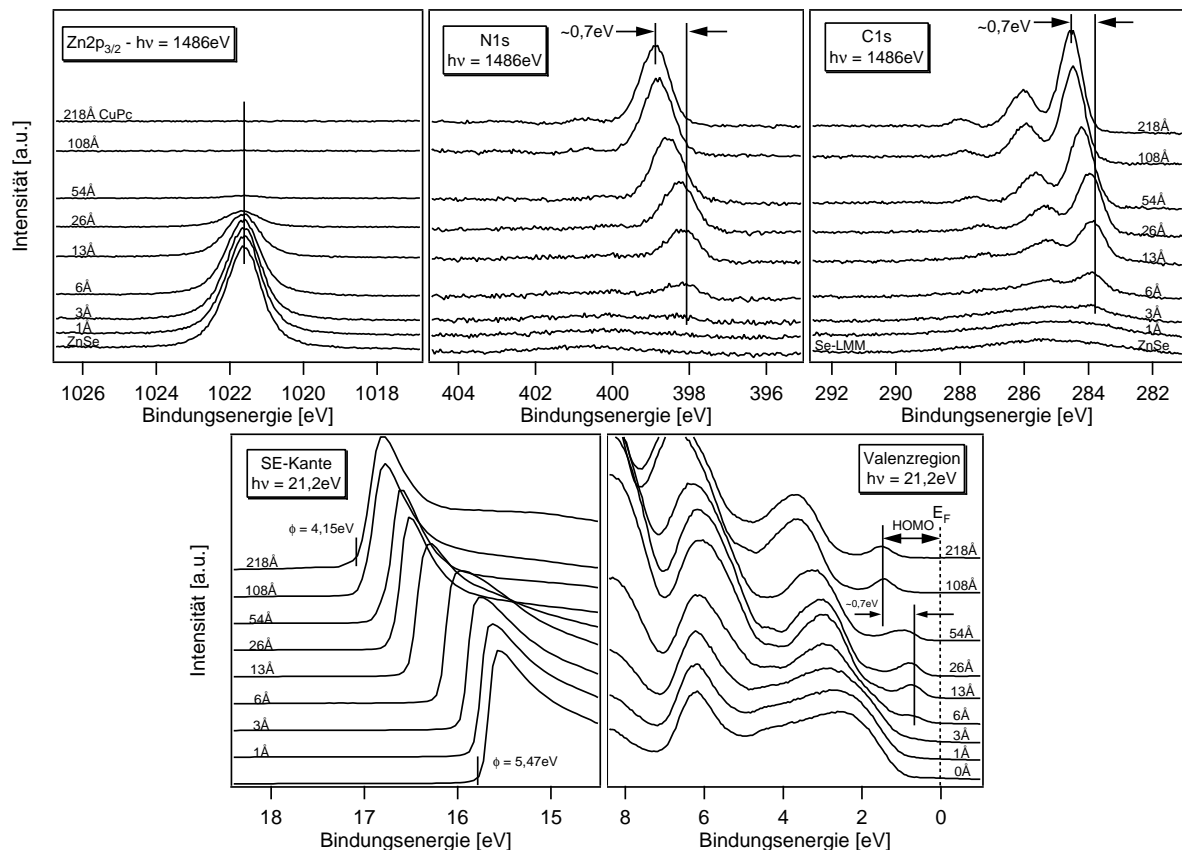


Abbildung 14.2.: XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien während der Abscheidung von CuPc auf einem ZnSe-Substrat. In der oberen Reihe sind die $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Linie des Substrats sowie die $\text{N}1s$ - und die $\text{C}1s$ -Linie des Adsorbats gezeigt. In der unteren Reihe sind die Sekundärelektronenkanten und die Emissionen des Valenzbereichs dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Intensität der Substratlinien mit steigender CuPc-Bedeckung gedämpft wird. In gleichem Maße steigt die Intensität der Adsorbatlinien. Die relative Dämpfung der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit ist in Abbildung 14.3 links gezeigt. Der Verlauf deutet darauf hin, daß die CuPc-Schicht im Frank-van-der-Merwe-Modus auf das ZnSe-Substrat aufwächst. Anhand der Wachstumsraten (Steigung der Kurve) und der mittleren freien Weglänge der Elektronen (hier $\lambda \approx 18 \text{ \AA}$) lassen sich die Schichtdicken bei jedem Meßschritt bestimmen.

Die Spektren zeigen mit steigender Schichtdicke auch Verschiebungen der Bindungsenergien. In Abbildung 14.3 sind diese energetischen Verschiebungen auf der rechten Seite in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Während sich die Lage der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emissionslinie nicht verändert, verschiebt sich die Position der $\text{C}1s$ -Adsorbatlinie mit steigender Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien. Da sich die Substratlinie nicht verschiebt, ist dies gleichbedeutend mit einem

Potentialabfall im Adsorbat. Die Austrittsarbeit ϕ verkleinert sich analog dazu, aber in stärkerem Maße als der Potentialabfall im Adsorbat. Die Differenz zwischen der Verschiebung der Adsorbatlinie und der Sekundärelektronenkante kann deswegen als Grenzflächendipol bezeichnet werden.

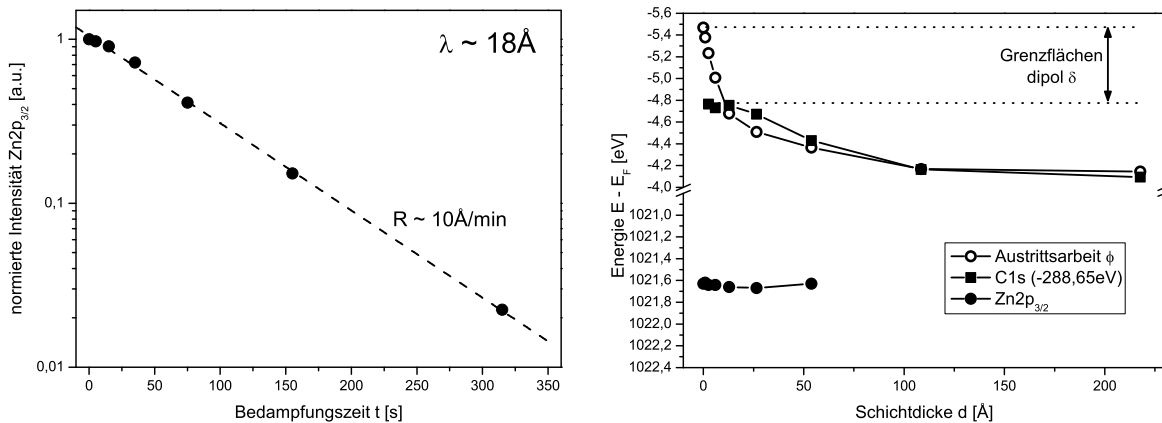


Abbildung 14.3.: (links) Verlauf der Intensität der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit von CuPc. Der Verlauf deutet auf ein Aufwachsen im Frank-van-der-Merwe-Modus hin. (rechts) Verlauf der energetischen Lage der Emissionslinien von Substrat ($Zn2p_{3/2}$), Adsorbat (C1s) und der Sekundärelektronenkante (Austrittsarbeit). Die gezeigten Verläufe deuten auf einen Potentialabfall im Adsorbat und einen Grenzflächendipol hin.

14.1.3. PTCDA auf ZnSe

Auf eine im UHV verdampfte ZnSe-Substratschicht wurde schrittweise PTCDA als Adsorbat aufgebracht. Das PTCDA wurde dabei aus einer selbstkonstruierten Evaporationszelle verdampft. Die Referenztemperatur der Quelle betrug während des Experiments durchgehend 355°C . Der Abstand zwischen Quelle und Substrat war ca. 5 cm, was einer Depositionsrate von durchschnittlich $10 \text{ \AA}/\text{min}$ entspricht (während der ersten Schritte ist die Rate etwas höher). Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 1 s. Es wurden 9 Bedampfungsschritte durchgeführt, wobei die Bedampfungszeit im Vergleich zum vorhergehenden Schritt jeweils verdoppelt wurde. Nach jedem Schritt wurden XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien von Substrat und Adsorbat gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 14.4 dargestellt.

Wie zu erwarten ist, wird die Intensität der Substratlinien mit steigender PTCDA-Bedeckung gedämpft. In gleichem Maße steigt die Intensität der Adsorbatlinien. Die relative Dämpfung der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit ist in Abbildung 14.5 links gezeigt. Der Verlauf deutet darauf hin, daß die PTCDA-Schicht im Stranski-Krastanov-Modus auf das ZnSe-Substrat aufwächst. Dabei bildet sich zuerst eine oder zwei geschlossene Monolagen, wonach dann ein Inselwachstum einsetzt. Aus den Steigungen der Kurve und der mittleren freien Weglänge der Elektronen (hier $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$) lassen sich die Schichtdicken bei jedem Meßschritt bestimmen.

Auch hier sind energetische Verschiebungen der Emissionslinien in Abhängigkeit der Adsorbatschichtdicke zu erkennen. In Abbildung 14.5 rechts sind diese energetischen Verschiebungen dargestellt. Die Lage der $Zn2p_{3/2}$ -Emissionslinie verändert sich nicht, die Position der C1s-Adsorbatlinie verschiebt sich nur unwesentlich. Dies deutet darauf hin, daß das elektrische Potential an der Grenzfläche nicht innerhalb von Raumladungszonen abfällt. Die Austrittsarbeit ϕ verkleinert sich jedoch deutlich. Deswegen kann die energetische Verschiebung der Sekundärelektronenkante als Größe des Grenzflächendipols bezeichnet werden.

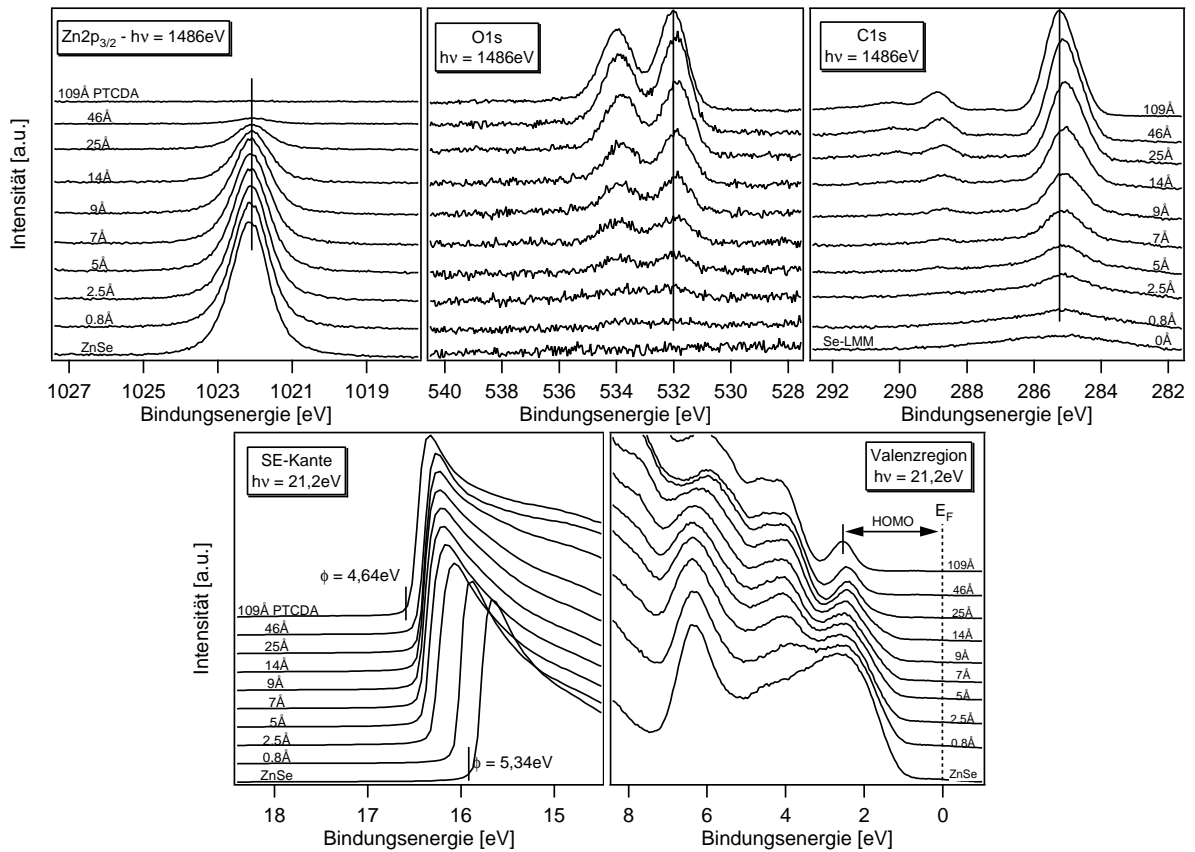


Abbildung 14.4.: XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien während der Abscheidung von PTCDA auf einem ZnSe-Substrat. In der oberen Reihe sind die Zn2p_{3/2}-Linie des Substrats sowie die O1s- und die C1s-Linie des Adsorbats gezeigt. In der unteren Reihe sind die Sekundärelektronenkanten und die Emissionen des Valenzbereichs dargestellt.

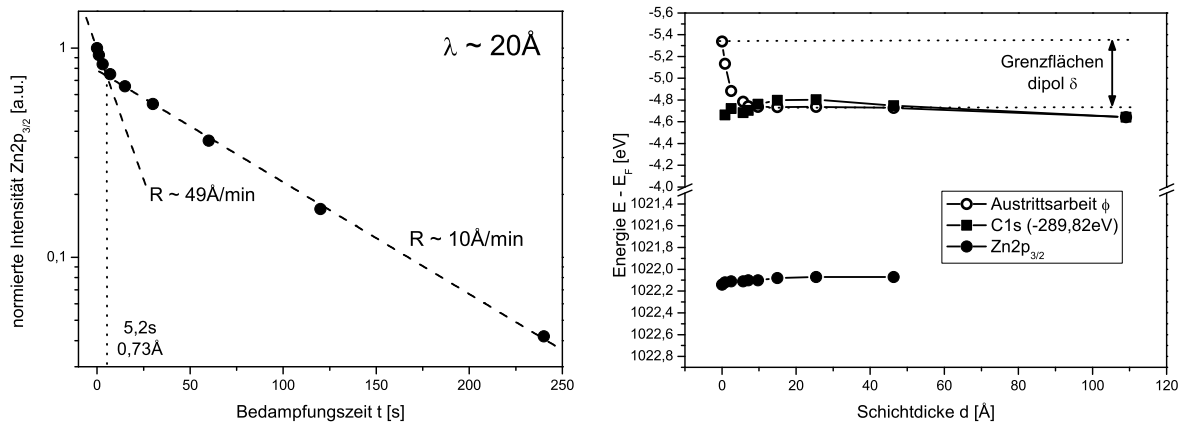


Abbildung 14.5.: (links) Verlauf der Intensität der Zn2p_{3/2}-Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit von PTCDA. Der Verlauf deutet auf ein Aufwachsen im Stranski-Krastanov-Modus hin. (rechts) Verlauf der energetischen Lage der Emissionslinien von Substrat (Zn2p_{3/2}), Adsorbat (C1s) und der Sekundärelektronenkante (Austrittsarbeit). Die gezeigten Verläufe deuten darauf hin, daß das elektrische Potential nicht in Raumladungszonen, sondern nur in einem Grenzflächendipol abfällt.

14.1.4. Pentacen auf ZnSe

Auf eine frisch präparierte ZnSe-Substratschicht wurde schrittweise Pentacen aus einer Evaporationszelle aufgebracht. Die Referenztemperatur der Quelle betrug 176 °C und wurde während des Experiments konstant gehalten. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat betrug ca. 5 cm, was einer mittleren Depositionsrate von ungefähr 1 Å/min entspricht (die Rate ist zu Beginn des Experiments etwas höher). Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 5 s. Es wurden 10 Bedampfungsschritte durchgeführt, wobei die Bedampfungszeit im Vergleich zum vorhergehenden Schritt jeweils verdoppelt wurde. Nach jedem Schritt wurden XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien von Substrat und Adsorbat gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 14.6 dargestellt.

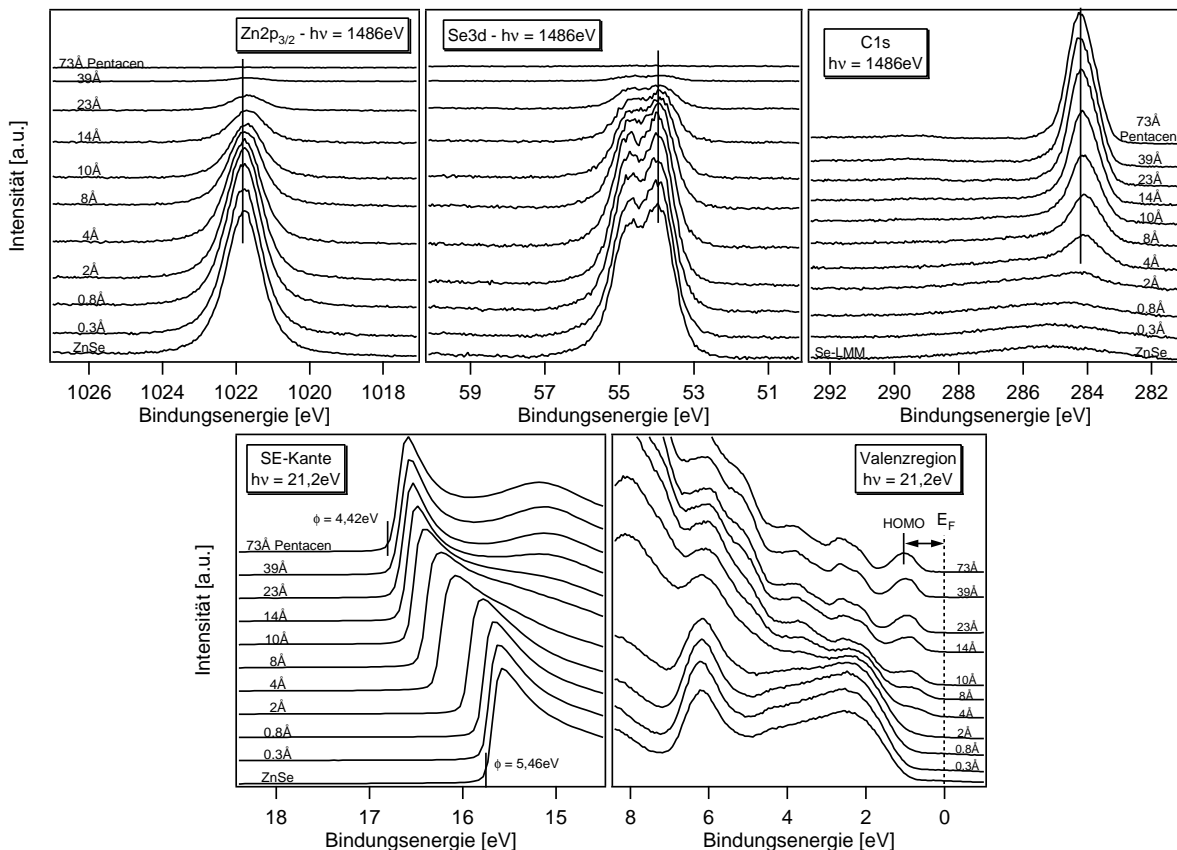


Abbildung 14.6.: XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien während der Abscheidung von Pentacen auf einem ZnSe-Substrat. In der oberen Reihe sind die $Zn2p_{3/2}$ - und die $Se3d$ -Linie des Substrats sowie die $C1s$ -Linie des Adsorbats gezeigt. In der unteren Reihe sind die Sekundärelektronenkanten und die Emissionen des Valenzbereichs dargestellt.

Wie in den vorangegangenen Experimenten ist zu erkennen, daß die Intensität der Substratlinien mit steigender Pentacenedeckung gedämpft wird. In gleichem Maße steigt die Intensität der Adsorbatlinie. Die relative Dämpfung der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit ist in Abbildung 14.7 links gezeigt. Der Verlauf deutet darauf hin, daß die Pentacenschicht wie PTCDA im Stranski-Krastanov-Modus auf das ZnSe-Substrat aufwächst. Anhand der Wachstumsraten (Steigungen der Kurve) und der mittleren freien Weglänge der Elektronen (hier $\lambda \approx 15,8 \text{ \AA}$) lassen sich die Schichtdicken bei jedem Meßschritt bestimmen.

In Abbildung 14.7 rechts sind die energetischen Verschiebungen der wichtigsten Emissionslinien in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Es ist zu erkennen, daß sich die Lage der $Zn2p_{3/2}$ -Emissionslinie nicht mit der Schichtdicke verändert. Die Position der $C1s$ -Adsorbatlinie verschiebt sich mit steigender Schichtdicke leicht zu höheren Bindungsenergien. Da sich die Substratlinie

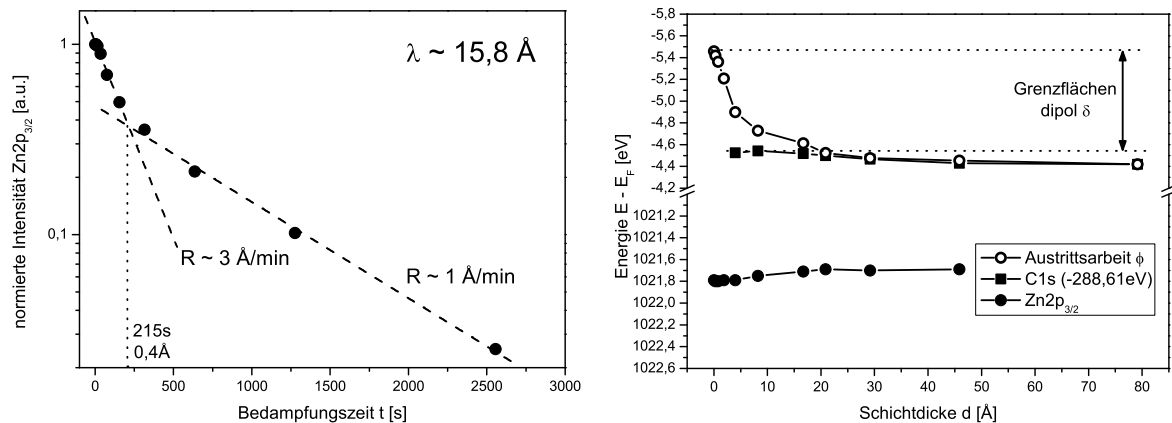


Abbildung 14.7.: (links) Verlauf der Intensität der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit von Pentacen. Der Verlauf deutet auf ein Aufwachsen im Stranski-Krastanov-Modus hin. (rechts) Verlauf der energetischen Lage der Emissionslinien von Substrat ($Zn2p_{3/2}$), Adsorbat (C1s) und der Sekundärelektronenkante (Austrittsarbeit). Die gezeigten Verläufe deuten darauf hin, daß das elektrische Potential zum Großteil nicht in Raumladungszonen, sondern nur in einem Grenzflächendipol abfällt.

nicht verschiebt, deutet dies einen Potentialabfall im Adsorbat an. Die Austrittsarbeit ϕ verkleinert sich analog dazu, aber in stärkerem Maße als der Potentialabfall im Adsorbat. Die Differenz zwischen der Verschiebung der Adsorbatlinie und der Sekundärelektronenkante kann auch hier als Grenzflächendipol bezeichnet werden.

14.1.5. BPE-PTCDI auf ZnSe

Im letzten der vier Experimente wurde BPE-PTCDI schrittweise auf eine frisch präparierte ZnSe-Substratschicht aufgebracht. Die Referenztemperatur der Quelle betrug 303°C und wurde während des Experiments konstant gehalten. Der Abstand zwischen Quelle und Substrat betrug ca. 5 cm, was einer mittleren Depositionsrate von ungefähr $3 \text{ \AA}/\text{min}$ entspricht. Auch hier ist die Rate zu Beginn des Experiments etwas höher. Die Zeitdauer des ersten Bedampfungsschritts betrug 2 s. Es wurden 11 Bedampfungsschritte durchgeführt, wobei die Bedampfungszeit im Vergleich zum vorhergehenden Schritt jeweils verdoppelt wurde. Nach jedem Schritt wurden XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien von Substrat und Adsorbat gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 14.8 dargestellt.

Auch hier ist zu erkennen, daß die Intensität der Substratlinien mit steigender BPE-PTCDI-Bedeckung gedämpft wird. In gleichem Maße steigt die Intensität der Adsorbatlinien. Die relative Dämpfung der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit ist in Abbildung 14.9 links gezeigt. Der Verlauf deutet darauf hin, daß die BPE-PTCDI-Schicht wie auch schon PTCDA und Pentacen im Stranski-Krastanov-Modus auf das ZnSe-Substrat aufwächst. Anhand der Wachstumsraten (Steigungen der Kurve) und der mittleren freien Weglänge der Elektronen (hier $\lambda \approx 15,3 \text{ \AA}$) lassen sich die Schichtdicken bei jedem Meßschritt bestimmen.

Die energetischen Verschiebungen der Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Adsorbat-schichtdicke sind in Abbildung 14.9 rechts gezeigt. Die Lage der $Zn2p_{3/2}$ -Emissionslinie verändert sich nicht. Die Position der C1s-Adsorbatlinie verschiebt sich mit steigender Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien. Da sich die Substratlinie nicht verschiebt, bedeutet dies einen Potentialabfall im Adsorbat. Die Austrittsarbeit ϕ verkleinert sich analog dazu, aber in stärkerem Maße als der Potentialabfall im Adsorbat. Die Differenz zwischen der Verschiebung der Adsorbatlinie und der Sekundärelektronenkante kann deswegen als Größe des Grenzflächendipols angesehen werden.

