

Forschungszentrum Jülich



Institut für Festkörperforschung

Organische Photoleiter und C₆₀ für die Elektrofotografie

Claudia Schlebusch

Jüli-3611



Organische Photoleiter und C₆₀ für die Elektrofotografie

Claudia Schlebusch

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3611
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3611
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Organische Photoleiter und C₆₀ für die Elektrofotografie

Organische Photoleiter werden in der Elektrofotografie für die photoaktive Beschichtung von Laserdrucker- oder Photokopierertrommeln verwendet. Bei Beleuchtung werden in diesen Materialien Ladungsträgerpaare erzeugt, die für den weiteren Photokopier- bzw. Druckvorgang getrennt werden müssen. Der Konkurrenzprozeß der Rekombination hält die Wahrscheinlichkeit für Ladungsträgertrennung gering. In dieser Dissertation wird gezeigt, daß C₆₀ in seiner Eigenschaft als Elektronenakzeptor von der energetischen Lage seiner elektronischen Zustände her für einige organische Photoleiter geeignet ist, die Rekombination zu unterbinden und die Ladungsträgergenerationsrate zu erhöhen. Beimengung geringer Mengen von C₆₀ kann so zu einer Erhöhung der Effizienz des Photokopierers oder Druckers führen. Zu diesem Zweck wurden Photoelektronenspektren (UPS und XPS) und Röntgenabsorptions-Nahkantenspektren (XANES) von verschiedenen organischen Photoleitern (verschiedene Phthalocyanine, Polyvinylcarbazol, DTPP (1,4-Dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol) und MPP (N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid))) im Kontakt mit C₆₀ aufgenommen. Um das Verständnis sowohl für den Prozeß der Ladungsträgergeneration als auch den der Rekombination im Photoleiter zu erweitern, wurde femtosekunden-zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission an Zn-Phthalocyanin durchgeführt. Daraus ergeben sich die typischen Lebensdauern der optischen Anregungen und ihre Energien.

Organic Photoconductors and C₆₀ for Electrophotography

In electrophotography, organic photoconductors are used in the photoactive layer covering the laserprinter or photocopier drums. When exposed to light, pairs of charge carriers are generated in the photoactive layer. These pairs have to be separated for the following printing or copying process. Recombination is a competing channel which keeps the probability for charge separation low. This thesis demonstrates that with respect to its electronic levels the electron acceptor C₆₀ is well suited to inhibit recombination and to enhance the charge generation rate for some organic photoconductors. Thus admixture of small amounts of C₆₀ can lead to an efficiency enhancement of the laserprinter or photocopier. For this purpose photoelectron spectra (UPS and XPS) and X-ray absorption near edge spectra (XANES) from various organic photoconductors (different phthalocyanines, polyvinylcarbazole, DTPP (1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole) and MPP (N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenbis-(dicarboximide))) in contact to C₆₀ were recorded. In order to increase the understanding of the charge generation and recombination processes, femtosecond time resolved two photon photoemission has been used, revealing the typical lifetimes and energies of optical excitations in Zn-phthalocyanine.

1000

1000

Inhalt

1. Motivation	5
2. Einführung	7
Organische Photoleiter für die Elektrofotografie	7
Die Materialien	14
C_{60}	14
Phthalocyanin	15
Perylen MPP	22
DTPP	24
PVK	25
Experimentelle Methoden	27
Probenpräparation	27
Elektronenspektroskopiemethoden	28
Photoelektronenspektroskopie (UPS und XPS)	28
Röntgen-Absorptions-Nahkanten-Spektroskopie (XANES)	29
Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission (2-PPE)	31
Messungen	33
Phthalocyanine und C_{60}	33
UPS und XPS an C_{60} /Phthalocyanin	33
Bandschema der Grenzschicht	39
Lichtinduzierter Ladungstransfer von Phthalocyanin auf C_{60}	40
XANES an Aufdampfproben von C_{60} /Phthalocyanin	43
XANES an C_{60} /H ₂ -Pc-Dispersionen	46
Perylen (MPP) und C_{60}	48
UPS und XPS an C_{60} /Perylen (MPP)	48
XANES an C_{60} /Perylen (MPP)	56
DTPP und C_{60}	63
UPS und XPS an C_{60} /DTPP	63
XANES an C_{60} /DTPP	71
PVK und C_{60}	74
UPS und XPS an C_{60} /PVK	74
XANES an C_{60} /PVK	78

Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission an Zn-Pc	83
Charakterisierung der Proben	83
Bestimmung des Zeitnullpunktes	84
Anregungsspektren	86
Interpretation der Anregungen	88
Zerfallskurven	90
Zusammenfassung der 2-PPE-Messungen und Ausblick	94
Zusammenfassung der Ergebnisse	96
Referenzen	98

Motivation

Organische Materialien werden mehr und mehr auch in Bereichen eingesetzt, die früher den anorganischen vorbehalten waren. Inbezug auf die elektrische Leitfähigkeit z.B. wird die gesamte Spannbreite vom Isolator über den Halbleiter bis zum Metall auch von organischen Materialien abgedeckt. Chemische Herstellung und Modifizierung bieten dabei die Möglichkeit, einige Materialeigenschaften maßzuschneidern, wie etwa die Größe der Energielücke von organischen Photoleitern. In der Elektrofotografie haben organische Photoleiter den Markt für die photoaktiven Beschichtungen von Laserdrucker- und Photokopierertrommeln erobert und gehören dort mittlerweile zu den Standardmaterialien. Ihre spektrale Sensitivität macht sie den anorganischen Alternativen überlegen. Gute Absorption im Infraroten ermöglicht ihren Einsatz in Laserdruckern mit Infrarotlasern, welche als Massentechnologie preiswert sind. Gleichzeitig können ihre mechanische Flexibilität und leichte technische Handhabbarkeit im Verarbeitungsprozeß vorteilhaft genutzt werden, so daß sie die (zudem meist giftige) anorganische Konkurrenz nahezu verdrängen konnten.

Der für organische Materialien charakteristische molekulare Aufbau birgt allerdings ein Problem: Bei Absorption von Licht werden nicht direkt die für die Elektrofotografie notwendigen freien Ladungsträger erzeugt, sondern gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen). Deren hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit begrenzt die Ladungsträgerausbeute. Nicht alles absorbierte Licht läßt sich also für den Photokopier- oder Druckvorgang nutzen. Bei der Rekombination kann man ansetzen, um die Effizienz weiter zu erhöhen.

Durch Beimengung eines geeigneten Elektronen-Akzeptors kann eine Ladungsträgertrennung herbeigeführt werden. Im Idealfall fände dann nur nach optischer Anregung ein Elektronentransfer auf den Akzeptor statt, nicht jedoch schon im Grundzustand, so daß nur die Photoleitfähigkeit, nicht aber die Dunkelleitfähigkeit erhöht würde. Der Kontrast des Photokopierers oder Druckers würde verstärkt. Kürzere Belichtungszeiten würden ausreichen, so daß die Druckgeschwindigkeit gesteigert werden könnte. Weniger effektive, dafür aber preiswertere Materialien könnten in ihrer Effizienz soweit verbessert werden, daß sie für diese Anwendung geeignet wären. 1994 beobachteten Forschergruppen in den USA und in Japan bei bestimmten photoleitfähigen Polymeren eine Erhöhung der Photoleitfähigkeit um mehrere Größenordnungen nach Beimengung von C_{60} [Sariciftci] [Yoshino]. Zur Erklärung dieses Effektes wird von Sariciftci et al. die Eigenschaft des C_{60} als Elektronen-Akzeptor herangezogen. Dieser Annahme zufolge würde das C_{60} den im Photoleiter generierten Ladungsträgern so günstig liegende unbesetzte Niveaus anbieten, daß die Elektronen vom optisch angeregten Polymer auf das C_{60} übergehen würden und eine Ladungsträger-Rekombination verhindert würde. Die auf dem lochleitfähigen Polymer verbleibenden positiven Ladungen stünden so zur Leitung zur Verfügung.

In dieser Arbeit soll anhand der Bestimmung der relativen Lage der Energieniveaus gezeigt werden, daß C_{60} für einige organische Photoleiter, die in der Elektrofotografie bereits Verwendung finden, ein geeigneter Elektronenakzeptor ist.

Eine grundsätzliche Fragestellung ist dabei, ob die Beimischung von C_{60} zu einer chemischen Reaktion mit den photoaktiven Molekülen führt, die einen Grundzustandsladungstransfer und damit möglicherweise eine unerwünschte Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit zur Folge hätte. Desweiteren muß untersucht werden, ob die Energien der Molekülorbitale und der angeregten exzitonischen Zustände eine derartige Ladungstrennung ermöglichen, oder ob ein solcher Prozeß energetisch ungünstig ist.

Zu diesem Zweck wurde mittels Photoelektronenspektroskopie mit UV-Licht (UPS) die relative Lage der Energieniveaus von Photoleiter und C_{60} im Kontakt bestimmt. Wegen der Oberflächensensitivität dieser Methode eignet sie sich besonders zur Untersuchung von durch Vakuumsublimation hergestellten Modellproben. Zur Charakterisierung der in der Industrie verwendeten Dispersionen wurde eine weniger oberflächensensitive und zudem elementsensitive Methode verwendet, die Röntgenabsorptions-Nahkantenspektroskopie (XANES), die ein Abbild der unbesetzten Zustandsdichte liefert.

Eine weitere grundsätzliche Fragestellung beschäftigt sich damit, ob die Ladungstrennung schneller erfolgt als der Konkurrenzkanal der Rekombination z.B. durch Lumineszenz. Zur Untersuchung der Dynamik der beteiligten Zustände wurde femtosekunden-zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission durchgeführt.

Die untersuchten Photoleiter sind solche, die in handelsüblichen Photokopierern und Laserdruckern Einsatz finden (metallfreies Phthalocyanin und Titanyl-Phthalocyanin) bzw. das Potential für einen solchen Einsatz haben, wie z.B. Metall-Phthalocyanine (M-Pc) mit anderen Zentralatomen, DTPP (1,4-Dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol), Polyvinylcarbazol (PVK oder PVCz) als ein photoleitfähiges Polymer und das Perylen-Derivat MPP (N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid)), das im Gegensatz zu den anderen genannten Photoleitern elektronenleitend ist. Diese im aktuellen Interesse stehenden Materialien und Informationen hierüber standen aus Kooperationen mit AEG Elektrofotografie Warstein, dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln und dem Daimler-Benz-Forschungszentrum Ulm zur Verfügung.

Einführung

Organische Photoleiter für die Elektrofotografie

Am Beispiel des Photokopierers läßt sich die Anwendungsrelevanz einer verbesserten Ladungstrennung am besten verdeutlichen. Das Herzstück in einem Photokopierer oder Laserdrucker ist die Trommel (Abb. 1). Sie besteht aus Aluminium und ist mit organischen Materialien beschichtet [AEG]. Gebräuchlichstes Design für die Trommelbeschichtung ist ein Zwei-Schicht-System (Abb. 1). Zur Veranschaulichung des Photokopiervorgangs ist die Trommeloberfläche in der Abbildung (Abb. 2) flach ausgerollt dargestellt.

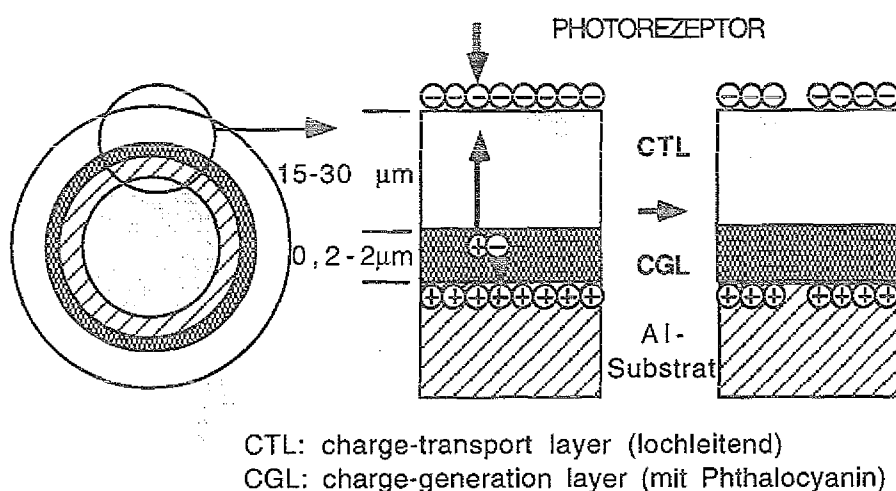


Abb. 1. Querschnitt einer Photokopierertrommel [AEG].

Die Trommel-Oberfläche wird zunächst (meist negativ) elektrostatisch aufgeladen (Abb. 1). Im Aluminiumsubstrat, dessen Oberfläche oxidiert und daher isolierend ist, bildet sich die entsprechende Bildladung aus. Dann wird das Original optisch auf die Trommel abgebildet. Das Licht durchquert die transparente CTL-Schicht und fällt auf die dünnere untere Schicht, welche einen organischen Photoleiter als Photorezeptor enthält. Hier wird durch Absorption ein Ladungsträgerpaar erzeugt, weshalb sie CGL-Schicht (Charge Generation Layer) genannt wird. Dieses soll im elektrischen Feld zwischen Oberflächenladung und Bildladung getrennt werden. Die positive Ladung wandert dann durch die lochleitende CTL-Schicht (Charge Transport Layer) an die Oberfläche, wo sie die Oberflächenladung neutralisiert. Die negative Ladung fließt ins Aluminium ab. Auf den noch geladenen Stellen der Oberfläche kann der Toner haften bleiben (Abb. 2). Dieser wird dann auf Papier übertragen und durch Erhitzen fixiert.

Die spezifischen Aufgaben von CGL und CTL sind also folgende:

Die durchsichtige CTL-Schicht ermöglicht als lochleitendes Material zum einen die negative Aufladung der Trommeloberfläche und dient zum anderen als Schutzschicht für die CGL-Schicht, so daß das Photorezeptor-Material während der Lebensdauer des Photokopierers keine mechanische Abnutzung erleidet. Die CTL-Schicht muß also optisch transparent, lochleitend und mechanisch und thermisch belastbar sein. Die CGL-Schicht besteht aus Kristalliten des organischen Photoleiters, eingebettet in ein bindendes Polymer. Hier sollen durch Lichtabsorption freie Ladungsträger entstehen. Man benötigt also ein gut absorbierendes und lochleitendes photoleitfähiges Material.

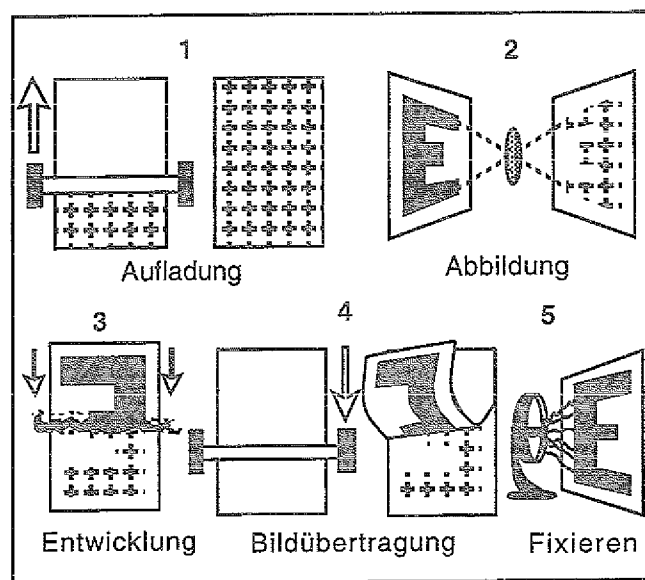


Abb. 2. Prinzip eines Photokopierers [Law]. In den meisten Fällen wird die Trommel (anders als in diesem Bild) negativ aufgeladen.

Als Photorezeptormaterialien für Photokopierer und Drucker haben organische Photoleiter (OPC) die anorganischen fast verdrängt (Tab. 1). Der Hauptgrund hierfür ist ihre spektrale Empfindlichkeit (Abb. 3) [AEG]. Sie zeigen im gesamten optischen Spektrum gute Sensitivität, und zwar im Gegensatz zu den anorganischen auch im Infraroten und Nahinfraroten. Das ermöglicht den Einsatz preiswerter Massentechnologie-Infrarotlaser. Chemische Modifizierbarkeit erleichtert eine Anpassung der OPCs an die optischen Anforderungen. Mechanische Flexibilität und chemische Verarbeitbarkeit macht die Beschichtung größerer und unebener Flächen möglich. Durch einfache Fertigungs-

Technologie wird die Verwendung kostengünstig. Aluminiumtrommeln für Photokopierer können z.B. einfach durch ein Tauchbad beschichtet werden, während anorganische Photoleiter im Vakuum aufgedampft werden müssen. Im Gegensatz zu ihrem Vorgänger Arsenselenid sind sie ungiftig.

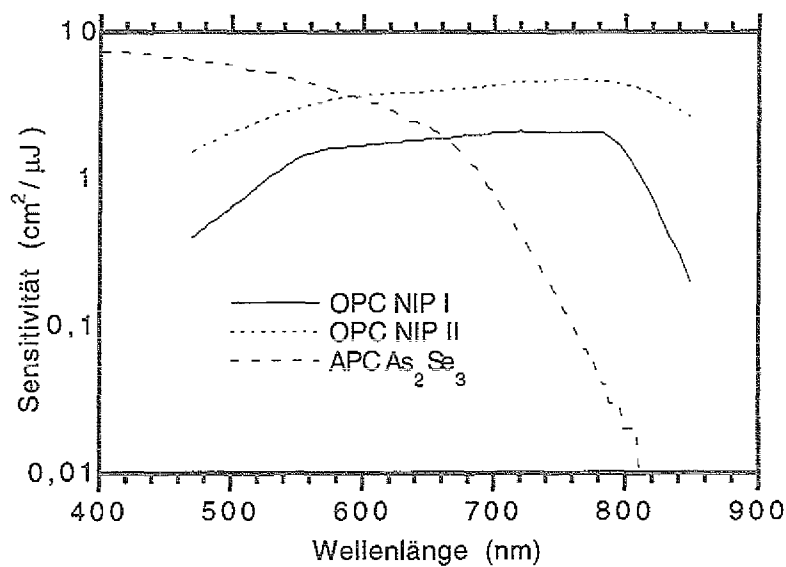


Abb. 3: Spektrale Empfindlichkeit von organischen und anorganischen Photoleitern [AEG].

Tab. 1: Produkt Palette AEG: Einsatzbereiche anorganischer (APC) und organischer Photoleiter (OPC).

Kopierer	langsam	OPC	SeTe	
	schnell	As ₂ Se ₃	(a-Si)	
Laserdrucker	langsam	OPC		
	schnell	As ₂ Se ₃	SeTe	(a-Si)
FAX-Geräte	(Papier)	OPC		
Industriekopierer		SeTe	As ₂ Se ₃	
		OPC	(a-Si)	
Spezielle Anwendungen	Graphik, Kunst	As ₂ Se ₃	OPC	(a-Si)

Tab. 2: Vergleich APC und OPC [AEG][Law][Gutmann][Hamann][Sariciftci]. Als Effizienz bezeichnet man die Ladungsträgerausbeute pro absorbiertem Lichtquant. Sie ist für die elektrofotografische Anwendung größer als für die photovoltaische, da Ladungsträgertrennung durch das starke elektrische Feld (bis 30V/μm) begünstigt ist.

	OPC	APC
Effizienz für Photoleitung	0,1-2 % [Law]	bis 20 % [Gutmann]
Effizienz für Elektrofotografie	20-90 % [Law]	bis 100 % [Law]
Ladungsträgerbeweglichkeit	10 ⁻⁶ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (MEH-PPV) [Sariciftci] 10 ⁻³ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (H ₂ -Pc) [Gutmann]	1 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (Halbleiter allg.) [Gutmann]
performance (cpm = Kopien pro Minute)	bis 50 cpm [AEG]	60 cpm [AEG]
spektrale Empfindlichkeit	400-850 nm [AEG]	400-720 nm (As ₂ Se ₃) [AEG]
Struktur	molekulare Festkörper Polymere	polykristalline Schichten amorphes Si
Herstellung	chemisch modifizierbar	Aufdampfen Dotierung
Verarbeitung	Auftrocknen aus Lösung oder Dispersion Aufdampfen	Ätzen, Sputtern, Aufdampfen (Se)
mechanische Eigenschaften	flexibel	spröde
Giftigkeit	ungiftig	z.T. giftig (As)

Aus den Faktoren:

- a) gute spektrale Empfindlichkeit
- b) einfache und kostengünstige technische Verarbeitung
- c) mechanische Flexibilität
- d) Ungiftigkeit

ergeben sich also die speziellen Einsatzgebiete der OPCs. Ihre Chance liegt bei den großflächigen Massenanwendungen. Inbezug auf Effizienz allerdings sind organische Photoleiter (OPC) den anorganischen (APC) unstrittig unterlegen. Auch ist der gesamte Photokopiervorgang mit organischen Materialien langsamer (Tab. 2). Die bislang effektivsten Materialien sind zudem teuer: 50000 DM kostet 1 kg τ-H₂-Phthalocyanin [AEG].

Erstrebenswert wäre also, billigere, weniger effektive Photoleiter so weit zu verbessern, daß sie mit den bisherigen Spitzenmaterialien mithalten können, oder sogar die Effizienz noch weiter zu erhöhen. Gerade die Trommel ist Verbrauchsmaterial, so daß eine Verbilligung hier für ein weltweit operierendes Unternehmen wie die AEG Elektrofotografie besonders interessant ist. Der Schlüssel ist die Erhöhung der Effizienz. Diese ist jedoch eine immanente Materialeigenschaft. Bedingt durch den molekularen Aufbau werden bei optischer Absorption nicht freie, sondern gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) erzeugt. Deren hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit begrenzt die Effizienz. Es stellt sich die Frage, ob der an photoleitfähigen Polymeren beobachtete Ladungstransfer auf C_{60} auch bei diesen Materialien stattfinden kann, so daß durch Verhinderung der Rekombination die Effizienz verbessert wird.