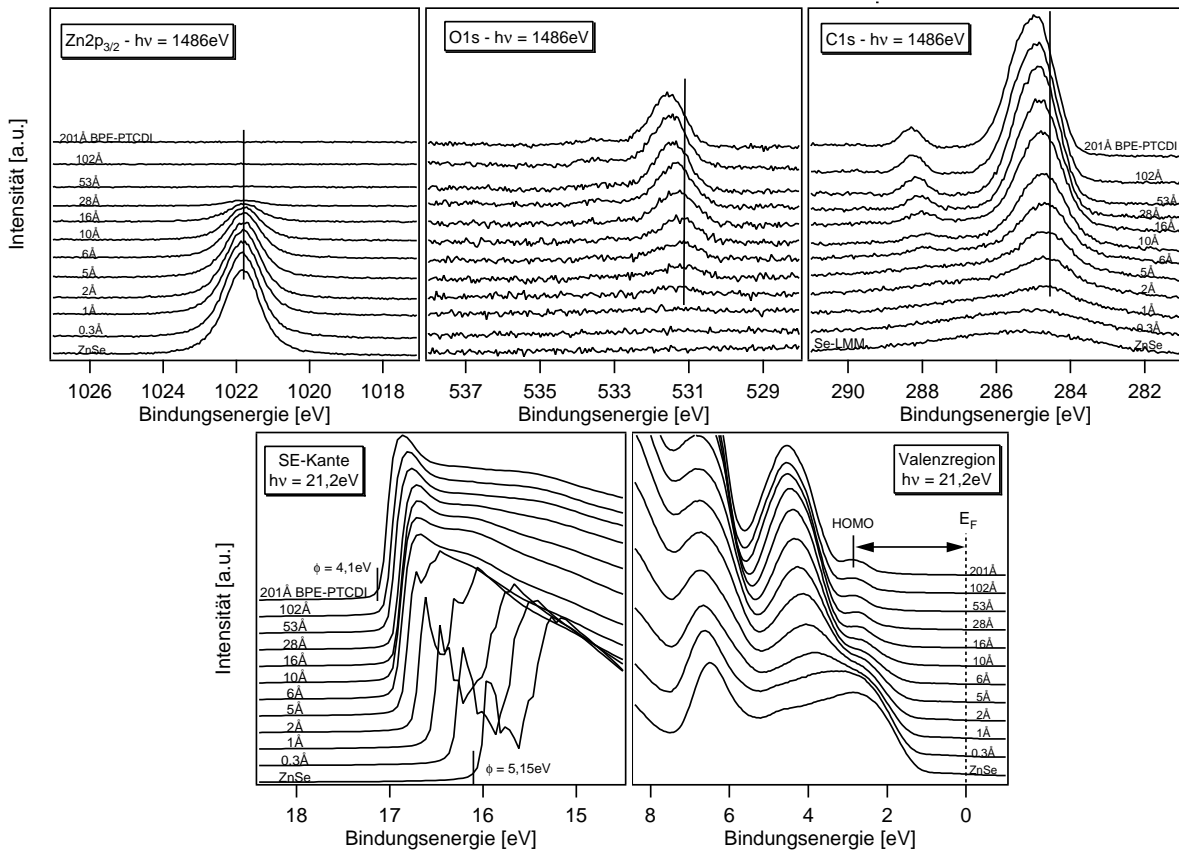


Abbildung 14.8.: XP-Spektren der wichtigsten Emissionslinien während der Abscheidung von BPE-PTCDI auf einem ZnSe-Substrat. In der oberen Reihe sind die $Zn2p_{3/2}$ -Linie des Substrats sowie die O1s- und die C1s-Linie des Adsorbats gezeigt. In der unteren Reihe sind die Sekundärelektronenkanten und die Emissionen des Valenzbereichs dargestellt.

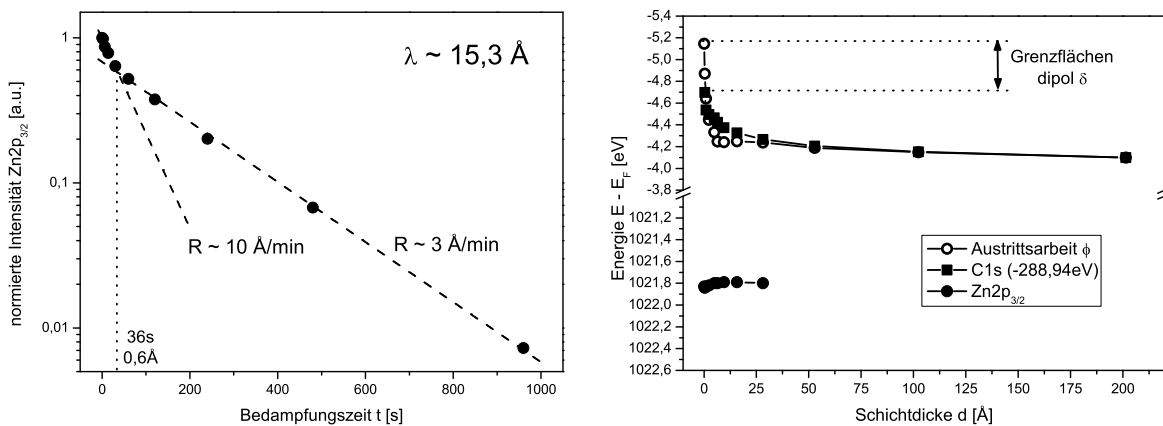


Abbildung 14.9.: (links) Verlauf der Intensität der $Zn2p_{3/2}$ -Emission in Abhängigkeit der Bedampfungszeit von BPE-PTCDI. Der Verlauf deutet auf ein Aufwachsen im Stranski-Krastanov-Modus hin. (rechts) Verlauf der energetischen Lage der Emissionslinien von Substrat ($Zn2p_{3/2}$), Adsorbat (C1s) und der Sekundärelektronenkante (Austrittsarbeit). Die gezeigten Verläufe deuten darauf hin, daß das elektrische Potential sowohl in einer Raumladungszone des Adsorbats, als auch in einem Grenzflächendipol abfällt.

14.2. Diskussion der Ergebnisse

14.2.1. Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der vier vorgestellten Experimente vergleichend diskutiert werden. Zunächst sollen **Ladungstransfers ins Substrat** betrachtet werden. Bei allen vier Versuchen bleiben die Bindungsenergien der Zink- und Selen-Rumpfemissionslinien in ihrer Bindungsenergie unverändert. Dies bedeutet, daß sich im Zinkselenid keinerlei Raumladungszonen ausbilden, die zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus an der Oberfläche führen. Die Fermi-energie ist in der Bandlücke gepinnt. Ursache hierfür könnten Oberflächenzustände sein, die das Zinkselenid durch die Abscheidung bei Raumtemperatur besitzt. Oberflächenzustände können unter anderem durch chemische Defekte oder Fehlstellen verursacht werden, da hierbei ungebundene Orbitale auftreten, die die Zustände in der Bandlücke bilden können. Von Zinkselenid ist bekannt, daß es einen Selenüberschuß an der Oberfläche besitzt, wenn es bei Raumtemperatur abgeschieden wurde [99]. Der Überschuß verringert sich allerdings mit steigender Substrattemperatur. Dadurch kann das Pinnen der Fermienergie während der Abscheidung erklärt werden.

Ein auffälliger Punkt der Ergebnisse sind die **Potentialsprünge an der Grenzfläche und im Adsorbat**. Während die Bindungsenergie der Substratmissionen unverändert bleibt, verschieben sich die Emissionen der Adsorbatelemente und die Sekundärelektronenkante mit steigender Adsorbatschichtdicke. Dies deutet darauf hin, daß der Potentialsprung an der Grenzfläche über Grenzflächendipole und Raumladungszonen im Adsorbat abfällt. Dabei beinhalten die Verschiebungen der Rumpfemissionslinien des Adsorbats nur Anteile aus Raumladungszonen des Adsorbats¹. Die Verschiebungen der Sekundärelektronenkante schließen den Beitrag des Grenzflächendipols und den Beitrag der Raumladungszone mit ein². Die Differenz zwischen der Verschiebung der Sekundärelektronenkante und der Emissionslinien des Adsorbats kann deswegen als Grenzflächendipol angesehen werden. Die Größe der Grenzflächendipole aller vier Grenzflächen (δ) und der Potentialanteil, der im Adsorbat abfällt (φ_∞), sind in Tabelle 14.1 zusammengefaßt.

	CuPc	PTCDA	Pentacen	BPE-PTCDI
Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\phi$ [eV]	1,32	0,67	1,04	1,05
Grenzflächendipol δ [eV]	0,72	0,64	0,93	0,61
Potential RLZ φ_∞ [eV]	0,69	≈ 0	0,12	0,44

Tabelle 14.1.: Grenzflächendipol und Potentialabfall in der Raumladungszone für alle vier ZnSe / Organik-Grenzflächen. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben. Die Summe der beiden Beiträge ergibt die Differenz der Austrittsarbeiten von ZnSe und dem jeweiligen organischen Material.

In allen vier Experimenten besitzt der Grenzflächendipol das gleiche Vorzeichen; das heißt, daß sich die Austrittsarbeit in allen Experimenten während der Abscheidung verringert. Dies bedeutet, daß der positive Ladungsschwerpunkt der Dipole auf der Adsorbatsseite liegt und der negative Ladungsschwerpunkt auf der Substratsseite.

Um die **elektronische Anpassung** an der Grenzfläche zu bestimmen, muß der energetische Abstand (der sogenannte „Offset“ bzw. die Diskontinuität) zwischen dem Valenzbandmaximum (VBM) von Zinkselenid und dem HOMO der organischen Materialien betrachtet werden. Bei Kenntnis der Band- bzw. Energielücken kann auch der Abstand zwischen dem Leitungsband und dem LUMO bestimmt werden. Diese energetischen Abstände können mit Hilfe der Elektronenaffinitätsregel (EAR) annähernd vorhergesagt werden. Die Elektronenaffinitätsregel besagt, daß

¹Nach dem Standardmodell ist die elektronische Anpassung an der Grenzfläche unabhängig von der Adsorbatschichtdicke und sich ausbildenden Raumladungszonen. Von diesem Fall wird hier ausgegangen.

²Im Standardmodell ist in der Verschiebung der Sekundärelektronenkante neben dem Beitrag der Raumladungszone des Adsorbats und dem Grenzflächendipol auch noch der Beitrag der Raumladungszone des Substrats enthalten. Dieser ist hier aber null und wird deswegen nicht betrachtet.

sich der Leitungsbandoffset aus der Differenz der Elektronenaffinitäten beider Kontaktphasen ergibt. Analog dazu ergibt sich der Valenzbandoffset aus der Differenz der Ionisationspotentiale der beiden Phasen. Die grobe Bestimmung der Anpassung kann also nach dem Andersonmodell erfolgen.

In der Regel ergeben sich jedoch Abweichungen von der Elektronenaffinitätsregel. Dies kann daran liegen, daß zusätzliche Dipole an der Grenzfläche die Anpassung zwischen beiden Phasen beeinflussen können. Aus den Photoemissionsmessungen lassen sich aber die realen Anpassungen an der Grenzfläche bestimmen und mit den Werten der Elektronenaffinitätsregel vergleichen. Es muß jedoch beachtet werden, daß sich der Valenzbandoffset bei den gezeigten Experimenten aufgrund des Potentialabfalls im Adsorbat mit steigender Schichtdicke ändert. Das Naheliegendste ist es, die Anpassung anzugeben, nachdem sich eine Monolage geschlossen hat; dies ist bei Schichtdicken von ca. 3 Å der Fall. Bei dieser Schichtdicke hat sich auch der Grenzflächendipol vollständig ausgebildet, wie sich aus den Abbildungen 14.3, 14.5, 14.7 und 14.9 ablesen läßt.

Die Offsetwerte für Valenzband und HOMO, die sich aus der EAR ergeben, sind in Abbildung 14.10 für jeden Farbstoff dargestellt. Das Ionisationspotential von ZnSe wurde dabei an einer ca. 200 nm dicken, bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht mittels Photoemission bestimmt. Die Ionisationspotentiale der organischen Halbleiter wurden an 150 nm dicken Schichten ebenfalls mittels Photoemission gemessen. Aus den Ionisationspotentialen ergeben sich die Werte für die EAR. Dazu vergleichend finden sich die Werte, die sich aus der Photoemissionsmessung von organischen Molekülen auf ZnSe bei einer Schichtdicke von 3 Å ergeben.

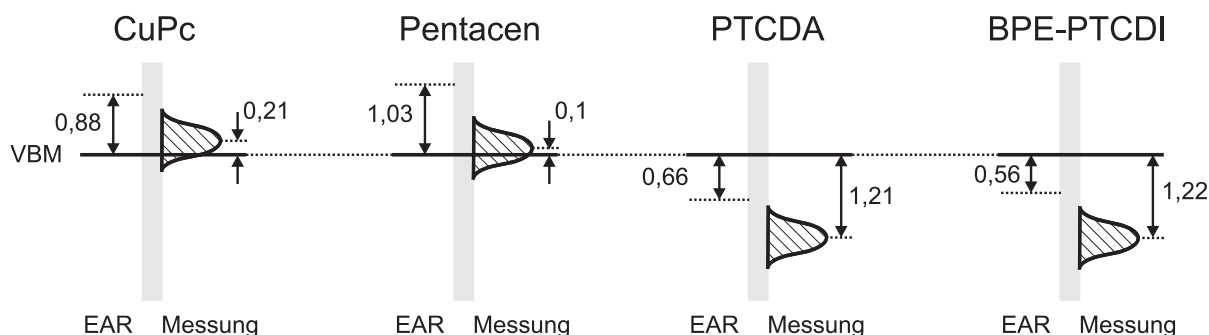


Abbildung 14.10.: Elektronische Anpassungen an den Grenzflächen von ZnSe und den jeweiligen organischen Molekülen. Gezeigt ist jeweils der HOMO und das Valenzbandmaximum von ZnSe. Die linke Seite eines jeden Diagramms zeigt die Anpassung, wie sie sich aufgrund der Elektronenaffinitätsregel ergäbe. Die rechte Seite zeigt die mittels Photoemission bestimmte Anpassung bei einer Schichtdicke von ca. 3 Å. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

Es ist augenfällig, daß alle gemessenen Werte von den Werten der EAR abweichen. Dabei liegen die gemessenen HOMOs immer bei tieferen Bindungsenergien, als dies von der EAR zu erwarten gewesen wäre. Die Änderung der Diskontinuität kann dabei auf die gemessenen Grenzflächendipole zurückgeführt werden. Die Richtung der gemessenen Grenzflächendipole ist in allen vier Experimenten gleich und führt dazu, daß die Orbitale der organischen Moleküle im Vergleich zum VBM tiefer liegen sollten, was auch der Fall ist. Die Differenz zwischen den Offsetwerten der EAR und den gemessenen Offsetwerten sollte deswegen von der Größe des Grenzflächendipols δ abhängen. In Abbildung 14.11 ist die Differenz der Offsetwerte in Abhängigkeit des Grenzflächendipols aufgetragen.

Es ist zu erkennen, daß sich die Datenpunkte um eine Gerade mit der Steigung eins herum gruppieren. Dies bedeutet, daß sich die Größe des Grenzflächendipols der Differenz der elektronischen Anpassung im Vergleich zur EAR entspricht.

Die in Abbildung 14.10 gezeigten Meßwerte für die elektronische Anpassung können nun dazu verwendet werden, um vollständige Anpassungsdiagramme zu zeichnen. Diese ist in Abbildung 14.12

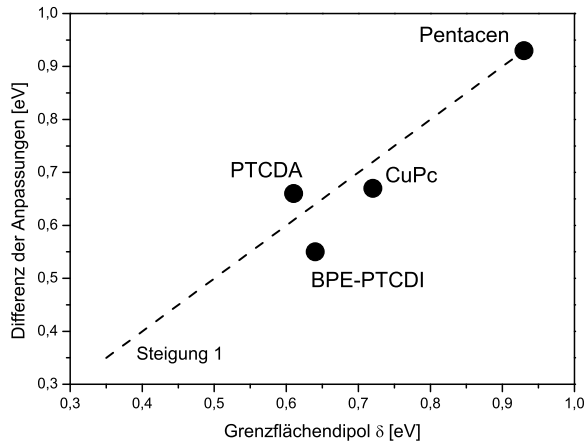


Abbildung 14.11.: Gemessener Grenzflächendipol und Differenz der elektronischen Anpassung im Vergleich zur EAR für verschiedene Farbstoffe. Die EAR definiert die elektronische Anpassung an der Grenzfläche in erster Näherung, wenn z.B. keinerlei Grenzflächendipole auftreten. Grenzflächendipole können aber die reale elektronische Anpassung gegenüber der EAR verändern. Die Grafik zeigt die Differenz zwischen der mit Hilfe der EAR bestimmten und der realen elektronischen Anpassung in Abhängigkeit des gemessenen Grenzflächendipols. Gezeigt sind jeweils einzelne Meßpunkte für die einzelnen Farbstoffe.

gezeigt. Um eine Beurteilung darüber abgeben zu können, ob die Farbstoffe prinzipiell Ladungsträger in die Bänder von ZnSe injizieren könnten, sind auch die energetischen Positionen der unbesetzten Orbitale nötig. Hier muß zwischen den mittels UPS/IPES bestimmten und optisch gemessenen Werten (mit $h\nu$ gekennzeichnet) unterschieden werden. Dabei wird so vorgegangen, daß die Orbitale der optischen Lücken symmetrisch in die mittels UPS/IPES bestimmten Lücken gelegt werden. Die Energiedifferenz kann dann als Polarisationsenergie bezeichnet werden und liegt bei den verwendeten Farbstoffen zwischen 1,3 eV und 1,5 eV.

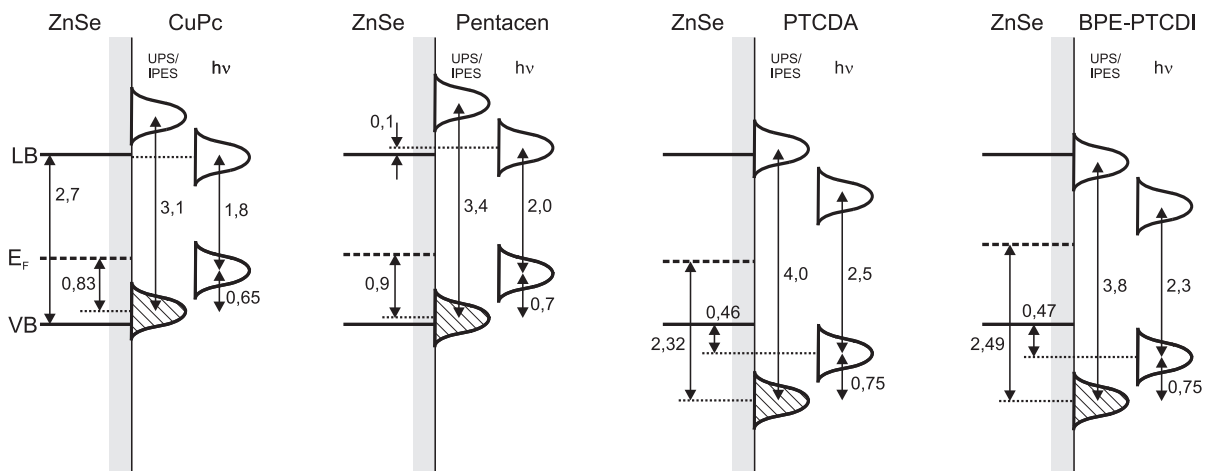


Abbildung 14.12.: Vollständige elektronische Anpassung der Farbstoffe CuPc, Pentacen, PTCDA und BPE-PTCDI an ZnSe. Der gemessene HOMO aus Abbildung 14.10 ist jeweils schraffiert. Relevant für die Injektionswahrscheinlichkeit von Ladungsträgern sind jeweils die energetischen Lagen der optischen Niveaus ($h\nu$). Diese werden symmetrisch innerhalb der Energielücke der mittels Photoemission und inverser Photoemission ermittelten Orbitallagen (UPS/IPES) angeordnet. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

Um eine Aussage über die prinzipielle Injektionsmöglichkeit treffen zu können muß die Anpassung der optischen Niveaus an die jeweiligen Bänder betrachtet werden: **CuPc** und **Pentacen** sind im Kontakt mit ZnSe donorartige Farbstoffe. Dort ist der optische LUMO das zu betrachtende Orbital. Bei CuPc liegt das Maximum des optischen LUMOs relativ gut angepaßt zum Leitungsbandminimum (LBM) des ZnSe. Hier wäre eine Injektion ohne Verluste möglich. Auch Pentacen liegt sehr gut angepaßt. Der optische LUMO befindet sich nur 100 meV über dem LBM. Bei beiden Farbstoffen liegen die optischen HOMOs energetisch zu hoch, um eine Elektroneninjektion erwarten zu können. **PTCDA** und **BPE-PTCDI** sind im Kontakt mit ZnSe akzeptorartige Farbstoffe. Deswegen muß hier der optische HOMO im Vergleich zum Valenzbandmaximum betrachtet werden. In beiden Fällen liegen die optischen HOMOs energetisch tiefer als das VBM von ZnSe. Beim PTCDA beträgt die energetische Differenz 0,46 eV. Eine Lochinjektion ist deswegen möglich, aber mit einem Verlust behaftet, da das injizierte Loch die Energiedifferenz thermali-

sieren muß. Ähnlich ist es beim BPE-PTCDI, wo die entsprechende energetische Stufe 0,47 eV beträgt.

Abschließend soll die Anpassung der Farbstoffe im Hinblick auf die drei möglichen Injektionsszenarien diskutiert werden, wie sie in Abbildung 13.4 vorgestellt wurde. Für **Szenario C** wären aufgrund ihrer Anpassung sowohl CuPc als auch Pentacen als Donorfarbstoffe geeignet. Ebenso wäre es mit PTCDI und BPE-PTCDI als Akzeptorfarbstoffe. Wenn das Injektionsszenario so ablaufen würde, könnten alle Kombinationen zwischen den Donor- und Akzeptorfarbstoffen zu einem prinzipiellen Erfolg führen. Als Beispiel für dieses Szenario ist die Kombination von Pentacen und PTCDI in Abbildung 14.13 gezeigt. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, daß Szenario C **nicht** mit Hilfe der diskutierten Diadenfarbstoffe dargestellt werden kann.

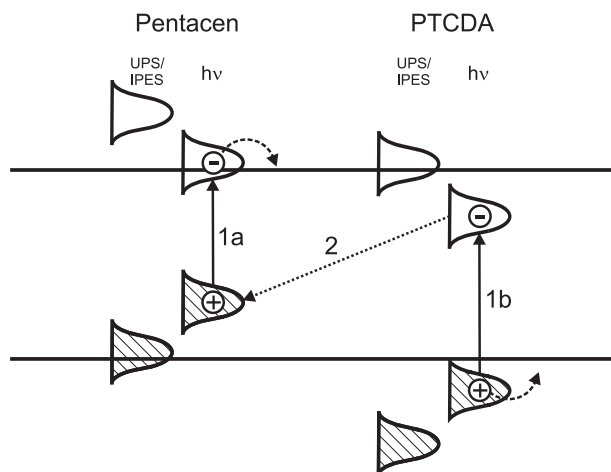


Abbildung 14.13.: Möglicher Injektionsprozeß nach Szenario C mit den Farbstoffen Pentacen und PTCDI. Auf beiden Farbstoffen findet ein Absorptionsschritt vom jeweiligen HOMO in das jeweilige LUMO statt (1a und 1b). Das Loch im Pentacen-HOMO und das Elektron im PTCDI-HOMO müssen sich daraufhin treffen und annihilieren.

Für **Szenario A** wird ein Akzeptor benötigt, dessen optischer HOMO energetisch tiefer als das VBM liegt. Dazu wären PTCDI und BPE-PTCDI prinzipiell in der Lage. An den Donor wird allerdings die Anforderung gestellt, daß sein „ungeladener“ LUMO (also in erster Näherung der UPS/IPES-LUMO) energetisch tiefer liegt als der optische LUMO des Akzeptors. Diese Bedingung erfüllt keines der vermessenen Moleküle. Deswegen kann Szenario A mit den hier vorgestellten Molekülen nicht realisiert werden. Das Beispiel wird anhand der potentiellen Injektionsmöglichkeiten von PTCDI in Abbildung 14.14 verdeutlicht. Der optische LUMO von PTCDI nach der Absorption des Photons (Schritt 1) liegt innerhalb der Bandlücke von ZnSe. Um den Ladungstransfer erfolgreich durchführen zu können, müssen die UPS/IPES-LUMOS eines anderen Moleküls erreicht werden können. Bei den drei hier gezeigten Molekülen ergeben sich hierbei allerdings energetische Barrieren von 1,27 eV (CuPc), 1,46 eV (Pentacen) und 0,54 eV (BPE-PTCDI). Folglich ist das Szenario mit den hier vorgestellten Farbstoffen nicht umsetzbar.

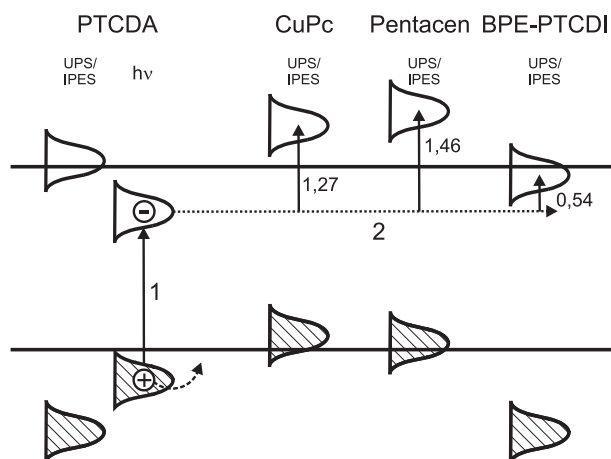


Abbildung 14.14.: Möglichkeiten der Injektion mit PTCDI als Akzeptormolekül. Um den Zwei-Stufen-Prozeß erfolgreich ablaufen zu lassen, muß der UPS/IPES-LUMO des zweiten Farbstoffs energetisch unterhalb des optischen LUMOs des ersten Farbstoffs liegen. Dies ist jedoch mit keiner Kombination der hier untersuchten Materialien darstellbar, da sich für den Ladungstransferschritt jeweils Barrieren von mehr als 500 meV ergeben.