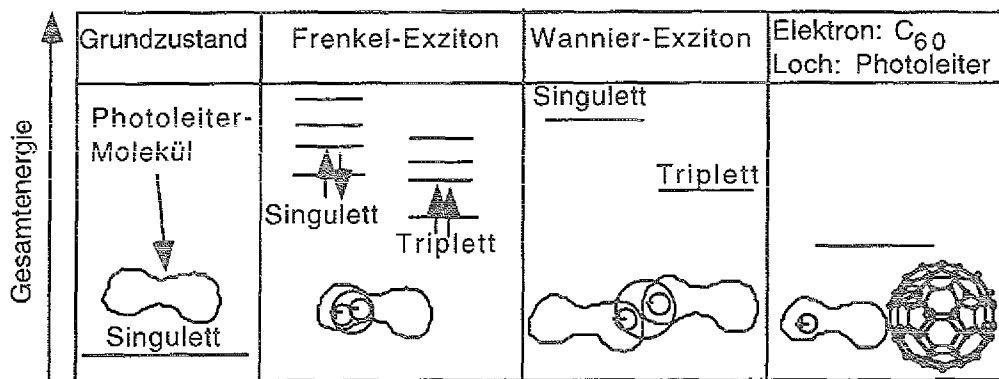


Abb. 4. Gesamtenergieschema der angeregten Zustände. Ein Niveau steht für den Gesamtzustand von Loch und Elektron eines Exzitons und die Pfeile für deren Spins. Jedes Exziton hat auch noch höher angeregte Vibrationszustände, wie beim Frenkelexziton angedeutet.

Organische Festkörper sind im wesentlichen van-der-Waals-gebunden. Bei den organischen Photoleitern entsteht bei Absorption von optischen Photonen wegen der geringen intermolekularen Wechselwirkung daher meist eine lokalisierte Anregung (Abb. 4). Loch und Elektron sind aneinander gebunden und bilden ein Exziton [Hamann] [Gutmann] [Roth]. Findet die Anregung innerhalb eines einzigen Moleküls statt, sind die Ladungsträger stark gebunden und man kann das Molekül als neutral betrachten (Frenkel-Exziton) (Abb. 4). Loch und Elektron können auch auf verschiedenen Molekülen sitzen (Wannier-Exziton oder auch Excimer für Excited Dimer). Dann ist die Bindung schwächer und geht im Grenzfall in ein ionisiertes Molekül über. Für die Anregung von Exzitonen in molekularen Festkörpern gibt es wie in Molekülen auch höher angeregte Zustände. Man sieht daher keine scharfe Absorptionslinie.

Die Spins von Loch und Elektron können parallel (Triplett-Exziton) oder antiparallel (Singulett-Exziton) sein (Abb. 4). Da der Molekül-Grundzustand ein Singulett ist, erzeugt

man mit Absorption Singulett-Exzitonen. Übergänge zwischen beiden sind multiplizitätsverboten (Interkombinationsverbot). Das Interkombinationsverbot gilt streng jedoch nur bei kleiner Spin-Bahn-Wechselwirkung. Diese ist bei Phthalocyaninen z.B. abhängig vom Zentralliganden.

Je schwerer das Zentral-Atom, desto stärker die Spin-Bahn-Kopplung und desto größer die Wahrscheinlichkeit für Interkombination. Bei Zn-Pc z.B., das einen schweren Zentralliganden hat, findet Interkombination statt, nicht dagegen bei H₂-Pc mit einem leichten Zentralliganden. Das Triplett ist stärker gebunden als das Singulett, liegt also im Gesamtenergieschema energetisch tiefer [Simon].

Ein Exziton kann strahlend oder nichtstrahlend mittels Phononen rekombinieren. Lumineszenzrekombination ist der Hauptkonkurrenzkanal zur Ladungsträgertrennung und somit der stärkste Verlustprozeß für die Photoleitung. Die Zeitkonstanten für strahlenden Zerfall (Lumineszenz) liegen für das Singulett (Fluoreszenz) in der Größenordnung 1 ns und für das Triplett (Phosphoreszenz) im Bereich von 1 ms, wobei die genauen Werte von Material zu Material stark variieren können [Gutmann].

Exzitonen können frei durch den Festkörper diffundieren, tragen aber wegen ihrer elektrischen Neutralität nicht zum Strom bei. Um freie Ladungen zu erhalten, müssen die Exzitonen getrennt werden. Häufig sind Defekte für Ladungsträgertrennung verantwortlich. Bedingt durch die geringe intermolekulare Wechselwirkung in den im wesentlichen Van-der-Waals gebundenen organischen Photoleitern [Roth] [Hamann] besteht eine hohe Defektdichte im Festkörper. Jeder Strukturdefekt erzeugt einen diskreten Energiezustand in der Energielücke. In guten organischen Halbleitern findet man eine exponentiell zur Lückenmitte hin abfallende Zustandsdichte (z.B. bei Cu-Pc) [Hamann]. Die Exzitonen diffundieren, bis an einer Störstelle eine Ladungsträgersorte weggefangen wird, während die andere an der Leitung teilnimmt. Erste heißen Minoritätsladungsträger, letztere Majoritätsladungsträger. Meist wird in den organischen Materialien das Elektron eingefangen und man erhält Lochleitung. Die Leitfähigkeit für Löcher ist also meistens wesentlich größer als für Elektronen. Ohne Defekte gibt es keine meßbare Photoleitung, da kaum Exzitonentrennung stattfindet. Aufgrund des molekularen Aufbaus ist jede Ladung mit einer Deformation der Molekülstruktur verbunden. Getrennte Ladungen besetzen diskrete Zustände in der Energielücke. Strom kann als ein thermisch oder elektrisch aktivierter Ladungstransfer zwischen diskreten Zuständen verstanden werden, Hopping genannt.

Störstellenniveaus für Elektroneneinfang kann man durch geeignete Fremdstoffe anbieten. Manche Photoleiter (z.B. H₂-Pc) zeigen z.B. nur mit Sauerstoff als Elektronen-Akzeptor Photoleitung. Dabei muß aber ein Ladungstransfer im Grundzustand, d.h. ohne Lichteinstrahlung, deutlich unterschieden werden von einem lichtinduzierten Ladungstransfer. Ohne Lichteinstrahlung darf der Fremdstoff noch nicht als Akzeptor wirken, da sonst die Dunkelleitfähigkeit erhöht sein könnte. Sauerstoff z.B. kann auch im Grundzustand schon als Akzeptor wirken und neben der Photoleitfähigkeit auch die Dunkelleitfähigkeit unerwünschterweise erhöhen [Gutmann].

Ein denkbare Fremdmolekül für lichtinduzierten Ladungstransfer ist C_{60} . C_{60} ist ein Akzeptor, es kann bis zu 6 Elektronen aufnehmen [Benning]. Die Frage ist, ob die unbesetzten Niveaus des C_{60} so günstig relativ zu den exzitonenischen Niveaus im Photoleiter liegen, daß das Elektron auf das C_{60} übergeht, wie es für einige konjugierte Polymere geschieht [Sariciftci]. Der Ladungstransfer muß zudem schneller sein als die Rekombination. C_{60} hat den Vorteil, daß es die optischen Eigenschaften des Photoleiters nicht wesentlich beeinflußt. Der niederenergetischste Übergang im C_{60} ist dipolverboden und der nächsthöhere liegt schon im UV. Aufgrund seiner Inertheit sollte es den Photoleiter im Idealfall auch chemisch unverändert lassen, Grundzustandsladungstransfer ist also unwahrscheinlich.

Relevant für einen erfolgreichen Ladungstransfer ist die Lage der Energiezustände im C_{60} relativ zu denen des Photoleiters. Was bei dem lichtinduzierten Elektronentransfer im Endeffekt geschieht, ist, daß ein Valenzbandelektron aus dem Photoleiter in ein unbesetztes Niveau des C_{60} angehoben wird, und zwar über den Umweg eines Exzitons im Photoleiter (Abb. 5).

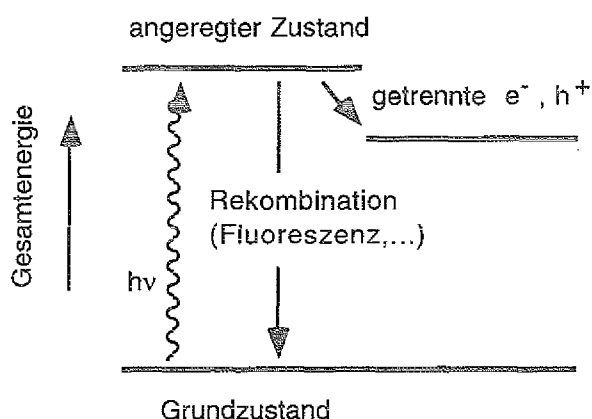


Abb. 5. Gesamtenergieschema des Ladungstransfers.

Nur wenn die Gesamtenergie für die so getrennten Ladungsträger auch wirklich kleiner als die Exzitonenanregungsenergie ist, ist der Transfer des Elektrons auf das C_{60} energetisch möglich. Was also interessiert, ist die relative Lage der elektronischen Zustände von Photoleiter-Molekülen im Kontakt mit C_{60} . Wir untersuchen das Valenzband und die unbesetzten Zustände in der Nähe der Fermienergie. Mit Photoelektronenspektroskopie kann man die besetzten elektronischen Zustände spektroskopieren, mit Röntgenabsorptions-Nahkanten-Spektroskopie (XANES) die unbesetzten.

Die Materialien

C_{60}

Das Fulleren C_{60} ist ein aus 60 Kohlenstoffatomen bestehendes kugelförmiges Hohlmolekül. Seine Struktur erinnert an die eines Fußballs: Die Atome bilden Fünfecke und Sechsecke (Abb. 6) [Kroto]. Durch die hohe Symmetrie des Ikosaeders ist auch die Stabilität bedingt und damit die leichte Herstellbarkeit von C_{60} . Seine besonderen elektronischen Eigenschaften beruhen auf der Symmetrie. Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Im C_{60} sind die 2s- und 2p-Valenz-Elektronen des Kohlenstoffs im wesentlichen wie im Graphit sp^2 -hybridisiert mit Beimischung von sp^3 -Hybridisierung bedingt durch die Krümmung der Oberfläche. Von den 240 Valenzelektronen sind dann 180 in σ -Bindungen und 60 als π -Elektronen auf dem Molekül delokalisiert [Bechthold].

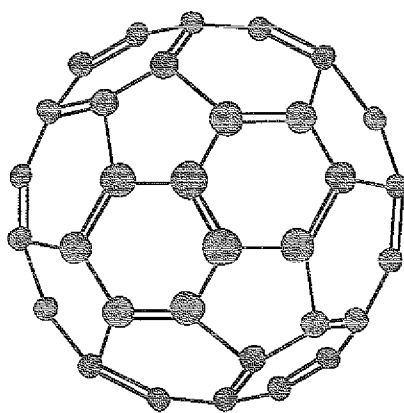


Abb. 6. C_{60} -Molekül. Für die Entdeckung und Aufklärung der Struktur erhielten Smalley et al. 1996 den Nobelpreis für Chemie.

Die Valenzbandzustände des C_{60} sind vollständig besetzt, es besitzt keine unabgesättigten Bindungen (dangling bonds) und geht daher nur selten Verbindungen ein. Nur die radialen π -Elektronenorbitale ermöglichen eine Wechselwirkung zu Nachbarmolekülen. Diese sind auch für die optischen und elektrischen Eigenschaften maßgeblich. C_{60} bildet van-der-Waals Festkörper in fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von etwa 14 Å aus. Die Dichte beträgt etwa 1,65 g/cm³. Das Molekül ist temperaturstabil und sublimiert im Vakuum bei 440°C. Seine Löslichkeit in Toluol beträgt 2,8 mg/ml [Ruoff]. Einkristalle sind aus der Lösung herstellbar, dünne Schichten können durch Aufdampfen des Materials aus einem Ofen hergestellt werden [Krätschmer].

C_{60} zeichnet sich durch seine hohe Elektronenakzeptanz aus. Zwar ist das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des C_{60} vollständig gefüllt, in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) können aber im Festkörper bis zu 6 Elektronen übergehen [Benning]. Während man bei der optischen Absorption ein Exziton produziert, bringt man bei Elektronentransfer eine zusätzliche Ladung auf das Molekül. Den gleichen Endzustand wie bei einem Elektronentransfer produziert man bei der inversen Photoemission: Es sitzt ein zusätzliches Elektron im LUMO des C_{60} , so daß sich im Endzustand $(N+1)$ Elektronen auf dem Molekül befinden. Bei der Photoemission wird dagegen ein Elektron aus dem Valenzband entfernt, der Endzustand entspricht $(N-1)$ Elektronen. Die aus Photoemission und inverser Photoemission bestimmten Abstände zwischen der Oberkante des HOMO und der Unterkante des LUMO des C_{60} und der Abstand der Bandmitten sind in **Tab. 3** angegeben [Lof].

Interessant ist für die Möglichkeit eines Elektronentransfers von einem organischen Photoleiter auf das C_{60} vor allem dessen Eigenschaft als Elektronenakzeptor. Aufgrund seiner Inertheit ist nicht zu erwarten, daß es zu einer chemischen Reaktion mit dem Photoleiter und damit zu einer Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit kommt. Die Tatsache, daß es im Vakuum sublimierbar ist, vereinfacht die Probenpräparation.

Tabelle 3: Abstand der Bandmitten und der Bandkanten von HOMO und LUMO des C_{60} aus PES/IPES [Lof].

Abstand der Bandmitten (eV)	Abstand der Bandkanten (eV)
3,5	2,3

Phthalocyanin

Phthalocyanine (Pc) sind nahezu planare organische Moleküle aus C, N und H, in deren Zentrum unterschiedliche 2-wertige Liganden eingebaut sein können, z.B. Metallatome, Metalloxide oder molekularer Wasserstoff (**Abb. 7**). Durch konjugierte Bindungen besitzen die Moleküle eine ausgedehnte π -Elektronen-Verteilung bestehend aus 18 Elektronen [Simon]. Diese aus der Molekülebene herausragenden Orbitale sind ursächlich für die starke Absorption im optischen Bereich und die Leitfähigkeitseigenschaften.

Die Moleküle können unter bestimmten Winkeln ϕ und Abständen b übereinanderstapeln, so daß sie kristalline Strukturen in verschiedenen Modifikationen mit leicht unterschiedlichen elektrischen und optischen Eigenschaften bilden (**Tab. 4**). Der Grund ist der unterschiedliche Überlapp der π -Elektronen (und der Metall-d-Elektronen) benachbarter Moleküle. Die wichtigsten Modifikationen sind α , β , τ und X. Nicht bei allen Phthalocyaninen kommen alle Modifikationen vor [Borsenberger]. Von der α - zur β -Modifikation vergrößert sich der Stapelwinkel ϕ und der Abstand b der Zentralliganden, während sich der Abstand b' zwischen den Molekülebenen kaum verändert. Bei der α -Modifikation ist der Überlapp der π -Elektronen

also besser. Die Dunkelleitfähigkeit ist erhöht [Simon] [Scrocco]. Bei der am besten photoleitfähigen X-Modifikation stapeln die Moleküle senkrecht aufeinander ($b=b'$, $\phi=0$) und Nachbarmoleküle sind um 110° um die Stapelachse zueinander verdreht. Dadurch können die Moleküle dimerisieren, so daß man alternierende Molekülabstände b_1 und b_2 im Stapel erhält [Simon] [Sharp] [Scrocco]. τ -Modifikation und X-Modifikation sind ähnlich im Kristallaufbau [Borsenberger], was sich in den Absorptionsspektren (Abb. 9) niederschlägt [Kakuta].

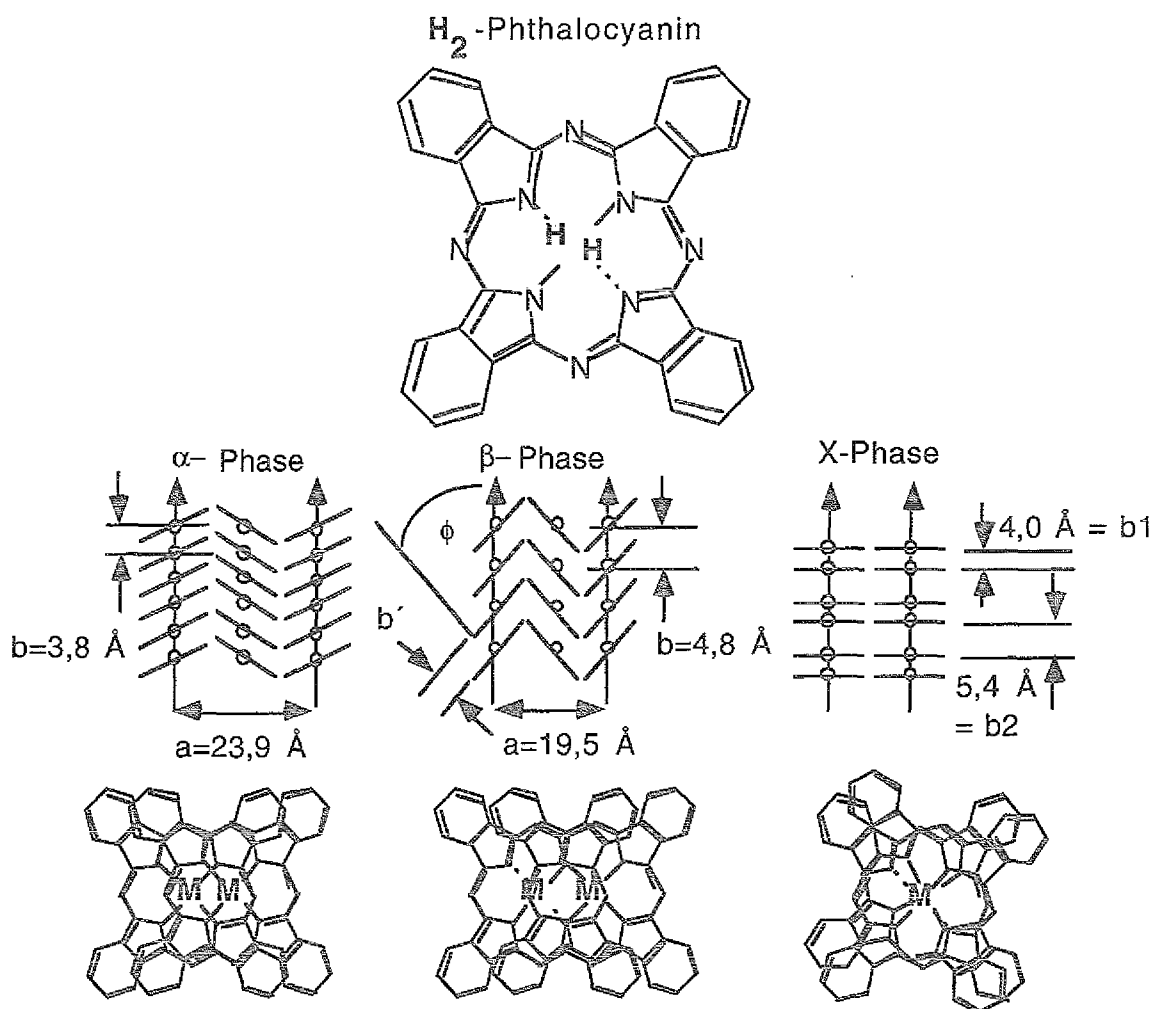


Abb. 7: Kristallstruktur von H_2 -Phthalocyanin. Phthalocyanin besteht aus C, N, H und einem Zentralliganden, im unteren Teil der Zeichnung durch M gekennzeichnet. Der Zentralligand kann durch ein Metallatom, ein Metalloxid oder auch zwei H-Atome gebildet werden. Die angegebenen Maße gelten für H_2 -Phthalocyanin. Die die Moleküle terminierenden H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber in der Zeichnung fortgelassen [Hamann] [Borsenberger].

Tabelle 4: Eigenschaften von Phthalocyaninen und Perylen. a , b , c sind die kristallographischen Achsen, ϕ der Stapel-Winkel. Die Stapelrichtung ist b . Mit b wird der Abstand der Zentralatome bezeichnet, mit b' der Abstand der Moleküle. μ ist die Loch-Beweglichkeit, die entweder mit dem Halleffekt oder als Driftbeweglichkeit gemessen wurde, σ_D die Dunkelleitfähigkeit für Löcher bei 300 K. Die Werte für Leitfähigkeit und Beweglichkeit sind in der Literatur sehr breit gestreut, was auf Unterschiede in der Probenreinheit, der Kontaktierung und der Meßmethode zurückzuführen ist. Die allgemeine Tendenz, daß die α -Modifikation besser leitfähig ist als die β -Modifikation, wird jedoch deutlich.

Molekül	Kristall. Werte	μ (cm ² /VS).	σ_D (Ω cm) ⁻¹
α -H ₂ -Pc	$a = 23,9$ $b = 3,8$ $b' = 3,4$ $\phi = 30^\circ$ [Pope]	0,1-0,4 [Gutmann] Halleffekt	10^{-5} - 10^{-11} [Gutmann]
β -H ₂ -Pc	$a = 19,6$ $b = 4,7$ $b' = 3,4$ $\phi = 45,9^\circ$ [Pope]	0,1-0,4 [Gutmann] Halleffekt	10^{-12} - 10^{-17} [Gutmann]
X-H ₂ -Pc	$a = 19,6$ $b_1 = 4,0$ $b_2 = 5,4$ $b' = b$ $\phi = 0^\circ$ [Borsenberger]	$0,5 \cdot 10^{-7}$ [Simon] Driftbew.	
α -VO-Pc		2,4 [Simon] Driftbew.	$2,5 \cdot 10^{-11}$ [Simon]
α -Cu-Pc		3,5 [Simon] Driftbew.	$2 \cdot 10^{-15}$ [Simon] $4 \cdot 10^{-9}$ [Gutmann]
β -Cu-Pc	$a = 19,6$ $b = 4,79$ $c = 14,6$ [Hamann] $\phi = 46,5^\circ$ [Simon]	17 [Simon] Driftbew. 75 [Simon] Driftbew. 100 [Simon] Driftbew.	$7 \cdot 10^{-16}$ [Simon] 10^{-11} - 10^{-13} [Gutmann]
Ni-Pc			$6 \cdot 10^{-10}$ [Gutmann]
Fe-Pc	$\phi = 47,3^\circ$ [Simon]		$4 \cdot 10^{-9}$ [Gutmann]
β -Zn-Pc	$b = 4,85$ $\phi = 48,4^\circ$ [Simon]	0,1-0,002 [Yoshino]	10^{-12} - 10^{-13} [Gutmann] 10^{-9} - 10^{-10} [Günster]
Perylen MPP	$b = 3,21$ [Günster]	0,2 [Schein]	10^{-9} - 10^{-11} [Günster]

Durch Vakuumsublimation oberhalb von ca. 540°C (für Cu-Pc) lässt sich Phthalocyanin auf ein Substrat aufdampfen [Beilstein]. Auf Substraten bei Raumtemperatur wächst im Vakuum die instabile α -Modifikation auf, die sich durch Heizen des Substrates auf 207 °C in die thermodynamisch stabile β -Modifikation verwandelt [Simon]. Diese ist bis etwa 540 °C thermisch stabil, ab dann sublimiert sie [Beilstein]. Unter besonderen Herstellungsbedingungen können metastabile Formen hergestellt werden wie τ und X [Kakuta] [Borsenberger]. Das Zuführen von mechanischer und thermischer Energie durch Mahlen der α -Form in der Kugelmühle zu μm -großen Kristalliten bei Erhitzen führt zur Phasenumwandlung in die thermodynamisch instabilen Formen τ und X [Kakuta]. Ist die Energiezufuhr zu hoch, erhält man die β -Form. Wegen des aufwendigen Herstellungsverfahrens sind τ und X-Modifikation teuer. Für die Photoleitertrommeln werden diese Kristallite in einem Lösungsmittel dispergiert, in dem sich ein Polymerharzbinder lösen lässt, der als Klebstoff dient [AEG]. Die Dichte beträgt für Cu-Pc 1,63 g/cm³ [Beilstein].

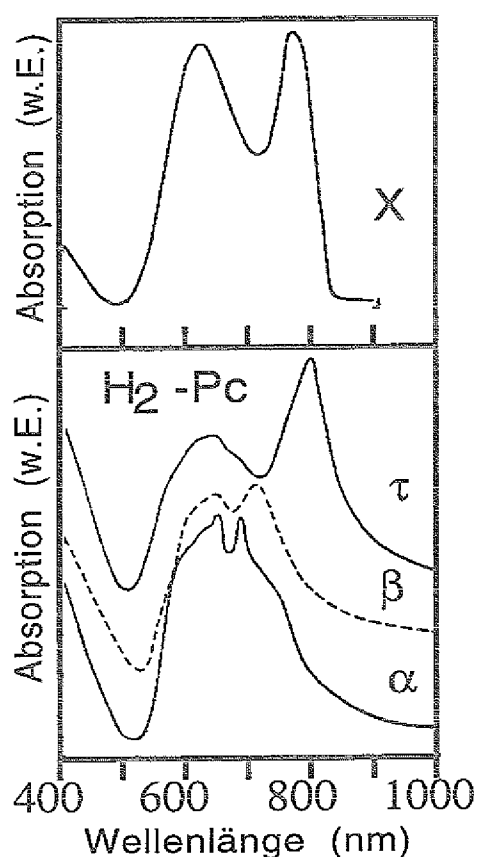


Abb. 8: Q-Absorptionsbande von Phthalocyanin, α -, β -, τ -Phase [Kakuta] und X-Phase [Borsenberger]. Man erkennt die Ähnlichkeit zwischen τ - und X-Phase bzw. zwischen α - und β -Phase.

Die Absorption setzt (für die α - und β -Modifikation) im roten Bereich bzw. im Nahinfrarot (für die τ - und X-Modifikation) ein und hat ein breites Minimum bei 450 nm, weshalb Phthalocyanine blau aussehen (Abb. 8, Tab. 5). Die Sensitivität der Modifikationen τ und X im Nahinfrarotbereich [Kakuta] [Borsenberger] macht sie besonders interessant für die Elektrofotografie. In Abb. 8 sind die Absorptionsspektren der verschiedenen Modifikationen von H_2 -Pc dargestellt. Es handelt sich um die Q-Bande. Bei diesen niederenergetischen Anregungen handelt es sich um Singulett-Exzitonen. Sie entsprechen Elektronenübergängen von den beiden höchsten besetzten Orbitalen in das tiefste unbesetzte Band. Beide sind π - π^* -Übergänge, und zwar die Q-Bande (Tab. 5) von $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ und die B-Bande oder Soret-Bande von $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$.

Tabelle 5: Niederenergetische Absorptionsmaxima von H_2 -Pc und Zn-Pc im Festkörper, entnommen aus Abb. 8 [Borsenberger] [Kakuta] und Abb. 11 [Günster], Fluoreszenzmaxima aus Abb. 9 [Menzel], Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaxima für H_2 -Pc, Cu-Pc, Zn-Pc und VO-Pc in Lösung [Simon] und für H_2 -Pc, Cu-Pc und Zn-Pc im Festkörper bei 4,2 K [Yoshino2]. Bei Zn-Pc wird zusätzlich die über Photoemission bei simultaner Anregung durch Licht bestimmte Triplettenergie angegeben [Koch]. Bei H_2 -Pc wurde keine Phosphoreszenz gefunden, bei Cu-Pc und VO-Pc keine Fluoreszenz.

Material	Singulett aus Absorption (nm)/(eV)		Singulett aus Fluoreszenz (nm)/(eV)		Triplett aus Phosph./Photoem. (nm)/(eV)	
H_2 -Pc			700/1,8	Lösung	keine keine	Lösung Festkörper
τ - H_2 -Pc	800/1,5 630/2,0	Festk. Festk.	700/1,8	Lösung	keine	Festkörper
X- H_2 -Pc	800/1,5 620/2,0	Festk. Festk.	815/1,5 900/1,4	Festk. Festk., Dimer	keine	Festkörper
α - H_2 -Pc	720/1,7 650/1,9	Festk. Festk.	795/1,6 920/1,3	Festk. Festk., Dimer	keine	Festkörper
β - H_2 -Pc	750/1,6 650/1,9	Festk. Festk.	795/1,6 900/1,4	Festk. Festk., Dimer	keine	Festkörper
Zn-Pc	710/1,7 620/2,0	Festk. Festk.	680/1,8 860/1,4 960/1,3	Lösung Festk. [Günster] Festk. [Yoshino2]	1092/1,1 1150/1,1 1100/1,1	Lösung Festkörper Photoem. Festk.
Cu-Pc			keine keine	Lösung Festk. [Yoshino2]	1065/1,2 1120/1,1	Lösung Festkörper
VO-Pc			keine	Lösung	1140-1180/ 1,1-1,0	Lösung

Bei den Metall-Phthalocyaninen können die Metallorbitale an der Absorption beteiligt sein [Scrocco][Höchst]. Im Festkörper sind die beiden niederenergetischsten Absorptionsbanden des Moleküls, die Q-Bande und die B-Bande oder Soret-Bande, in je zwei Linien aufgespalten. Diese in Abb. 8 für die Q-Bande sichtbare Davydov-Ausplattung ist auf unterschiedliche Wechselwirkungsenergie von Molekülen in unterschiedlichen Bindungssymmetrien zurückzuführen. Bei α - und β -Phthalocyanin alternieren die Winkel der Molekülstapel, so daß man zwei Moleküle unterschiedlicher Symmetrie unterscheiden kann, oder es findet wie in der τ - und X-Modifikation Dimerisierung statt. In jeder Einheitszelle befinden sich also zwei Moleküle. Die Ähnlichkeit zwischen τ - und X-Phase bzw. zwischen α - und β -Phase ist in den Spektren in Abb. 8 erkennbar. Die direkte Anregung eines Triplett-Exzitons aus dem Grundzustand, der Singulett-Symmetrie hat, ist multiplizitätsverboten, weshalb die Triplett-Exzitonen im Absorptionsspektrum nicht in Erscheinung treten.

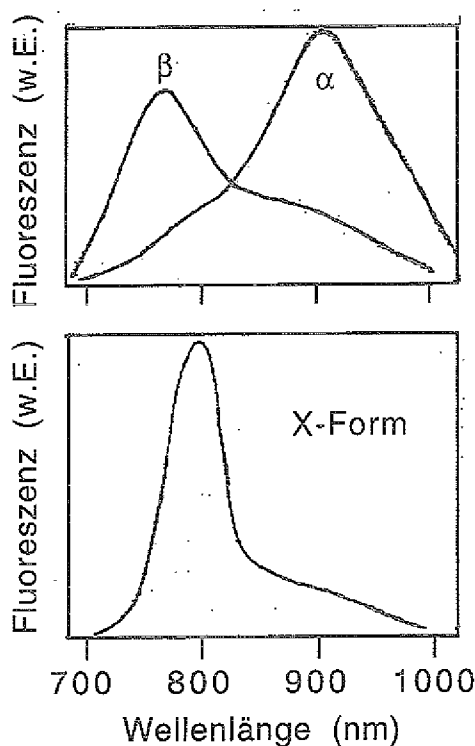


Abb. 9. Lumineszenz verschiedener Modifikationen von H_2 -Phthalocyanin [Menzel]. Die in Tabelle 5 angegebenen Werte sind die aus verschiedenen Proben gemittelten Werte und stimmen daher nicht exakt mit der Darstellung überein. Man kann zwei Linien unterscheiden, deren Intensitätsverhältnis in den verschiedenen Modifikationen unterschiedlich ist.

Exzitonen können strahlend zerfallen. Die Maxima in Lumineszenz und Absorption sind zueinander verschoben, die Lumineszenzenenergien sind kleiner. Bei der Absorption erhält man das Absorptionsmaximum dort, wo die Faltung aus den Zustandsdichten besetzter und unbesetzter Zustände maximal ist. Man hat also einen intensiven Übergang von Bandmitte zu Bandmitte. Nach der Anregung zerfallen höher angeregte Zustände zu geringeren hin, so daß eine Akkumulation an der Bandunterkante oder in niederenergetischen exzitonischen Zuständen stattfindet. Den Zerfall dieser Zustände beobachtet man in der Lumineszenz, so daß das Lumineszenzmaximum bei geringeren Energien liegt. Wegen des Interkombinationsverbots sollte man nur die Lumineszenz des Singulett-Exzitons beobachten können, die Fluoreszenz. Das gilt aber streng nur für das H_2 -Pc, bei Metall-Pc kann durch die Spin-Bahn-Aufspaltung des Zentralatoms Interkombination möglich werden und somit das Triplett bevölkert sein, dessen Phosphoreszenz man dann beobachten kann. Sowohl bei der Anregung als auch bei der Abregung können Übergänge zwischen verschiedenen vibrationsangeregten Zuständen stattfinden.

Für H_2 -Pc ist der Fluoreszenzzerfall gut bekannt (Abb. 9) [Menzel]. Man unterscheidet zwei Fluoreszenzbanden, eine bei 800 nm und eine bei 900 nm. Ihr Intensitätsverhältnis ist von der jeweiligen Modifikation abhängig. Das Maximum bei 900 nm wird einem Excimer (d.i. excited dimer, also ein Wannier-Exziton in der Sprache der Festkörperphysik) zugeschrieben, das bei 800 nm einer molekularen Anregung (also einem Frenkel-Exziton) [Menzel]. Bei $X-H_2$ -Pc ist Fluoreszenz aus Wannier-Exzitonen verständlich, da die Kristallstruktur Dimerisierung zeigt. Aufgrund der Dimerisierung besitzt das Excimer eine geringere Energie als das molekulare Exziton, obwohl die Hopping-Energie überwunden werden muß. Der Überlapp der Nachbarmoleküle in einem Dimer ist besser als ohne Dimerisierung und somit ist die Hopping-Barriere auf das Partner-Molekül des Dimers gering. Gleichzeitig ist Strukturrelaxation, die nach Elektronenumverteilung stattfindet, für ein Dimer leichter zu realisieren als für ein Einzelmolekül, da der intermolekulare Abstand variiert werden kann.

Bei Phthalocyaninen mit schwereren Zentralatomen wie z.B. bei Metall-Pc [Gutmann] kann Interkombination stattfinden, so daß das schwächer gebundene Triplett bevölkert wird, dessen Phosphoreszenz man dann beobachten kann, so z.B. für Zn-Pc und Cu-Pc bei 4K [Yoshino]. Bei Cu-Pc und VO-Pc wird keine Fluoreszenz beobachtet, sondern nur Phosphoreszenz. Der Singulett-Zustand regt sich entweder nichtstrahlend ab oder geht sehr schnell in das Triplett über. Liegen die unbesetzten Zustände der Metall-d-Elektronen unterhalb des Triplets, findet gar keine Lumineszenz statt, wie z.B. bei Ni-Pc und Co-Pc [Simon], sondern die Abregung geschieht nichtstrahlend. Allgemein nimmt aber bei zunehmender Spin-Bahn-Kopplung die Phosphoreszenz und damit die Gesamt-Lumineszenzausbeute zu. Die Lebensdauer steigt an. Da für den Zerfall des Triplets in den Grundzustand, der ein Singulett ist, der Spin des Elektrons umgekehrt werden muß, ist die Lebensdauer des Triplets länger als die des Singulets. Singulett-Lebensdauern wurden bei AlCl-Pc, GaCl-Pc und InCl-Pc in Lösung gemessen und betragen dort wenige ns, Triplett-Lebensdauern liegen für verschiedene Metall-Phthalocyanine in Lösung zwischen 1 μ s (Cu-Pc) und 1 ms (Mg-Pc, Zn-Pc) [Simon].

In reinem Zustand ist Phthalocyanin ein Lochleiter mit geringer Leitfähigkeit. Meist wird die Leitung über π -Elektronen vermittelt (z.B. Ni-Pc, H₂-Pc) [Hamann]. Wenn die Metallatome Orbitale haben, die in der Energielücke zwischen den π - und π^* -Orbitalen liegen, können sie an der Leitung mitbeteiligt sein wie z.B. bei dem metallisch leitfähigen Pb-Pc [Hamann]. Abhängig von der speziellen Kristallstruktur und dem Zentralatom hat man mehr oder weniger stark gebundene molekulare Festkörper und dadurch Hüpfleitung mit mehr oder weniger starkem Anteil an Bandleitung [Scrocco][Schramm][Martinsen].

Oxidation des Materials verändert die elektronische Struktur enorm, da auf den Molekülen positive Ladungen entstehen. Durch Einbau von molekularem Sauerstoff kann sich auch die Kristallstruktur verändern: Die Moleküle stapeln wie in der X-Phase senkrecht übereinander ($b' = b$, $\phi = 0$). Benachbarte Moleküle sind um 45° zueinander um die Stapelachse gedreht. Da sich für die verschiedenen Zentralliganden Unterschiede ergeben, kann man schließen, daß sich das Sauerstoff-Molekül an das Metallatom bindet. Die Dunkelleitfähigkeit wird durch stärkere Beimischung der Metall-d-Elektronen erhöht [Scrocco] [Schramm] [Martinsen] [Simon].

Perylen MPP

Das Perylen-Derivat N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid) (MPP) (Abb. 10) besteht aus C, N, O und H und bildet ebenfalls kristalline Festkörper mit π - π -Stapeln. Durch Sublimation im Vakuum können wie bei Phthalocyanin dünne Schichten hergestellt werden. Es ist im Gegensatz zu den Phthalocyaninen ein Elektronenleiter. Die Absorption setzt erst bei 600 nm (2,1 eV) ein, weshalb es rot erscheint [Günster]. Das Absorptionsspektrum (Abb. 11, Tab. 6) ergänzt sich hervorragend mit dem des Phthalocyanins, weshalb es zusammen mit diesem für organische Dünnschicht-Solarzellen in Diskussion ist [Günster]. Die stärksten Fluoreszenzlinien (Abb. 12) liegen bei 700 nm (1,8 eV) und bei 790 nm (1,6 eV) [Günster].

N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid)

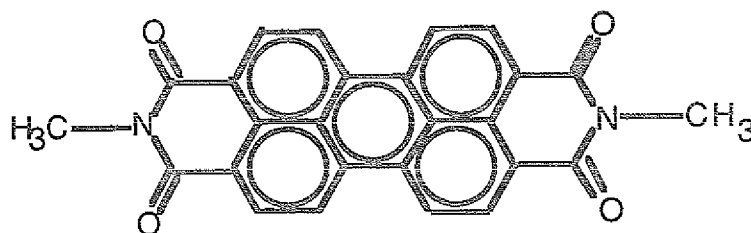


Abb. 10. Struktur des Perylen-Derivats MPP.

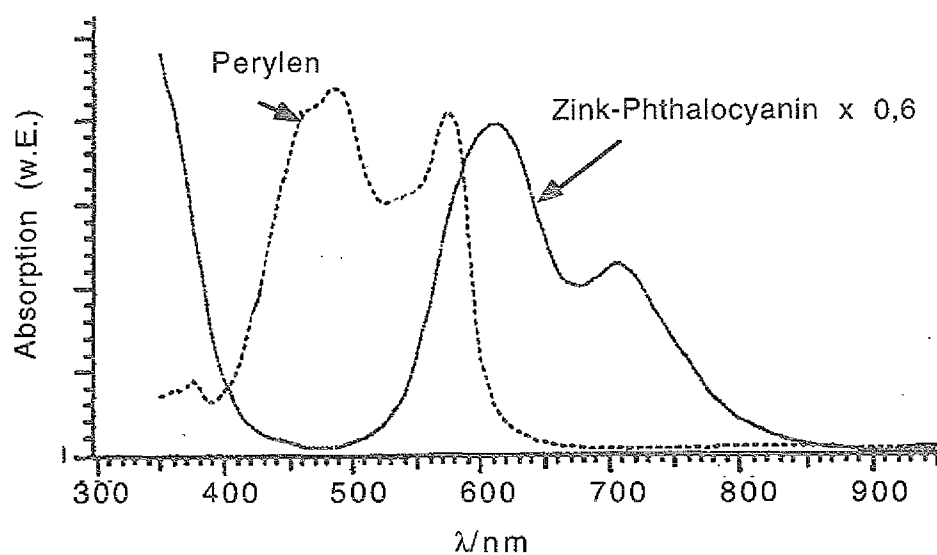


Abb. 11. Absorption von Perylen und Zn-Phthalocyanin [Günster]. Es handelt sich um das in dieser Arbeit verwendete Perylen-Derivat Bis-Methyl-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MPP).

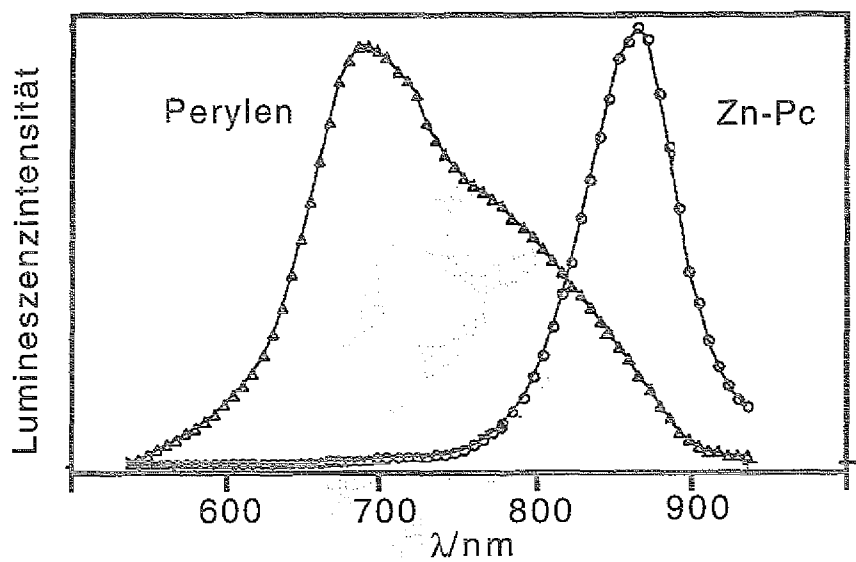


Abb. 12. Lumineszenzspektren von Perylen und Zn-Pc [Günster].

Tabelle 6: Absorptions- und Lumineszenzenenergien von MPP-Perylen [Günster].

Material	opt. Abs. (nm/eV)	Fluoreszenz (nm/eV)	
MPP	580/2,1		Singulett
		700/1,8	Singulett
		790/1,6	Singulett

DTPP

1,4-Dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol (DTPP) beinhaltet neben C, N und H auch S (Abb. 13). Es ist im Vakuum sublimierbar, so daß man durch Verdampfen im Vakuum kristalline Schichten herstellen kann. Man unterscheidet mit Röntgenbeugung drei Polymorphe (I, II und III), von denen die dritte wegen guter Absorption im Nahinfrarotbereich für die Elektrofotografie interessant ist (Abb. 14) [Arita]. Kristalle der I- oder II-Form sehen golden aus, die der III-Form metallisch violett.

Modifikation I oder II können durch Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen in die III-Form und von dort durch optische Bestrahlung wieder in die II-Form konvertiert werden [Mizuguchi]. Das macht dieses Material auch für die optische Informationsspeicherung interessant. DTPP bildet molekulare Stapel ähnlich wie Phthalocyanin. An der intermolekularen Bindung sind H-Brücken beteiligt. In der hier untersuchten III-Form hat man eine alternierende Anordnung der Moleküle, so daß die N-H und C=S Bindungen der Pyrrolo-Pyrrol-Ringe überlappen. Die damit verbundene π - π -Wechselwirkung ist für die Nahinfrarot-Absorption verantwortlich [Mizuguchi] [Arita].