Für **Szenario B** wird zuerst ein Donor benötigt, dessen optischer LUMO energetisch höher als

das LBM von ZnSe liegt. CuPc und Pentacen wären deswegen prinzipiell als Donorfarbstoffe geeignet. An den Akzeptor wird hier die Anforderung gestellt, daß sein „ungeladener“ HOMO energetisch höher als der optische HOMO des Donorfarbstoffs liegt. Auch diese Bedingung erfüllt keines der hier vorgestellten Moleküle, weswegen auch Szenario B mit dem hier vorgestellten Molekülsatz nicht realisiert werden könnte. Die Forderung dieses Szenarios, daß der HOMO des Akzeptors energetisch höher als der optische HOMO von CuPc und Pentacen liegen muß, bringt eine weitere Problematik mit sich. Die Ionisationspotentiale (und damit auch die Elektronenaffinitäten) der jeweiligen Moleküle müßten wesentlich geringer sein als diejenigen von CuPc und Pentacen. Dadurch werden die Farbstoffe aber instabil und empfindlich gegen z.B. Sauerstoff. Zumindest bei Pentacen ist das bereits ein Problem, da es mit Sauerstoff reagiert [62]. Seine Elektronenaffinität beträgt nur ca. 3 eV [81], berechnet sind nur 2,87 eV [100]. Bei noch geringeren Affinitäten würde die Reaktionsfreudigkeit der Farbstoffe weiter zunehmen und einen praktischen Einsatz so gut wie unmöglich machen.

Fazit: Szenario A ist mit ZnSe prinzipiell vorstellbar, allerdings nicht mit den vorgestellten Molekülen; da mehr unbesetzte als besetzte Zustände beteiligt sind, muß hier eigentlich inverse Photoemission betrieben werden. Szenario B läßt sich zwar gut mit Photoemission spektroskopieren, jedoch erlauben die geringen Ionisationspotentiale, wie sie in Verbindung mit ZnSe benötigt würden, wahrscheinlich keine Auswahl an stabilen Farbstoffen. Szenario C wäre prinzipiell mit den untersuchten Farbstoffen vorstellbar, ist aber von seiner physikalischen Umsetzbarkeit her zu diskutieren (kein Diadenprozeß).

14.2.2. Potentialverlauf in den organischen Adsorbaten

Aus den Meßdaten der Grenzflächenexperimente läßt sich erkennen, daß sich die Rumpfemissionslinien der Adsorbate mit steigenden Schichtdicken in ihrer Bindungsenergie verschieben (außer bei PTCDA). Dieses Verhalten läßt auf Raumladungszonen zurückschließen, die sich während des Experiments in den Adsorbaten ausbilden. Das elektrische Potential in der Raumladungszone verändert dabei die Lage der Photoemissionslinien. Im Folgenden soll ein Modell entwickelt werden, das die Veränderung der Bindungsenergie von Adsorbat-Photoemissionslinien während des Experiments beschreibt. Ausgegangen wird hierbei vom Schottky-Modell der Raumladungszone, welches die Verhältnisse in anorganischen Halbleitern beschreibt. Danach soll auf organische Materialien eingegangen werden, die eine kontinuierliche Zustandsdichte innerhalb der Energielücke besitzen, die während des Ladungstransfers besetzt oder entleert werden können. Die Herleitung für die Adsorbate erfolgt analog zu den in Kapitel 10.3 gezeigten Überlegungen zu den Potentialverläufen in Substraten. Abschließend wird das Modell auf die Meßdaten angewendet.

14.2.2.1. Potentialverlauf im Schottky-Modell

Gesucht wird ein Ausdruck, der den Verlauf des elektrischen Potentials an der Oberfläche des Adsorbats mit wachsender Schichtdicke beschreibt. Der Potentialverlauf an der Oberfläche wird während des Grenzflächenexperiments mit Photoemission gemessen. Die Grundlage für die Beschreibung von elektrostatischen Potentialverhältnissen ist die Poissongleichung (siehe Gleichung 14.1).

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot n(x) \quad (14.1)$$

Hierbei sind $\varphi(x)$ das elektrische Potential, $n(x)$ die Ladungsträgerdichte, ε die Dielektrizitätszahl des Materials und ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Zur Bestimmung des Potentialverlaufs muß die Poissongleichung gelöst werden. Dabei soll im Folgenden zuerst die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration $n(x)$ vom elektrischen Potential $\varphi(x)$ gefunden werden. Danach werden Randbedingungen aufgestellt, unter denen die Gleichung gelöst wird.

Abbildung 14.15 zeigt die Potentialverhältnisse in der Raumladungszone eines anorganischen Adsorbats. Das Substrat befindet sich links bei $x < 0$. Die Abbildung zeigt die bereits vollständig ausgebildete Raumladungszone mit der Breite w . Der Punkt d bezeichnet das Ende der Schicht. Dieser Punkt liegt während des Schichtaufbaus innerhalb der Raumladungszone. $\varphi(0)$ ist das Potential am Kontakt. φ_w ist das Gleichgewichtspotential weit weg vom Kontakt. Es stellt sich nach der vollständigen Ausbildung der Raumladungszone ein. φ_d ist das Potential am Außenrand der Schicht bei $x = d$.

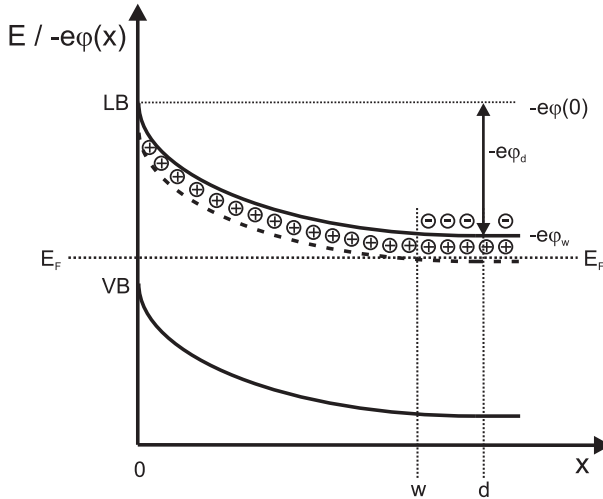


Abbildung 14.15.: Schematische Darstellung der elektronischen Eigenschaften einer anorganischen Adsorbatschicht mit der Schichtdicke d . Aufgetragen ist die Energie E bzw. das elektrische Potential $-e\varphi(x)$ über dem Ort x . φ_∞ bezeichnet das Potential weit weg vom Kontakt, wenn die Schicht unendlich dick ist (Sättigungswert). $\varphi(0)$ ist das Potential direkt an der Kontaktfläche und wird hier als Referenzpotential verwendet. Bei endlicher Schichtdicke d wird das über die gesamte Adsorbatschicht abfallende Potential mit φ_d bezeichnet. w ist die Breite der Raumladungszone. Die Grafik zeigt die voll ausgebildete Raumladungszone. Beim Aufbau der Schicht liegt der Punkt d innerhalb der Raumladungszone.

Innerhalb der Raumladungszone sind die Ladungen der Donatoren nicht kompensiert. Die Donatordichte ρ_0 entspricht also der Ladungsdichte n_0 innerhalb der Raumladungszone³ und ist räumlich konstant. Außerhalb der Raumladungszone ist die Ladungsträgerdichte Null. Dieser Sachverhalt wird mit den Gleichungen 14.2 zum Ausdruck gebracht.

$$n(x) = \begin{cases} \rho_0 & \text{für } 0 < x < w \\ 0 & \text{für } x > w \end{cases} \quad (14.2)$$

Diese beiden Ausdrücke für die Ladungsträgerdichte können nun in die Poissongleichung 14.1 eingesetzt werden. Dies ist in Gleichung 14.3 gezeigt.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \begin{cases} -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \rho_0 & \text{für } 0 < x < w \\ 0 & \text{für } x > w \end{cases} \quad (14.3)$$

Die Ausdrücke 14.3 sind Differentialgleichungen zweiter Ordnung und benötigen zwei Randbedingungen zu ihrer expliziten Lösung. Die erste Randbedingung ist der Referenzpunkt (Nullpunkt) des Potentials. Er wird so gewählt, daß das Potential am Kontakt bei $x = 0$ den Wert Null annimmt. Die zweite Randbedingung betrifft das elektrische Feld $F(x)$. Außerhalb der Adsorbatschicht bei $x > d$ befinden sich keinerlei Ladungsträger mehr. Das bedeutet, daß das elektrische Feld an der Oberfläche der Probe bei $x = d$ den Wert Null annimmt. Beide Randbedingungen sind im Ausdruck 14.4 zusammengefaßt.

$$\varphi(0) = 0 \quad F(d) = \left. \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (14.4)$$

Die Lösungen für den Verlauf des elektrischen Potentials $\varphi(x)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d für das Schottky-Modell ist in Gleichung 14.5 angegeben. Der Punkt w , der die Breite der Raumladungszone angibt, kann gefunden werden, indem in Gleichung 14.5 sowohl x als auch

³Dies ist wiederum die Näherung der „depletion approximation“.

d den Wert w annehmen. Das Potential $\varphi(x)$ nimmt dann an dieser Stelle den Sättigungswert φ_w an.

$$\varphi(x) = \begin{cases} \frac{\rho_0 e}{2\epsilon\epsilon_0} \cdot x \cdot (2d - x) & \text{für } 0 < x < w \\ \text{const.} = \varphi_w & \text{für } x > w \end{cases} \quad \text{mit} \quad w = \sqrt{2 \cdot \frac{\varphi_w \cdot \epsilon\epsilon_0}{\rho_0 \cdot e}} \quad (14.5)$$

Das Potential $\varphi(x)$ nimmt den für das Schottky-Modell typischen quadratischen Verlauf mit x an. Der genaue Verlauf am Ende der Schicht (bei $x = d$) und in ihrem Innern für verschiedene Donatorenkonzentrationen ρ_0 soll vergleichend mit dem in nächsten Abschnitt neu entwickelten organischen Modell im Kapitel 14.2.2.3 erfolgen.

14.2.2.2. Vorstellung des Modells für organische Halbleiter

Der gleiche Formalismus soll nun auf die Raumladungszone eines organischen Halbleiters mit kontinuierlicher Zustandsdichte in der Energielücke angewendet werden. Die Skizze einer Raumladungszone in einem organischen Adsorbat ist in Abbildung 14.16 dargestellt. Das Substrat befindet sich links, bei $x < 0$. Die Schichtdicke des Adsorbats wird mit d bezeichnet. Die Situation ist so dargestellt, daß Zustände in der Energielücke des organischen Materials entleert wurden. Die entsprechenden Zustände liegen zwischen der Fermienergie E_F und dem Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} und sind durch die schraffierte Fläche symbolisiert. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} beschreibt die Position des höchsten besetzten Zustandes im ungeladenen Fall. Es fällt dann mit der Fermienergie zusammen. Es ist zu erkennen, daß das Ladungsneutralitätsniveau im Falle einer Raumladungszone auch eine Funktion des Ortes x ist.

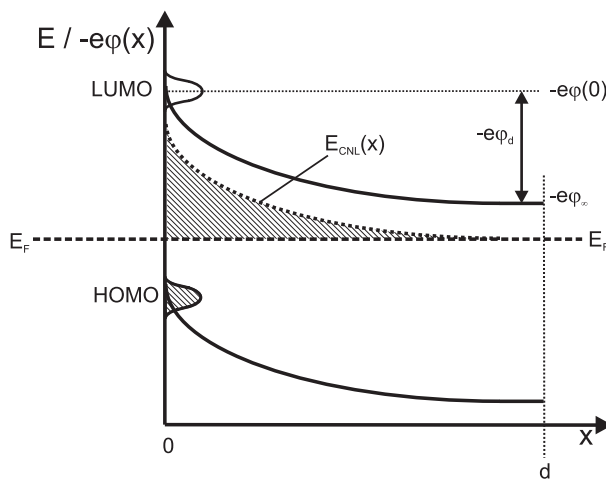


Abbildung 14.16.: Schematische Darstellung der elektronischen Eigenschaften einer organischen Adsorbatschicht mit der Schichtdicke d . Aufgetragen ist die Energie E bzw. das elektrische Potential $-e\varphi(x)$ über dem Ort x . Die Abbildung definiert gleichzeitig die wichtigsten Bezeichnungen. E_{CNL} ist das Ladungsneutralitätsniveau des organischen Materials. φ_∞ bezeichnet das Potential weit weg vom Kontakt, wenn die Schicht unendlich dick ist. $\varphi(0)$ ist das Potential direkt an der Kontaktfläche und wird hier als Referenzpotential verwendet. Bei endlicher Schichtdicke d wird das über die gesamte Adsorbatschicht abfallende Potential mit φ_d bezeichnet.

Die schraffierte Fläche in Abbildung 14.16 symbolisiert die zusätzliche Ladungsträgermenge, die in der Raumladungszone gespeichert ist. Sie ist im Unterschied zum Schottky-Modell nicht mehr räumlich konstant, sondern verändert (verkleinert) sich mit zunehmendem Abstand zum Kontakt. Die ortsabhängige Ladungsträgerdichte ist durch die Integration der Zustandsdichte DOS vom Fermienergie E_F bis zum Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} gegeben. Dies ist in Ausdruck 14.6 dargestellt.

$$n(x) = 2 \cdot \int_{E_F}^{E_{CNL}(x)} DOS(E) dE \quad (14.6)$$

Der Faktor 2 beschreibt dabei die doppelte Besetzung der Zustände. Die Integrationsrichtung ist so gewählt, daß $n(x)$ positiv ist, wenn Zustände entleert werden und sich E_F unterhalb von E_{CNL} befindet. Da das Ladungsneutralitätsniveau eine Funktion des Ortes ist, wird auch die Ladungsträgerdichte eine Funktion des Ortes sein. Zum Lösen von Gleichung 14.6 wird allerdings

noch zusätzlich die Abhängigkeit des Ladungsneutralitätsniveaus vom Ort x benötigt, da sie in der Integrationsgrenze steht. Diese Abhängigkeit läßt sich aus Abbildung 14.16 ablesen und ist in Gleichung 14.7 angegeben. Hierbei sind φ_∞ das elektrische Potential weit weg vom Kontakt, $\varphi(0)$ das Potential am Punkt $x = 0$ und $\varphi(x)$ das Potential am Ort x .

$$E_{CNL}(x) = E_F + e[\varphi_\infty - \varphi(x)] \quad (14.7)$$

Nun kann Gleichung 14.7 in den Ausdruck 14.6 eingesetzt werden. Die Ladungsträgerkonzentration ergibt sich dann durch Integration. Dazu muß allerdings der Verlauf der Zustandsdichte DOS bekannt sein, die auch eine Funktion der Energie E sein wird. In einer ersten Näherung wird im Folgenden aber davon ausgegangen, daß die Zustandsdichte konstant über der Energie ist. Mit dieser Annahme ergibt sich die Ladungsträgerkonzentration $n(x)$, die in Gleichung 14.8 dargestellt ist.

$$n(x) = -2 \cdot DOS \cdot e[\varphi(x) - \varphi_\infty] \quad (14.8)$$

Damit kann der Ausdruck für die Ladungsträgerkonzentration (Gleichung 14.8) in die Poissongleichung (Ausdruck 14.1) eingesetzt werden. Dadurch ergibt sich die in Ausdruck 14.9 dargestellte Differentialgleichung zweiter Ordnung, die gelöst werden muß.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = \frac{2e^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot DOS \cdot [\varphi(x) - \varphi_\infty] \quad (14.9)$$

Diese Differentialgleichung benötigt zwei Randbedingungen zur Lösung: Die erste Randbedingung ist der Referenzpunkt des Potentials. Dieser wird so gewählt, daß das Potential an der Stelle $x = 0$ den Wert Null annimmt. Die zweite Randbedingung betrifft das elektrische Feld $F(x)$. Da sich außerhalb der Adsorbatschicht bei $x > d$ keine Ladungsträger mehr befinden, muß das elektrische Feld an der Oberfläche der Probe bei $x = d$ den Wert Null annehmen. Beide Randbedingungen sind in Ausdruck 14.10 zusammengefaßt, Gleichung 14.9 kann damit gelöst werden.

$$\varphi(0) = 0 \quad F(d) = \left. \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (14.10)$$

Die Lösung des Potentials $\varphi(x)$, die den örtlichen Verlauf des Potentials in Abhängigkeit von der Schichtdicke d beschreibt, ist in Gleichung 14.11 angegeben. Sie ist das Pendant zum Ausdruck 14.5, der den gleichen Verlauf für das Schottky-Modell beschreibt.

$$\varphi(x) = \varphi_\infty \cdot \left[1 - \frac{\cosh[k \cdot (d - x)]}{\cosh[kd]} \right] \quad \text{mit} \quad k = e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot DOS}{\varepsilon \varepsilon_0}} \quad (14.11)$$

14.2.2.3. Diskussion des Modells für organische Halbleiter im Vergleich zum Schottky-Modell

Die Diskussion der Potentialverläufe soll am Beispiel eines Grenzflächenexperiments durchgeführt werden. Photoemissionsspektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode. Die Potentiale werden dabei nur an der Oberfläche der spektroskopierten Materialien bei $x = d$ vermessen. Um die Veränderung der energetischen Lage einer Photoemissionslinie während eines Grenzflächenexperiments in Abhängigkeit von der Schichtdicke d anzugeben, muß in den Ausdrücken 14.5 und

14.11 die Schichtdicke d in die Variable x eingesetzt werden. Damit ergibt sich das elektrische Potential an der Oberfläche des Adsorbats, welches mit φ_d bezeichnet wird (siehe Gleichungen 14.12 und 14.13).

$$\varphi_d = \begin{cases} \frac{\rho_0 e}{2\epsilon\epsilon_0} \cdot d^2 & \text{für } 0 < x < w \\ \varphi_w & \text{für } x > w \end{cases} \quad \text{mit} \quad w = \sqrt{2 \cdot \frac{\varphi_w \cdot \epsilon\epsilon_0}{\rho_0 \cdot e}} \quad (\text{Schottky}) \quad (14.12)$$

$$\varphi_d = \varphi_\infty \cdot \left[1 - \frac{1}{\cosh(kd)} \right] \quad \text{mit} \quad k = e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \text{DOS}}{\epsilon\epsilon_0}} \quad (\text{organisch}) \quad (14.13)$$

Der Verlauf des über die Adsorbatschicht abfallenden elektrischen Potentials φ_d mit steigender Schichtdicke d ist für beide Modelle in Abbildung 14.17 gezeigt. Dabei werden 400 mV als Grenzwert des Potentialabfalls angenommen (φ_w bzw. φ_∞). Desweiteren werden Dielektrizitätszahlen von $\epsilon = 12$ für das Schottky-Modell (z.B. Silizium) und $\epsilon = 3$ für das organische Modell angenommen. Der variierten Parameter sind die Donatordichte ρ_0 für das Schottky-Modell und die Zustandsdichteverteilung DOS für das organische Modell. An Donatordichten für das Schottky-Modell werden 10^{16} 1/cm^3 , 10^{17} 1/cm^3 und 10^{18} 1/cm^3 verwendet. Dies entspricht typischen Werten für Silizium. Für die Zustandsdichte des organischen Modells werden die Werte $10^{17} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$, $10^{18} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$ und $10^{19} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$ benutzt.

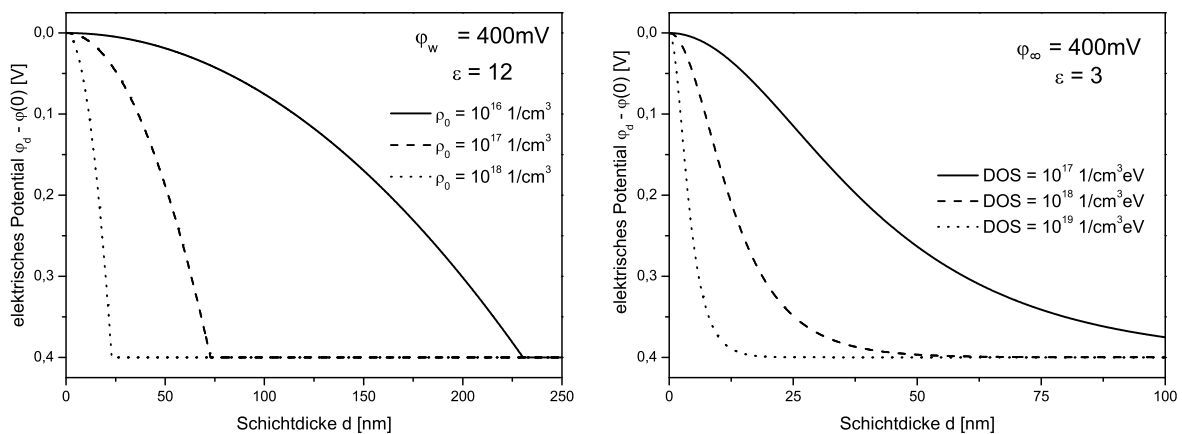


Abbildung 14.17.: (links) Potentialabfall über einer Adsorbatschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke d des Adsorbats im Schottky-Modell. (rechts) Der gleiche Potentialabfall für das organische Modell mit kontinuierlicher Zustandsdichteverteilung. Gezeigt ist in beiden Fällen der Abfall des Gesamtpotentials φ_d , welches an der Stelle $x = d$ gemessen wird. Der Grenzwert des Potentialabfalls bei dicken Schichten (φ_w bzw. φ_∞) beträgt jeweils 400 mV. Gezeigt ist der Potentialabfall für drei verschiedene Donatordichten bzw. drei verschiedene Zustandsdichten. Die Dielektrizitätszahlen wurden jeweils typisch für organische Materialien ($\epsilon \approx 3$) und Silizium ($\epsilon = 12$) gewählt.

Der Potentialverlauf im Schottky-Modell zeigt einen quadratischen Verlauf mit zunehmender Schichtdicke. Der Potentialabfall ist um so stärker, je höher die Donatorkonzentration ist. Am Ende der Raumladungszone erreicht das Potential den Wert φ_w . Der scharfe Knick rührt aus der Tatsache, daß für das Modell die Näherung der „depletion approximation“ verwendet wurde, bei der die Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Besetzung der Donatorenzustände vernachlässigt wurde. Eine Berücksichtigung der Fermiverteilung würde den scharfen Knick in einem Bereich von $3k_B T$ um den Grenzwert φ_w herum aufweichen (das entspricht einer Schichtdicke von ca. 20 nm bei $\rho_0 = 10^{17} \text{ 1/cm}^3$).

Der Potentialverlauf im organischen Modell nimmt im Vergleich zum Schottky-Modell einen eher S-förmigen Verlauf an. Auch hier gilt: Je höher die Zustandsdichte, desto schneller fällt das Potential ab. Dies liegt daran, daß bei höheren Zustandsdichten mehr Ladungsträger in der Schicht gespeichert werden können.

Der direkte Vergleich beider Modelle zeigt, daß die organischen Raumladungszonen kürzer als die durch das Schottky-Modell beschriebenen sind. Dies wurde auch schon beim Vergleich der Raumladungszonen der Substratschichten beobachtet. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß das Potential im Schottky-Modell zunächst langsam abfällt und sich die Stärke des Abfalls mit zunehmender Schichtdicke beschleunigt. Beim organischen Modell ist es hingegen so, daß bei kleinen Schichtdicken ein relativ starker Potentialabfall zu beobachten ist, der sich mit steigender Schichtdicke verlangsamt. Für die Durchführung von Grenzflächenexperimenten mit organischen Adsorbaten heißt dies, daß im Vergleich zu anorganischen Adsorbaten zu Beginn des Experiments (große Potentialänderung) kleinere Bedampfungintervalle benutzt werden sollten.

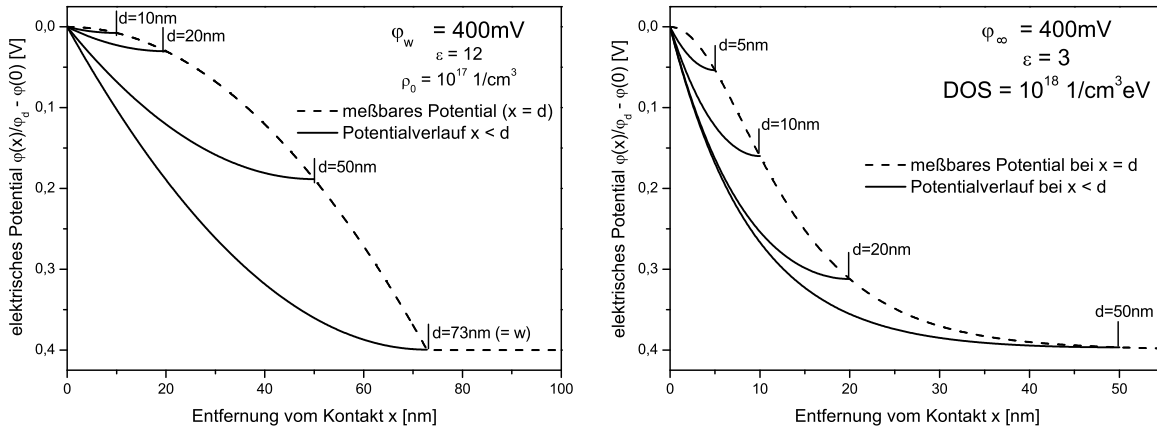


Abbildung 14.18.: Potentialverläufe im Innern einer Adsorbatschicht im Schottky-Modell (links) und im organischen Modell (rechts), jeweils bei verschiedenen Schichtdicken d . Die gestrichelte Linie zeigt den meßbaren Potentialverlauf an der Oberfläche bei einer Donatorendichte von 10^{17} 1/cm³ (Schottky) bzw. einer Zustandsdichte von 10^{18} 1/cm³eV (organisch). Die durchgezogenen Linien zeigen den Potentialverlauf im Innern der Schicht für die jeweils angegebenen Schichtdicken.