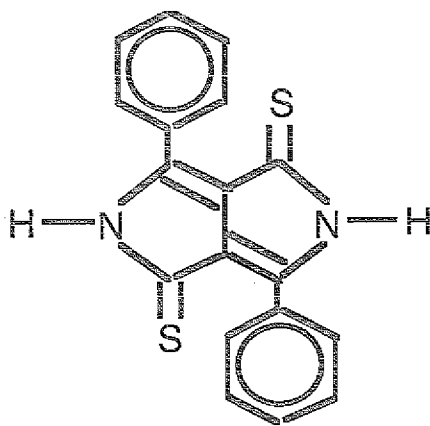


Abb. 13. Struktur von DTPP [Mizuguchi].

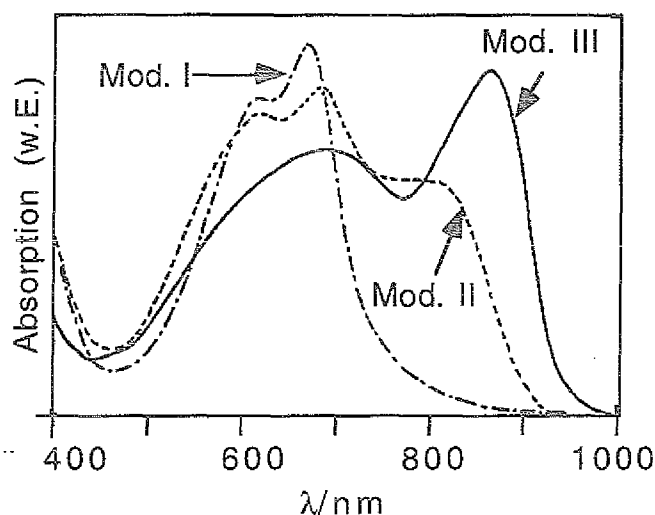


Abb. 14. Absorption von DTPP [Mizuguchi].

Tabelle 7: Absorptionsenergien von DTPP [Mizuguchi].

Modifikation	Absorptionsmaximum (nm)/(eV)	
DTPP-I	670 / 1,8	Singulett
DTPP-II	820 / 1,5	Singulett
DTPP-III	870 / 1,4	Singulett

PVK

Polyvinylcarbazol (PVK) gehört zu den photoleitfähigen Polymeren und ist ein Lochleiter. Es (Abb. 15) ist eines der wenigen Polymere, von denen sich auch durch Vakuumverdampfung dünne Schichten herstellen lassen [Napo]. Während der Verdampfung zersetzt sich das Polymer zu Monomeren oder Oligomeren und polymerisiert bei der Kondensation wieder [Napo]. PVK absorbiert im UV (Abb. 16, Tab. 8) [Napo]. Das Absorptionsspektrum ist stark strukturiert, die niederenergetischste Struktur liegt bei 345 nm, das entspricht 3,6 eV. Aus dem Fluoreszenzspektrum kann man für einen PVK-Film eine Emission bei 3,0 eV ablesen, die einem Excimer zugeordnet wird, und eine schwächere bei 2,3 eV [Pope]. Bei PVK wurde schon ein lichtinduzierter Elektronentransfer auf C_{60} beobachtet, und zwar in dünnen Filmen [Wang] und in Lösung [Watanabe].

Polyvinylkarbazol

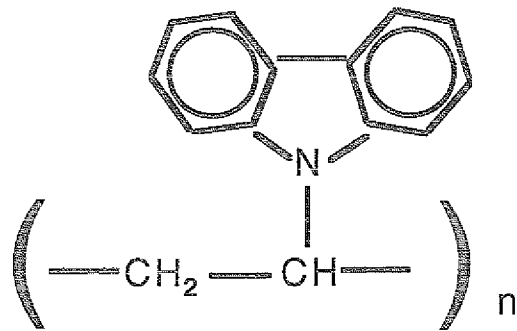


Abb. 15. Struktur von PVK [Hamann].

Tabelle 8: Absorptions- [Napo] und Fluoreszenzenergien von PVK.

Material	opt. Abs. (nm)/(eV)	Fluoreszenz	
PVK	345 / 3,6		Singulett
PVK		400 / 3,0	Excimer
PVK		540 / 2,3	

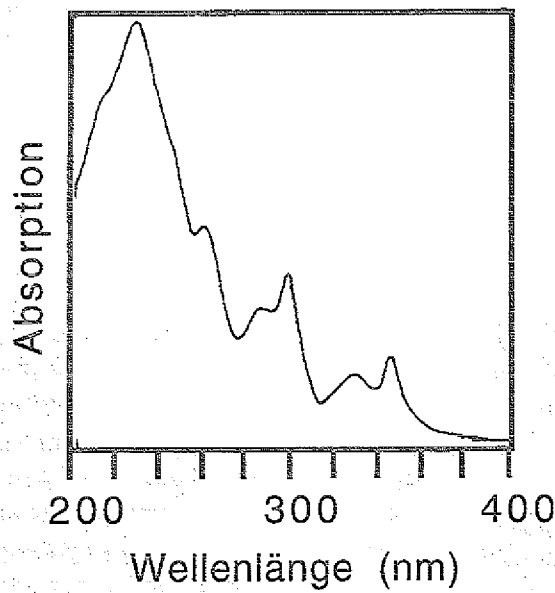


Abb. 16. Absorption von PVK [Napo].

Experimentelle Methoden

Probenpräparation

Um zu untersuchen, ob ein Ladungstransfer vom Photoleiter auf C_{60} stattfinden kann, muß man die beiden Materialien in Kontakt miteinander bringen. Zum einen besteht die Möglichkeit, zu den üblichen Dispersionen, wie sie in der Industrie verwendet werden, C_{60} beizumengen. Da es sich um mehrkomponentige Systeme aus Photoleiter, Bindemittel, Lösemittel und z.T. C_{60} handelt, muß man auch das Verhalten der Einzelkomponenten untersuchen. Die Herstellung von Schichten aus der Dispersion birgt mehrere technische Fehlerquellen. Insbesondere wegen möglicher Verunreinigungen der Oberfläche sind diese Proben nicht für eine Untersuchung mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie zugänglich (s. Kap. „Elektronenspektroskopie-Methoden - Photoelektronenspektroskopie“, S. 23). Dieses Problem läßt sich dadurch umgehen, daß man zunächst Modellproben aus sauberen, unter Vakuumbedingungen aufgedampften, heterogenen Schichten der Einzelmaterialien untersucht und sie dann mit den industriell relevanten, homogen gemischten Proben vergleicht.

Untersucht wurden also Proben aus zwei verschiedenen Präparationsverfahren: Technische Dispersionen und Modellproben. Die technischen Proben wurden aus der τ -H₂-Pc-Dispersion gefertigt, wie sie industriell für Photokopierertrommeln benutzt wird. Die Phthalocyanin-Kristallite waren in Cyclohexan dispergiert, in dem zu gleichem Anteil ein Polymerharzbinder (Polyvinylbutyral) gelöst war. Diese Dispersion konnte allerdings nicht direkt mit C_{60} gemischt oder dispergiert werden, da dieses agglomerierte. Das C_{60} mußte im Lösemittel gelöst werden. Um dies zu erreichen, wurde eigens eine Dispersion mit Toluol als Lösungsmittel und Polyvinylbutyral hergestellt und mit in Toluol gelöstem C_{60} gemischt. Durch Eintauchen und Auftrocknen an Luft wurden Substrate aus Cu-, Ag- oder Au-Blech beschichtet. Typische Schichtdicken lagen dabei unter 1 μ m. Binderproben wurden hergestellt, indem eine Lösung des in Pulverform vorliegenden Polyvinylbutyrals in Toluol angesetzt und auf einem Metallblech aufgetrocknet wurde.

Die Modellproben wurden im Vakuum durch Aufdampfen aus einem widerstandsgeheizten Tantalschiffchen hergestellt. Als Substrate dienten Ta-, Ag- oder Cu-Bleche. Die Verdampfungstemperatur betrug für die Phthalocyanine etwa 540°C. Da es sich um Halbleiter handelt, mußte darauf geachtet werden, daß die Schichten zwar dick genug waren, so daß man im XPS das Substrat nicht mehr sehen konnte, aber nicht so dick, daß sie sich durch das Auslösen der Photoelektronen elektrisch aufluden. So kam man zu Schichtdicken zwischen 10 nm und 50 nm. Auf diese Schichten ließ sich dann gezielt C_{60} monolagenweise bei einer Verdampfungstemperatur von 440 °C aufdampfen. Die Schichtdicke wurde mit dem Schwingquarz kontrolliert. Solch dünne Bedeckungen von C_{60} gewährleisteten, daß jedes C_{60} -Molekül, von dem man Signal erhielt, auch Kontakt zum Phthalocyanin hatte. Bei Vakuumsublimation von Phthalocyanin sollte auf Substraten bei Raumtemperatur die α -Modifikation aufwachsen [Simon]. Aus optischen Transmissionsmessungen [Morenzin] [Kessler] kann man entnehmen, daß bei H₂-Pc eine Mischung aus α - und β -Phase entstand, wobei die α -Komponente dominierte. In den Dispersionen befand sich dagegen die τ -

Modifikation. Für H₂-Pc gelang es, Kristallite der τ -Modifikation ohne Binder auf einem Substrat zu deponieren. Das H₂-Pc wurde zu diesem Zweck in Toluol dispergiert und auf einem Metallblech eingetrocknet. Die so erhaltenen Proben waren trotz der Präparation an Luft sauber genug für UPS-Messungen. Für aufgedampfte Schichten wurden Phthalocyanine mit den Zentralliganden H₂, TiO, VO, Cu, Ni, Fe und Zn verwendet. Schichten aus MPP-Perylen, DTPP und PVK wurden auf dieselbe Weise durch Aufdampfen auf Metallsubstrate im Vakuum hergestellt und mit C₆₀ bedampft. Die Verdampfungstemperaturen wurden nicht gemessen. Bei DTPP entstanden bei verschiedenen Aufdampfexperimenten verschiedenfarbige Proben, die auf unterschiedliche Modifikationen schließen lassen [Mizuguchi]. Die hier diskutierten Messungen wurden an der metallisch violetten Modifikation III durchgeführt. PVK-Proben wurden durch Aufdampfen hergestellt. Alle aufgedampften Proben waren so dick, daß mit XPS das Substrat nicht mehr zu detektieren war.

β - und τ -H₂-Pc, τ -TiO-Pc und Polyvinylbutyral wurden als Pulver von AEG Elektrofotografie (Warstein) zur Verfügung gestellt, Zn-Pc wurde bei Kodak (Atlanta) und die übrigen Phthalocyanine bei Strem Chemicals (Newburyport) erworben. Dispersionen von τ -H₂-Pc und τ -TiO-Pc stammten von AEG Elektrofotografie (Warstein) direkt aus der Produktion oder wurden dort modifiziert. MPP-Perylen wurde von HOECHST (Frankfurt) bezogen, PVK von BASF und DTPP wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln hergestellt.

Elektronenspektroskopiemethoden

Photoelektronenspektroskopie (UPS und XPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie werden mit Licht einer festen Energie Elektronen aus der Probe ausgelöst, deren kinetische Energie gemessen wird (Abb. 18). Daraus kann man auf die Bindungsenergie zurückrechnen ($E_B = h\nu - E_{kin} - \phi$, wobei ϕ die Austrittsarbeit des Analysators ist). Die Intensität der Photoelektronen aufgetragen gegen die Bindungsenergie ergibt eine Abbildung der Zustandsdichte der besetzten Zustände. Elektronen im Festkörper haben eine geringe freie Weglänge, was elektronenspektroskopische Methoden sehr oberflächenempfindlich macht. Es wurden zwei Lichtquellen verwendet: eine monochromatisierte Al-K α -Röntgenröhre mit charakteristischer Strahlung bei 1486,6 eV, und eine He-Lampe, die UV-Licht einer Energie von 21,2 eV liefert (He-I-Linie). Da die freie Weglänge der Elektronen energieabhängig ist und bei 20 eV ein Minimum hat (1-2 Atomlagen) [Briggs], ist die He-Licht-Methode besonders oberflächensensitiv. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ist somit insbesondere geeignet für im Vakuum sauber aufgedampfte Monolagen-Schichten von C₆₀ auf verschiedenen Photoleitern. Weil in einer so dünnen Schicht jedes C₆₀-Molekül Kontakt zum Photoleiter hat, erhält man Aufschluß über die Elektronenzustände direkt in der Grenzschicht. Will man Informationen über Innerschalenzustände erhalten, muß man mit höherer Lichtenergie arbeiten, macht also Photoemission mit Röntgenlicht (XPS). Wegen der größeren kinetischen Energie der

Elektronen kann man damit bis etwa 15 Atomlagen in den Festkörper hineinsehen. Die Informationstiefe ist jedoch nicht der einzige Unterschied zwischen XPS und UPS. Für unterschiedliche Photonenenergien sind nämlich auch die Wirkungsquerschnitte für Photoemission aus den verschiedenen Orbitalen unterschiedlich [Briggs].

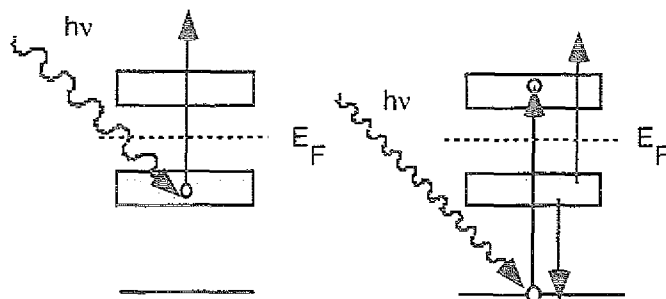


Abb. 18. Prinzip von Photoelektronenspektroskopie (links) und XANES (rechts).

Röntgen-Absorptions-Nahkanten-Spektroskopie (XANES)

Bei XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) mißt man das Absorptionsspektrum von Röntgenstrahlung und erhält so ein Abbild der Zustandsdichte der unbesetzten Zustände (Abb. 18). Ein Innerschalenelektron kann in einen unbesetzten gebundenen Zustand angehoben werden, wenn die Lichtenergie resonant ist. Diese Anregung kann unter Emission von Elektronen zerfallen, welche Sekundärelektronen hervorrufen können. Die Sekundärelektronenintensität ist also ein Maß für die Absorption und diese wiederum für die Dichte der unbesetzten Zustände. Mißt man die Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtenergie, erhält man ein Abbild der unbesetzten Zustände. Da die Energie der Röntgenstrahlung für ein XANES-Spektrum kontinuierlich variiert werden muß, werden die Messungen am Synchrotron durchgeführt.

Die Methode ist trotz der Verwendung von Elektronen etwas weniger oberflächenempfindlich als UPS, weil die Absorption über die entstehenden Sekundärelektronen nachgewiesen wird und die Austrittstiefe bei sehr geringen kinetischen Energien (wie sie dem Maximum der Sekundärelektronen entsprechen) wieder ansteigt. Die Informationstiefe beträgt etwa $50\text{\AA}$. Außerdem ergeben sich auch bei dickeren Schichten nicht so leicht Aufladungsprobleme, da wie bei allen Absorptionsmethoden nur der relative Abstand der beteiligten Niveaus eingeht. Bei Aufladung erscheinen alle Niveaus zu größeren Bindungsenergien verschoben, ihr Abstand bleibt jedoch gleich. XANES eignet sich deshalb nicht nur für Aufdampfproben, sondern auch für die an Luft aus der Dispersion aufgetrockneten technischen Proben, die sich leichter aufladen und Oberflächenverunreinigungen haben können.

Das Experiment wurde im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) durchgeführt (Abb. 19). Dispersionsproben wurden außerhalb des Vakuums angefertigt und in das Vakuum transferiert. Außerdem bestand die Möglichkeit, im Vakuum Schichten aus Phthalocyanin durch Aufdampfen herzustellen. Auf beide Probensorten konnte in situ zusätzlich C_{60} aufgedampft werden. Für die UPS-Messungen stand das Licht einer Helium-Lampe mit 21,2 eV Lichtenergie zur Verfügung. Die Photoelektronen wurden in einem Halbkugel-Analysator energieanalysiert. In den in dieser Arbeit dargestellten UPS-Spektren beträgt die Auflösung 0,15 eV (FWHM). Geeicht wurde die Energieskala mit der Fermikante von mit Ar-Ionen sauber gesputtertem Silber. Bei den XPS-Messungen betrug die Energieauflösung 0,5 eV.

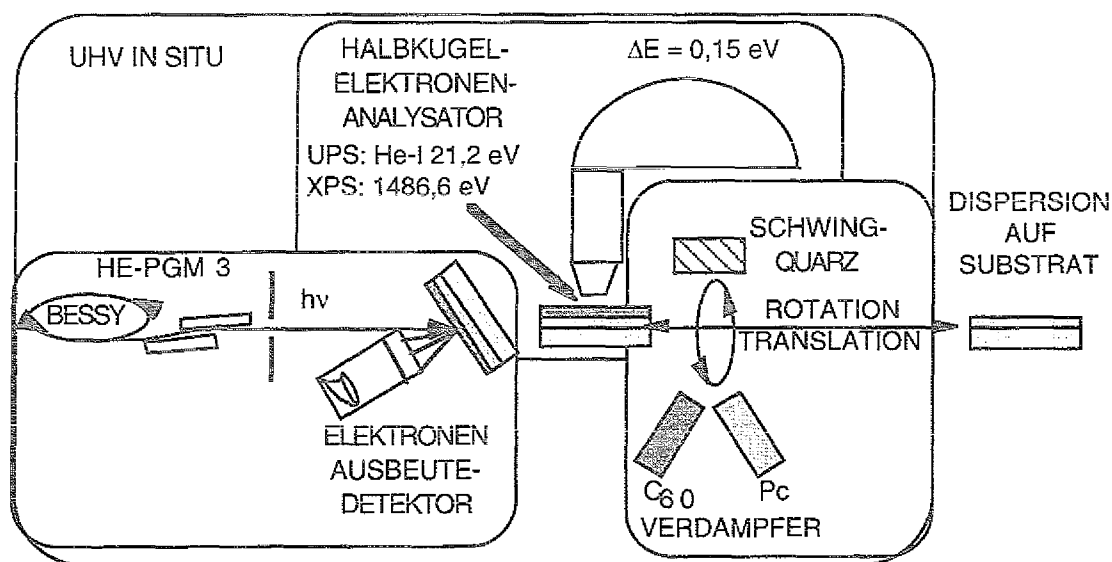


Abb. 19. Experimenteller Aufbau. Rechts Präparationskammer, Mitte UPS-Meßkammer, links XANES Meßplatz.

Für die XANES-Messungen mußte die Lichtenergie im Weichröntgenbereich durchstimmbar sein, weshalb diese Messungen am HE-PGM3 (Hochenergie-Plan-Gitter-Monochromator) bei BESSY (Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung) durchgeführt wurden. Die Sekundärelektronen wurden in einem Elektronenausbeutedetektor nachgewiesen. Geeicht wurde die Energie des Lichtes mit Hilfe von Photoelektronenspektren. Dabei macht man sich zunutze, daß der Monochromator auch Licht höherer Ordnung produziert. Bei fest gewählten Lichtenergien wurden mit Licht erster und zweiter Ordnung Photoelektronenspektren an $Au4f$ oder $C1s$ Innerschalenniveaus gemessen. Die Differenz der kinetischen Energien für erste und zweite Ordnung ergibt direkt die wahre Lichtenergie.

Da die einfallende Lichtintensität nicht über den gesamten Energiebereich konstant ist und zeitlich exponentiell sinkt, wurde als Referenz parallel zur Messung ein Photostromspektrum an einem im Strahl befindlichen Goldnetz bei allen Spektren mitgemessen, um damit auf die Lichtintensität zu normieren. Die Auflösung in den in dieser Arbeit dargestellten XANES-Spektren an der Kohlenstoffkante beträgt 0,2 eV, die an der N-Kante und der O-Kante 0,3 eV.

Zeitaufgelöste 2-Photonen-Photoemission (2-PPE)

Es gibt verschiedene Methoden, Informationen über die optischen Exzitonen in Festkörpern zu erhalten. XANES (Röntgen-Absorptions-Nahkanten-Spektroskopie) ist für diesen Zweck nicht geeignet, da hiermit Innerschalenexzitonen und keine Valenzbandexzitonen erzeugt werden. Bei EELS (Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie) werden die Anregungen nicht optisch, sondern durch Elektronen hervorgerufen, so daß nicht nur Dipolübergänge stattfinden. Bei IPES (inverse Photoelektronenspektroskopie) wird ein zusätzliches Elektron in einen normalerweise unbesetzten Zustand gebracht, ohne ein Loch zu erzeugen, so daß man hiermit keine Exzitonen untersucht. Üblicherweise werden zur Untersuchung optischer Exzitonen Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie verwendet. Mit Absorptionsspektroskopie erhält man die Energien der Singulett-Exzitonen und der höher angeregten Zustände, mit Lumineszenzspektroskopie die der Singulett- und der Triplett-Exzitonen. Zeitaufgelöste Lumineszenz liefert außerdem Informationen über die Zerfallszeiten. Aufschluß über die genauen Zerfallskanäle liefern diese Methoden allerdings nicht. Die Beobachtung der Phosphoreszenz des Triplets ist schwierig, da in diesem Energiebereich keine genügend empfindlichen Detektoren existieren. Phosphoreszenzuntersuchungen werden wegen der höheren Ausbeute meist an Lösungen durchgeführt.

Mit der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoelektronenspektroskopie (2-PPE) hat man die Möglichkeit, die Energie und Dynamik von optischen Exzitonen im Festkörper direkt zu beobachten. Dazu wird Photoelektronenspektroskopie des angeregten Zustands betrieben (Abb. 20). Man regt mit einem ersten fs-kurzen Puls (Pump-Puls) von 3 eV Lichtenergie Elektronen aus dem Valenzband an und löst mit einem zweiten fs-kurzen Puls (Probe-Puls) von 4,5 eV Lichtenergie Photoelektronen aus den angeregten Zuständen aus. Durch zeitlichen Versatz der Pulse gegeneinander kann man die zeitliche Entwicklung dieser Anregungen beobachten.

Für das Experiment (Abb. 21) wurde ein gepulster Ti:Saphir-Laser, bestehend aus einem Oszillator und einem Verstärker, die von einem Ar-Ionen-Laser gepumpt wurden, benutzt. Dieses System von der Firma Coherent ist zwischen 750 nm und 850 nm, d.i. 1,46 eV bis 1,65 eV, durchstimmbar. Durch nichtlineare optische Prozesse in Kristallen, z.B. in BBO (β -Barium-Borat), kann die Lichtenergie verdoppelt, verdreifacht oder vervierfacht werden. Betrieben wurde das Lasersystem bei 1,5 eV Lichtenergie mit einer Pulsdauer von 120-170 fs und einer Repetitionsrate von 250 kHz. Die Zeitverzögerung zwischen beiden Pulsen wird durch Veränderung der optischen Weglänge für einen der Pulse mit Hilfe eines Schrittmotors

realisiert (s. auch [Jacquemin]). Die Genauigkeit des Schrittmotors liegt bei $1\text{ }\mu\text{m}$, was $6,7\text{ fs}$ entspricht. Photoelektronenspektren wurden mit einem Halbkugelanalysator aufgenommen.

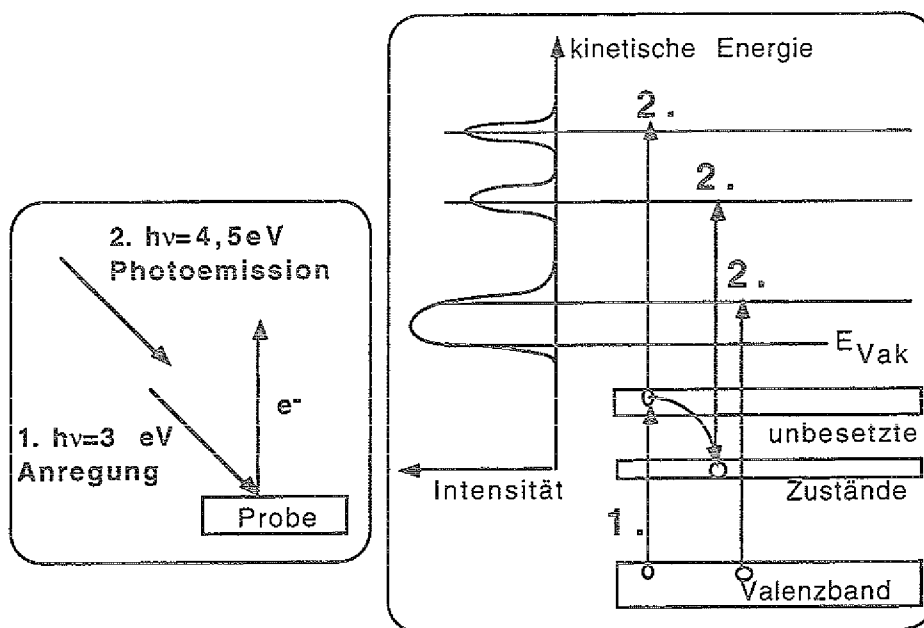


Abb. 20. Prinzip der 2-Photonen-Photoemission. Mit dem ersten Puls der Energie $h\nu = 3\text{ eV}$ werden Elektronen aus dem Valenzband in unbesetzte, aber gebundene Zustände angeregt, die in tiefer liegende Niveaus zerfallen können. Mit dem zweiten Puls von $h\nu = 4,5\text{ eV}$ Lichtenergie löst man dann diese angeregten Elektronen als Photoelektronen aus. Ihre kinetische Energie wird im Halbkugelanalysator spektroskopiert.

Das Fenster der fundamentalen Lichtwellenlänge ist durch das Lasersystem vorgegeben. Da man mit der Fundamentalwellenlänge, die einer Energie von $1,5\text{ eV}$ entspricht, noch unterhalb der Absorptionskante von Zn-Pc liegt, wird die zweite harmonische Oberwelle bei $h\nu = 3,0\text{ eV}$ zum Pumpen verwendet. Diese Energie ist nicht resonant mit den Absorptionsstrukturen von Zn-Pc, sondern sie liegt auf der Flanke der zweiten Absorptionsbande (Abb. 12). Die Absorptionsintensität reicht jedoch zur Anregung aus.

Zum Auslösen der Photoelektronen wurde die dritte harmonische Oberwelle mit $h\nu = 4,5\text{ eV}$ Lichtenergie verwendet. Da die Valenzbandoberkante von Zn-Pc bei einer Bindungsenergie - $1,0\text{ eV}$ liegt und die Austrittsarbeit je nach Probe um $4,0\text{ eV}$ beträgt, erhält man ein

Ionisationspotential von etwa 5,0 eV. Die dritte harmonische Oberwelle ($h\nu = 4,5$ eV) Lichtenergie ist also gut geeignet, um Photoelektronenspektroskopie der angeregten Zustände zu betreiben, da man mit ihr noch keine bzw. wenig direkte Photoemission aus dem Valenzband erhält.

Mit der vierten harmonischen Oberwelle ($h\nu = 6$ eV) kann man zwar energetisch noch tiefer in die elektronische Struktur der Probe hineinsehen, jedoch können Photoelektronen aus dem obersten Valenzband ausgelöst werden. Diese treiben das Spektrometer sehr schnell in die Sättigung und können bei zu großer Intensität Raumladungseffekte hervorrufen, die das Spektrum verzerren, so daß die eigentlich interessierenden und wesentlich weniger intensiven angeregten Zustände nicht sichtbar gemacht werden können. Typische Werte für die Strahlintensitäten waren 5-10 mW, der Strahldurchmesser betrug etwa 200 μm .

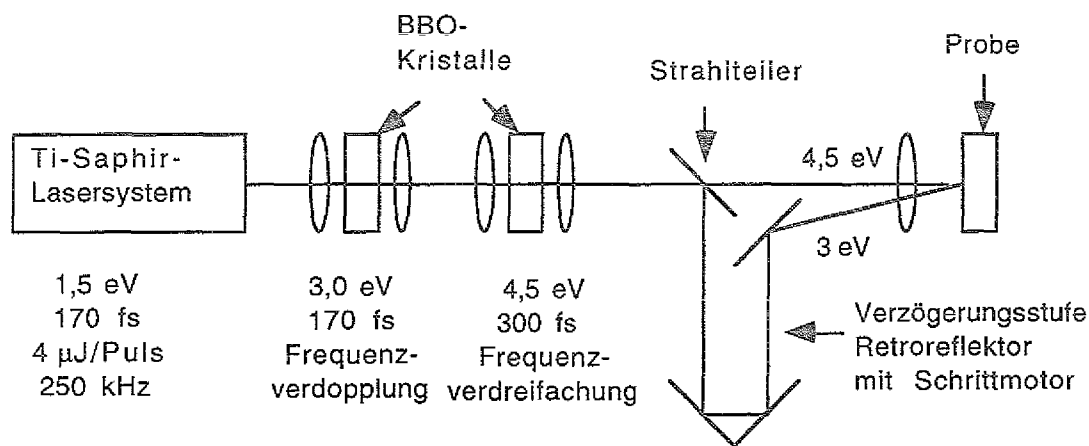


Abb. 21. Optischer Weg des Lichts. Die Fundamentalwellenlänge wird in Frequenzvervielfachungskristallen verdoppelt und verdreifacht. Danach werden die Strahlen unterschiedlicher Frequenzen geteilt und laufen auf verschiedenen Wegen. Der Weg einer der beiden Strahlen kann dann mit einem Retroreflektor an einem Schrittmotor verändert werden. In unserem Falle wurde der Pump-Strahl verzögert. Damit beide Strahlen zeitgleich auf der Probe eintreffen können, müssen die Wege bis auf wenige μm übereinstimmen. Die Probe befindet sich im UHV.

Messungen

Phthalocyanine und C_{60}

UPS und XPS an C_{60} /Phthalocyanin

In Abb. 21 sind gemessene UPS-Spektren an einer Schicht von Fe-Phthalocyanin (Fe-Pc) mit unterschiedlichen Bedeckungen C_{60} dargestellt. Das oberste Spektrum wurde an einer dickeren, polykristallin aufgedampften reinen Fe-Pc-Schicht gemessen. Darunter sind Spektren mit zunehmender Bedeckung von C_{60} bis zu 4 Monolagen (ML) dargestellt. Das Valenzbandspektrum der reinen Pc-Schicht oben und das an der 4 ML dicken C_{60} -Schicht auf Phthalocyanin unten zeigen charakteristische Strukturen (Tab. 9).

Tabelle 9: UPS-Bindungsenergien von Fe-Pc und C_{60} . Zuordnung nach [Weaver2] und [Martins] für C_{60} und nach [Orti] für Pc.

Material	Struktur	UPS-Bindungsenergien (eV)	Zuordnung
Fe-Pc	A	-1,4	Porphyrin-Ring (π)
	B	-3,7	Porphyrin-Ring, N2p, σ , π
	C	-4,8	
	D	-6,5	Porphyrin-Ring
	E	-8,6	Porphyrin-Ring
C_{60}	1	-2,7	HOMO (π : h_u)
	2	-4,0	HOMO-1 (π : $g_g + h_g$)
	3	-6,3	HOMO-2 (σ , π : $g_u + t_{2u}$)
	4	-8,4	HOMO-3 (σ , π : $h_g + t_{1u} + a_g$)

Bei Aufdampfen dünner C_{60} -Schichten auf Phthalocyanin (Pc) tauchen die für das C_{60} typischen Strukturen zusätzlich zu den Pc-Strukturen auf. Bereits bei 4 Monolagen C_{60} ist das Signal des Phthalocyanins überdeckt, wie z.B. das Verschwinden des niederenergetischsten Bandes A von Fe-Pc zeigt. Auf den ersten Blick scheint zwar bei -1,4 eV Bindungsenergie in dem Spektrum an 4 ML C_{60} /Fe-Pc noch etwas von dem Pc sichtbar zu sein, jedoch ist diese Struktur zum größten Teil ein Artefakt durch die zweite Resonanzlinie der He-Lampe. Diese Linie der Energie 23,08 eV, die 2-4 % der Intensität der Hauptlinie bei 21,2 eV ausmacht, erzeugt an dieser Stelle ein Abbild von Struktur 1 des C_{60} . Das Spektrum an 4 ML C_{60} entspricht nach Abzug des Beitrages der Satellitenlinie einem Spektrum an einer dicken C_{60} -Schicht. Die Spektren von reinem Fe-Pc und dicken C_{60} -Schichten entsprechen denen aus der Literatur [Weaver] [Battye] [Krummacher].

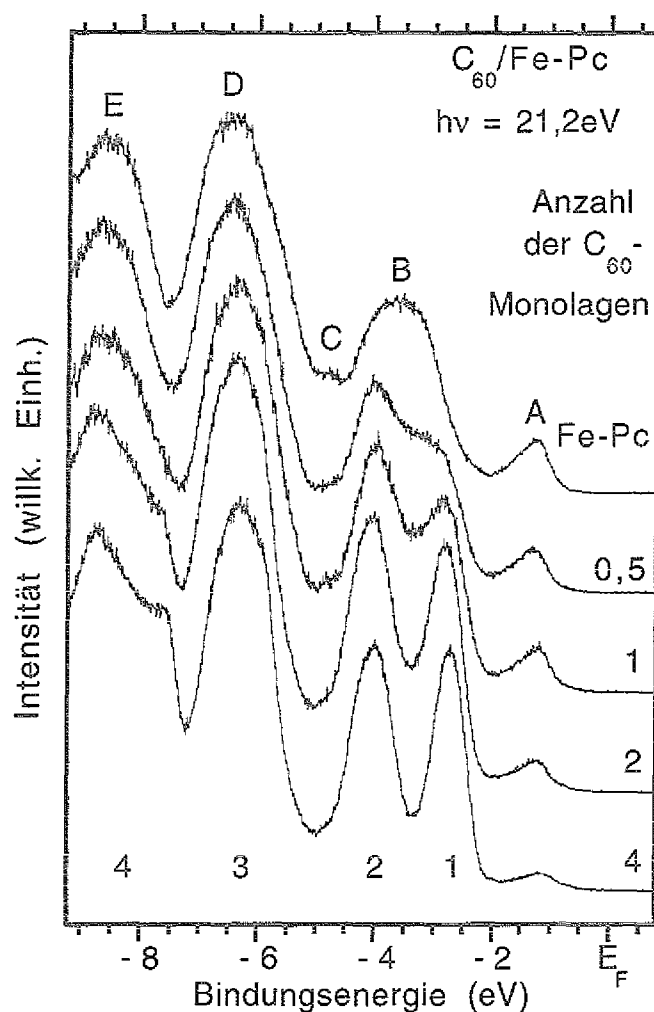


Abb. 21. Valenzbandspektren von C_{60} /Fe-Phthalocyanin-Schichten. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau. Das oberste Spektrum wurde an reinem Fe-Phthalocyanin gemessen. Darunter sind Spektren mit zunehmender Bedeckung von C_{60} dargestellt.

In Abb. 22 wurde versucht, das gemessene Spektrum an 0,5 ML C_{60} /Fe-Pc als gewichtete Summe aus den gemessenen Spektren der beiden Einzelkomponenten darzustellen. Die so erhaltene Superposition ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum an 0,5 ML C_{60} /Fe-Pc. Mit diesem Verfahren konnte gezeigt werden, daß sich jedes Zwischenspektrum an einer dünnen C_{60} -Schicht auf Fe-Pc rein additiv aus den Spektren der Einzelkomponenten zusammensetzt. Man beobachtet weder eine Verschiebung noch eine Verbreiterung oder sonstige Verformung der Strukturen. Das gilt insbesondere für die

Strukturen 1 im C_{60} und A im Phthalocyanin. Diese Strukturen bei den geringsten Bindungsenergien stammen von π -Elektronen, deren Orbitale im C_{60} radial nach außen gerichtet sind [Weaver] und beim Phthalocyanin aus der Molekülebene herausragen [Orti]. Sie sind besonders sensitiv auf eine chemische Reaktion. Aus der Tatsache, daß diese Orbitale unbeeinflusst bleiben, läßt sich schließen, daß keine chemische Wechselwirkung zwischen den Einzelkomponenten stattfindet. Es kommt also auch nicht zu einem unerwünschten Grundzustandsladungstransfer. Eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit ist von daher bei Kontakt beider Materialien miteinander nicht zu erwarten.

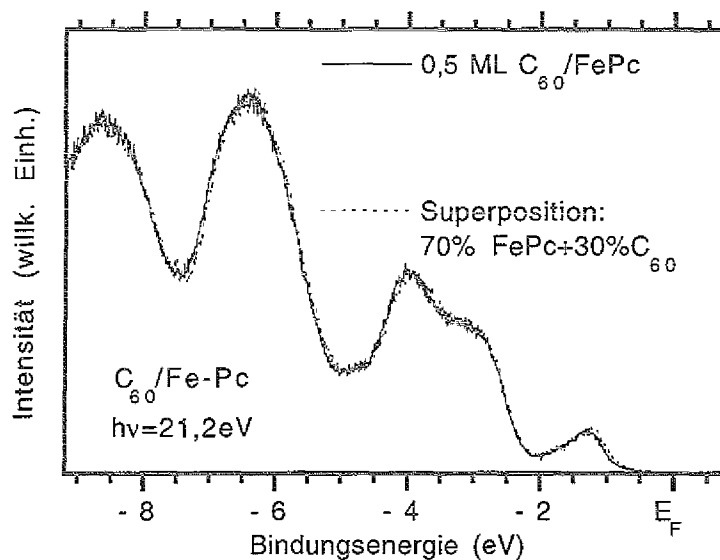


Abb. 22. Simulation eines Spektrums an 0,5 ML $C_{60}/Fe-Pc$ (durchgezogen) durch Superposition der Valenzbandspektren der Einzelkomponenten (gestrichelt). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Derartige UPS-Messungen wurden für alle eingangs genannten Phthalocyanine in der gleichen Weise durchgeführt [Schlebusch] [Schlebusch2] [Schlebusch3] [Kessler]. (Eine Zusammenstellung aller Daten wird in **Tab. 10** gezeigt und später diskutiert.) Bei einigen Proben (α/β - H_2 -Pc, τ - H_2 -Pc, Cu-Pc, Ni-Pc, TiO-Pc) wurde nach Aufdampfen von C_{60} eine leichte Verschiebung der Pc-Strukturen zu geringeren Bindungsenergiebeträgen hin festgestellt. Diese Bandverbiegung wird exemplarisch für α/β - H_2 -Pc mit und ohne C_{60} in **Abb. 23** gezeigt (vgl. auch **Tab. 10**). Wir verstehen sie nicht als Folge einer Grundzustandswechselwirkung, sondern als eine Änderung der Oberflächenbandverbiegung im Pc durch den Kontakt mit C_{60} .

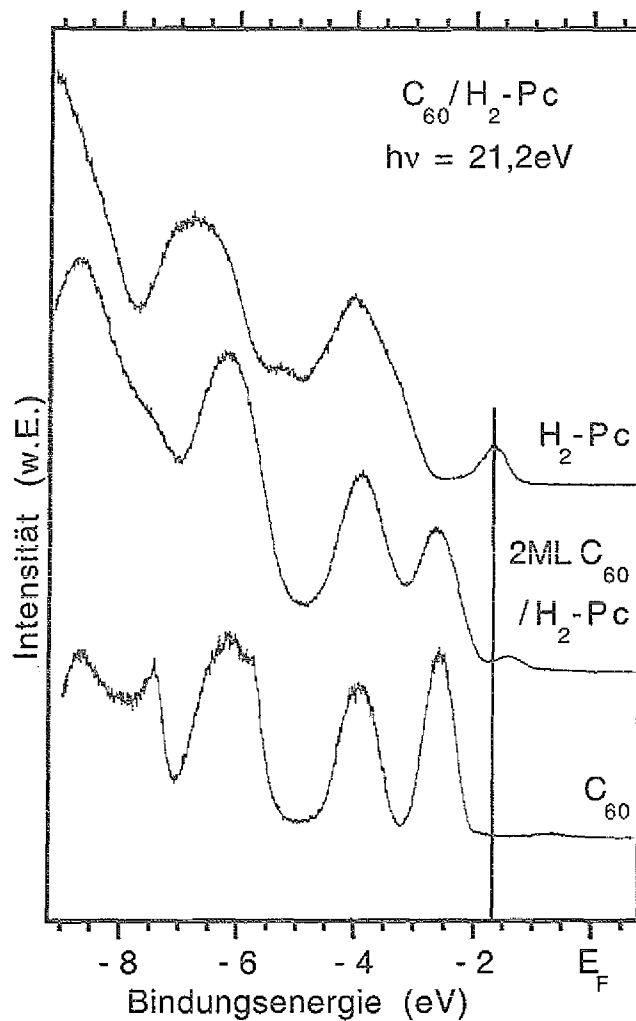


Abb. 23. Valenzbandspektren von α/β - H_2 -Pc mit (Mitte) und ohne C_{60} (oben) und von reinem C_{60} (unten). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Bei Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlicher Lage der Fermi-niveaus sind diese bestrebt, einander anzugleichen. Eine Raumladungszone bildet sich an der Grenzfläche [Bergmann-Schäfer]. Diese führt zu einer Anhebung oder Absenkung der Bänder an der Grenzfläche. Auch Oberflächenverunreinigungen können zu einer solchen Bandverbiegung führen [Horn]. Offenbar gibt es schon im Pc selbst durch Oberflächenverunreinigungen eine Bandverbiegung, deren Betrag vom Verunreinigungsgrad abhängt. C_{60} wirkt dann wie eine definierte Oberflächenkontamination, die immer dieselbe Oberflächen-Bandverbiegung für ein

gegebenes Phthalocyanin verursacht. Dies schließen wir aus der Tatsache, daß Spektren unterschiedlicher Proben eines Phthalocyanins unterschiedliche Bindungsenergien haben können, sich jedoch durch das Aufdampfen von C_{60} bei zunehmender Schichtdicke kontinuierlich und bei hoher Bedeckung mit C_{60} stets zu denselben Bindungsenergien hin verschieben. Dabei tritt keine Deformation des Spektrums auf, was gegen eine chemische Reaktion spricht. Auch einen Grundzustandsladungstransfer durch Dotierung können wir ausschließen, da man sonst erwarten würde, daß die normalerweise unbesetzten, dann aber besetzten Zustände des C_{60} unterhalb des Fermi-niveaus sichtbar werden würden, während sich alle anderen besetzten Zustände des C_{60} komplett zu höheren Bindungsenergiebeträgen hin verschieben würden. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf einen solchen Ladungstransfer im Grundzustand, wie weiter unten erläutert wird.

Innerhalb der Fehlergrenzen beobachtet man mit XPS bei allen Innerschalenniveaus denselben Verschiebungsbetrag wie mit UPS [Schlebusch2] [Kessler]. Eine Oberflächenbandverbiegung kann sich über mehrere hundert bis Tausende von Å in das Festkörperinnere hinein erstrecken. [Horn]. Bei der vergleichsweise geringen Informationstiefe von XPS (bis 50Å) und UPS (bis 10Å) beobachtet man mit beiden Methoden denselben Verschiebungsbetrag. Über die absolute Lage der Energieniveaus im Festkörperinneren kann man also keine Aussage machen, wohl aber über die relative Lage der Valenzbandstrukturen beider Materialien im Kontakt, die für den Elektronentransfer relevant ist. Die Bandverbiegung steht daher der Information über den Elektronentransfer nicht im Wege. Sie macht deutlich, daß es notwendig ist, die Materialien bei der Messung in direkten Kontakt miteinander zu bringen und es nicht ausreicht, die einzeln gemessenen Spektren der Einzelmaterialien zueinander in Beziehung zu setzen.