Der Vergleich zwischen dem gemessenen Potentialverlauf am äußeren Ende der Schicht bei $x = d$ und dem Verlauf des Potentials im Innern der Schicht ist vergleichend in Abbildung 14.18 dargestellt. Es handelt sich um eine Veranschaulichung der Ausdrücke 14.5 (Schottky) und 14.11 (organisch). Die gestrichelte Kurve zeigt jeweils das Potential am Ende der Schicht bei $x = d$ für eine Donatorendichte von 10^{17} 1/cm³ bzw. eine Zustandsdichte von 10^{18} 1/cm³eV. Die ausgezogenen Linien zeigen den Potentialverlauf im Innern der Schicht für $x < d$ für die jeweils angegebenen Schichtdicken. Es wird deutlich, daß der mit Photoemission meßbare Potentialverlauf und der Potentialverlauf im Innern der Adsorbatschicht deutlich voneinander abweichen. Beim Schottky-Modell ist diese Abweichung wesentlich größer als beim organischen Modell und kann bei den verwendeten Parametern bis zu 220 mV betragen. Dies ist mehr als 50 % des gesamten in der Raumladungszone abfallenden Potentials. Die Abweichungen sind im organischen Modell geringer und betragen maximal 100 mV, also nur 25 % des gesamten in der Raumladungszone abfallenden Potentials. Interessant ist, daß sich die augenscheinliche Form der Potentialverläufe im Innern der Schichten nicht so stark voneinander unterscheiden wie die Potentialverläufe, die am Ende der Schicht bei $x = d$ gemessen werden. Im Innern der Schottky-Raumladungszone verläuft das Potential quadratisch mit dem Ort, im Innern der organischen Raumladungszone hingegen exponentiell.

Abschließend soll noch kurz der Grenzfall der *dicken Probe* einer organischen Adsorbatschicht betrachtet werden. In diesem Fall wird die Schichtdicke d unendlich groß ($d \rightarrow \infty$). Von Gleichung 14.11 kann also der Grenzwert gebildet werden. Das Ergebnis ist in Ausdruck 14.14 gezeigt.

$$\varphi(x) \approx \varphi_\infty \cdot \left(1 - e^{-kx}\right) \quad \text{mit} \quad k = e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot DOS}{\epsilon \epsilon_0}} \quad (14.14)$$

Der Potentialverlauf im Innern einer Raumladungszone nimmt für eine dicke Probe einen exponentiellen Verlauf an, der auch schon bei der Herleitung der organischen Raumladungszone in einem Substrat gefunden wurde (siehe Kapitel 10.3.4).

14.2.2.4. Anwendung des Modells auf die Meßdaten

Gleichung 14.13 beschreibt den mit Photoemission meßbaren Potentialverlauf während der Ausbildung einer Raumladungszone im Adsorbat. Der Verlauf soll nun an die anhand der Grenzflächenexperimente bemessenen Potentialverläufe angepaßt werden. Dies soll mit den Daten von CuPc und Pentacen geschehen.

An die energetischen Verläufe der C1s-Rumpfmissionslinien von CuPc und Pentacen, wie sie in den Abbildungen 14.3 und 14.7 gezeigt sind, wird die in Gleichung 14.13 hergeleitete Funktion angepaßt. Die beiden Anpassungen sind in Abbildung 14.19 gezeigt (durchgezogene Linien). Zusätzlich zu den Anpassungen sind die Potentialverläufe im Innern einer dicken Schicht gezeigt (gestrichene Linien). Auch hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Meßwerten am äußeren Ende der Schicht und dem Verlauf in ihrem Innern zu erkennen.

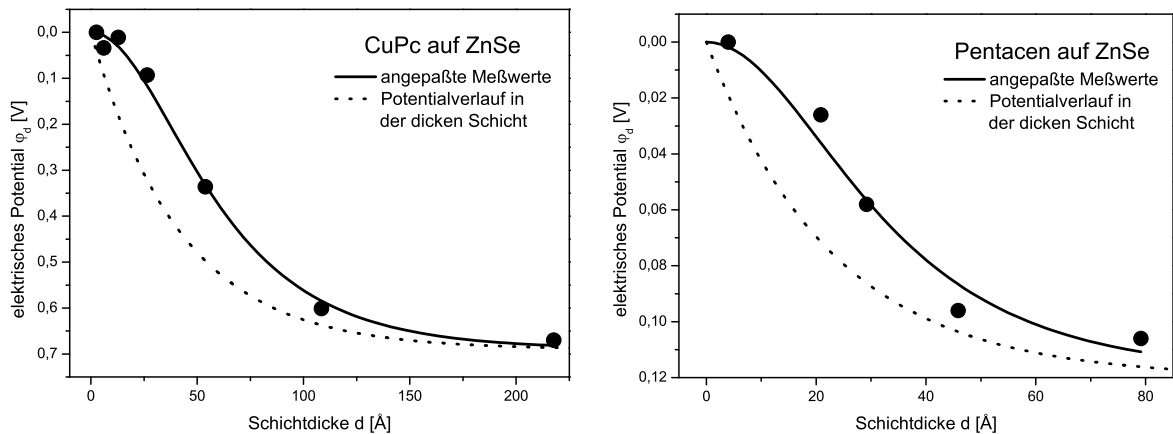


Abbildung 14.19.: Angepaßte Potentialverläufe innerhalb der Raumladungszonen von CuPc auf ZnSe (links) und Pentacen auf ZnSe (rechts). Die zur Anpassung verwendete Gleichung ist der Ausdruck 14.13. Die dazugehörigen Parameter sind in Tabelle 14.2 zusammengefaßt. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassung. Die gestrichelten Linien stellen den Potentialverlauf im Innern einer dicken Adsorbatschicht dar, wie es sich unter Verwendung der angepaßten Parameter ergibt.

Gleichung 14.13 besitzt zwei Parameter zur Anpassung, und zwar den Grenzwert des Potentialabfalls φ_{∞} und die charakteristische Abfalllänge k . Aus dem Parameter k kann dann, wenn die Dielektrizitätszahl ϵ bekannt ist, die Zustandsdichte in dem von der Fermienergie überstrichenen Energiebereich berechnet werden, und zwar über den in Ausdruck 14.15 angegebenen Zusammenhang.

$$DOS = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2e^2} \cdot k^2 \quad (14.15)$$

Die angepaßten Parameter und Zustandsdichten für Dielektrizitätszahlen von $\epsilon = 3$ und $\epsilon = 2$ sind in Tabelle 14.2 zusammengefaßt. Die genauen Dielektrizitätszahlen für die Materialien sind nicht bekannt, deswegen werden zwei aus dem realistischen Wertebereich verwendet.

Die berechnete Zustandsdichte ist eine mittlere Zustandsdichte in dem von der Fermienergie während des Experiments überstrichenen Energiebereich. Wo diese Energiebereiche innerhalb der Energielücke von CuPc und Pentacen liegen, kann aus den HOMO-Positionen der UP-Spektren

	φ_{∞} [V]	k [1/Å]	ε []	DOS [$1/\text{cm}^3\text{eV}$]
CuPc	0,69	0,0237	3	$4,66 \cdot 10^{18}$
			2	$3,1 \cdot 10^{18}$
Pentacen	0,12	0,0434	3	$1,56 \cdot 10^{19}$
			2	$1,04 \cdot 10^{19}$

Tabelle 14.2.: Die Tabelle zeigt die an den Potentialverlauf von CuPc und Pentacen angepaßten Parameter. φ_{∞} ist der Sättigungswert und k die charakteristische Abfalllänge des Potentials. Aus der charakteristischen Abfalllänge kann die mittlere Zustandsdichte DOS im von der Fermienergie überstrichenen Energiebereich errechnet werden. Dazu werden Dielektrizitätszahlen von $\varepsilon = 2$ und $\varepsilon = 3$ angenommen.

der jeweiligen Messung bestimmt werden und ist in Abbildung 14.20 veranschaulicht. Es sind die schraffierten Bereiche, die bei CuPc 0,69 eV und bei Pentacen nur 0,12 eV breit sind.

Die bestimmte Zustandsdichte ist bei Pentacen höher als bei CuPc. Dies könnte daran liegen, daß die Zustandsdichten an den Rändern der Energielücke generell größer sind als in deren Mitte. Der Energiebereich von CuPc liegt auch tendenziell eher in der Lückenmitte als der von Pentacen, was zur Größe der berechneten Werte paßt.

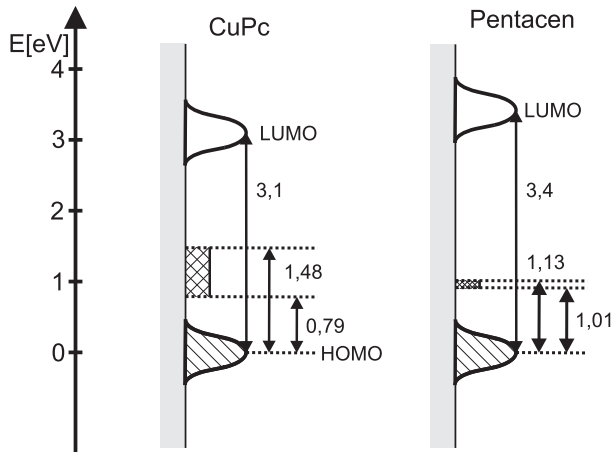


Abbildung 14.20.: Während des Grenzflächenexperiments überstreicht die Fermienergie innerhalb der Energielücke des organischen Materials einen bestimmten Bindungsenergiebereich. Dieser Energiebereich ist bei CuPc 0,69 eV und bei Pentacen 0,12 eV breit. Die Skizze veranschaulicht die genaue Lage dieses Energiebereichs innerhalb der Lücke (schriffierte Flächen). Die in Tabelle 14.2 bestimmten Zustandsdichten können als Mittelwerte innerhalb des überstrichenen Energiebereichs angesehen werden.

15. Komposite

Im vergangenen Kapitel wurde gezeigt, daß im Falle des Injektionsszenarios C (Abbildung 13.4) sowohl CuPc und Pentacen als Donorfarbstoff fungieren können, als auch PTCDA und BPE-PTCDI als Akzeptorfarbstoff. Als Beispielfarbstoffe wurden CuPc und PTCDA ausgewählt, mit denen Kompositproben mit ZnSe als anorganischer Matrix hergestellt wurden. Dabei soll im Folgenden das optische und elektronische Verhalten der Moleküle in den Kompositen betrachtet und diskutiert werden.

15.1. Experimentelle Durchführung

15.1.1. ZnSe/CuPc-Komposite

ZnSe und CuPc wurden im UHV aus zwei selbstkonstruierten Evaporationszellen koverdampft. Als Substrat wurde dabei ein mit 120 nm ITO beschichtetes Glassubstrat verwendet. Die ZnSe-Quelle wurde mit einer konstanten Temperatur von 750 °C bei einem Stromdurchfluß von 1,5 A betrieben. Es wurden insgesamt fünf Kompositproben und jeweils eine reine Schicht ZnSe bzw. CuPc hergestellt. Die Farbstoffkonzentration wurde variiert, indem die Temperatur der CuPc-Quelle verändert wurde. Die Bedampfungszeit der Proben betrug jeweils eine Stunde. Eine Übersicht über die Herstellungsparameter liefert Tabelle 15.1.

Nr.	Quellentemp. ZnSe	Quellentemp. CuPc	Farbstoffgehalt
1	750 °C	-	-
2	750 °C	329 °C	10 %
3	750 °C	340 °C	21 %
4	750 °C	353 °C	33 %
5	750 °C	364 °C	49 %
6	750 °C	373 °C	66 %
7	-	359 °C	100 %

Tabelle 15.1.: Herstellungsparameter für ZnSe/CuPc-Komposite. Die Quelltemperatur von ZnSe wurde jeweils konstant gehalten und die Temperatur der CuPc-Quelle variiert. Die Bedampfungszeit der Proben betrug jeweils eine Stunde. Die Farbstoffgehalte ergeben sich aus den XP-Messungen aus der relativen Schwächung des $Zn2p_{3/2}$ -Niveaus.

Nach der Herstellung der Komposite wurden von jeder Probe in-situ Photoemissionsmessungen durchgeführt. Die Spektren der wichtigsten Photoemissionslinien ($Zn2p_{3/2}$, C1s und die Valenzregion) sind in Abbildung 15.1 gezeigt. Die C1s-Spektren sind als Differenzspektren gezeigt. Wie bei den Spektren der Grenzflächenexperimente von Farbstoffen auf ZnSe zu erkennen war, wird die Kohlenstoffemission von einer Selen-Augerlinie überlagert. Um die spezifische Struktur der Kohlenstoffemission besser zu erkennen, wurde die Augeremission von allen Spektren je nach ZnSe-Anteil subtrahiert.

Mit Hilfe eines Transmissionsspektrometers wurden optische Messungen an den Schichten der reinen Materialien und den Kompositproben vorgenommen. Die entsprechenden Spektren sind

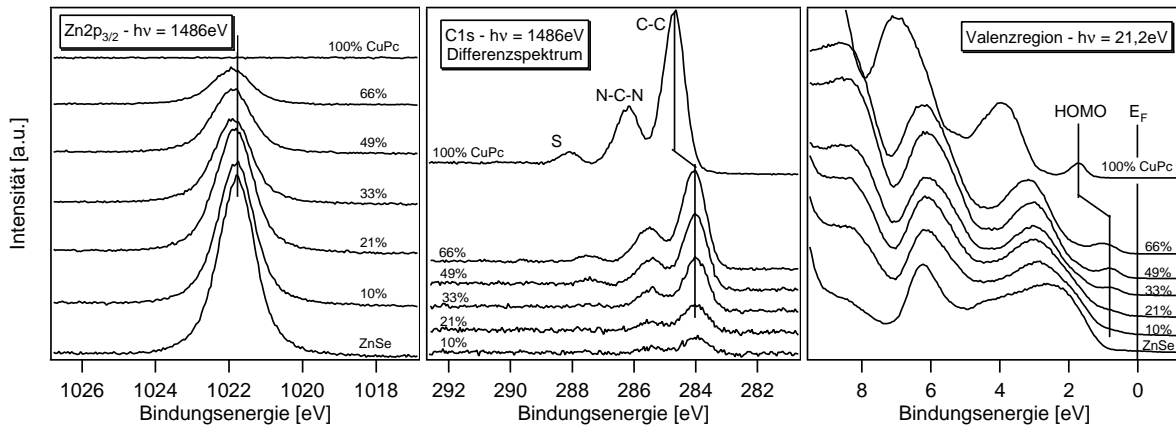


Abbildung 15.1.: Photoemissionsspektren von ZnSe/CuPc-Kompositen. Die Spektren wurden *in-situ* direkt nach der Herstellung der Proben durch Koverdampfen im Ultrahochvakuum aufgenommen. Links ist die $Zn2p_{3/2}$ -Emission und in der Mitte die C1s-Linie gezeigt. Die Valenzregion mit ihren für beide Materialien typischen Strukturen ist rechts dargestellt.

in Abbildung 15.2 links dargestellt. Um den Einfluß der Glassubstrate und der ITO-Schicht auf die optische Messung zu minimieren, wurde auch ein Spektrum eines Substrats aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden dann durch die jeweiligen Werte des Substrats dividiert.

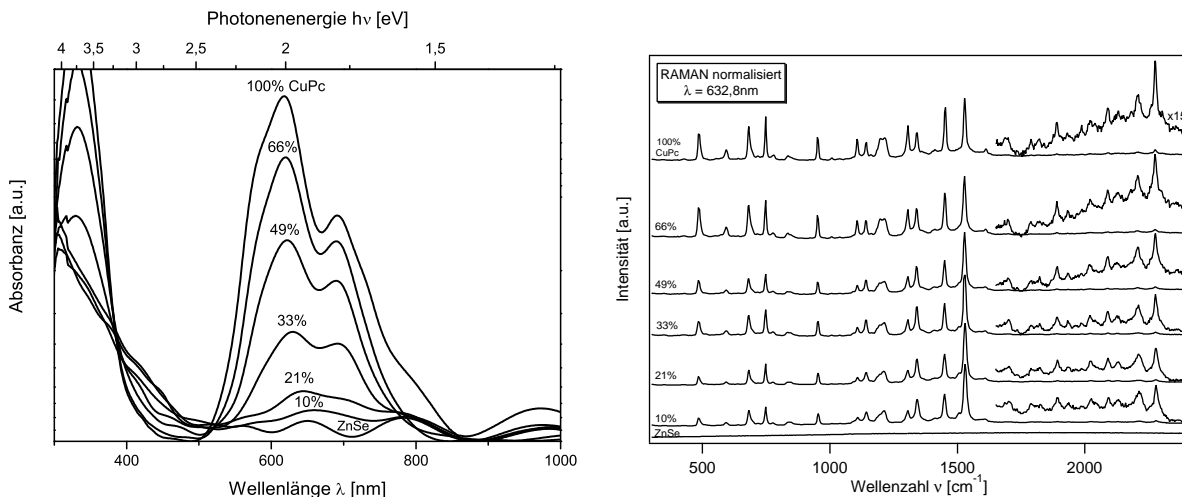


Abbildung 15.2.: (links) Optische Absorptionsspektren von CuPc und ZnSe/CuPc-Kompositen. Aufgetragen ist die Absorbanz der Proben, die proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Die Grafik zeigt die Absorptionsspektren von reinem ZnSe, von reinem CuPc und von Kompositen mit unterschiedlichem Farbstoffgehalt. (rechts) RAMAN-Spektren von CuPc und ZnSe/CuPc-Kompositen. Es wurden die selben Proben untersucht.

Als weitere Charakterisierungsmethode wurde RAMAN-Spektroskopie verwendet. Die von den reinen Schichten und dem Farbstoff aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 15.2 rechts gezeigt. Als anregende Lichtquelle wurde ein Helium-Neon-Laser verwendet, der eine Wellenlänge von 632,8 nm besitzt. Das entsprechende Licht ist rot.

Eine Beschreibung und Diskussion der Spektren erfolgt vergleichend mit den ZnSe/PTCDA-Kompositen im Abschnitt 15.2.

15.1.2. ZnSe/PTCDA-Komposite

ZnSe und PTCDA wurden, ebenso wie im vorangegangenen Experiment, im UHV aus zwei Evaporationszellen koverdampft. Als Substrat wurde dabei ein mit 120 nm ITO beschichtetes

Glassubstrat verwendet. Die ZnSe-Quelle wurde mit einer konstanten Temperatur von 750 °C bei einem Stromdurchfluß von 1,42 A betrieben. Es wurden insgesamt fünf Kompositproben und jeweils eine reine Schicht ZnSe bzw. CuPc hergestellt. Die Farbstoffkonzentration wurde dabei durch Variation der Temperatur der PTCDA-Quelle verändert. Die Bedampfungszeit der Proben betrug jeweils eine Stunde. Eine Übersicht über die Herstellungsparameter liefert Tabelle 15.2.

Nr.	Quellentemp. ZnSe	Quellentemp. PTCDA	Farbstoffgehalt
1	738 °C	-	-
2	738 °C	321 °C	16 %
3	738 °C	330 °C	22 %
4	738 °C	350 °C	36 %
5	738 °C	364 °C	56 %
6	738 °C	377 °C	88 %
7	-	366 °C	100 %

Tabelle 15.2.: Herstellungsparameter für PTCDA/CuPc-Komposite. Die Quelltemperatur von ZnSe wurde jeweils konstant gehalten und die Temperatur der PTCDA-Quelle variiert. Die Bedampfungsdauer der Proben betrug jeweils eine Stunde. Die Farbstoffgehalte ergeben sich aus den XP-Messungen aus der relativen Schwächung des $Zn2p_{3/2}$ -Niveaus.

Nach der Herstellung der Komposite wurden von jeder Probe in-situ Photoemissionsspektren aufgenommen. Die Spektren der wichtigsten Photoemissionslinien ($Zn2p_{3/2}$, C1s und die Valenzregion) sind in Abbildung 15.3 gezeigt. Auch hier wurden aufgrund der überlagerten Selen-Augerlinie Differenzspektren der Kohlenstoffemission gebildet.

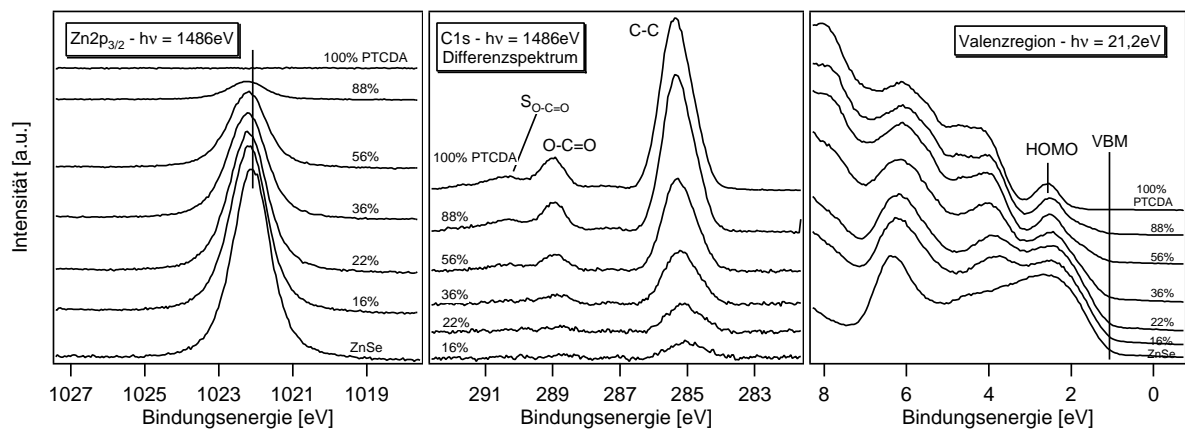


Abbildung 15.3.: Photoemissionsspektren von ZnSe/PTCDA-Kompositen. Die Spektren wurden in-situ direkt nach der Herstellung der Proben durch Koverdampfen im Ultrahochvakuum aufgenommen. Links ist die $Zn2p_{3/2}$ -Emission und in der Mitte die C1s-Linie gezeigt. Die Valenzregion mit ihren für beide Materialien typischen Strukturen ist rechts dargestellt.

Auch bei den ZnSe/PTCDA-Proben wurden optische Transmissionsspektren der reinen Schichten und der Komposite aufgenommen. Die Absorbanz in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge ist in Abbildung 15.4 links gezeigt. Auch hier wurden die gemessenen Spektren durch ein Spektrum des ITO-beschichteten Glassubstrats dividiert, um dessen Einfluß zu minimieren.

Da PTCDA ein photolumineszierender Farbstoff ist, wurden auch Lumineszenzspektren der reinen Materialien und der Komposite aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 15.4 rechts gezeigt. Hierbei wird monochromatisiertes Licht mit einer festen Wellenlänge eingestrahlt, die im Absorptionsbereich des Farbstoffs liegt. Als Anregungswellenlänge wurde hierbei 500 nm gewählt. Die Intensität des Lumineszenzlichts, das die Probe daraufhin ausstrahlt, wird in Abhängigkeit seiner Wellenlänge aufgetragen.

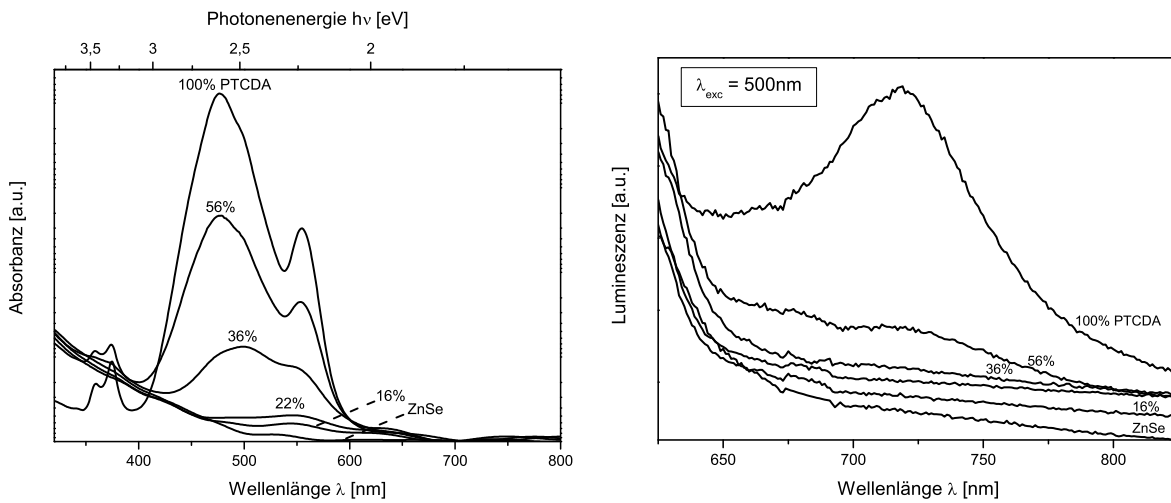


Abbildung 15.4.: (links) Optische Absorptionsspektren von ZnSe/PTCDA-Kompositen. Aufgetragen ist die Absorbanz der Proben, die proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Die Grafik zeigt die Absorptionsspektren von reinem ZnSe, von reinem CuPc und von Kompositen mit unterschiedlichem Farbstoffgehalt. (rechts) Lumineszenzspektren der gleichen Proben. Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 500\text{nm}$ aufgenommen. An dieser Stelle absorbiert das PTCDA gut. Gezeigt sind die Spektren des reinen Farbstoffs und von Kompositen unterschiedlichen PTCDA-Gehalts.