Für alle untersuchten Phthalocyanine wurde versucht, das Spektrum an einer dünnen Schicht C_{60} auf dem jeweiligen Pc als gewichtete Summe aus den Spektren der Einzelkomponenten darzustellen. Dazu wurde gegebenenfalls die Verschiebung durch Änderung der Oberflächen-Bandverbiegung im Pc berücksichtigt. Die Orbitale des C_{60} lagen innerhalb der Meßgenauigkeit immer bei denselben Energien. Bei Berücksichtigung dieser Verschiebung läßt sich jedes Spektrum an einer dünnen Schicht C_{60} auf dem jeweiligen Pc als gewichtete Summe aus den Spektren der Einzelkomponenten darstellen. Daraus läßt sich schließen, daß C_{60} mit keinem der Phthalocyanine eine chemische Bindung eingeht, die über einen Grundzustandsladungstransfer die Dunkelleitfähigkeit unerwünscht erhöhen könnte.

Bandschema der Grenzschicht

Da bei keinem der Materialien eine chemische Veränderung durch C_{60} zu beobachten ist, kann man aus der Messung der Grenzschicht die relative Lage der Orbitale beider Materialien im Kontakt zueinander ablesen und daraufhin ein Energieschema für die Situation in der Grenzschicht aufstellen. Abb. 24 zeigt dieses exemplarisch für $\alpha,\beta\text{-H}_2\text{-Pc}$ und C_{60} . Die Photoelektronenspektren der Einzel-Materialien sind dazu um 90° gekippt dargestellt. Die Position der Spektren auf der Energieachse entspricht der, die für eine erfolgreiche Simulation des Spektrums einer dünnen Bedeckung C_{60} auf $\alpha,\beta\text{-H}_2\text{-Pc}$ notwendig ist (s.o.). Der Satellit durch die He-Linie bei 23,08 eV wurde abgezogen. Die Energie der Bandkanten der besetzten Zustände wird durch lineare Extrapolation der Intensität auf die Nulllinie gewonnen. Die Energielücke für das C_{60} stammt aus der Literatur [Lof].

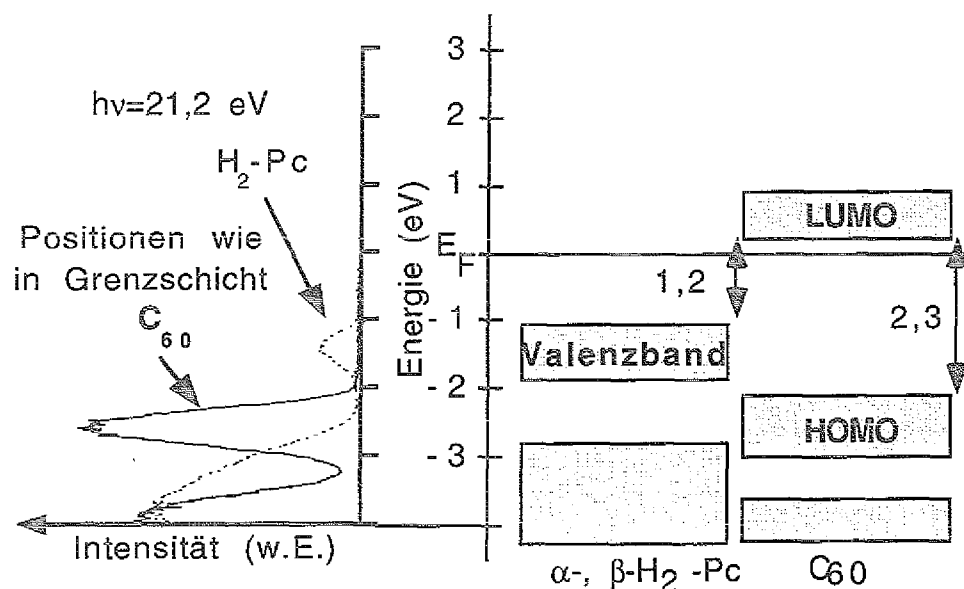


Abb. 24. Bandschema des Schichtsystems $C_{60}/\alpha,\beta\text{-H}_2\text{-Pc}$. Links sind die um 90° gekippten Valenzband-Spektren der Einzelkomponenten, rechts die daraus übertragenen Energiepositionen dargestellt. Die Energielücke für das C_{60} wurde der Literatur entnommen [Lof].

Lichtinduzierter Ladungstransfer von Phthalocyanin auf C₆₀

Aus Abb. 24 kann man direkt den energetischen Abstand zwischen der Valenzbandoberkante des Phthalocyanins und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital des C₆₀ ablesen. Für α,β -H₂-Pc beträgt er 1,2 eV. Diese Größe liefert die entscheidende Aussage, ob für das untersuchte System ein Ladungstransfer stattfinden kann, denn es ist die Energie des Zustands für getrennte Ladungsträger auf einer Gesamtenergieskala (Abb. 25). Sie entspricht der Energie, die bei Rekombination frei würde.

Die Anregungsenergie für die Singulett-Exzitonen des α,β -H₂-Phthalocyanins kennen wir aus der optischen Absorption (1,6 eV für α,β -H₂-Pc [Kessler], 1,6 eV für β -H₂-Pc und 1,7 eV für α -H₂-Pc [Kakuta]). Da in diesem Fall also die Anregungsenergie der Singulett-Exzitonen mit mindestens 1,6 eV größer ist als die Energie für getrennte Ladungsträger (1,2 eV), ist es für das Elektron aus dem Singulett-Exziton energetisch günstiger, auf das C₆₀ überzugehen. Die Singulett-Energie liegt den Lumineszenzspektren zufolge bei etwa 1,4 eV für β -H₂-Pc und 1,3 eV für α -H₂-Pc [Menzel]. Auch aus diesem Zustand ist demnach ein Transfer energetisch favorisiert. Die Daten für alle gemessenen Phthalocyanine sind in Tab. 10 zusammengestellt.

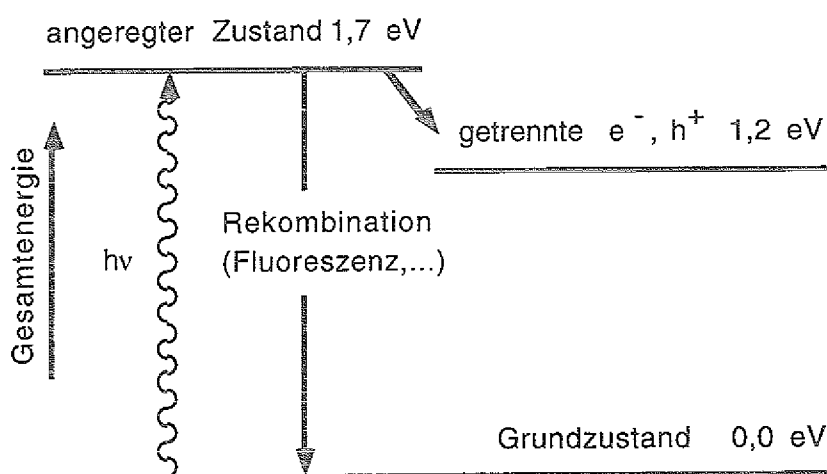


Abb. 25. Gesamtenergieschema des Schichtsystems C₆₀/ α,β -H₂-Pc. Links der angeregte Singulett-Exziton-Zustand im α,β -H₂-Pc, rechts die Situation für ein Elektron auf dem C₆₀ und ein Loch auf dem Pc.

Von den Spektrenserien der anderen Phthalocyanine mit C₆₀ wird hier jeweils nur das Spektrum des reinen Phthalocyanins und das an einer dünnen Schicht C₆₀ auf dem jeweiligen Phthalocyanin gezeigt (Abb. 26). In Abb. 27 sind die Pc-Spektren abgebildet, wie sie in der Grenzschicht relativ zum C₆₀ gemessen wurden. Die Energieskala ist dabei auf die Unterkante des LUMO bezogen. Der Abstand zwischen der Oberkante des Valenzbandes im jeweiligen

Phthalocyanin und der Unterkante des LUMO des C_{60} , die Transferenergie, kann aus dem Bild direkt abgelesen werden [Schlebusch] [Kessler] (Tab. 10). Bei τ -H₂-Pc gab es wegen der größeren Probendicke leichte Aufladungsprobleme. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Transferenergie ($\pm 0,20$ eV) ist daher etwas größer als bei den anderen Proben ($\pm 0,15$ eV) (Tab. 10).

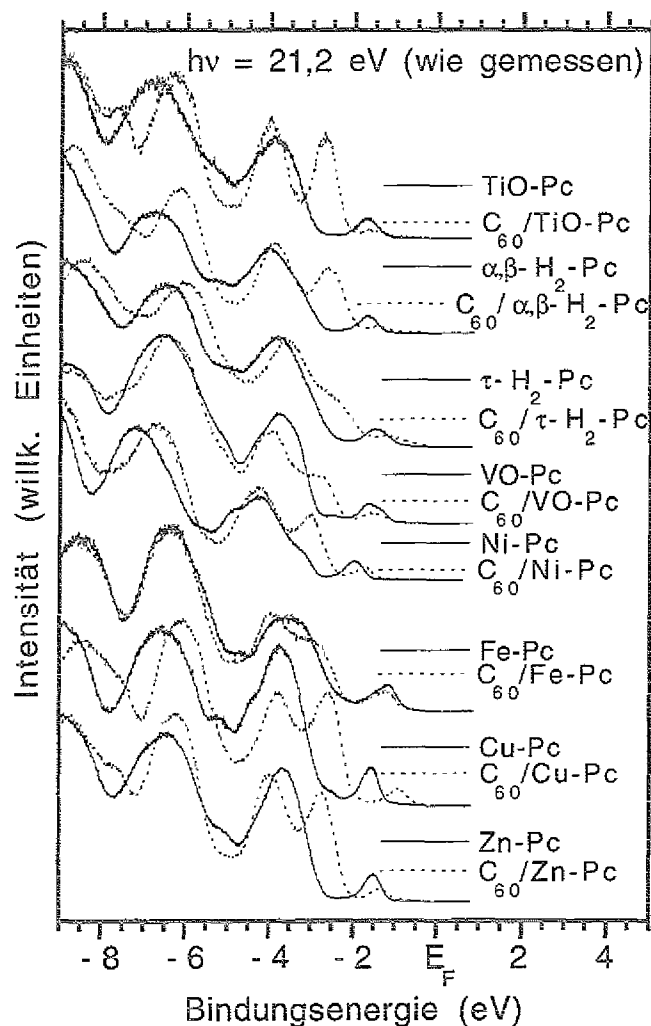


Abb. 26. UPS-Spektren von verschiedenen Phthalocyaninen mit (gestrichelt) und ohne C_{60} (durchgezogen). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Setzt man die Transferenergie zu den aus der Absorption bekannten Singulett-Energien in Beziehung (Tab. 10), dann kann man für alle untersuchten Phthalocyanine schließen, daß ein Ladungstransfer aus dem Singulett energetisch möglich ist. Auch wenn man annimmt, daß für den Transfer die Singulett-Energien, die man aus der Fluoreszenz erhält und die aus in Kap. 2

(S. 16) erläuterten Gründen etwas tiefer liegen, eine Rolle spielen, ist der Transfer aus den Singulett-Exzitonen auf das C_{60} energetisch günstig. Die Triplettenergien sind nur für wenige Phthalocyanine bekannt. Auch für diese ist der Transfer auf das C_{60} möglich, eindeutig günstig ist er jedoch nur für das Cu-Pc. Findet der Elektronentransfer allerdings schneller statt als die Interkombination, dann ist der Triplettzustand nicht relevant. Aus der energetischen Lage der Zustände kann daher geschlossen werden, daß bei allen Phthalocyaninen eine Erhöhung der Ladungsträgergenerationsrate und somit der Photoleitfähigkeit durch Zusatz von C_{60} zu erwarten ist.

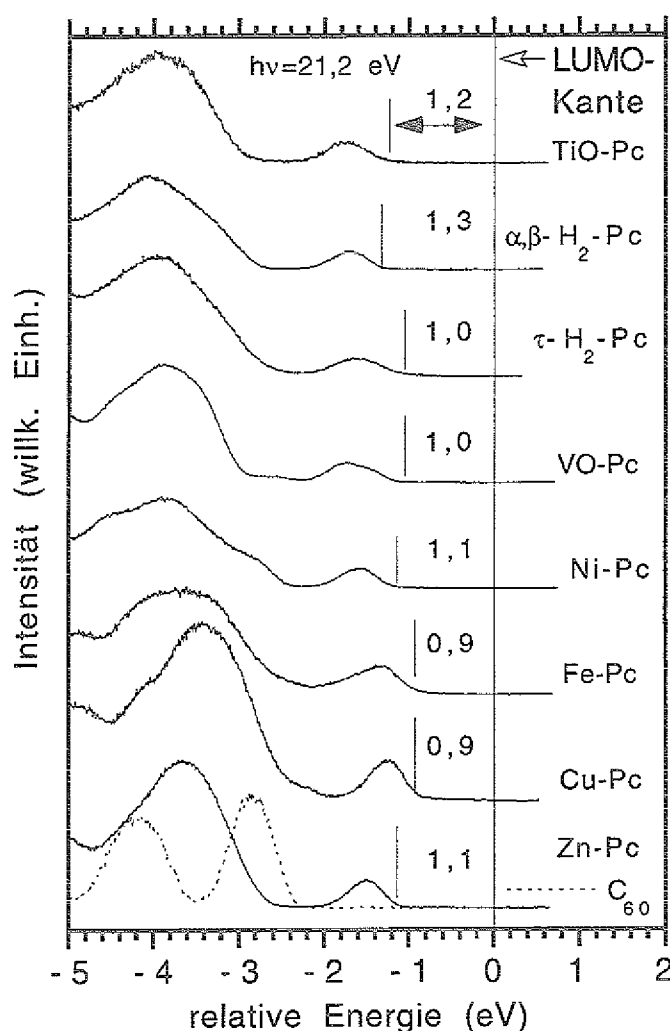


Abb. 27. Transferenergien für getrennte Ladungsträger aus den relativen Positionen der Oberkante von HOMO im C_{60} und Valenzbandoberkante von Phthalocyaninen im Kontakt. Der Nullpunkt entspricht der Unterkante des LUMO von C_{60} . Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Tabelle 10. Transferenergien von Phthalocyaninen. Angegeben ist die Verschiebungsenergie, die der Änderung der Oberflächenbandverbiegung des jeweiligen Phthalocyanins bei Kontakt mit C_{60} entspricht; die Transferenergie E_{Tr} ; die notwendig ist, um getrennte Ladungsträger zu erhalten; die Energie der Singulett-Exzitonen aus der Absorption und aus der Fluoreszenz; die Triplettenergie aus der Phosphoreszenz.

Material	Band- verb. (eV)	Transf.- Energ. E_{Tr} (eV)	Singulett E_S (eV) Absorpt.	Singulett E_S (eV) Fluor.	Transf. mögl.	Triplett E_T (eV) Phosphor.	Transf. mögl.
TiO-Pc	0,10	1,2					
α,β -H ₂ -Pc	0,25	1,3	1,6 [Kakuta]	1,4 [Menzel]	ja	---	
τ -H ₂ -Pc	0,35	1,0	1,5 [Kakuta]	1,3 [Menzel]	ja	---	
VO-Pc	0,00	1,0		---		1,1-1,0	ja
Ni-Pc	0,23	1,1	1,8 [Laurs]		ja		
Fe-Pc	0,00	0,9	1,9 [Laurs]		ja		
Cu-Pc	0,65	0,9	1,8 [Laurs]	---	ja	1,1 [Yoshino2]	ja
Zn-Pc	0,15	1,1	1,7 [Günster]	1,3 [Yoshino2] 1,4 [Günster]	ja	1,1 [Yoshino2] 1,1 [Koch]	ja

XANES an Aufdampfproben von C_{60} /Phthalocyanin

XANES-Messungen ermöglichen eine Aussage darüber, ob eine chemische Reaktion auch von den unbesetzten Zuständen her ausgeschlossen werden kann. Sie bieten also eine von den UPS-Daten unabhängige Information über die Wechselwirkung der Materialien. Da die Informationstiefe bei XANES größer ist als bei UPS, ermöglichen diese Messungen auch Aussagen über Proben, deren Oberfläche nicht sauber genug für die Untersuchung mit UPS ist. XANES-Messungen sind zudem elementsensitiv. Eine Anregung kann nur innerhalb eines Elementes stattfinden, da resonant mit der Innerschalen-Absorptionsenergie dieses Elementes eingestrahlt wird. So erhält man Informationen über mögliche Veränderungen in den unbesetzten Orbitalen genau dieses Elementes. Man könnte so bei einer chemischen Reaktion unterscheiden, welche Atome daran beteiligt sind.

Von Aufdampfproben der verschiedenen Phthalocyanine mit dünnen Bedeckungen C_{60} wurden XANES-Spektren aufgenommen. Gezeigt wird davon hier nur die Absorptionskante des C1s-Niveaus. Die Spektren der reinen Phthalocyanine (Abb. 28, durchgezogene Linien) entsprechen dabei Literaturdaten, soweit vorhanden [Koch] [Koch2]. Auf das jeweilige Pc wurden dann 1-2 Monolagen C_{60} aufgedampft (gestrichelte Linien). Die Auflösung in den Spektren beträgt 0,2 eV.

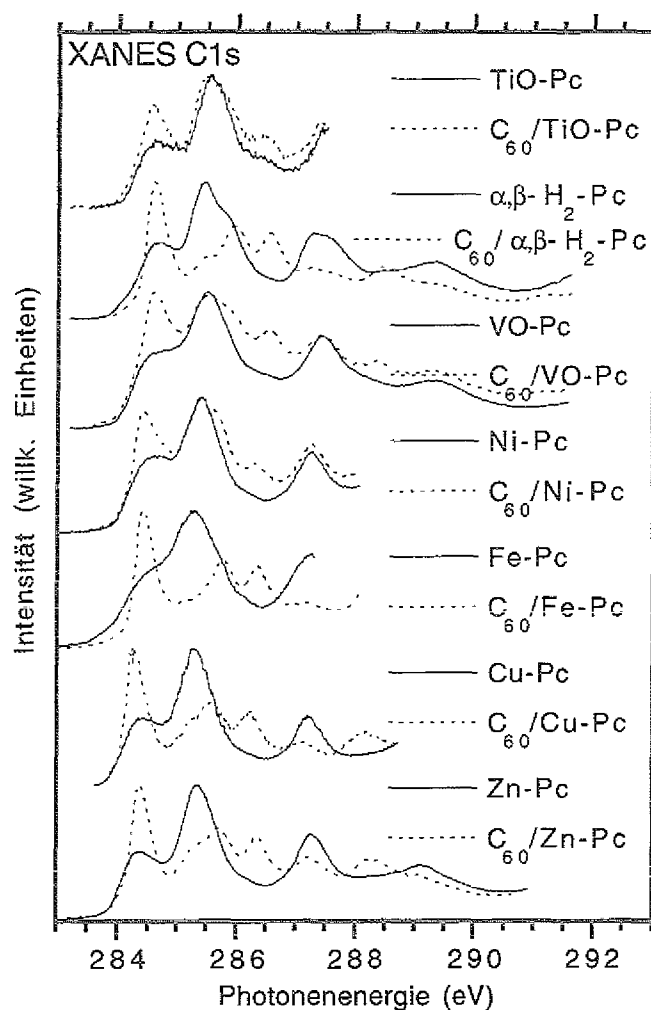


Abb. 28. XANES-Spektren an der C-Kante von reinen Phthalocyaninen (durchgezogene Linien) und 1-2 ML C₆₀/Pc (gestrichelte Linien). Aufgetragen ist die Intensität der Gesamtelektronenausbeute gegen die eingestrahlte Lichtenergie.

Bildet man die Differenz aus den obigen Spektren an C₆₀/Phthalocyanin und denen an reinem Phthalocyanin (Abb. 29, durchgezogene Linien) mit einer entsprechenden Wichtung der Intensitäten, so erkennt man eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum von reinem C₆₀ (Abb. 29, gestrichelte Linie), welches wiederum denen der Literatur entspricht [Krummacher]. Insbesondere direkt an der Absorptionskante sind die Differenzspektren mit dem gemessenen Spektrum in Deckung. Die niederenergetischste Struktur des C₆₀-Spektrums, das LUMO, gehört zu den auf chemische Reaktion sensiblen π^* -Orbitalen. Da sie weder verbreitert noch deformiert ist, kann man schließen, daß auch die unbesetzten Zustände des C₆₀ und des Phthalocyanins durch das jeweilige andere Material unbeeinträchtigt bleiben.

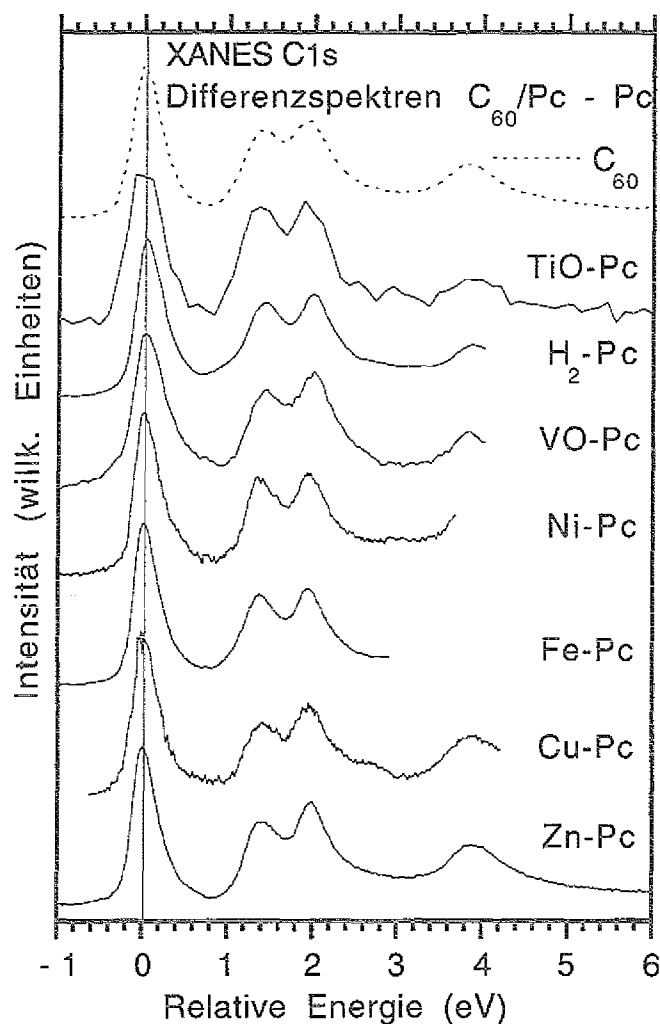


Abb. 29. Die gewichtete Differenz (durchgezogene Linien) zwischen den Spektren mit und ohne C₆₀ aus Abb. 28. Im Vergleich dazu das Spektrum von reinem C₆₀ (gestrichelte Linie). Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie. Die Energieskala bezieht sich auf das Maximum der niederenergetischsten XANES-Struktur, das LUMO des C₆₀. Die Auflösung für TiO-Pc beträgt hier 0,4 eV, für die anderen 0,2 eV.

Weder die N-Kante noch die den Zentralliganden zugehörigen Absorptionskanten (nicht dargestellt) zeigen eine Veränderung nach Aufdampfen von C₆₀ [Schlebusch2] [Kessler]. Auch aus den XANES-Messungen ist kein Anzeichen für einen Ladungstransfer im Grundzustand ersichtlich. Eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit des Phthalocyanins durch den Kontakt mit C₆₀ wird nicht erwartet.

XANES an C_{60}/H_2Pc -Dispersionen

Um beurteilen zu können, ob sich die aus den UPS-Daten gewonnenen Ergebnisse über den Elektronentransfer auf die Dispersionen dieser Materialien übertragen lassen, ist es notwendig, eine chemische Reaktion der Komponenten auch in der Dispersion auszuschließen.

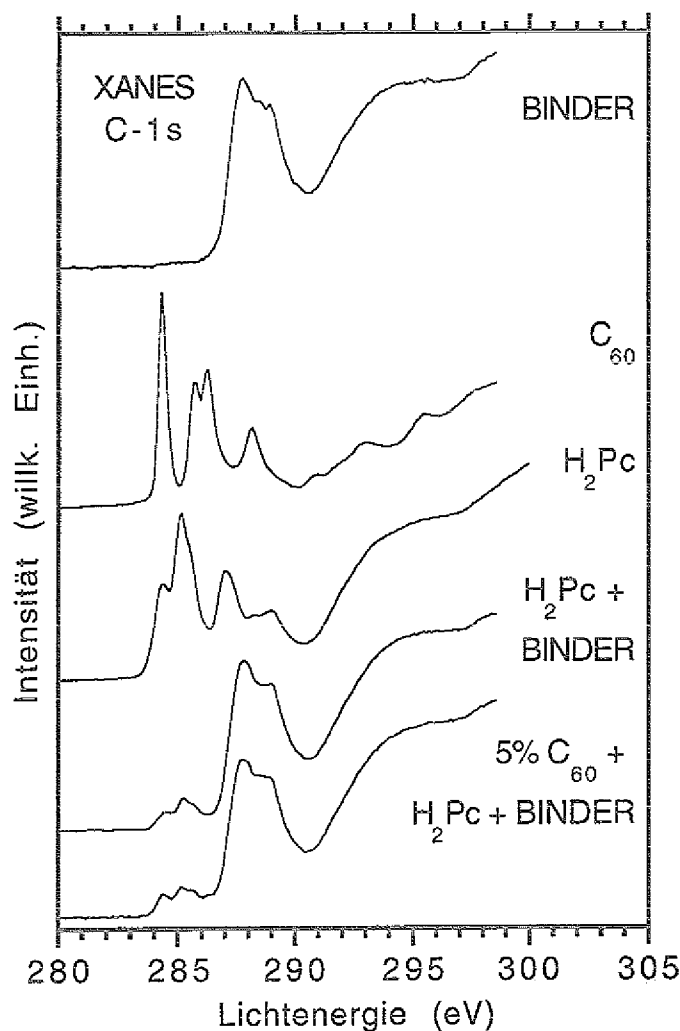


Abb. 30. XANES an der C1s-Kante einer H_2Pc -Dispersionsprobe mit Binder und C_{60} im Vergleich zu einer Probe ohne C_{60} und zu den Spektren der Einzelkomponenten. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Anregungsenergie.

Dazu eignen sich XANES-Messungen, da hier Oberflächenverunreinigungen, wie sie bei der Präparation an Luft entstehen können, wegen der größeren Informationstiefe von 50 Å weniger wichtig sind. Aufladungsprobleme, die gerade bei den dickeren Proben aus

Dispersionen auftreten können, fallen weniger stark ins Gewicht, da nur der Relativabstand zwischen Niveaus eingeht.

In Abb. 30 unten ist die XANES-Messung an der C1s-Absorptionskante einer Probe aus einer technischen Dispersion von τ -H₂-Pc mit 5% C₆₀ dargestellt. Darüber sieht man das Spektrum an der τ -H₂-Pc-Dispersion ohne C₆₀. Die Spektren zeigen einen leichten Unterschied direkt am Beginn der Absorptionskante. Der Vergleich mit den Spektren an den Einzelkomponenten Binder, H₂-Phthalocyanin und C₆₀ macht deutlich, daß dieser Unterschied im wesentlichen vom LUMO des C₆₀ stammt. Dagegen liegen die das Spektrum dominierenden Zustände des Binders erst bei höheren Energien. Bei den Energien der tiefsten besetzten Orbitale des C₆₀ und des Phthalocyanins hat er keinen Anteil.

Wie der Vergleich mit der gewichteten Summe aus den Spektren der Einzelkomponenten zeigt, setzt sich das Spektrum der Dispersion von H₂-Pc mit 5% C₆₀ und Binder additiv aus den Spektren der Einzelkomponenten zusammen (Abb. 31). Man beobachtet also auch an den Dispersionen genau wie an den aufgedampften Proben keine chemische Wechselwirkung der Materialien. Auch bei den Dispersionsproben ist daher ein Grundzustandsladungstransfer unwahrscheinlich. Insbesondere hat der Binder keinen Einfluß auf die elektronische Struktur von H₂-Pc oder C₆₀. Daher erwartet man auch für die Dispersionen keine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit durch das C₆₀.

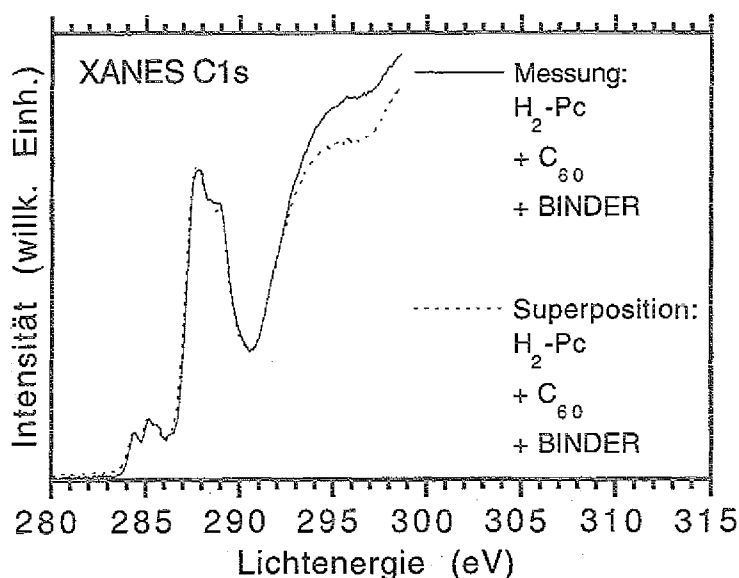


Abb. 31. Simulation des XANES-Spektrums der H₂-Pc-Dispersion mit Binder und C₆₀ durch Superposition der Spektren der Einzelkomponenten.

Perylen (MPP) und C₆₀

UPS und XPS an C₆₀/Perylen (MPP)

Das UPS-Valenzbandspektrum (Abb. 32) des Perylen-Derivats N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid) (MPP) zeigt vier deutliche elektronische Strukturen. Die Energien der Valenzbandstrukturen sind in Tab. 11 aufgelistet.

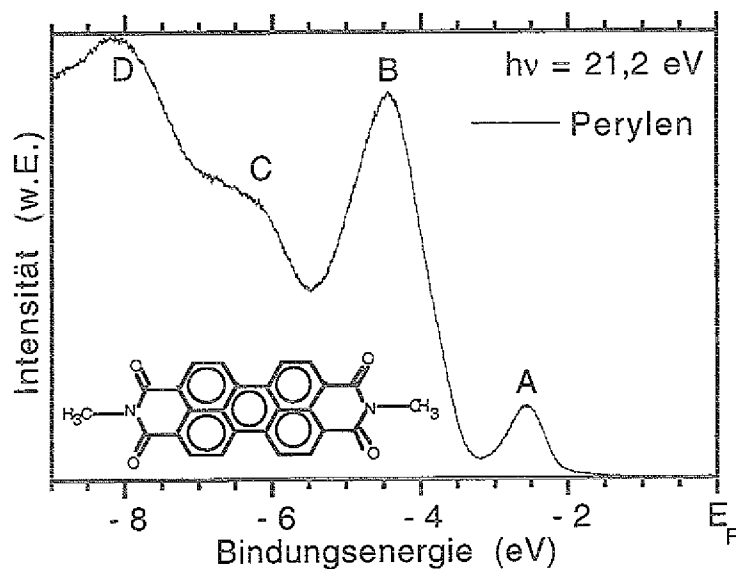


Abb. 32. UPS-Valenzbandspektrum von Perylen (MPP). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Aus der Literatur [Jung] sind UPS-Spektren an Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) bekannt. Bei letzterem sind die N-CH₃-Gruppen des MPP durch O ersetzt, so daß man 6 O-Atome pro Molekül hat und keinen Stickstoff. Die UPS-Valenzbandstrukturen können in Anlehnung daran zugeordnet werden. Unterschiede in den Spektren sind auf die unterschiedlichen Restgruppen (-N-CH₃ gegenüber O) zurückzuführen.

Vergleich mit der Zuordnung von [Jung] zeigt, daß A und B im wesentlichen durch π -Elektronen des Perylen-Kerns gebildet werden mit einer geringfügigen Beimischung der zu den 4 O-Atomen der Ketone gehörigen π -Elektronen. C hat sowohl π - als auch σ -Charakter und kann Orbitalen insbesondere um die O- und N-Atome der Dicarboximid-Gruppe und weniger dem Kern zugeordnet werden. Für Struktur D ist von [Jung] keine Zuordnung vorgenommen worden.

Tabelle 11: Bindungsenergien der MPP-Perylen-Valenzbandstrukturen aus Abb. 31 und Zuordnung in Anlehnung an [Jung]. Der Zuordnung liegen ab-initio Rechnungen und semiempirische Rechnungen zugrunde. Sie wird durch winkelabhängige Valenzbandmessungen mit polarisiertem Synchrotronlicht gestützt.

Material	Struktur	Symmetrie	Zuordnung	UPS-Bindungsenergie (eV)
Perylen	A	$\pi (A_u)$	Perylen-Kern, Keto-Gruppe	-2,6
	B	$\pi (B_{1u}+B_{2g}+B_{3g}+B_{2g})$	Perylen-Kern, Keto-Gruppe	-4,4
	C	$\pi (B_{1u}+B_{2g})$ $\sigma (A_g+B_{3u})$	(C, N, O) Dicarboximid	-6,2
	D			-8,2

Da die Valenzband-Strukturen von C_{60} und Perylen fast bei denselben Bindungsenergien liegen, überdeckt es beim Aufdampfen die MPP-Strukturen (Abb. 33, obere durchgezogene Kurve). Erst wenn man versucht, das Spektrum an der dünnen Schicht C_{60} auf MPP als gewichtete Summe aus den Spektren der reinen Materialien darzustellen (Abb. 33, obere gestrichelte Kurve), wird deutlich, wie groß der Anteil vom MPP im Spektrum noch ist. Unten im Bild sind die Spektren der Einzelmaterialien dargestellt, die so gewichtet sind, daß sie bei Addition direkt die Superpositionskurve ergeben. Aus dem auf 30% Anteil skalierten Perylenspektrum (gepunktet) und dem auf 70% Anteil skalierten C_{60} -Spektrum (durchgezogen) läßt sich das gemessene Spektrum gut simulieren. Da gerade bei den schwach gebundenen Valenzbandzuständen keine Verbreiterung oder Verschiebung zu beobachten ist, kann man schließen, daß kein Grundzustandsladungstransfer auf das C_{60} stattfindet und das C_{60} keine chemische Verbindung mit dem MPP eingeht.

Aus der Superposition kann man entsprechend dem Verfahren für die Phthalocyanine die relative Position der Valenzbandkanten für die beiden Materialien in der Grenzschicht ablesen (Tab. 12). Auf den ersten Blick würde man sagen, daß die Valenzbandkanten für beide Materialien bei -2,1 eV liegen (Abb. 34). Nähere Betrachtung zeigt am MPP allerdings noch einen Vorfuß (Abb. 36). Bei beiden UPS-Spektren in Abb. 34 und Abb. 35 wurde eine Korrektur auf die Satellitenlinie der He-I-Linie vorgenommen, so daß ein hierdurch verursachter Untergrund ausgeschlossen ist. Auch ein Einfluß des Cu-Substrates kann ausgeschlossen werden, da in den XPS-Messungen kein Cu sichtbar war. Möglich ist, daß der Vorfuß durch eine geringe Beimischung an anderen Perylen-Derivaten verursacht wird, deren Bindungsenergien bis zu 0,5 eV verschoben sein können, wie aus den Messungen von [Jung] an verschiedenen Perylenen hervorgeht. Unwahrscheinlich ist, daß der Vorfuß durch die CH_3 -Gruppen direkt gebildet wird. Der Vorfuß kann aber eine Erklärung finden, wenn man die von [Jung] für das Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) berechnete Beimischung der π -

Elektronen der zu den Keto-Gruppen gehörigen 4 O-Atome zum obersten Valenzband in Betracht zieht. Die CH_3 -Gruppen, deren H-Atome aus der Molekülebene herausragen, können mit diesen O-Atomen wechselwirken. Da die O-Atome an der obersten Valenzbandstruktur mitbeteiligt sind, kann sich hierdurch eine Veränderung dieser Struktur ergeben.

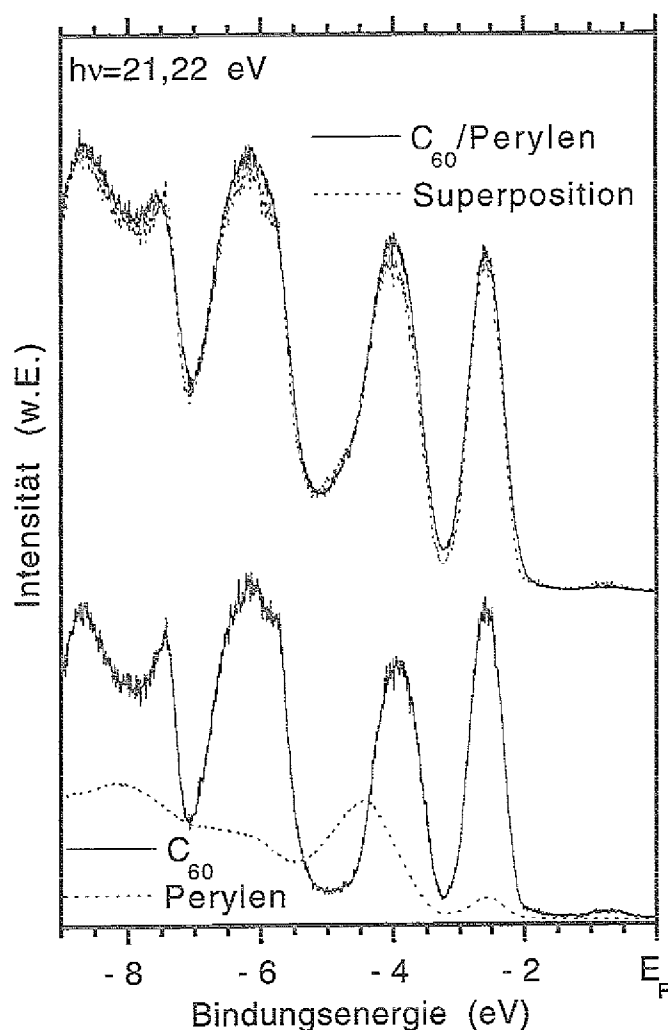


Abb. 33. Valenzbandspektrum von C_{60}/MPP (oben, durchgezogen) im Vergleich mit der Summe (oben, punktiert) aus den gewichteten Einzelspektren an C_{60} (unten, durchgezogen) und MPP (unten, punktiert). Die Spektren sind unten in den Anteilen zueinander dargestellt, wie sie für die Superposition oben addiert wurden. Die schwach gebundenen Strukturen von C_{60} und MPP liegen fast bei denselben Bindungsenergien.

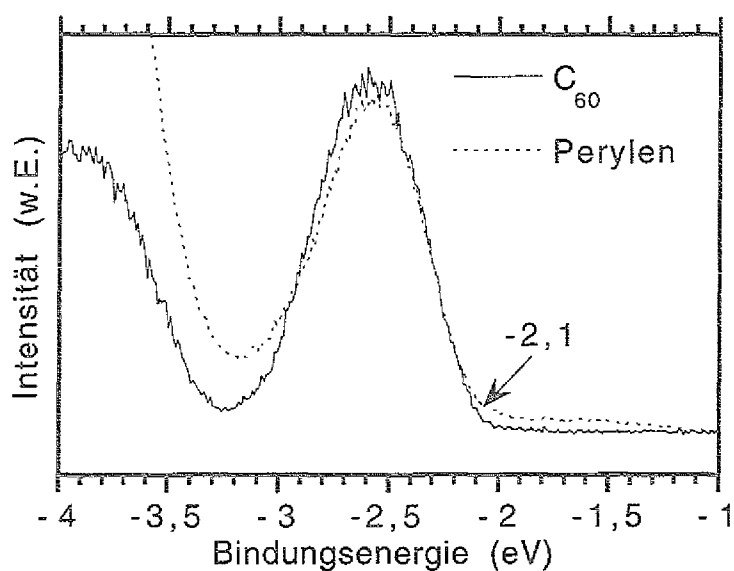


Abb. 34. Relative Lage der Valenzbandkanten von C_{60} und MPP in der Grenzschicht. Auf den ersten Blick ist sie für beide Materialien gleich.

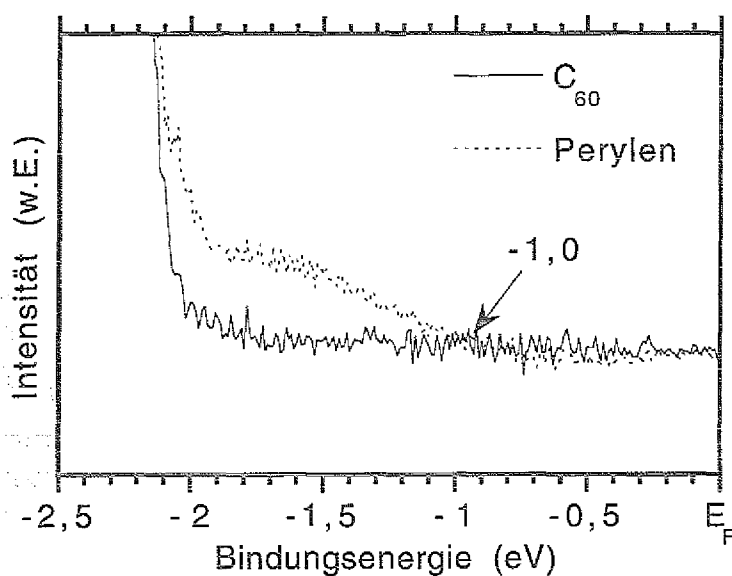


Abb. 35 Relative Lage der Valenzbandkanten von C_{60} und MPP in der Grenzschicht bei Berücksichtigung des Vorfußes des MPP-Valenzbandes. Der auf die Satellitenlinie des He-Lichts zurückzuführende Untergrund wurde abgezogen. Ein Einfluß des Substrates kann ausgeschlossen werden.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Vorfuß wäre Isomerie. Bei dem vorliegenden Dimethyl-perylenbis(dicarboximid) (MPP) ist ein Isomer denkbar, bei dem an einem der Keto-Sauerstoffe die Doppelbindung zu einer Einfachbindung würde, so daß der Sauerstoff einfach negativ und der Stickstoff einfach positiv geladen wäre. Da der an der obersten Valenzbandstruktur A beteiligte Keto-Sauerstoff von dieser angenommenen Isomerie betroffen wäre, könnte sich dadurch eine Änderung der obersten Valenzbandstruktur ergeben und in dem schwachen Vorfuß resultieren. Für PTCDA dagegen ist Isomerie unwahrscheinlich. Der Wert von -2,1 eV für die Valenzbandoberkante unter Vernachlässigung des Vorfußes entspricht etwa dem Wert der Energielücke aus der Absorption. In diesem Fall wäre das Leitungsband des Perylens am Fermi-niveau gepinnt. Die Diskussion eines Elektronentransfers auf C_{60} macht für das Perylen keinen Sinn, da er für das gut elektronenleitende Perylen keinen Vorteil bringen würde. Im Gegenteil, die Ladung säße in einer tiefen Falle fest und stände zur Leitung nicht zur Verfügung.