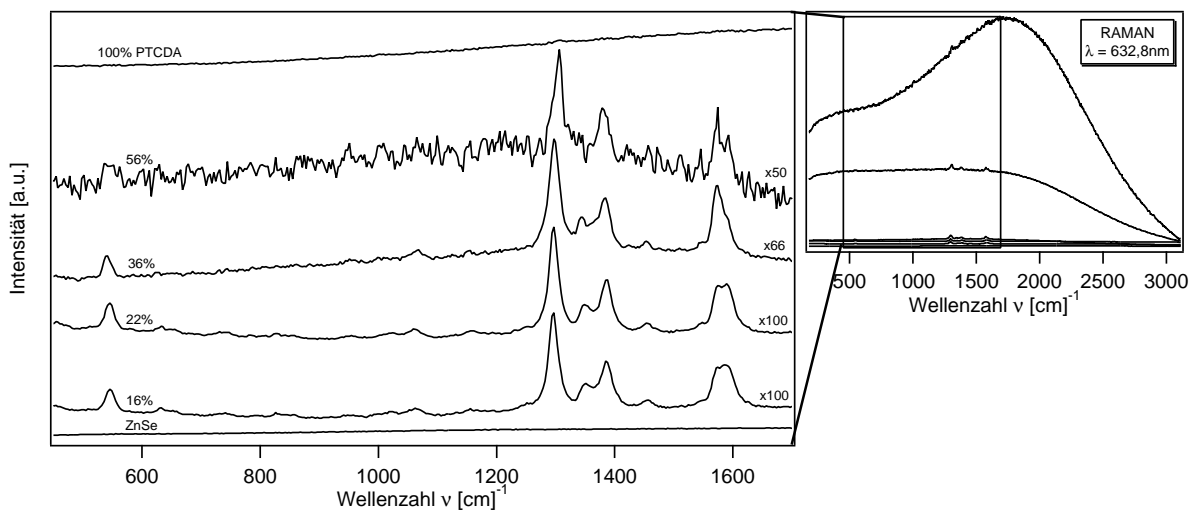


Abbildung 15.5.: RAMAN-Spektren von ZnSe/PTCDA-Kompositen. Die Spektren zeigen bei reinem PTCDA eine sehr breite Lumineszenzbande, die fast den gesamten Wellenzahlenbereich überlagert. Eine Vergrößerung zeigt jedoch farbstoffspezifische RAMAN-Linien, die der Fluoreszenz überlagert sind. Diese Linien sind auch deutlich in den Spektren der Kompositproben zu erkennen.

Wie bei den ZnSe/CuPc-Kompositen wurden auch bei den ZnSe/PTCDA-Proben RAMAN-Spektren der reinen Materialien und der Komposite aufgenommen. Dies geschah mit einem Helium-Neon-Laser, der eine Wellenlänge von 632,8 nm besitzt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 15.5 gezeigt. Obwohl die Anregungsenergie des Lasers am Rande des Absorptionsfensters von PTCDA liegt, ist im Gesamtspektrum ein deutlicher Lumineszenzuntergrund zu erkennen (rechts). Um die RAMAN-Linien des Farbstoffs besser darzustellen, wurden die Spektren mit unterschiedlichen Faktoren multipliziert und vergrößert dargestellt.

15.2. Diskussion der Meßdaten

15.2.1. Chemische und optische Eigenschaften der Komposite

Ein wichtiger Punkt beim Einbringen organischer Moleküle in anorganische Verbindungen wird die Frage sein, ob die organischen Moleküle diesen Prozeß überstehen. Dieser Frage kann zuerst anhand der gemessenen **XP-Spektren** nachgegangen werden. Sowohl bei CuPc als auch bei PTCDA besitzen die C1s-Emissionslinien der reinen Farbstoffe eine charakteristische Feinstruktur, die aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung der einzelnen Kohlenstoffatome im Molekül herrührt (Abbildungen 15.1 und 15.3). Diese charakteristische Struktur der Kohlenstoffemission bleibt während des Koverdampfens erhalten und ist ein starker Hinweis darauf, daß die Moleküle den Depositionsprozeß überstehen. Allerdings ist XPS nur eine oberflächensensitive Methode. Um eine Aussage über das Volumen des Kompositmaterials zu treffen, müssen weniger oberflächensensitive Methoden angewandt werden. Deswegen wurden optische Absorptionsmessungen gemacht und RAMAN-Spektren aufgenommen.

Die **Absorptionsspektren** der hergestellten Komposite sind in den Abbildungen 15.2 links und 15.4 links gezeigt. In den reinen Farbstoffspektren ist das typische Aussehen der jeweiligen Absorptionsbanden zu erkennen. Bei CuPc sinkt die Intensität der Absorptionsspektren proportional mit dem CuPc-Gehalt in den Kompositen. Die Form der Spektren ändert sich leicht, wenn die Moleküle stärker verdünnt werden. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Hauptbanden verringert sich. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die CuPc-Phase einen immer größer werdenden amorphen Anteil besitzt, je höher die Verdünnung der CuPc-Moleküle wird [101]. Dies setzt allerdings auch voraus, daß sich Cluster von CuPc-Molekülen in der ZnSe-Matrix bilden. Bei PTCDA sieht die Situation ähnlich aus. Auch hier verändert sich das Intensitätsverhältnis zwischen den Hauptbanden mit zunehmender Verdünnung, was wie bei CuPc auf das typische Absorptionsverhalten immer kleiner werdender Clustereinheiten zurückzuführen ist [102]. Bei beiden Kompositen unterscheiden sich jedoch die Spektren in ihrer Schärfe von denjenigen, die in einer flüssigen Lösung gemessen werden. Es kann deswegen davon ausgegangen werden, daß die Entwicklung der spektralen Signatur auf eine feste Lösung von Farbstoff in ZnSe hinweist [103, 104]. Die Farbstoffe sind dabei in Clustern organisiert. Die Clustergröße und deren Kristallinität steigt mit zunehmendem Farbstoffgehalt.

Die **RAMAN**-Spektren der reinen Farbstoffe zeigen die jeweils typische Spektrenstruktur, wie sie aus den Schwingungsmoden der Moleküle erwartet wird. Bei PTCDA ist diese Struktur allerdings sehr stark vom Lumineszenzsignal überdeckt. In den Kompositmaterialien bleiben diese charakteristischen Strukturen jeweils erhalten. Die Wellenzahlen der einzelnen Linien ändern sich in den Kompositen im Vergleich zum reinen Farbstoff nicht. Das RAMAN-Signal zeigt im Gegensatz zu den Absorptionsspektren ausschließlich innermolekulare Signale, weswegen die gemessenen Spektren ein sehr starkes Indiz dafür sind, daß die Farbstoffmoleküle das Verdampfen und den Einbau in die anorganische Matrix unversehrt überstanden haben. Vor allem bei den CuPc / ZnSe-Kompositen ist jedoch eine Veränderung in der Intensität einiger RAMAN-Linien im Vergleich zum reinen Farbstoff zu erkennen. Der Grund hierfür ist, daß die veränderte chemische Umgebung im Komposit bestimmte Schwingungsmoden des Moleküls dämpft und dafür andere Schwingungsmoden verstärkt.

Beide Farbstoffe zeigen jeweils unterschiedliches **Photolumineszenz**verhalten. Im Folgenden wurde nur die Fluoreszenz der Proben untersucht. CuPc ist ein sehr schwach fluoreszierendes Material, weswegen sich in den RAMAN-Spektren (Abbildung 15.2 rechts) keinerlei Fluoreszenzbanden finden. Eine Anregung ohne Laserlicht in einem Fluoreszenzspektrometer zeigt ebenfalls keine nennenswerte Antwort (nicht gezeigt). Nur sehr reine Farbstofffilme zeigen unter Laserbestrahlung eine leichte Fluoreszenz [105]. Dies liegt daran, daß die angeregten Ladungsträger in CuPc eher strahlungslos rekombinieren. Die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Rekombination steigt an, wenn die Proben weniger stark aufgereinigt sind.

Anders ist es bei PTCDA. Dieser Farbstoff zeigt eine ausgesprochene Fluoreszenz, die sowohl in den RAMAN-Spektren (Abbildung 15.5) als breite Fluoreszenzbande, als auch in den eigens aufgenommenen Lumineszenzspektren (Abbildung 15.4 rechts) gut zu erkennen ist. Die Lumineszenzspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 500$ nm aufgenommen. Wie aus den Absorptionsspektren (Abbildung 15.4 links) zu erkennen ist, liegt diese Wellenlänge innerhalb des Absorptionsfensters von PTCDA. Die Fluoreszenzbande besitzt ihr Maximum bei einer Wellenlänge von 720 nm. In den Spektren der Komposite ist zu erkennen, daß die Fluoreszenz unterdrückt wird, wenn PTCDA in ZnSe gemischt wird. Dies bedeutet, daß die angeregten Ladungsträger nicht mehr strahlend rekombinieren. Diese Tatsache könnte als indirekter Hinweis auf eine Injektion von Ladungsträgern in die Bänder des ZnSe gedeutet werden. Das muß aber nicht zwangsweise der Fall sein. In Abbildung 15.6 sind deswegen drei Möglichkeiten gezeigt, was mit einem angeregten Elektronen-Loch-Paar auf einem Farbstoffmolekül in einem Komposit passieren kann.

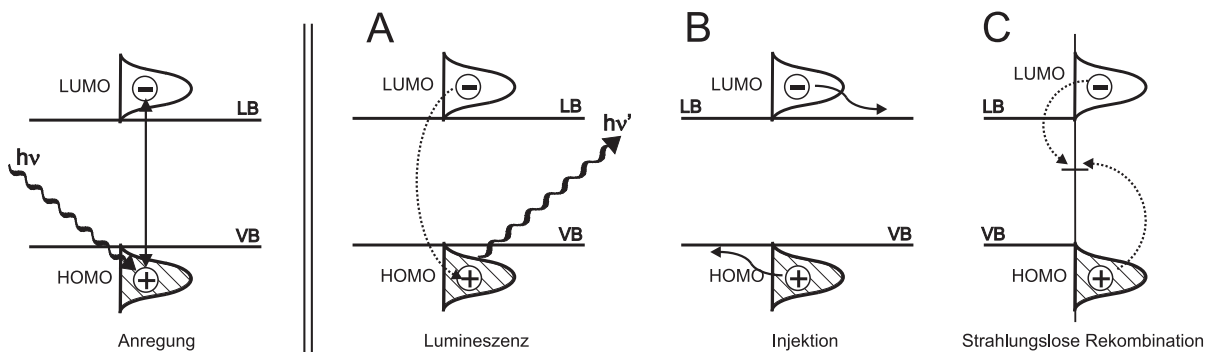


Abbildung 15.6.: Möglichkeiten der Fluoreszenzlöschung in einem anorganisch / organischen Kompositmaterial. Im Falle einer guten elektronischen Anpassung können die Ladungsträger neben der strahlenden Rekombination auch noch strahlungslos über Defektzustände rekombinieren. Außerdem können sie in die Bänder des anorganischen Materials injiziert werden. Die Skizze zeigt, daß die Löschung der Lumineszenz kein Beweis für eine Injektion des Ladungsträger ist.

Auf der linken Seite von Abbildung 15.6 ist zunächst die Anregung eines Elektronen-Loch-Paares auf einem organischen Molekül mit einem Photon $h\nu$ der Energie $h\nu$ gezeigt. Dieses Elektronen-Loch-Paar kann nun rekombinieren, wie es in Möglichkeit A gezeigt ist. Das ist die Fluoreszenz, die bei PTCDA beobachtet wird. Bei der strahlenden Rekombination wird ein Photon mit der Energie $h\nu'$ ausgesendet, wobei $h\nu$ aus Gründen der Energieerhaltung immer größer ist als $h\nu'$. Möglichkeiten zur Unterdrückung der Fluoreszenz sind in den Szenarien B und C gezeigt. In Möglichkeit B werden die Ladungsträger in die Bänder injiziert und rekombinieren nicht, so wie es für die Sensibilisierung erwartet würde. Dies würde ein Löschen der Lumineszenz des Farbstoffs bedeuten, da die Elektronen-Loch-Paare nicht mehr auf den Molekülen rekombinieren. In Möglichkeit C rekombinieren die Ladungsträger zwar, jedoch geschieht dies über einen Oberflächenzustand von ZnSe, wie er an der Grenzfläche ZnSe/Farbstoff auftreten könnte. Der Zustand ist ein Rekombinationszentrum, da er für beide Ladungsträger in gleichem Maße als Falle wirkt. Auch in diesem Falle ist die Fluoreszenz des Farbstoffs gelöscht. Im Fall C könnte auch Licht mit wesentlich größerer Wellenlänge (z.B. Infrarot) emittiert werden.

Anhand der Möglichkeiten B und C ist zu erkennen, daß das Löschen der Fluoreszenz kein

alleiniger Hinweis auf eine Ladungsträgerinjektion ist. Es sei darauf hingewiesen, daß es noch mehrere Möglichkeiten der Fluoreszenzlöschung organischer Farbstoffe gibt.

15.2.2. Elektronische Anpassung in den Kompositen

Die elektronische Anpassung der Valenzorbitale von ZnSe und CuPc bzw. PTCDA können aus den Meßergebnissen bestimmt und anschließend vergleichend mit den Ergebnissen der Grenzflächenexperimente diskutiert werden.

Bei der Bestimmung der relativen Lage des Valenzbandmaximums von ZnSe und des HOMOs der beiden Farbstoffe kann auf zwei unterschiedliche Art und Weisen vorgegangen werden: Zum einen können aus den UP-Spektren Differenzspektren gebildet werden. Dazu wird das Valenzbandspektrum von ZnSe, wie es in den Abbildungen 15.1 und 15.3 gezeigt ist, von den Valenzspektren der Komposite subtrahiert. Die Differenz ist das Valenzspektrum des Farbstoffs im Komposit, wo dann das HOMO-Maximum abgelesen werden kann. Zum anderen kann bei den reinen Farbstoffspektren der Bindungsenergieabstand zwischen dem C1s-Niveau und dem HOMO-Maximum bestimmt werden. Unter der Annahme, daß diese energetische Differenz konstant bleibt, kann nun aus der Verschiebung des C1s-Niveaus die Lage des HOMOs im Komposit berechnet werden. Beide Methoden sind mit einem Fehler behaftet (Ungenauigkeit bei der Differenzbildung / Unsicherheit über Konstanz der energetischen Differenz), führen jedoch zu ähnlichen Ergebnissen. Die bestimmte elektronische Anpassung in den Kompositen ist für CuPc und PTCDA in Abbildung 15.7 gezeigt.

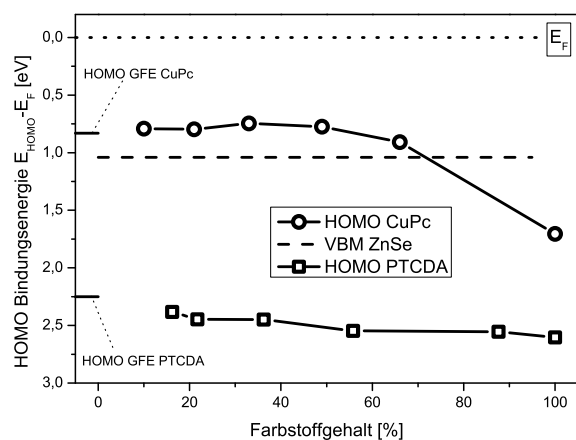


Abbildung 15.7.: Elektronische Lage der Valenzorbitale von CuPc und PTCDA in Kompositen mit ZnSe. Aufgetragen ist die Bindungsenergie der HOMOs relativ zur Fermienergie in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt in den Kompositen. Das Valenzbandmaximum verändert sich nur im Rahmen der Meßgenauigkeit und wurde deswegen konstant gezeichnet. Die Balken an der linken Seite bezeichnen die Lage der HOMOs von CuPc bzw. PTCDA, wie sie aus den Grenzflächenexperimenten (GFE) für eine Schichtdicke von ca. 3 Å ermittelt wurden.

In beiden Fällen ist sowohl eine Abhängigkeit der elektronischen Anpassung als auch der energetischen Lage der HOMOs in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt der Komposite zu beobachten. Die Bindungsenergien der HOMOs vergrößern sich, je höher der Farbstoffanteil in der Probe ist. Besonders drastisch ist dies bei CuPc, wobei der HOMO in den Kompositen jeweils eine geringere Bindungsenergie besitzt als im reinen Farbstoff. Dieses Verhalten kann, je nach Verdünnungsgrad der Moleküle in der anorganischen Matrix unterschiedlich diskutiert werden: Wenn sich Cluster von Farbstoffmolekülen in ZnSe bilden und ein zweiphasiges Gemisch von ZnSe und Farbstoff vorliegt, kann der Effekt als Ladungsübertrag zwischen den Phasen betrachtet werden. In diesem Fall würden Elektronen aus dem Farbstoff in (Grenzflächen-) Zustände des ZnSe transferiert, wie es sich auch bei den Grenzflächenexperimenten darstellt. Wenn das Komposit jedoch als feste Lösung vorliegt, in der die Farbstoffmoleküle fein dispergiert in der anorganischen Matrix vorliegen, können auch Screening-Effekte für die Verschiebung der Bindungsenergien verantwortlich sein. Hierbei ist die Abschirmung des Photoelektrons während der XP-Messung im reinen Farbstoff verschieden von jener im Komposit, was aus unterschiedlichen chemischen Umgebungen (unterschiedliche Dielektrizitätszahlen ϵ) herrühren kann.

In Abbildung 15.7 sind am linken Rand zusätzlich die Positionen der HOMOs für beide Farbstoffe eingezeichnet, wie sie sich aus den Grenzflächenexperimenten (GFE) für eine Schichtdicke von ca. 3 Å ergeben. Im Falle von CuPc stimmt die energetische Lage des HOMOs an der Grenzfläche mit der Lage in den Kompositen relativ gut überein. Dies könnte ein Zeichen dafür sein, daß sich an den Grenzflächen im Komposit CuPc / ZnSe ähnliche Vorgänge abspielen, wie an der vermessenen Grenzfläche. Das bedeutet, daß es wohl einen Dipol an der Grenzfläche geben wird, der von einem weitreichenden Ladungstransfer begleitet ist. Wenn man die HOMO-Lagen in den Kompositen mit denen des Grenzflächenexperiments vergleicht (Abbildung 14.2), wird ersichtlich, daß diese bis zu Schichtdicken von ca. 40 Å relativ gut miteinander übereinstimmen. Daraus kann die Vermutung abgeleitet werden, daß die Farbstoff-Clustergrößen im Komposit in einer ähnlichen Größenordnung liegen.

Im Falle von PTCDA besitzt der HOMO, der aus dem Grenzflächenexperiment bestimmt wurde, eine etwas geringere Bindungsenergie, als die HOMOs, die in den Kompositen gemessen wurden. Die HOMO-Position in den Kompositen verändert sich leicht zu höheren Bindungsenergien, wenn der Farbstoffgehalt steigt. Wird dieser Trend zu geringen Farbstoffgehalten extrapoliert, so würde die HOMO-Position in einem Komposit mit sehr geringem Farbstoffgehalt mit der HOMO-Position des Grenzflächenexperiments übereinstimmen. Im Vergleich zu CuPc fällt auf, daß sich die HOMO-Position im reinen Farbstoff von der in den Kompositen nur unwesentlich unterscheidet. Dieses Verhalten paßt zu den Ergebnissen des Grenzflächenexperiments, das den Potentialsprung zwischen PTCDA und ZnSe auf einen Grenzflächendipol beschränkt. Es gibt keinen weiträumigen Ladungstransfer, weswegen sich an dieser Grenzfläche keine Raumladungszonen ausbilden, welche die Position der Fermienergie verschieben. Da dieser weiträumige Ladungstransfer fehlt, kann die leichte Veränderung der HOMO-Position mit steigendem Farbstoffgehalt am ehesten auf sich kontinuierlich verändernde Screening-Effekte zurückgeführt werden.

16. Mögliche Wirkungsgrade eines Zwei-Photonen-Prozesses

16.1. Einführung

In diesem Abschnitt sollen die Möglichkeiten der Effizienzsteigerung einer anorganischen Solarzelle durch einen zusätzlichen Zwei-Photonen-Prozess theoretisch erörtert werden. Eine erste Beschreibung eines theoretischen Limits einer Solarzelle, die mit Hilfe eines Zwei-Photonen-Prozesses eine höhere Absorption erreicht, geben Luque et al. [106]. Sie modellieren ein (metallisches) Zwischenband innerhalb der Bandlücke des Absorbermaterials. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 16.1 dargestellt.

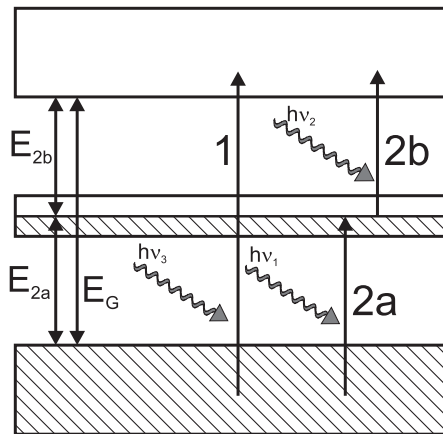


Abbildung 16.1.: Zwei-Photonen-Prozess mit Hilfe eines Zwischenbandes nach Luque et. al. Die konventionelle Absorption findet über die Bandlücke hinweg statt (Prozess 1). Durch das Zwischenband ergeben sich zwei zusätzliche Absorptionsprozesse (2a und 2b). Wenn beide Prozesse abgelaufen sind, wird ein zusätzliches Elektron-Loch-Paar bereitgestellt, das zum Photostrom beitragen kann.

Der Prozess 1 stellt die konventionelle Absorption eines anorganischen Absorbermaterials über die Bandlücke E_G hinweg dar. Durch das Zwischenband ergeben sich die zusätzlichen Absorptionsmöglichkeiten 2a und 2b. Finden beide Prozesse statt, wird ein zusätzliches Elektronen-Loch-Paar bereitgestellt, das zum Photostrom beiträgt. 2a und 2b sind zwei voneinander entkoppelte Prozesse, die unabhängig voneinander ablaufen können. Damit sich das Zwischenband nicht auflädt, muß bei der Modellierung darauf geachtet werden, daß beide Prozesse die gleiche Photonenzahl absorbieren. Mit dem zusätzlichen Zwei-Photonen-Prozess über das Zwischenband kann eine ultimative Effizienz¹ von ca. 63 % erreicht werden. Das Shockley-Queisser-Limit erreicht nur eine ultimative Effizienz von maximal 43 % bei einer Bandlücke von ca. $E_G = 1,1 \text{ eV}$ [93]. Das Limit des Zwischenbandmodells von 63 % wird genau dann erreicht, wenn E_G 1,9 eV beträgt. Die ideale Bandlücke des Zwischenbandmodells ist also größer als diejenige eines konventionellen Absorbermaterials. Die Lage des Zwischenbandes in der Bandlücke wird über die Energien E_{2a} und E_{2b} bestimmt. Im Idealfall beträgt die Energie E_{2a} 0,7 eV und die Energie E_{2b} 1,2 eV [107]. Die optimale Lage des Zwischenbandes ist also nicht die Lückenmitte. Es sei darauf hingewiesen, daß Luque et al. nur ein ultimatives Limit berechnen und kein detailliertes Limit, bei dem Rekombinationsströme und die Zellarchitektur berücksichtigt werden.

Der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Zwei-Stufen-Prozess über organische Diadenmoleküle unterscheidet sich in einigen Punkten von der von Luque et al. beschriebenen Zwischenband-

¹Die ultimative Effizienz ist die absorbierbare Leistung normiert auf die Gesamtleistung der Strahlungsquelle, siehe Abschnitt 16.3.

absorption. Der Ablauf der organischen Sensibilisierung mit den wichtigsten Parametern zur Modellierung ist in 16.2 dargestellt. Es ist der Prozeß, der dem Szenario A aus Abbildung 13.4 entspricht. Im rechten Teil der Abbildung findet sich der Absorptionsvorgang einer konventionellen anorganischen Solarzelle mit einer Bandlücke E_G . Im linken Teil ist das Schema des Zwei-Photonen-Prozesses skizziert, der einen zusätzlichen Photostrom für die Zelle liefert. Die Anzahl der nicht angeregten Moleküle (Grundzustand) wird mit n_0 und die Anzahl der angeregten Moleküle (angeregter Zustand) wird mit n^* bezeichnet. G_1 und G_2 sind jeweils die Generationsraten der einzelnen Teilschritte des Prozesses. Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird τ genannt.

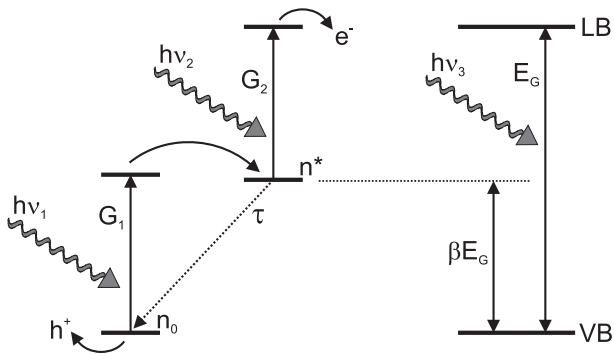


Abbildung 16.2.: Volumensensibilisierung durch einen Zwei-Photonen-Prozeß. Rechts ist die Absorption der anorganischen Halbleitermatrix gezeigt, links der sensibilisierende Zwei-Photonen-Prozeß. Die Abbildung definiert gleichzeitig die wichtigsten verwendeten Parameter: Die Bandlücke der Matrix E_G , die relative Lage des angeregten Zustands in der Bandlücke β sowie die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ .

Der Zwei-Photonen-Prozeß soll auf organischen Molekülen stattfinden. Die erste Anregung (Prozeß G_1) kann beispielsweise vom HOMO (Grundzustand n_0) des Moleküls in seinen LUMO (angeregter Zustand n^*) erfolgen. Nach der Absorption des ersten Photons $h\nu_1$ verweilt das angeregte Elektron zunächst für die mittlere Zeit τ auf dem ersten angeregten Zustand. Nach dieser Zeit relaxiert es in den Grundzustand. Wird jedoch während der Lebenszeit des ersten angeregten Zustandes ein weiteres Photon mit der Energie $h\nu_2$ absorbiert, so kann das Elektron aus dem ersten angeregten Zustand in den zweiten angeregten Zustand (SUMO) angeregt (Prozeß G_2) und anschließend injiziert werden. Die Injektion eines Elektron-Loch-Paares war also dann erfolgreich, wenn der Prozeß G_2 erfolgreich war.

Der Hauptunterschied zu dem von Luque et al. vorgestellten Prozeß ist, daß es beim hier betrachteten Modell kein metallisches Zwischenband, sondern komplett unbesetzte Zustände in der Bandlücke gibt (n^*). Dieser Zustand muß erst besetzt werden, um ein weiteres Photon absorbieren zu können. Der zweite Absorptionsschritt kann also erst stattfinden, wenn der erste erfolgreich war. Die beiden Absorptionsstufen sind damit nicht entkoppelt, sondern voneinander abhängig. Dies ist auch ein Grund dafür, warum die zu erwartenden Effizienzen für das hier betrachtete Modell kleiner sein werden als die Effizienzen des Zwischenbandprozesses. Ein weiterer Grund ist, daß die organischen Moleküle keinen schwarzer Absorber wie das metallische Zwischenband darstellen, sondern nur ein Absorptionsfenster besitzen.

16.2. Randbedingungen zur Modellierung

Zur Modellierung der maximalen Effizienzsteigerung sind einige Randbedingungen zu definieren, die im Folgenden kurz zusammengefaßt werden sollen.

- Die Energie des besetzten Grundzustandes mit der Besetzung n_0 ist identisch mit dem Valenzbandmaximum der zu sensibilisierenden Matrix. Ebenso ist die Energie des zweiten angeregten Zustandes identisch mit dem Leitungsbandminimum des anorganischen Halbleiters.
- Die Energie des ersten angeregten Zustandes mit der Besetzung n^* wird relativ zur Bandlücke der Matrix angegeben. Die relative Position innerhalb der Bandlücke wird mit β

bezeichnet, wobei $\beta = 0$ die Lage am Valenzbandmaximum und $\beta = 1$ die Lage am Leitungsbandminimum bedeutet.

- Die Injektionswahrscheinlichkeiten des Lochs vom Grundzustand in das Valenzband und des Elektrons vom zweiten angeregten Zustand in das Leitungsband werden mit eins angenommen (jedes Elektron-Loch-Paar trägt zum Photostrom bei).
- Die Energieabhängigkeit der Absorptionskurven für den Prozeß G_1 und G_2 werden jeweils als gaußförmig angenommen, da dies am ehesten dem Absorptionsverhalten eines organischen Moleküls entspricht. Es wird davon ausgegangen, daß die Photonen, welche die Energie des Absorptionsmaximums besitzen (Zentrum der Gaußkurve) mit einer Wahrscheinlichkeit von eins in der Absorberschicht absorbiert werden. Die Absorptionsfunktionen werden A_1 für die Absorption aus dem Grundzustand und A_2 für die Absorption aus dem ersten angeregten Zustand genannt (Ausdruck 16.1). σ ist jeweils die Gaußweite der Absorptionskurve.

$$A_1(E) = e^{-\frac{(E-\beta E_G)^2}{2\sigma^2}} \quad A_2(E) = e^{-\frac{(E-(1-\beta)E_G)^2}{2\sigma^2}} \quad (16.1)$$

Der Einfachheit halber werden die Gaußweiten für beide Absorptionsschritte als identisch angenommen.

- Die Moleküle absorbieren nur dort, wo die Matrix nicht absorbiert, das heißt bei Lichtenergien von $h\nu < E_G$. Die Matrix absorbiert alle Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke ist. Die Integrationsgrenzen für die Sensibilisierung liegen deswegen bei 0 und E_G , die für die anorganische Matrix bei E_G und ∞ .
- Die Moleküle können entweder in ihrem Grundzustand oder in ihrem angeregten Zustand sein. Deswegen ergibt sich die Gesamtanzahl der Moleküle n^{ges} aus der Summe $n^{ges} = n_0 + n^*$.

16.3. Die ultimative Effizienz

Die ultimative Effizienz η^{UE} einer Solarzelle wird angegeben, indem die umsetzbare Leistung der Zelle P_Z durch die Gesamtleistung der einfallenden Strahlung P_Σ dividiert wird. Die Gesamtleistung P_Σ ergibt sich durch Integration des Sonnenspektrums ϕ_S über alle Energien, wobei jedes Photon mit seiner Energie E zur Leistung beiträgt (Gleichung 16.2). α ist der Normierungsfaktor für AM1,5-Bedingungen ($\alpha = 1,36 \cdot 10^{-5}$ bei einer Gesamtstrahlungsleistung von 1000 W/cm^2).

$$P_\Sigma = e \cdot \int_0^\infty E \cdot \phi_S \, dE \quad \text{mit} \quad \phi_S = \alpha \cdot \frac{2\pi \cdot E^2}{h^3 c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T_S}} - 1} \quad (16.2)$$

Die umsetzbare Leistung der Zelle P_Z kann ähnlich berechnet werden (Gleichung 16.3). Der Photostrom wird auch durch Integration des Sonnenspektrums gewonnen, allerdings werden nur Photonen absorbiert, deren Energie größer als die Bandlücke E_G ist. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß alle angeregten Elektronen auf die Bandlückenenergie E_G thermalisieren.

$$P_Z = e \cdot E_G \cdot \int_{E_G}^\infty \phi_S \, dE \quad (16.3)$$

Der Zwei-Photonen-Prozeß stellt nun einen zusätzlichen Photostrom bereit, den sogenannten Sensibilisierungstrom j^{sens} . Dieser addiert sich zu dem Photostrom, den das anorganische Matrixmaterial durch seine Absorption bereitstellt. Zur Bestimmung der ultimativen Effizienz kann

Gleichung 16.3 dementsprechend erweitert und durch den Ausdruck der Gesamtleistung 16.2 dividiert werden. Dies führt zu Ausdruck 16.4.

$$\eta^{UE} = \frac{E_G \cdot \left(\int_{E_G}^{\infty} \phi_S dE + j^{sens} \right)}{\int_0^{\infty} E \cdot \phi_S dE} \quad (16.4)$$

Die Größe von j^{sens} kann nun hergeleitet werden. Dabei ist es offensichtlich, daß die Sensibilisierung genau dann erfolgreich ist, wenn der Prozeß G_2 aus Abbildung 16.2 erfolgreich war. Die Größe der Generationsrate G_2 entspricht also dem Sensibilisierungsstrom j^{sens} . Die Größe von G_2 hängt allerdings von mehreren Faktoren ab. Das ist zum einen die Form der Absorptionskurve, die hier als gaußförmig angenommen wird (Ausdruck 16.1). Zum anderen kann der Prozeß nur stattfinden, wenn angeregte Zustände n^* vorhanden sind. Die Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden des Prozesses G_2 ist also proportional zur relativen Anzahl der angeregten Zustände $\frac{n^*}{n_{ges}}$. Zusammengefaßt ergibt sich demnach für den Sensibilisierungsstrom der Ausdruck 16.5.

$$\begin{aligned} j^{sens} &= G_2 \\ &= \frac{n^*}{n_{ges}} \cdot \int_0^{E_g} \phi_S A_2 dE \end{aligned} \quad (16.5)$$

Die unbekannte Größe ist hier die relative Anzahl der angeregten Zustände $\frac{n^*}{n_{ges}}$. Sie kann durch die Betrachtung der zeitlichen Änderung ihrer Konzentration bestimmt werden. Dies geschieht über eine Ratenbilanz. Die einzelnen Bezeichnungen entsprechen denen in Abbildung 16.2. Die Generationsrate G_1 beschreibt den zeitlichen Zuwachs der angeregten Zustände n^* , G_2 und die Lebensdauer τ hingegen deren Abnahme. Für die Zerfallsrate wird eine lineare Abhängigkeit angenommen, wobei die Zahl der zerfallenden Zustände proportional zu ihrer Anzahl ist (Reaktion erster Ordnung). Im Gleichgewichtszustand ist dann die zeitliche Änderung der Konzentration der angeregten Zustände Null. Daraus ergibt sich Ausdruck 16.6, bei dem auch berücksichtigt ist, daß die Generationsrate G_1 proportional zur relativen Anzahl der Grundzustände $(1 - \frac{n^*}{n_{ges}})$ ist.

$$\begin{aligned} \frac{dn^*}{dt} = 0 &= G_1 - G_2 - \frac{n^*}{\tau} \\ 0 &= \left(1 - \frac{n^*}{n_{ges}}\right) \cdot \int_0^{E_G} \phi_S A_1 dE - \frac{n^*}{n_{ges}} \cdot \int_0^{E_g} \phi_S A_2 dE - \frac{n^*}{\tau} \end{aligned} \quad (16.6)$$

Gleichung 16.6 kann nun nach der gesuchten Größe $\frac{n^*}{n_{ges}}$ aufgelöst werden. Es ergibt sich Ausdruck 16.7, bei dem der Übersicht halber die Integrationsgrenzen (0 bzw. E_G) und die Integrationsvariable dE weggelassen wurden.

$$\frac{n^*}{n_{ges}} = \frac{\int \phi_S A_1}{\int \phi_S A_1 + \int \phi_S A_2 + \frac{n_{ges}}{\tau}} \quad (16.7)$$

Die Gleichungen 16.7, 16.5 und 16.4 definieren zusammen mit den Definitionen für die Absorptionskurven (16.1) die ultimative Effizienz einer volumensensibilisierten Hybridsolarzelle.

Die in das Modell einfließenden Parameter sind die Bandlücke des Matrixmaterials E_G , die relative Position des Übergangszustands β , die Gaußweite der Absorption σ , die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands τ und die Gesamtanzahl der Moleküle n_{ges} . Bei den folgenden Auftragsungen werden jeweils zwei Parameter variiert, die übrigen werden konstant gehalten. Die Gesamtanzahl der Moleküle n_{ges} bleibt in allen Fällen unverändert.

Die Größe n_{ges} soll mit Hilfe der Grafik 16.3 veranschaulicht werden. Dort ist eine Aufsicht auf eine Kompositmaterial mit eingelagerten, runden Molekülen dargestellt. Die optische Absorption der Moleküle über die gesamte Schicht betrachtet ist an ihrem Maximum eins (siehe Definition der Gaußkurven in den Ausdrücken 16.1). Das bedeutet, daß ein Photon mit der richtigen Energie immer von einem Molekül in der Schicht absorbiert wird, wenn alle Moleküle im Grundzustand vorliegen. Es genügt deswegen, eine Projektion des Kompositmaterials in eine Ebene zu betrachten, bei der die nicht angeregten Moleküle so dicht wie möglich angeordnet sind.

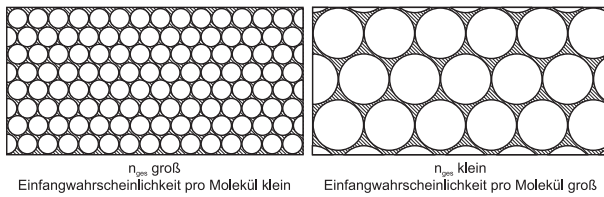


Abbildung 16.3.: Bildliche Darstellung zur Bestimmung von n_{ges} . Die Molekülgröße skaliert mit dem Wert für $\frac{1}{n_{ges}}$, weswegen aus ihr die Moleküldichte pro Fläche berechnet werden kann.

Die Projektion vereinfacht die Bestimmung von n_{ges} : Die Gesamtanzahl der Moleküle pro Fläche (n_{ges}) skaliert nämlich mit ihrer Größe. Wenn n_{ges} groß ist, sind die Moleküle klein. Wenn n_{ges} klein ist, sind die Moleküle groß. Die Größe $\frac{1}{n_{ges}}$ ist also identisch mit der Molekülgröße. Sie ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül ein Photon einfängt und stellt daher so etwas wie einen Wirkungsquerschnitt dar. Demzufolge hat $\frac{1}{n_{ges}}$ die Dimension m^2 . Die Molekülgröße kann abgeschätzt werden, indem das Volumen eines Moleküls (V_{mol}) verwendet und auf eine Fläche projiziert wird. Dies wird durch Gleichung 16.8 zum Ausdruck gebracht.

$$n_{ges} = \frac{1}{(V_{mol})^{\frac{2}{3}}} \quad (16.8)$$

Im Folgenden wird mit der Volumengröße eines PTCDA-Moleküls in der Einheitszelle gerechnet, die $V_{mol} = 381 \text{ \AA}^3$ beträgt [37]. Dies führt zu $n_{ges} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^2$.

Die Abhängigkeit der ultimativen Effizienz von den einzelnen Parametern kann nun berechnet werden. Dies geschieht, indem die Gleichung 16.8 in den Ausdruck für die Konzentration angeregter Moleküle (16.7) eingesetzt wird. Das Ergebnis wird wiederum zur Bestimmung des Sensibilisierungsstroms j_{sens} benötigt (Gleichung 16.5). Abschließend wird Gleichung 16.5 in den Ausdruck 16.4 eingesetzt, um die ultimative Effizienz zu bestimmen.

Der Verlauf der ultimativen Effizienz in Abhängigkeit der Bandlücke des Matrixabsorbermaterials und der relativen energetischen Position des Übergangszustandes in der Bandlücke β ist in Abbildung 16.4 dargestellt. Die Werte wurden für eine Gaußweite der Absorption von $\sigma = 0,25 \text{ eV}$ berechnet, was der typischen Breite einer Absorptionsbande eines dünnen organischen Films (z.B. CuPc oder PTCDA) entspricht. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ wird hier mit unendlich angenommen, was der maximalen Sensibilisierung entspricht.

Es ist zu erkennen, daß sich die Maxima der Effizienzkurven zu höheren Effizienzen und größeren Bandlückenenergien verschieben. Während die ultimative Effizienz des Shockley-Queisser-Limits ihr Maximum von 43% bei einer Energie von 1,1 eV besitzt [93], liegt das Maximum der besten Sensibilisierung ($\beta = 0,5$) bei einer Effizienz von 57% und einer Bandlückenenergie von 1,4 eV. Die maximale Ausbeute läßt sich also um den Faktor 1,3 steigern. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Effekt der Sensibilisierung bei größeren Bandlücken immer stärker wird und z.B. bei einer Bandlücke von 4 eV eine Effizienzsteigerung um den Faktor 6,8 im Vergleich zum

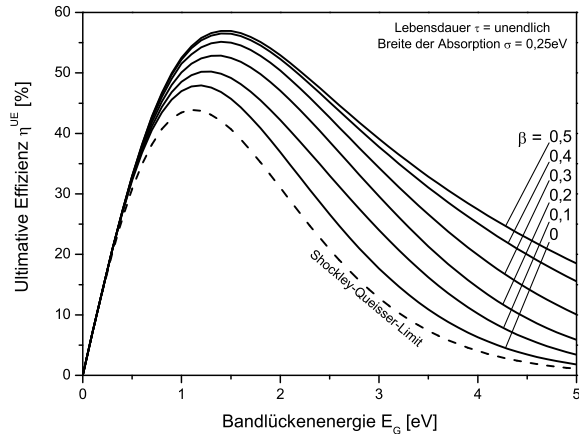


Abbildung 16.4.: Veränderung der ultimativen Effizienz eines volumensensibilisierten Absorbermaterials in Abhängigkeit der Bandlücke und der relativen energetischen Position des Übergangszustandes. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ wird als unendlich angenommen (maximale Sensibilisierung), die Gaußweite der Absorption ist $\sigma = 0,25 \text{ eV}$. Zum Vergleich wurde die ultimative Effizienz des Shockley-Queisser-Limits (keine Sensibilisierung, gestrichelte Linie) in die Grafik mit aufgenommen.

Shockley-Queisser-Limit zu beobachten ist. Zum Vergleich: Das von Luque et al. vorgestellte Zwischenbandmodell weist eine maximale ultimative Effizienz von 63 % auf.

16.4. Das detaillierte Gleichgewichtslimit

16.4.1. Das detaillierte Gleichgewichtslimit ohne Berücksichtigung des Sperrsättigungsstroms

In Abbildung 16.4 ist die ultimative Effizienz eines möglichen Hybridabsorbermaterials skizziert. Die ultimative Effizienz beschreibt die mögliche Energiewandlungseffizienz eines monolithischen Absorbermaterials ohne die Berücksichtigung von Elektronen- oder Lochsenken, wie sie eigentlich für den Betrieb einer Solarzelle notwendig sind. Shockley und Queisser modellieren deswegen ein detailliertes Gleichgewichtslimit (η^{DBL} - DBL = detailed balance limit) für einen energiewandelnden p-n-Kontakt. Dies ist die landläufig als „Shockley-Queisser-Limit“ bezeichnete Effizienzgrenze.

Das detaillierte Gleichgewichtslimit unterscheidet sich von der ultimativen Effizienz durch zwei Faktoren: Den Spannungsfaktor v und den maximalen Füllfaktor g (Ausdruck 16.9).

$$\eta^{DBL} = v \cdot g \cdot \eta^{UE} \quad (16.9)$$

Die Definitionen des Spannungsfaktors v für eine energiewandelnde p-n-Diode steht in den Gleichungen 16.10. Dabei ist V_{OC} die Leerlaufspannung der Solarzelle, die sich aus dem Kurzschlußstrom I_{SC} und dem Sperrsättigungsstrom I_0 unter der Annahme einer idealen (exponentiell verlaufenden) Diodenkennlinie berechnen läßt.

$$v = \frac{e \cdot V_{OC}}{E_G} \quad \text{mit} \quad V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \cdot \ln \left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right) \quad (16.10)$$

Dabei ist zu erkennen, daß die Leerlaufspannung vom Kurzschlußstrom I_{SC} der Solarzelle abhängt. Der Kurzschlußstrom muß nun, ebenso wie bei der ultimativen Effizienz, um den Sensibilisierungsstrom j^{sens} erweitert werden, so daß sich nun der Ausdruck 16.11 für I_{SC} ergibt. Der Sensibilisierungsstrom wird dabei auf dem selben Wege berechnet, wie es im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde.

$$I_{SC} = e \cdot \left(\int_{E_G}^{\infty} \phi_S \, dE + j^{sens} \right) \quad (16.11)$$

Der maximale Füllfaktor g kann aus dem maximalen Arbeitspunkt der Solarzelle unter der Annahme einer idealen Diodenkennlinie berechnet werden (Ausdruck 16.12). U_{max} ist hierbei die Spannung und $I_{Ph}(U_{max})$ der Photostrom am maximalen Arbeitspunkt.

$$g = \frac{U_{max} \cdot I_{Ph}(U_{max})}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (16.12)$$

Der maximale Arbeitspunkt verschiebt sich bei einem hinzutretenden Sensibilisierungsstrom, da sich sowohl der Kurzschlußstrom (nach Gleichung 16.11), als auch die Leerlaufspannung (nach Gleichung 16.10 rechts) verändern.

Maßgeblich für Rekombinationsströme und den Aufbau einer Photospannung in einem p-n-Kontakt ist der Sperrsättigungsstrom der Diode I_0 . Es wird zunächst in einer ersten Näherung angenommen, daß der Sperrsättigungsstrom des Bauteils vom Sensibilisierungsprozeß nicht beeinflusst wird. Auf die Auswirkungen eines möglicherweise durch die Sensibilisierung ebenfalls erhöhten Sperrsättigungsstrom soll getrennt davon im Abschnitt 16.4.2 eingegangen werden.

In Abbildung 16.5 links ist das detaillierte Gleichgewichtslimit η^{DBL} einer volumensensibilisierten p-n-Diode in Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_G und der relativen energetischen Position des Übergangsniveaus in der Bandlücke dargestellt. Der Sensibilisierungsstrom wurde jeweils als maximal angenommen, was einer unendlich langen Lebensdauer τ des ersten angeregten Zustandes entspricht. Die Gaußweite der Absorption beträgt jeweils 0,25 eV.

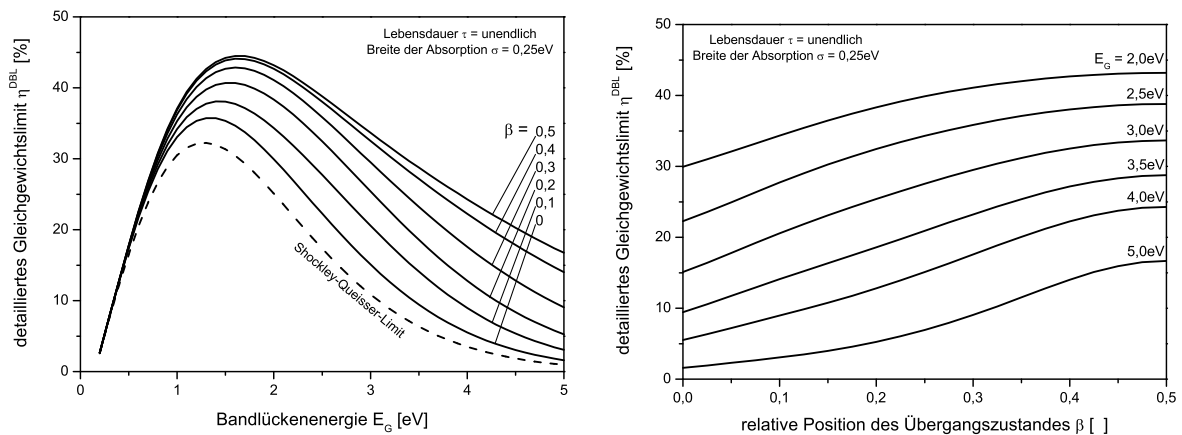


Abbildung 16.5.: Veränderung des detaillierten Gleichgewichtslimits einer volumensensibilisierten p-n-Diode in Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_G (links) und der relativen energetischen Position des Übergangszustandes in der Bandlücke β (rechts). Beide Abhängigkeiten sind für eine unendliche Lebensdauer des angeregten Zustandes angegeben, was der maximalen Sensibilisierung entspricht. Bei der Berechnung der Kurven wurde angenommen, daß sich der Sperrsättigungsstrom der Diode nicht durch die Sensibilisierung ändert. Vergleichend dazu ist das Shockley-Queisser-Limit skizziert (gestrichelte Linie).

Die Kurven zeigen, ähnlich wie die ultimative Effizienz, eine Erhöhung des Wirkungsgrades. Die Maxima der Kurven verschieben sich zu höheren Effizienzen und zu größeren Bandlückenenergien. Das Maximum des Shockley-Queisser-Limits (detailliertes Gleichgewichtslimit) liegt bei einer Bandlückenenergie von ca. 1,3 eV und beträgt 32,2%. Das Maximum der größtmöglichen Sensibilisierung liegt bei einer Energie von ca. 1,7 eV und beträgt 44,5%. Das detaillierte Gleichgewichtslimit kann also maximal um einen Faktor 1,4 erhöht werden. Auch hier wird die Sensibilisierung immer effektiver, je größer die Bandlücken werden.

Auf der rechten Seite von Abbildung 16.5 ist die Abhängigkeit des detaillierten Gleichgewichtslimits von der relativen energetischen Position des Übergangszustandes aufgezeigt. Es ist zu erkennen, daß die Sensibilisierung immer effizienter wird, je näher der Übergangszustand an die

Mitte der Bandlücke heranrückt ($\beta = 0,5$). Für größere Werte von β sind die Kurven spiegel-symmetrisch um den Punkt $\beta = 0,5$. Für Werte von $\beta = 0$ finden sich auch gegenüber dem Shockley-Queisser-Limit erhöhte Effizienzwerte. Dies liegt daran, daß die Absorption des Farbstoffs als gaußförmig angenommen wird und in diesem Fall die Flanken der Gaußfunktion in die Bandlücke des anorganischen Materials auslaufen. Es können in diesem Modell trotz $\beta = 0$ auch noch Photonen absorbiert werden, die kleiner als die Bandlücke sind.

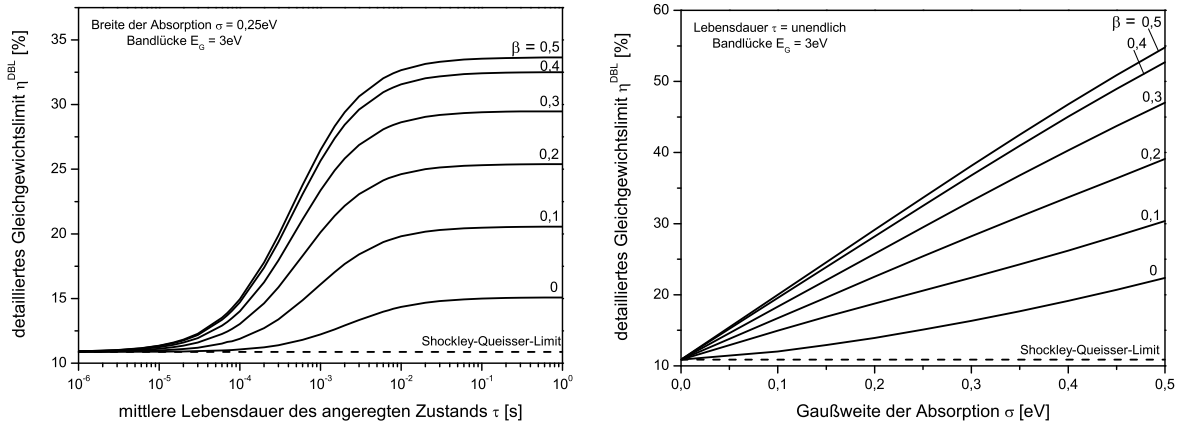


Abbildung 16.6.: Veränderung des detaillierten Gleichgewichtslimits einer volumensensibilisierten p - n -Diode in Abhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands τ (links) und der Gaußweite der Absorption σ (rechts). Beide Abhängigkeiten sind für eine Bandlücke des Matrixmaterials von $E_G = 3 \text{ eV}$ berechnet und gelten für AM1,5-Bedingungen. Bei der Berechnung der Kurven wurde weiterhin angenommen, daß sich der Sperrsättigungsstrom der Diode nicht durch die Sensibilisierung ändert. Vergleichend dazu ist das Shockley-Queisser-Limit skizziert (gestrichelte Linie).

Abbildung 16.6 zeigt auf ihrer linken Seite die Abhängigkeit des detaillierten Gleichgewichtslimits von der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes τ . Es ist zu beachten, daß die ermittelten Werte (wie auch die restlichen Berechnungen) für eine Beleuchtungsstärke unter AM1,5-Bedingungen gelten und die Werte für eine Bandlückenenergie von $E_G = 3 \text{ eV}$ berechnet wurden. Bei Lebensdauern von unter $10 \mu\text{s}$ ist der Sensibilisierungseffekt so gut wie nicht vorhanden. Ab einer Lebensdauer von $100 \mu\text{s}$ steigen die Effizienzen stark an, um ab einer Lebensdauer von etwa 10 ms ihre Sättigung zu erreichen. Anhand dieser Werte ist zu erkennen, daß nicht jeder Farbstoff für eine Sensibilisierung geeignet sein wird, da die Lebensdauern der angeregten Zustände nur im Idealfall (Einkristall, ausgewählte Moleküle in Lösung) die nötigen Werte erreichen. Wie im Abschnitt 13.4 erläutert wurde, beträgt die höchste gemessene Lebensdauern in einer Diode heutzutage $230 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur, was relativ wenig für eine gute Sensibilisierung ist.

Durch Konzentrieren des Sonnenlichts könnten auch kürzere Lebensdauern zu einer merklichen Sensibilisierung führen. Hierbei gilt näherungsweise, daß bei einer Konzentration um eine Größenordnung auch die notwendige Lebensdauer des angeregten Zustands um eine Größenordnung sinkt. Durch die Grafik wird auch verdeutlicht, daß die Redoxsysteme der Photosynthese als Ladungsträgerpuffer essentiell sind, da sie die Lebensdauern des Übergangszustandes stark vergrößern (siehe Abschnitt 13.2). Der wichtige Punkt der Lebensdauern ist nach heutigem Stand der Forschung sicherlich ein limitierender Faktor beim Design einer volumensensibilisierten Hybridsolarzelle.

Der rechte Teil von Abbildung 16.6 zeigt die Abhängigkeit der detaillierten Gleichgewichtslimits von der Breite des Absorptionskurven σ . Als Bandlücke wurde wiederum der Wert von $E_G = 3 \text{ eV}$ gewählt. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes wurde mit unendlich angenommen, um eine maximale Sensibilisierung zu simulieren. Obwohl die Abhängigkeit von der Weite der Absorption relativ komplex ist, ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang. Hier gilt es allerdings zu beachten, daß für viele Farbstoffe die Gaußfunktion eine sehr idealisierte Absorptionsfunktion ist und sich dadurch nur prinzipielle Trends darstellen lassen.

16.4.2. Das detaillierte Gleichgewichtslimit mit Berücksichtigung des Sperr sättigungsstroms

Abschließend soll noch der mögliche Einfluß der Sensibilisierung auf den Sperr sättigungsstrom I_0 der sensibilisierten p-n-Diode diskutiert werden. Dieser Einfluß wurde bei den bisherigen Berechnungen nicht betrachtet. Um ihn zu untersuchen, muß zunächst erläutert werden, welche Ursachen der Sperr sättigungsstrom besitzt.

Im Modell von Shockley und Queisser ist der Sperr sättigungsstrom derjenige Strom, der sich aus Ladungsträgern zusammensetzt, die sich die Zelle aufgrund ihrer eigenen Schwarzkörperstrahlung (Betriebstemperatur der Zelle T_C) bereitstellen kann. Es sind also diejenigen Ladungsträger, die bei Raumtemperatur über die Bandlücke hinweg angeregt werden können. Durch die Sensibilisierung werden natürlich auch zusätzliche Ladungsträger bei Raumtemperatur bereitgestellt. Der Sperr sättigungsstrom I_0 erhöht sich also um den Beitrag j_0^{sens} und ist in Analogie zum Kurzschlußstrom in Gleichung 16.13 definiert. ϕ_C ist hierbei das Schwarzkörperspektrum der Solarzelle, die eine Betriebstemperatur von T_C besitzt. In den folgenden Berechnung wird (wie auch beim Shockley-Queisser-Limit) davon ausgegangen, daß die Solarzelle bei Raumtemperatur ($T_C = 300$ K) betrieben wird.

$$I_0 = e \cdot \left(\int_{E_G}^{\infty} \phi_C \, dE + j_0^{sens} \right) \quad (16.13)$$

Die Größe von j_0^{sens} wird nun mit dem selben Formalismus berechnet, wie er in den Ausdrücken 16.5 und 16.7 dargestellt wurde. Der einzige Unterschied ergibt sich dadurch, daß das Sonnenspektrum ϕ_S durch das Schwarzkörperspektrum der Zelle ϕ_C ersetzt wird. Der so ermittelte Sperr sättigungsstrom fließt durch die Beziehung 16.10 in die Leerlaufspannung V_{OC} und damit in den Spannungsfaktor v . Die sich daraus ergebenden Effizienzkurven für das detaillierte Gleichgewichtslimit sind für sehr große Lebensdauern τ in Abbildung 16.7 gezeigt.

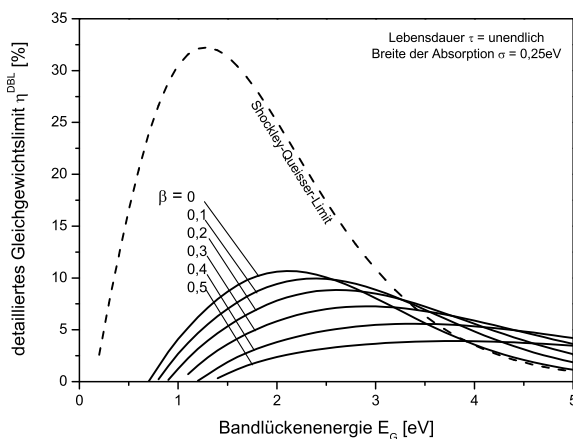


Abbildung 16.7.: Veränderung des detaillierten Gleichgewichtslimits einer volumensensibilisierten p-n-Diode in Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_G . Die Abhängigkeit ist für eine unendliche Lebensdauer des angeregten Zustandes angegeben, was der maximalen Sensibilisierung entspricht. Bei der Berechnung der Kurven wurde mit einbezogen, daß sich der Sperr sättigungsstrom der Diode ebenso wie der Kurzschlußstrom durch den Sensibilisierungsprozeß ändert. Einzelheiten finden sich im Text. Vergleichend zu den sich ergebenden Effizienzen ist das Shockley-Queisser-Limit skizziert (gestrichelte Linie).

Es ist zu erkennen, daß sich die Wirkungsgrade der sensibilisierten Zellen im Vergleich zum Shockley-Queisser-Limit bei geringen Bandlückenenergien stark verringern. Das höchste Maximum für $\beta = 0$ liegt bei 10,7% und einer Bandlückenenergie von $E_G = 2,1$ eV. Das ist nur ein Drittel dessen, was das Shockley-Queisser-Limit als Maximum angibt. Erst bei höheren Bandlückenenergien übersteigen die Wirkungsgrade der sensibilisierten Zellen wieder das Shockley-Queisser-Limit. Dies ist ab einer Bandlücke von 3,3 eV der Fall. Ob sich eine Sensibilisierung lohnt, hängt also von der Bandlückenenergie des Matrixmaterials und der relativen Lage des Übergangszustandes ab. Die höchsten Wirkungsgrade mit Sensibilisierung ergeben sich für Bandlücken zwischen 3,3 eV und 3,75 eV bei einer relativen Position des Übergangszustandes von $\beta = 0,2$.

Was ist jedoch der Grund dafür, daß die Effizienzen bei einer möglichen Beeinflussung des Sperr-sättigungsstroms so stark zurückgehen? Offensichtlich bricht der Spannungsfaktor v sehr stark ein, da sich das Verhältnis zwischen dem Kurzschlußstrom I_{SC} und dem Sperr-sättigungsstrom I_0 sehr stark ändert (siehe Ausdruck 16.10). Warum das so ist, kann aus einem Vergleich der Schwarzkörperspektren der Sonne unter AM1,5-Bedingungen (ϕ_S) und der Solarzelle (ϕ_C) geschlossen werden. Um einen Überblick über die Größenordnungen der beteiligten Photon-flüsse und Strahlungsleistungen zu bekommen, sind in Abbildung 16.8 die spektralen Verteilungen der Sonne (unter AM1,5-Bedingungen) sowie die der von der Solarzelle erzeugten Schwarzkörperstrahlung dargestellt.

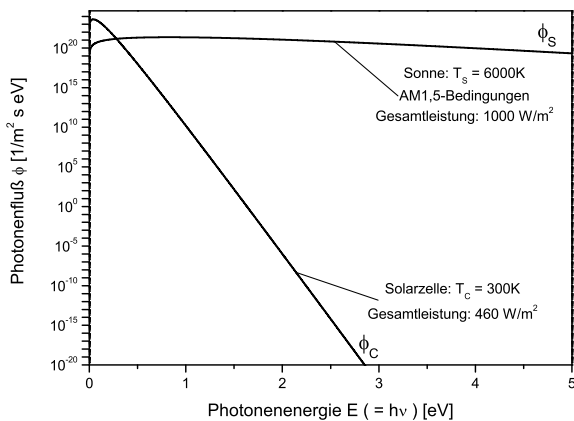


Abbildung 16.8.: Photonenflußkurven für zwei schwarze Strahler mit den Temperaturen $T = 6000\text{ K}$ (Sonne) und $T = 300\text{ K}$ (Solarzelle). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Solarzelle bei niedrigen Energien einen höheren Photonfluß besitzt als bei hohen Energien. Diese Tatsache führt im verwendeten Modell dazu, daß die Dunkelströme einer sensibilisierten Solarzelle sehr hoch werden und die Leerlaufspannung einbrechen lassen.

Die Spannung, die eine unsensibilisierte p-n-Solarzelle aufbauen kann, ist über den Ausdruck 16.10 (rechts) gegeben und hängt vom Verhältnis des Kurzschlußstroms I_{SC} zum Sperr-sättigungsstrom I_0 ab. Je größer dieses Verhältnis ist, desto größer ist die Leerlaufspannung V_{OC} . Im unsensibilisierten Fall werden sowohl für den Photostrom als auch für den Sperr-sättigungsstrom ausschließlich Photonen absorbiert, deren Energie größer als die Bandlückenenergie ist. Bei größer werdenden Bandlücken fällt das Spektrum der Zelle jedoch sehr stark ab, weswegen sich das Verhältnis zwischen I_{SC} und I_0 immer weiter vergrößert: Der Spannungsfaktor steigt mit größer werdenden Bandlücken. Die Tatsache, daß anorganische Solarzellen eine relativ hohe Leerlaufspannung bereitstellen, liegt also in erster Näherung daran, daß nur diejenigen Photonen zum Sperr-sättigungsstrom beitragen, die eine höhere Energie als die Bandlücke besitzen. Deren Anteil ist relativ gering, deswegen ist I_0 ausreichend klein.

Wird der p-n-Kontakt nun sensibilisiert, werden zusätzliche Photonen absorbiert, deren Energie geringer als die der Bandlückenenergie des Matrixmaterials ist. Da sich die Flußkurve der Zellenstrahlung ϕ_C für geringere Energien der Flußkurve der Sonnenstrahlung ϕ_S immer stärker annähert, bedeutet dies auch, daß sich das Verhältnis von Kurzschlußstrom I_{SC} zu Sperr-sättigungsstrom I_0 immer mehr verkleinert. Darum bricht die Leerlaufspannung um so stärker ein, je mehr Photonen aus dem Energiebereich absorbiert werden, der kleiner als die Bandlückenenergie ist. Die verminderte Leerlaufspannung erniedrigt den Spannungsfaktor v , der dann die Effizienzen negativ beeinflusst.

Der Effekt ist relativ stark, wie auch Abbildung 16.7 zeigt. Daß es sich um ein realistisches Problem handelt, kann durch einen Vergleich der Strahlungsleistungen von Sonne und Solarzelle gezeigt werden. Die Gesamtlichtleistung der Sonne unter AM1,5-Bedingungen beträgt 1000 W/m^2 . Die spektrale Verteilung dieser Leistung folgt in etwa dem in Abbildung 16.8 gezeigten Verlauf. Die Gesamtleistung, die die Solarzelle bei 300 K erzeugt, beträgt 460 W/m^2 . Der Wert kann berechnet werden, in dem über das gesamte in Abbildung 16.8 gezeigte Schwarzkörperspektrum der Zelle bei 300 K integriert wird. Diese Leistung stellt einen erheblichen Wert im Vergleich zur Leistung der Sonnenstrahlung auf der Erde dar². Ein Großteil dieser Leistung wird leider

²Von der nicht unerheblichen Größe dieser Leistung kann sich jeder überzeugen, der bereits einmal in einem relativ kühlen Raum gesessen hat, der sich durch die Anwesenheit vieler Personen nach und nach aufwärmt. („Jeder heizt mit 300 W .“)

genau in dem Energiebereich abgestrahlt, der geringer als die Bandlückenenergie ist und der für den Zwei-Photonen-Prozess von essentieller Bedeutung ist. Eine Abhilfe könnte das Kühlen der Solarzelle bringen, da sich dadurch ihr eigenes Strahlungsspektrum so verändert, daß es einen geringeren Photonenfluß bei kleinen Energien besitzt.

Ob der Sperrsättigungsstrom der volumensensibilisierten p-n-Diode in diesem Maße beeinflusst werden kann, ist eine zu diskutierende Frage. Sicherlich ist es so, daß die in Abbildung 16.5 und 16.7 gezeigten detaillierten Gleichgewichtslimits die beiden Grenzfälle beschreiben, die zu erwarten sind. Es ist aber ebenso offensichtlich, daß der Einfluß des Sperrsättigungsstroms wie auch derjenige der Lebensdauer des angeregten Zustandes die limitierenden Parameter des Zwei-Photonen-Prozesses sind. Um das Prozessfenster zu vergrößern müßte das Sonnenlicht konzentriert und die Zelle gekühlt werden. Dabei stellt sich natürlich die berechtigte Frage, ob es von technologischer Seite nicht einfacher ist, eine GaAs-basierte Konzentrazorzelle zu verwenden, bei der beide Techniken erfolgreich angewandt werden, und die heute bereits einen Wirkungsgrad von ca. 40% besitzt [68]. Es sollte allerdings auch bedacht werden, daß sich aus der gesamten Thematik neben dem technologischen Aspekt eine ganze Reihe interessanter und aktueller wissenschaftlicher Fragestellungen entwickeln läßt, die sich auf grundlegende Eigenschaften organischer Elektronik beziehen. Als Beispiel sei hier das Verständnis der elektronischen Anpassung organischer Materialien an unterschiedliche anorganische oder organische Substrate genannt, wie es für die Erklärung der Funktionsweise organischer Leuchtdioden, Sensoren, Transistoren oder Solarzellen von elementarer Bedeutung ist.

17. Zusammenfassung des Abschnitts „Hybridsysteme“

In diesem Abschnitt wurden Möglichkeiten der Effizienzsteigerung einer anorganischen Solarzelle durch organische Moleküle diskutiert. Die Effizienzsteigerung soll auf einem Zwei-Photonen-Prozess beruhen. Dazu wurde zunächst der Photosyntheseprozess als typischer Zwei-Stufen-Prozess erläutert. Anschließend wurde diese biologische Vorgabe auf einen Sensibilisierungsprozess im Festkörper übertragen und verschiedene Mechanismen der Zwei-Stufen-Sensibilisierung vergleichend diskutiert. Im Anschluß daran sind verschiedene Materialien für die Matrix und die organischen Moleküle vorgestellt worden.

In einem experimentellen Teil wurden die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen von ZnSe (Anorganik) mit CuPc, PTCDA, Pentacen und BPE-PTCDI (Organik) mittels Photoelektronenspektroskopie vermessen. Anschließend wurden die elektronischen Eigenschaften der vier Grenzflächen vergleichend diskutiert. Bei den Grenzflächen fielen die Kontaktpotentiale (Differenzen der Austrittsarbeit) über einen Grenzflächendipol und eine Raumladungszone im Adsorbat ab. Eine Ausnahme war das PTCDA, bei dem das komplette Kontaktpotential über den Grenzflächendipol abfällt. In ZnSe bildeten sich in allen vier Fällen keine Raumladungszonen aus. Für die Systeme mit CuPC, Pentacen und BPE-PTCDI galt für die elektronische Anpassung die Elektronenaffinitätsregel, wobei diese um den Betrag des Grenzflächendipols korrigiert wurde. Dies äußerte sich darin, daß der Unterschied der elektronischen Anpassung linear von der Größe des Grenzflächendipols abhängt. Das System mit PTCDA fiel hierbei allerdings aus der Reihe. Für die Farbstoffe CuPc und Pentacen wurde ausgehend von einer elektronischen Zustandsdichte in der Energielücke ein Modell für den Potentialverlauf in der Raumladungszone und die Auswirkungen auf die energetische Position der Photoemissionslinien im Grenzflächenexperiment hergeleitet. Das Modell wurden auf die Meßdaten angewendet. Dies führte zu Zustandsdichten von $\approx 3 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3\text{eV}$ im betrachteten Energiebereich. Auch diese Zustandsdichten lagen in der Größenordnung der im Rahmen der Schichtgitterexperimente und der Dotierexperimente ermittelten Zustandsdichten. Mit den Farbstoffen CuPc und PTCDA wurden jeweils Komposite mit ZnSe hergestellt. Die Proben wurden mit Hilfe von Photoemission, optischer Absorption und RAMAN-Spektroskopie untersucht. Die elektronische Anpassung in den Kompositen wurde mit denen der Grenzflächenexperimente verglichen und im Hinblick auf einen möglichen Zwei-Photonen-Prozess diskutiert.

In einem abschließenden Teil wurden ausgehend vom Shockley-Queisser-Limit die möglichen maximalen Effizienzsteigerungen einer p-n-Hybridsolarzelle mit eingelagerten gaußförmig absorbierenden Farbstoffmolekülen quantitativ diskutiert. Die maximale ultimative Effizienz beträgt hierbei 57 %. Das maximale detaillierte Gleichgewichtslimit beträgt 44,7 %. Als Parameter des Modells fungierten die Gaußweite der Absorption, die Lebensdauer und die energetische Lage des angeregten Zustands in der Bandlücke des anorganischen Halbleiters. Die Entwicklung der Effizienzen unter Variation der einzelnen Parameter wurde vergleichend dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] Tsumura, A., Koezuka, H. und Ando, T.; *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*; Appl. Phys. Lett.; 49 (18), (1986), 1210
- [2] Tang, C. W.; *Two-layer organic photovoltaic cell*; Appl. Phys. Lett.; 48 (2), (1986), 183
- [3] Tang, C. W. und VanSlyke, S. A.; *Organic electroluminescent diodes*; Appl. Phys. Lett.; 51 (12), (1987), 913
- [4] Hepp, A., Heil, H., Weise, W., Ahles, M., Schmechel, R. und von Seggern, H.; *Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene Thin Film*; Phys. Rev. Lett.; 91 (15), (2003), 157406
- [5] Van Slyke, S. A., Chen, C. H. und Tang, C. W.; *Organic electroluminescent devices with improved stability*; Appl. Phys. Lett.; 69 (15), (1996), 2160
- [6] Fleißner, A.; *Ladungstransport und elektrische Ermüdung in organischen Leuchtdioden*; Dissertation; TU Darmstadt (2008)
- [7] Tanda, A., Lackner, C. und Ostermann, T.; *Organische Mikroelektronik als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts?*; e & i Elektrotechnik und Informationstechnik; 123 (3), (2006), 96
- [8] Schmechel, R.; *Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine*; J. Appl. Phys.; 93 (8), (2003), 4653
- [9] Schmechel, R.; *Gaussian disorder model for high carrier densities: Theoretical aspects and application to experiments*; Phys. Rev. B; 66 (23), (2002), 235206
- [10] Schwörer, M. und Wolf, H. C.; *Organische Molekulare Festkörper*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [11] Ibach, H. und Lüth, H.; *Festkörperphysik – Eine Einführung in die Grundlagen*; Springer Verlag, Berlin
- [12] Bäessler, H.; *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - a Monte Carlo Simulation Study*; physica status solidi (b); 175 (1), (1993), 15
- [13] Mönch, W.; *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*; Springer Verlag, Berlin
- [14] Kahn, A., Koch, N. und Gao, W.; *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films*; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics; 41 (21), (2003), 2529
- [15] Yamane, H., Kera, S., Okudaira, K. K., Yoshimura, D., Seki, K. und Ueno, N.; *Intermolecular energy-band dispersion in PTCDA multilayers*; Phys. Rev. B; 68 (3), (2003), 033102
- [16] Hill, I. G., Rajagopal, A., Kahn, A. und Hu, Y.; *Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces*; Appl. Phys. Lett.; 73 (5), (1998), 662
- [17] Murphy, E. L. und Good, R. H.; *Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region*; Phys. Rev.; 102 (6), (1956), 1464

- [18] Yasuda, T., Yamaguchi, Y., Zou, D.-C. und Tsutsui, T.; *Carrier Mobilities in Organic Electron Transport Materials Determined from Space Charge Limited Current*; Jpn. J. Appl. Phys.; 41, (2002), 5626
- [19] Hill, I. G., Kahn, A., Soos, Z. G. und Pascal, R. A., Jr.; *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*; Chemical Physics Letters; 327 (3-4), (2000), 181
- [20] Kahn, A.; *Energetic of Organic Interfaces*; Vortrag, DPG Summer School Charge Transport in Organic Materials: From Single Molecules to Devices", Physikzentrum Bad Honnef, 23. - 28. September 2007
- [21] Tsiper, E. V., Soos, Z. G., Gao, W. und Kahn, A.; *Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals: PTCDA*; Chemical Physics Letters; 360 (1-2), (2002), 47
- [22] Miller, A. und Abrahams, E.; *Impurity Conduction at Low Concentrations*; Phys. Rev.; 120 (3), (1960), 745
- [23] Hein "Wühlmaus", C.; *Grenzflächen organischer Halbleiter*; Diplomarbeit; TU Darmstadt (2007)
- [24] Mankel, E.; *Präparation und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Phthalocyanin-Kompositstrukturen*; Diplomarbeit; TU Darmstadt (2005)
- [25] Yassar, A., Horowitz, G., Valat, P., Wintgens, V., Hmyene, M., Deloffre, F., Srivastava, P., Lang, P. und Garnier, F.; *Exciton Coupling Effects in the Absorption and Photoluminescence of Sexithiophene Derivatives*; The Journal of Physical Chemistry; 99 (22), (1995), 9155
- [26] Schidleja, M.; *Kaffeeplaudereien* (2009)
- [27] Schumann, R.; *Musikalische Haus- und Lebensregeln* (1850)
- [28] Einstein, A.; *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*; Annalen der Physik; 4. Folge, Band 17, Heft 1, (1905), 132
- [29] Hoffmann, P.; *General comments on the beamline U49/2 - PGM2* (2009)
- [30] Hirose, Y., Kahn, A., Aristov, V., Soukiassian, P., Bulovic, V. und Forrest, S. R.; *Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA*; Phys. Rev. B; 54 (19), (1996), 13748
- [31] Schlaf, R., Lang, O., Pettenkofer, C., Jaegermann, W. und Armstrong, N. R.; *Experimental determination of quantum dipoles at semiconductor heterojunctions prepared by van der Waals epitaxy: Linear correction term for the electron affinity rule*; 15 (3), (1997), 1365
- [32] Schlaf, R., Lang, O., Pettenkofer, C. und Jaegermann, W.; *Band lineup of layered semiconductor heterointerfaces prepared by van der Waals epitaxy: Charge transfer correction term for the electron affinity rule*; J. Appl. Phys.; 85 (5), (1999), 2732
- [33] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. und Seki, K.; *Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces*; Advanced Materials; 11 (8), (1999), 605
- [34] Tributsch, H.; Z. Naturforsch.; 32a, (1977), 972
- [35] Wilson, J. A. und Yoffe, A. D.; *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*; Advances in Physics; 18 (73), (1969), 193

- [36] Mayer, T.; *Photoelektronenspektroskopie an Modellgrenzflächen energiewandelnder Halbleiter/Elektrolyt-Kontakte: Adsorption, Koadsorption und Triadsorption von Br₂, Na und H₂O auf van-der-Waals-Oberflächen von halbleitenden Metallchalkogeniden*; Dissertation (1993)
- [37] Möbus, M., Karl, N. und Kobayashi, T.; *Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates*; Journal of Crystal Growth; 116 (3-4), (1992), 495
- [38] Forrest, S. R., Kaplan, M. L. und Schmidt, P. H.; *Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices*; J. Appl. Phys.; 55 (6), (1984), 1492
- [39] Gregg, B., Sprague, J. und Peterson, M.; *Long-Range Singlet Energy Transfer in Perylene Bis(phenethylimide) Films*; Journal of Physical Chemistry B; 101 (27), (1997), 5362
- [40] Liu, A., Zhao, S., Rim, S.-B., Wu, J., Könemann, M., Erk, P. und Peumans, P.; *Control of Electric Field Strength and Orientation at the Donor-Acceptor Interface in Organic Solar Cells*; Advanced Materials; 20 (5), (2008), 1065
- [41] Liao, M.-S. und Scheiner, S.; *Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg*; J. Chem. Phys.; 114 (22), (2001), 9780
- [42] Weiler, U., Mayer, T., Jaegermann, W., Kelting, C., Schlettwein, D., Makarov, S. und Wöhrle, D.; *Electronic Energy Levels of Organic Dyes on Silicon: A Photoelectron Spectroscopy Study of ZnPc, F₁₆ZnPc, and ZnTPP on p-Si(111):H*; The Journal of Physical Chemistry B; 108 (50), (2004), 19398
- [43] Mayer, T., Weiler, U., Mankel, E., Jaegermann, W., Kelting, C., Schlettwein, D., Baziakina, N. und Wöhrle, D.; *Organic-inorganic hybrid composites for photovoltaics: Organic guest molecules embedded in μ c-Si and ZnSe host matrices*; Renewable Energy; 33 (2), (2008), 262
- [44] Peisert, H., Knupfer, M., Schwieger, T., Fuentes, G. G., Olligs, D., Fink, J. und Schmidt, T.; *Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties*; J. Appl. Phys.; 93 (12), (2003), 9683
- [45] Lozzi, L., Santucci, S. und La Rosa, S.; *Photoemission investigation on copper phthalocyanine:fullerene blend film*; Appl. Phys. Lett.; 88 (13), (2006), 133505
- [46] Lozzi, L., Santucci, S., La Rosa, S., Delley, B. und Picozzi, S.; *Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine*; J. Chem. Phys.; 121 (4), (2004), 1883
- [47] Powell, C. und Jablonski, A.; *NIST electron-inelastic-mean-free-path database. Version 1.1*; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg
- [48] Kam, K. K., Chang, C. L. und Lynch, D. W.; *Fundamental absorption edges and indirect band gaps in W_{1-x}Mo_xSe₂*; Journal of Physics C: Solid State Physics; 17 (22), (1984), 4031
- [49] Traving, M., Boehme, M., Kipp, L., Skibowski, M., Starrost, F., Krasovskii, E. E., Perlov, A. und Schattke, W.; *Electronic structure of WSe₂: A combined photoemission and inverse photoemission study*; Phys. Rev. B; 55 (16), (1997), 10392
- [50] Jaegermann, W. und Mayer, T.; *Surface science studies of elementary processes in photoelectrochemistry: adsorption of electrolyte components on layered transition metal dichalcogenides*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 83 (4), (2004), 371
- [51] Beal, A. R. und Liang, W. Y.; *Excitons in 2H-WSe₂ and 3R-WS₂*; Journal of Physics C: Solid State Physics; 9 (12), (1976), 2459

- [52] Finteis, T., Hengsberger, M., Straub, T., Fauth, K., Claessen, R., Auer, P., Steiner, P., Hüfner, S., Blaha, P., Vögt, M., Lux-Steiner, M. und Bucher, E.; *Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂*; Phys. Rev. B; 55 (16), (1997), 10400
- [53] Klein, A., Dolatzoglou, P., Lux-Steiner, M. und Bucher, E.; *Influence of material synthesis and doping on the transport properties of WSe₂ single crystals grown by selenium transport*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 46 (3), (1997), 175
- [54] Consadori, F. und Frindt, R. F.; *Crystal Size Effects on the Exciton Absorption Spectrum of WSe₂*; Phys. Rev. B; 2 (12), (1970), 4893
- [55] Buchholz, J. C. und Somorjai, G. A.; *The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study*; J. Chem. Phys.; 66 (2), (1977), 573
- [56] Himpsel, F. J., Hollinger, G. und Pollak, R. A.; *Determination of the Fermi-level pinning position at Si(111) surfaces*; Phys. Rev. B; 28 (12), (1983), 7014
- [57] Mönch, W.; *Adsorbate-induced surface states and Fermi-level pinning at semiconductor surfaces*; Journal of Vacuum Science and Technology B; 7 (5), (1989), 1216
- [58] Vázquez, H., Flores, F., Oszwaldowski, R., Ortega, J., Pérez, R. und Kahn, A.; *Barrier formation at metal-organic interfaces: dipole formation and the charge neutrality level*; Applied Surface Science; 234 (1-4), (2004), 107
- [59] Cody, G. D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B. und Goldstein, Y.; *Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon*; Phys. Rev. Lett.; 47 (20), (1981), 1480
- [60] Dong, J. und Drabold, D. A.; *Atomistic Structure of Band-Tail States in Amorphous Silicon*; Phys. Rev. Lett.; 80 (9), (1998), 1928
- [61] Roichman, Y. und Tessler, N.; *Generalized Einstein relation for disordered semiconductors—implications for device performance*; Appl. Phys. Lett.; 80 (11), (2002), 1948
- [62] Northrup, J. E. und Chabinyk, M. L.; *Gap states in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene*; Phys. Rev. B; 68 (4), (2003), 041202
- [63] Jurchescu, O. D., Baas, J. und Palstra, T. T. M.; *Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene*; Appl. Phys. Lett.; 84 (16), (2004), 3061
- [64] Winer, K. und Ley, L.; *Surface states and the exponential valence-band tail in a-Si:H*; Phys. Rev. B; 36 (11), (1987), 6072
- [65] Schmidt, M., Schoepke, A., Korte, L., Milch, O. und Fuhs, W.; *Density distribution of gap states in extremely thin a-Si:H layers on crystalline silicon wafers*; Journal of Non-Crystalline Solids; 338-340, (2004), 211
- [66] Madelung, O.; *Semiconductors – Basic Data*; Springer Verlag, Berlin
- [67] Gregg, B. A. und Hanna, M. C.; *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*; J. Appl. Phys.; 93 (6), (2003), 3605
- [68] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. und Warta, W.; *SHORT COMMUNICATION Solar cell efficiency tables (version 32)*; Progress in Photovoltaics: Research and Applications; 16 (1), (2008), 435
- [69] Sze, S. und Kwok, K.; *Physics of semiconductor devices*; AIP (2007)
- [70] Baroni, S. und Resta, R.; *Ab initio calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon*; Phys. Rev. B; 33 (10), (1986), 7017

- [71] Shi, N. und Ramprasad, R.; *Dielectric properties of Cu-phthalocyanine systems from first principles*; Appl. Phys. Lett.; 89 (10), (2006), 102904
- [72] Nollau, A., Pfeiffer, M., Fritz, T. und Leo, K.; *Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)*; J. Appl. Phys.; 87 (9), (2000), 4340
- [73] Chan, C. K., Amy, F., Zhang, Q., Barlow, S., Marder, S. und Kahn, A.; *N-type doping of an electron-transport material by controlled gas-phase incorporation of cobaltocene*; Chemical Physics Letters; 431 (1-3), (2006), 67
- [74] Schwieger, T., Knupfer, M., Gao, W. und Kahn, A.; *Direct and inverse photoemission spectroscopy studies of potassium intercalated films of two organic semiconductors*; Appl. Phys. Lett.; 83 (3), (2003), 500
- [75] Walzer, K., Maennig, B., Pfeiffer, M. und Leo, K.; *Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers*; Chemical Reviews; 107 (4), (2007), 1233
- [76] Hein, C., Mankel, E., Mayer, T. und Jaegermann, W.; *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO₃ doping of CuPc*; physica status solidi (a); 206 (12), (2009), 2757
- [77] Gao, W. und Kahn, A.; *Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study*; Appl. Phys. Lett.; 79 (24), (2001), 4040
- [78] Pfeiffer, M., Beyer, A., Plönnigs, B., Nollau, A., Fritz, T., Leo, K., Schlettwein, D., Hiller, S. und Wöhrle, D.; *Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 63 (1), (2000), 83
- [79] Pfeiffer, M., Beyer, A., Fritz, T. und Leo, K.; *Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study*; Appl. Phys. Lett.; 73 (22), (1998), 3202
- [80] Blochwitz, J., Fritz, T., Pfeiffer, M., Leo, K., Alloway, D. M., Lee, P. A. und Armstrong, N. R.; *Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels*; Organic Electronics; 2 (2), (2001), 97
- [81] Hwang, J., Wan, A. und Kahn, A.; *Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field*; Materials Science and Engineering: R: Reports; 64 (1-2), (2009), 1
- [82] Jonkman, H. T., van der Velde, G. A. und Nieuwpoort, W. C.; *Ab initio SCFMO calculation of ionisation energies and charge distributions of TCNQ and its mono- and divalent anions*; Chemical Physics Letters; 25 (1), (1974), 62
- [83] Wells, S. K., Giergiel, J., Land, T. A., Lindquist, J. M. und Hemminger, J. C.; *Beam-induced modifications of TCNQ multilayers*; Surface Science; 257 (1-3), (1991), 129
- [84] Kanai, K., Akaike, K., Koyasu, K., Sakai, K., Nishi, T., Kamizuru, Y., Nishi, T., Ouchi, Y. und Seki, K.; *Determination of electron affinity of electron accepting molecules*; Applied Physics A: Materials Science & Processing; 95 (1), (2009), 309
- [85] Gao, W. und Kahn, A.; *Electronic structure and current injection in zinc phthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: Interface versus bulk effects*; Organic Electronics; 3 (2), (2002), 53

- [86] Mi, B. X., Gao, Z. Q., Cheah, K. W. und Chen, C. H.; *Organic light-emitting diodes using 3,6-difluoro-2,5,7,7,8,8-hexacyanoquinodimethane as p-type dopant*; Appl. Phys. Lett.; 94 (7), (2009), 073507
- [87] Koshino, M., Masunaga, Y. H., Nemoto, T., Kurata, H. und Isoda, S.; *Radiation damage analysis of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ) by electron diffraction and electron energy loss spectroscopy*; Micron; 36 (3), (2005), 271
- [88] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. und Hummelen, J. C.; *Plastic Solar Cells*; Advanced Functional Materials; 11 (1), (2001), 15
- [89] Deibel, C., Baumann, A., Strobel, T. und Dyakonov, V.; *Influence of dissociation and recombination on the photocurrent of organic bulk heterojunction solar cells*; Band 1; 392; AIP (2008)
- [90] Smertenko, P., Kostylev, V., Kislyuk, V., Syngaevsky, A., Zynio, S. und Dimitriev, O.; *Photovoltaic cells based on cadmium sulphide-phthalocyanine heterojunction*; Solar Energy Materials and Solar Cells; 92 (8), (2008), 976
- [91] O'Regan, B. und Grätzel, M.; *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*; Nature; 353 (6346), (1991), 737
- [92] Clayton, R. K.; *Photosynthesis – Physical mechanisms and chemical patterns*; Cambridge University Press – IUPAB Biophysics Series
- [93] Shockley, W. und Queisser, H. J.; *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*; J. Appl. Phys.; 32 (3), (1961), 510
- [94] Lee, C.-L., Lee, K. B. und Kim, J.-J.; *Polymer phosphorescent light-emitting devices doped with tris(2-phenylpyridine) iridium as a triplet emitter*; Appl. Phys. Lett.; 77 (15), (2000), 2280
- [95] Tsutsui, T., Yang, M.-J., Yahiro, M., Nakamura, K., Watanabe, T., Tsuji, T., Fukuda, Y., Wakimoto, T. und Miyaguchi, S.; *High Quantum Efficiency in Organic Light-Emitting Devices with Iridium-Complex as a Triplet Emissive Center*; Jpn. J. Appl. Phys.; 38, (1999), 1502
- [96] Ohkubo, K., Kotani, H., Shao, J., Ou, Z., Kadish, K. M., Li, G., Pandey, R. K., Fujitsuka, M., Ito, O., Imahori, H. und Fukuzumi, S.; *Production of an Ultra-Long-Lived Charge-Separated State in a Zinc Chlorin-C₆₀ Dyad by One-Step Photoinduced Electron Transfer*; Angewandte Chemie International Edition; 43 (7), (2004), 853
- [97] Unger, K. und Schneider, H.; *Verbindungshalbleiter*; AIP (1986)
- [98] Massalski, T.; *Binary Alloy Phase Diagrams*; ASM International
- [99] Chen, W., Kahn, A., Soukiassian, P., Mangat, P. S., Gaines, J., Ponzoni, C. und Olego, D.; *ZnSe(100) surface: Atomic configurations, composition, and surface dipole*; Phys. Rev. B; 49 (15), (1994), 10790
- [100] Silinsh, C.; *Organic molecular crystals*; Springer Verlag, Berlin
- [101] Schlettwein, D., Jaeger, N. und Woehrl, D.; *Influence of polymer matrices on the photoelectrochemical properties of a molecular semiconductor by structural modification*; Makromolekulare Chemie - Macromolecular Symposia; 59, (1992), 267
- [102] Forker, R., Golnik, C., Pizzi, G., Dienel, T. und Fritz, T.; *Optical absorption spectra of ultrathin PTCDA films on gold single crystals: Charge transfer beyond the first monolayer*; Organic Electronics; 10 (8), (2009), 1448

-
- [103] Scholz, R., Kobitski, A., Kampen, T., Schreiber, M., Zahn, D., Jungnickel, G., Elstner, M., Sternberg, M. und Frauenheim, T.; *Resonant Raman spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride epitaxial films*; Phys. Rev. B; 61 (20), (2000), 13659
- [104] Li, C., Zhang, L., Yang, M., Wang, H. und Wang, Y.; *Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine*; Phys. Rev. A; 49 (2), (1994), 1149
- [105] Weiler, U.; *Silizium-Farbstoff-Hybridssysteme für die Photovoltaik*; Dissertation; TU Darmstadt (2005)
- [106] Luque, A. und Martí, A.; *Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels*; Phys. Rev. Lett.; 78 (26), (1997), 5014
- [107] Green, M. A.; *Third Generation Photovoltaics - Advanced Solar Energy Conversion*; Springer Verlag, Berlin

Danksagung

Ein solche Arbeit schreibt sich nicht ohne die wertvolle Mitwirkung und Unterstützung vieler Leute. Allen sei gedankt, auch wenn sie nicht auf dieser Liste stehen.

Danken möchte ich Herrn **Prof. Jaegermann** für die Möglichkeit, diese Dissertation in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung anfertigen zu können. Die spannende Aufgabenstellung, die wertvollen Diskussionen und die wissenschaftliche Freiheit während der Arbeit habe ich sehr zu schätzen gelernt.

Bei Herrn **Prof. von Seggern** möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Danken möchte ich auch **Thomas Mayer** für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, das ständige offene Ohr und die überaus gute und aufbauende Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe.

Liebe **Corinna**, man trifft wahrscheinlich selten jemanden wie Dich, mit dem man mit so viel Spaß, Freundschaft und Kollegialität gemeinsam durch die Höhen und Tiefen einer Promotionsphase gehen kann. Ich habe Dich nicht nur als wissenschaftliche Begleiterin erlebt, sondern auch als jemanden, der mir zuhört und auch mal für mich da ist, wenn ich ihn brauche. Ohne Dich wäre so manche Entscheidung anders ausgefallen. Die gemeinsamen BESSY-Fahrten gehören zu den Dingen, die mir nachhaltig und mit Freude in Erinnerung bleiben werden (auch wenn mein Interesse an frischen Croissants nach der Nachtschicht spürbar nachgelassen hat). Es ist gut, daß Du da bist... bitte bleib so, wie Du bist. Danke.

Vielen Dank **Lucy** für Deine Hilfsbereitschaft, Deine Geschicklichkeit bei vielen Bastelarbeiten und Deine Geduld beim Umgang mit ihnen. Du warst eine große Hilfe in vielen Dingen. Aber auch Danke für Dein mir gegenüber immer offenes Ohr und Deine Ratschläge. Nie werde ich unsere netten Kaffeegespräche in der Kuhle vergessen. Es war sehr angenehm.

Vielen Dank **Maybritt**, auch wenn ich Dich mit Corinna „teilen“ mußte... Du hast immer viel frischen Wind in unsere muffige Bürohöhle gebracht. Nicht zu vergessen sind auch die wertvollen Tage, an denen Du mal wieder viel zu viel Schokolade zu Hause rumliegen hattest.

Liebe **Judith**... danke, daß es trotz allem so geworden ist, wie es jetzt ist. Danke für Dein Verständnis und die Freundschaft, die daraus entstanden ist. Das Korrekturlesen war mir eine große Hilfe. Die vielen Unterhaltungen, der Tee und die wunderbare Möglichkeit gemeinsam zu musizieren oder erfolgreich musikalische Ideen zu entwickeln haben mir sehr gefallen und geholfen. Ich habe gelernt, daß es sich immer lohnt den Schatz zu suchen, auch wenn er noch so tief im Inneren der Pyramide versteckt sein sollte.

Vielen Dank **Oli** für die fruchtbare und abwechslungsreiche Diskussion über Potentialverläufe in Adsorbaten. Auch verschiedene Wege führen offensichtlich zu ähnlichen Zielen.

Danke **Andreas**, für die vielen detaillierten wissenschaftlichen und auch nichtwissenschaftlichen Diskussionen auf den Fahrten nach Mainz. Jetzt wissen wir endlich, wie die Solarzelle wirklich funktioniert und wie viele Themen das e-Moll Klavierkonzert von Chopin hat. Das Kabarett und das gemeinsame Musizieren waren eine hochwillkommene Abwechslung.

Liebe **Andrea**, vielen Dank für die tiefen wissenschaftlichen Einblicke in die erhellende „Kehrseite“ der organischen Photovoltaik... auch wenn das organische Leuchten nicht immer automatisch zu meiner eigenen Erleuchtung geführt hat. Danke auch für das Korrekturlesen, die Abwechslung und die nette Zeit.

Liebes Admin-Team (**Stefan, Andreas, René** und vor allem **Bastian**), es hat mir viel Spaß zusammen mit euch gemacht, auch wenn es uns oft Nerven gekostet und graue Haare gebracht hat. Wir haben zusammen ein super Netz mit einer tollen Datensicherung aufgebaut und am

Laufen gehalten. Danke auch nochmal an **Konny**, daß er mir die Scheu vorm Pinguin genommen hat.

Liebe HMI-ler (allen voran **Wolfgang, Herbert, Carsten, Patrick** und **Christian**), es war sehr angenehm, gemeinsam mit so einem eingespielten Team die alte Dame SoLiAS bei BESSY erfolgreich in Schuß zu halten. Ich habe viel von euch gelernt.

Vielen Dank, **Lydia**, für die netten Gespräche und das unermüdliche Korrekturlesen dieser für Dich ungewohnten Materie. Der Tangokurs hat mir viel Spaß gemacht, ebenso wie der Kirchentag in Bremen. Und ja... ich will auch eine Katze!

Es war ein guter Tag, lieber **Eddie**, an dem ich Dich als vermeintlichen Einbrecher auf dem Gang „stellen“ durfte. Zum Glück hast Du **Eva** gleich als Helferin mitgebracht... sonst hätte ich nämlich viel zu viel verpaßt... nicht nur das Klötzchenwerfen.

Danken möchte ich auch allen anderen, die zu einer entspannenden Ablenkung von der wissenschaftlichen Tätigkeit beigetragen haben. Hierbei denke ich vor allem an das Team der Teestube des Diakonischen Werkes und den Bläserkreis der Bergkirche in Wiesbaden, die immer in ausreichendem Maße dafür gesorgt haben, daß mein Kopf frei genug geblieben ist. Nicht zu vergessen sind auch diejenigen, die sonst noch einen Beitrag geleistet haben, in welcher Form auch immer: Andi, Xianjing, Oili, Julia, Alexana, Maxime, Johanna, Ralf, Christoph, André, Jürgen, Genady, David, Susanne, Anne, Marga, Katja, Martin, Tobias, Christo, Lorenz, Annette, Roland, Hilde, Rolli, Petra, Marie-Luise, Katharina und natürlich Dr. Wombat :-)

Der letzte und größte Dank geht an meine Eltern **Inge** und **Wolfgang**. Unterstützung und Rückhalt, auch auf moralischer Ebene, sind unersetzliche Dinge während der Zeit des Studiums und der Promotion. Danke, daß ihr da seid.

Zum Schluß...

Zum Schluß noch etwas ganz anderes... Ich mache gerne Musik, spiele gerne Klavier und schreibe dann und wann auch mal ein Klavierstück. Im Laufe dieser Arbeit sind als Gegenpol und Ausgleich ca. zwanzig Miniaturen für Klavier entstanden. Eines dieser Stücke möchte ich als ausgewählten Schlußpunkt in diese Arbeit setzen, da es mir persönlich sehr wichtig ist und in der Reihe aller Stücke eine besondere Bedeutung für mich einnimmt. Es ist vielleicht nicht so nahbar (Fis-Dur)... aber es hat einen wundervollen Klang und es lohnt sich mit Sicherheit, wenn man sich mit ihm beschäftigt und es kennenlernt und einübt... denn nicht nur auf den zweiten Blick ist mit Sicherheit das „hübscheste“ von allen Stücken.

Sommerliebe (Nocturne)

Lento
p
cantabile
sotto voce

mf
rit.

a tempo
p
rit.

più mosso
agitato
mf

First system of musical notation, featuring a treble and bass clef with a key signature of three sharps (F#, C#, G#). The music consists of eighth and sixteenth notes with various articulations and slurs.

Second system of musical notation, continuing the piece. It includes a dynamic marking of *f* (forte) in the treble clef.

Third system of musical notation, marked *appassionato* and *ff* (fortissimo). The music features more complex rhythmic patterns and slurs.

Fourth system of musical notation, marked *ril. molto* (ritardando molto), *p* (piano), and *sotto voce*. It includes the tempo marking *Tempo I* and the *cantabile* instruction.

Fifth system of musical notation, concluding the piece with various slurs and articulations.

First system of musical notation. It consists of two staves, treble and bass clef. The key signature has four sharps (F#, C#, G#, D#). The music is marked with a forte dynamic *f*. The melody in the treble clef features a series of eighth-note chords, with a *rit.* (ritardando) marking at the end of the system.

Second system of musical notation. It consists of two staves, treble and bass clef. The key signature has four sharps. The music is marked with *a tempo* and a piano dynamic *p*. The melody in the treble clef continues with eighth-note chords, ending with a *rit.* marking and a dashed line indicating a gradual deceleration.

Third system of musical notation. It consists of two staves, treble and bass clef. The key signature has four sharps. The music is marked with a pianissimo dynamic *pp* and a *calando* (rushing) tempo marking. The melody in the treble clef features a long, sweeping line that rises and then descends. The system concludes with a double bar line and a fermata over the final notes.

EM
15.04.2009

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Eric Mankel
Geburtsdatum	14.10.1978
Geburtsort	Frankenberg (Eder)

Schulische Ausbildung

<i>1985 - 1989</i>	Joseph-von-Eichendorff Schule, Wiesbaden
<i>1989 - 1995</i>	Gerhardt-Hauptmann-Gymnasium, Wiesbaden
<i>1995 - 1998</i>	Carl-von-Ossietzky-Schule (Oberstufe), Wiesbaden

Zivildienst

<i>08/1998 - 09/1999</i>	Fachberatungsstelle für Wohnungslose und Durchreisende beim Diakonischen Werk in Hessen und Nassau, Wiesbaden
--------------------------	---

Studium und Promotion

<i>10/1999 - 10/2004</i>	Studium der Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt
<i>11/2004 - 04/2005</i>	Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung zum Thema „Präparation und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Phthalocyanin-Kompositstrukturen“
<i>09/2005 - 09/2010</i>	Doktorarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung zum Thema „Elektronische Eigenschaften von Heterosystemen organischer und anorganischer Halbleiter: Präparation, Modifikation und Charakterisierung von Grenzflächen und Kompositen“

Veröffentlichungen

M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *Etching of GaAs(100) with aqueous ammonia solution: A synchrotron-photoemission spectroscopy study*, Journal of Physical Chemistry C **114**(49), 21385-21389 (2010).

X. Feng, R. Hock, E. Mankel, D. Lingenfeller, B. Völker, T. Mayer, W. Jaegermann, *Processing temperature and surface Na content of TiO₂ nanocrystallites in films for solid-state dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry C **114**(47), 20049-20054 (2010).

C. Hein, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *Engineering the electronic structure of the ZnPc/C₆₀ heterojunction by temperature treatment*, Solar Energy Materials and Solar Cells **94**(4), 662-667 (2010).

M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *SXPS study of model GaAs(100)/electrolyte interface*, Journal of Physical Chemistry C **7**(2), 193-6 (2010).

C. Hein, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *Engineering the electronic structure of the CuPc/BPE-PTCDI interface by WO₃ doping of CuPc*, Physica Status Solidi A **206**(12), 2757-2762 (2009).

M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *Interaction of 2-propanol with the GaAs(100) surface*, Journal of Physical Chemistry C **113**(47), 20421-8 (2009).

M. Lommel, P. Hdnicke, M. Kolbe, M. Muller, F. Reinhardt, P. Mobus, E. Mankel, B. Beckhoff, B.O. Kolbesen, *Preparation and characterization of self-assembled monolayers on germanium surfaces*, Diffusion and Defect Data Part B **145-146**, 169-172 (2009).

A. Gassmann, C. Melzer, E. Mankel, W. Jaegermann, H. von Seggern, *Interface properties of a Li₃PO₄/Al cathode in organic light emitting diodes*, Journal of Applied Physics **105**(8), 124517 (2009).

T. Mayer, C. Hein, J. Härter, E. Mankel, W. Jaegermann, *A doping mechanism for organic semiconductors derived from SXPS measurements on co-evaporated films of CuPc and TCNQ and on a TCNQ/CuPc interface*, Proceedings of the SPIE **7052**, 705204 (2008).

M. V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann, *Wet etching of GaAs(100) in acidic and basic solutions: A synchrotron-photoemission spectroscopy study*, Journal of Physical Chemistry C **112**(47), 18510-18515 (2008).

N. Benson, A. Gassmann, E. Mankel, T. Mayer, C. Melzer, R. Schmechel, H. von Seggern, *The role of Ca traces in the passivation of silicon dioxide dielectrics for electron transport in pentacene organic field effect transistors*, Journal of Applied Physics **104**(5), 054505 (2008).

K. Schwanitz, E. Mankel, R. Hunger, T. Mayer, W. Jaegermann, *Photoelectron spectroscopy at the solid-liquid interface of dye-sensitized solar cells: Unique experiments with the solid-liquid interface analysis system SoLiAS at BESSY*, *Chimia* **61**(12), 796-800 (2007).

N. Benson, M. Ahles, M. Schidleja, A. Gassmann, E. Mankel, T. Mayer, C. Melzer, R. Schmechel, H. von Seggern, *Organic CMOS technology by interface treatment*, Proceedings of the SPIE **6336**, 63360S-1-11 (2006).

T. Mayer, U. Weiler, E. Mankel, W. Jaegermann, *Bulk sensitization of inorganic semiconductors with organic guest molecules: zinc phthalocyanines embedded in $\mu\text{c-Si}$ and ZnSe host matrices*, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion **IEEE Cat. No. 06CH37747**, (2006).

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 01. Oktober 2010

(Eric Mankel)