Tabelle 12: Angegeben ist die Lage der Valenzbandoberkanten von MPP-Perylen und C_{60} ; der Abstand zwischen den Bandoberkanten beider Komponenten; die Energie der Singulett-Exzitonen [Günster]; und die Triplettenergie [Günster].

Material	Struktur	UPS-Bindungs- energie (eV)	Abstand der Bandkanten (eV)	Singulett E_s (eV) Absorption	Singulett E_s (eV) Fluoreszenz
Perylen	VB-Kante	-2,1	0,0	2,1	1,8
Perylen	Vorfuß-Kante	-1,0	1,1		1,6
C_{60}	HOMO-Kante	-2,1			

Das XPS-Spektrum des C1s-Niveaus von MPP (Abb. 37 oben) zeigt drei Strukturen (Tab. 13) im Verhältnis 20:4:1. Die Aufspaltung kommt durch die unterschiedlichen Bindungsplätze des Kohlenstoffs im Molekül zustande. Von den insgesamt 26 C-Atomen haben 20 nur C-Bindungen, 4 eine Doppelbindung zu Sauerstoff und eine einfache Bindung zu Stickstoff, und 2 C-Atome haben eine Einfachbindung zu Stickstoff. Da Sauerstoff elektronegativer ist als Stickstoff und dieser wiederum elektronegativer als Kohlenstoff, ziehen O und N die Bindungs-Elektronen an sich. Die übrigen Elektronen des Kohlenstoffs sind folglich stärker gebunden.

Man würde demnach eine Hauptlinie und zwei Nebenlinien im Verhältnis 20:2:4 erwarten. Die Hauptlinie wird durch die 20 C-Atome des Perylen-Kerns verursacht. Ihre Bindungsenergie von -284,8 eV entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Bindungsenergie des Kohlenstoffs in Graphit. Die chemische Verschiebung und die erwartete Intensität der Linie für die 2 C-Atome, die nur eine einfache Bindung zu N haben, ist zu klein, um aufgelöst zu werden, wie der Literaturvergleich deutlich macht. Die Verschiebung muß kleiner sein als

z.B. in $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (Ethylamid), wo sich am mittleren C-Atom durch den Stickstoff eine Verschiebung von 0,7 eV ergibt [Gelius]. Damit käme die zugehörige C1s-Linie des N-CH₃ auf der linken Flanke der Hauptlinie zu liegen mit einer Intensität von 10:1. Die erste aufgelöste Nebenlinie bei -287,8 eV gehört demnach zu den 4 C-Atomen, eine Doppelbindung zu O haben. Für ähnliche Keto-Verbindungen findet man in der Literatur [Gelius] Verschiebungen von 3,0 eV (allgemein für =O) bzw. 3,1 eV (für Aceton: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$) und 3,9 eV (für Urea: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$). Die Größe der chemischen Verschiebung ist damit verständlich.

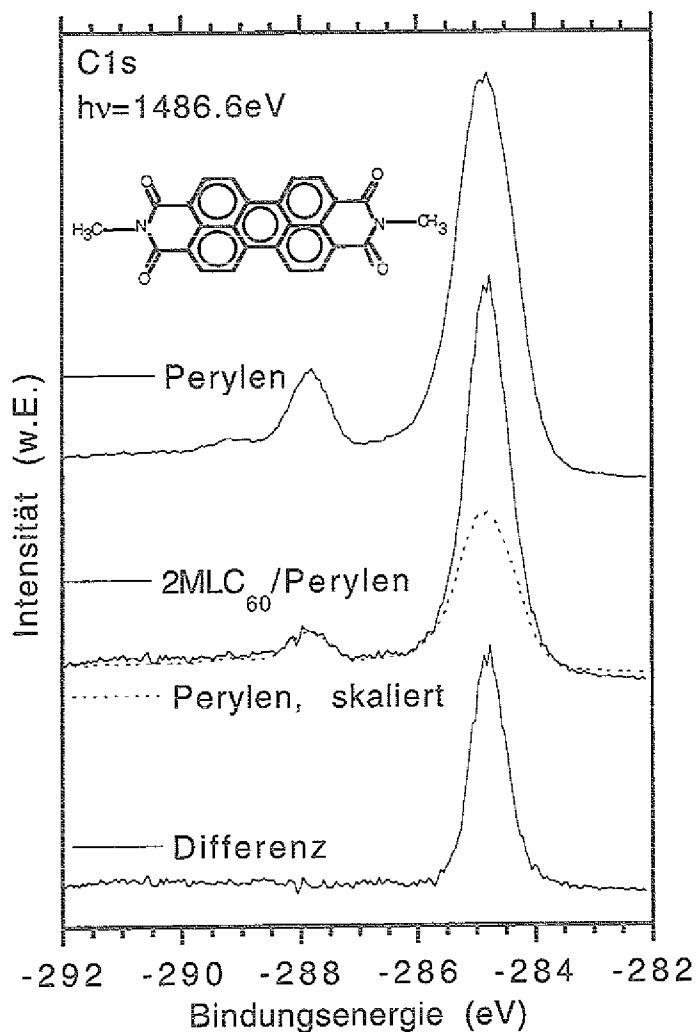


Abb. 36. XPS Spektrum des C1s-Niveaus von MPP (oben) und C₆₀/MPP (Mitte, durchgezogen). Bei der Subtraktion des gewichteten MPP-Spektrums (Mitte, punktiert) von C₆₀/MPP erhält man einen einzelnen Peak, den man dem C₆₀ zuordnen kann (unten). Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Die schwächste Struktur liegt im Abstand 4,3 eV vom Hauptmaximum, also 1,3 eV vom Nebenmaximum. Es kann sich hierbei um eine shake-up-Anregung einer der beiden C1s-Linien handeln. Dann wäre eine zweite shake-up Struktur für die zweite C1s-Linie zu erwarten. Eine solche wird nicht aufgelöst. Man müßte dann auch in den anderen Innerschalenniveaus shake-up-Linien im gleichen Abstand finden. Im N1s-Spektrum findet man dagegen die shake-up-Linie im Abstand 2,1 eV vom Hauptmaximum. Ob die hierzu entsprechende shake-up-Struktur im C1s-Spektrum auftaucht, kann wegen geringer Intensität dieses shake-ups relativ zum Hauptmaximum nicht entschieden werden. Möglich ist auch, daß die dritte Struktur im C1s durch eine Beimischung anderer Perylen-Derivate zustande kommt, z.B. durch PTCDA, welches in seiner Struktur der Essigsäure ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$) mit einer Verschiebung von 4,5 eV nahekommt.

Bei Aufdampfen von C_{60} sieht man das Aufwachsen des zugehörigen C1s-Niveaus im Spektrum (Abb. 36, Mitte, durchgezogen). Subtrahiert man das gewichtete Spektrum an reinem MPP (Mitte, punktiert) von dem an C_{60}/MPP , so erhält man als Differenz einen einzelnen Peak bei -284,8 eV, also genau unter der Hauptlinie des MPPs, den man dem C_{60} zuordnen kann. Die Bindungsenergie von C_{60} in dicken Schichten beträgt 285,0 eV [Schlebusch2]. Daß keine Verschiebung oder Verbreiterung bei Aufdampfen von C_{60} stattfindet, ist ein Hinweis darauf, daß es keine chemische Reaktion gibt.

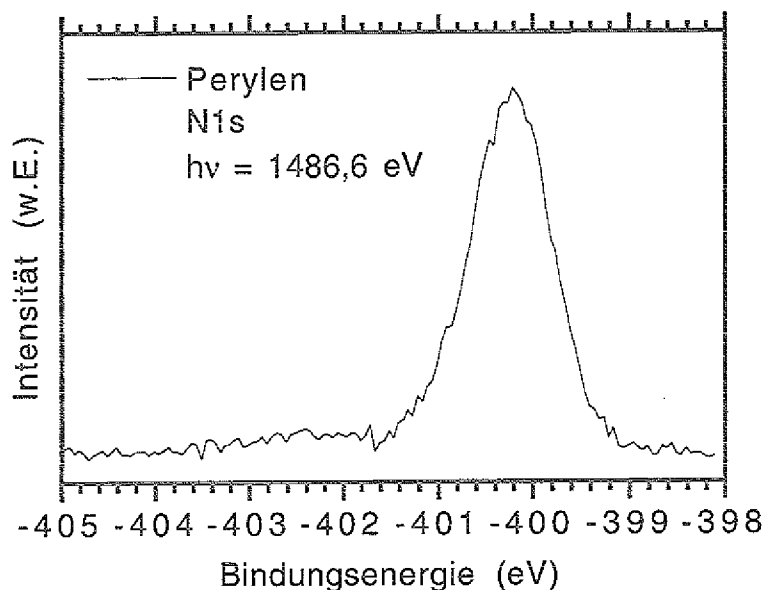


Abb. 37. N1s-Spektrum von MPP. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Bei Stickstoff (Abb. 37) beobachtet man eine einzelne Linie (Tab. 13), wie zu erwarten, da es nur einen Bindungsplatz für N gibt. Die schwache zweite Linie im Abstand 2,1 eV vom Hauptmaximum kann als shake-up gedeutet werden, wie schon oben erwähnt. Im O1s-Spektrum (Abb. 38) sieht man zwei um 1,8 eV getrennte Linien, obwohl alle vier Bindungsplätze für den Sauerstoff äquivalent sind und demnach auch eine einzelne Linie zu erwarten wäre. Für eine shake-up-Linie, die entsprechend der shake-up-Linie im N1s-Spektrum im Abstand von 2,1 eV von der Hauptlinie zu erwarten wäre, ist die Intensität zu groß. Daher liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Verunreinigung handelt, obwohl den XPS-Daten nach zu schließen die Stöchiometrie von C, N und O auf keine Verunreinigung hinweist.

Eine zweite O1s-Linie kann durch eine Beimengung des Perylenderivats PTCDA verursacht werden. Für Sauerstoff in PTCDA existieren zwei unterschiedliche Bindungsplätze: Keto-Sauerstoff und Anhydrid-Sauerstoff. Der zum Anhydrid gehörige Sauerstoff sollte in PTCDA stärker gebunden sein als der Keto-Sauerstoff. In Diethylether ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$), in denen die O-Bindung der des Anhydrids entspricht, ist der Sauerstoff um 0,6 eV stärker gebunden als der Keto-Sauerstoff in Aceton ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$). Die Aufspaltung ist also zu klein, um die Nebenlinie zu erklären. Auch Isomerie kann eine zweite Linie erzeugen. Die O-Bindung bei Isomerie sollte schwächer sein als die des Keto-Sauerstoffs, da der Sauerstoff einfach negativ geladen ist. Isomerie kann daher die Nebenlinie nicht erklären, da diese bei einer höheren Bindungsenergie liegt. Es handelt sich daher wahrscheinlich um eine Verunreinigung durch O_2 . N1s und O1s zeigen wie C1s keine Veränderung durch das Aufdampfen von C_{60} und somit kein Anzeichen für eine chemische Reaktion.

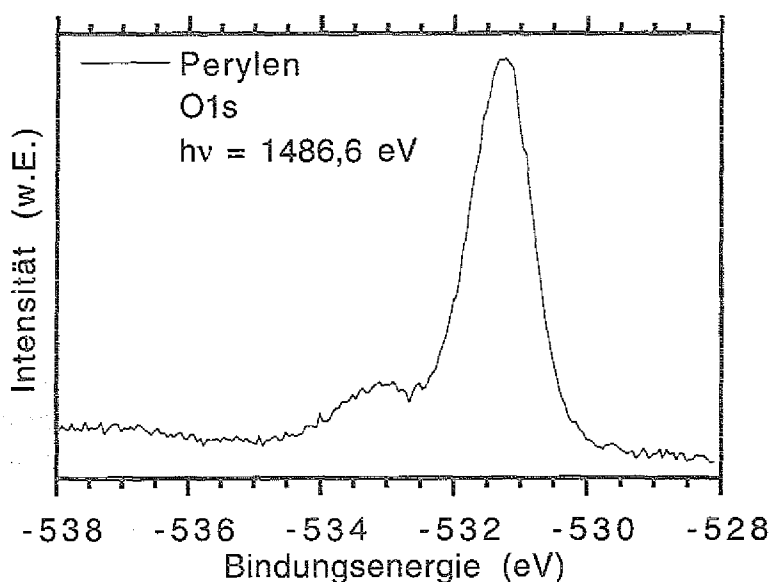


Abb. 38. O1s-Spektrum von MPP. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Auffällig ist die Ähnlichkeit der UPS- und XPS-Bindungsenergien von Perylen und C_{60} . Es ist daher denkbar, daß sich Perylen im Kontakt zu anderen Materialien, insbesondere zu Phthalocyanin, wie C_{60} als Elektronenakzeptor verhält. Möglicherweise kann ein lichtinduzierter Elektronentransfer vom Phthalocyanin auf das Perylen stattfinden. Der wesentliche Unterschied zu C_{60} ist, daß Perylen bei Lichtenergien im sichtbaren Bereich photoleitend ist.

Tabelle 13: XPS-Bindungsenergien von Perylen.

Material	XPS-Bindungsenergie (eV)	Zuordnung
Perylen	-284,8	C1s
	-287,8	C1s
	-289,1	C1s-shake-up, Verunreinigung
	-400,2	N1s
	-402,3	N1s-shake-up
	-531,3	O1s
	-533,1	O1s-shake-up, Verunreinigung
C_{60}	-284,8	C1s

XANES an C_{60} /Perylen (MPP)

In Abb. 39 (untere Kurve) ist die XANES-Messung an der C-Kante des Perylenderivats N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid) (MPP) dargestellt. Es lassen sich sieben Strukturen auflösen (Tab. 14).

Da das C1s-Niveau von MPP in zwei Linien um 3,0 eV aufgespalten ist, erwartet man eine Überlagerung der beiden Anregungsspektren aus den beiden C1s-Niveaus heraus in die unbesetzten Zustände, und zwar dem Intensitätsverhältnis der beiden C1s-Linien entsprechend. Zuerst setzt die zu der schwächer gebundenen, aber intensiveren Hauptlinie gehörige Absorption ein, dann die zu der stärker gebundenen, weniger intensiven Nebenlinie. Da die C1s-Hauptlinie dem Perylen-Kern, die C1s-Nebenlinie aber den C-Atomen in den Seitengruppen zugerechnet wird, gehören die Absorptionsstrukturen A und B eindeutig zum Perylen-Kern, während bei den Strukturen ab 3,0 eV oberhalb der Absorptionskante, also bei C, D und E, sowohl Anregungen aus dem Kern als auch aus den Seitengruppen möglich sind. Betrachtet man die Strukturen C und D als das um 0,3 eV verschobene Abbild von Struktur A

und B, dann stellt man fest, daß das Intensitätsverhältnis nicht stimmt. Man kann daraus folgern, daß in diesen Strukturen entweder noch höhere Anregungen aus der zum Perylen-Kern gehörigen Hauptlinie des C1s verborgen sind, oder daß die unbesetzte Zustandsdichte um die Restgruppen-Atome sich von der der Perylen-Kern-Atome unterscheidet, oder auch daß die Übergangswahrscheinlichkeiten anders sind. Bei der genaueren Deutung der Strukturen C, D und E und der Aufspaltung von A und B hilft der Literaturvergleich.

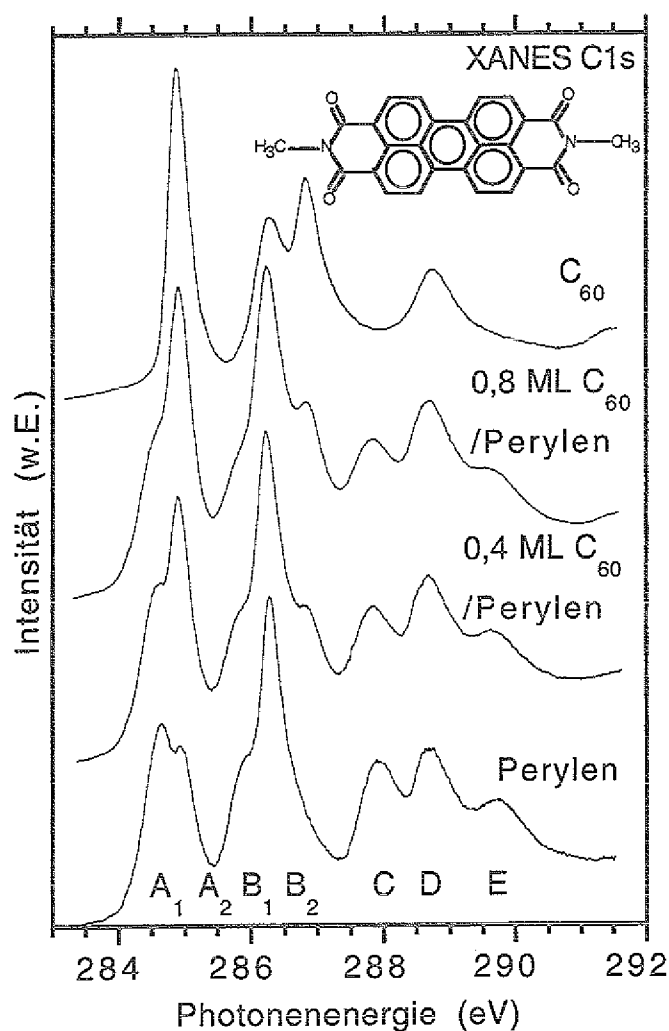


Abb. 39. XANES-C-Kante von C_{60} /MPP-Perylen und den Einzelkomponenten. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

In der Literatur findet man XANES-Spektren von unmodifiziertem Perylen, also dem Perylen-Kern, und von zwei anderen Perylen-Derivaten [Taborski]. Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI) besitzt statt der CH_3 -Gruppe nur ein H-Atom, während bei

Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) die gesamte N-CH₃-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt ist. In unmodifiziertem Perylen besteht das C1s-Niveau nur aus einer Linie, so daß man mit XANES nur Anregungen aus diesem Niveau hervorrufen kann. Die Unterschiede in der XANES-Struktur der Derivate zu dem unmodifizierten Perylen sind auf deren Restgruppen zurückzuführen. Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten [Taborski] insbesondere an PTCDI ist gut (Tab. 14).

Tabelle 14: XANES-Absorptionsenergien von verschiedenen Perylenderivaten. Die Werte von [Taborski] wurden aus den dort veröffentlichten Spektren abgelesen. Die Tatsache, daß Struktur B₂ im unmodifizierten Perylen nicht aufgespalten ist, ist nicht unbedingt auf den Materialunterschied zurückzuführen, sondern auf die schlechtere Auflösung des Spektrums. Die Interpretation wird von Rechnungen gestützt [Taborski].

Struktur		Zuordnung	Perylen [Taborski]	PTCDA [Taborski]	PTCDI [Taborski]	MPP
A ₁	Kern	C1s->LUMO	284,6	284,4	284,4	284,6
A ₂	Kern	C1s->LUMO	285,0	284,8	284,8	284,9
B ₁	Kern	C1s->LUMO+1 C1s->LUMO+2 C1s->LUMO+3		285,5	285,8	285,9
B ₂	Kern	C1s->LUMO+1 C1s->LUMO+2 C1s->LUMO+3	286,0	286,2	286,2	286,3
	Kern	C1s->LUMO+4 C1s->LUMO+6	286,7	286,6		
	Kern	C1s->LUMO+4 C1s->LUMO+6		287,2	286,9	
C	Restgruppen	C1s->LUMO		288,3	287,7	287,9
D	Restgruppen	C1s->LUMO+1 C1s->LUMO+2 C1s->LUMO+3		288,8	288,5	288,7
	Restgruppen	C1s->LUMO+5 C1s->LUMO+7		288,5	289,2	
E	Restgruppen	C1s->LUMO+5 C1s->LUMO+7		290,0	289,6	289,7
	Restgruppen	N1s ->LUMO+1			401	400,8
	Restgruppen	N1s ->LUMO+2				402,3
	Restgruppen	O1s -> LUMO		531,6	531,3	530,8
	Restgruppen	O1s -> LUMO+1		532,8	532,6	532,0
	Restgruppen	O1s -> LUMO+2			533,4	533,3
	Anhydrid	O1s -> LUMO		534,9		

Während Taborski et al. aber an der C-Kante nur drei breite Strukturen sehen und das Vorhandensein der Doppel-Strukturen aus den bearbeiteten Spektren nach Herausrechnen der experimentell bedingten Verbreiterung erhalten, können wir die dort postulierten Feinstrukturen direkt sehen. Die dort vermuteten Energiepositionen werden bestätigt. Aus dem Vergleich mit den Literaturdaten kann man folgende Zuordnung ableiten: Die ersten zwei Doppel-Strukturen A und B im Spektrum sind für alle Perylenderivate und das unmodifizierte Perylen sehr ähnlich. Ihre oben ausgeführte Interpretation als Anregungen der C-Atome innerhalb des allen Perylenen gemeinsamen Perylen-Kerns wird daher und aufgrund von Hückel-Rechnungen [Taborski] bestätigt. Struktur A entspricht einer Anregung ins LUMO. Die Aufspaltung in A_1 und A_2 kann auf unterschiedliche Abschirmung des C1s-Lochs an unterschiedlichen Bindungsplätzen innerhalb des Perylen-Kerns zurückgeführt werden. Struktur B ist dementsprechend ebenfalls in B_1 und B_2 aufgespalten. Sie kann Anregungen ins LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 zugeordnet werden. Auf der rechten Flanke von Struktur B können der Hückel-Rechnung von [Taborski] zufolge noch Anregungen in das LUMO+4 und das LUMO+6 eine Rolle spielen.

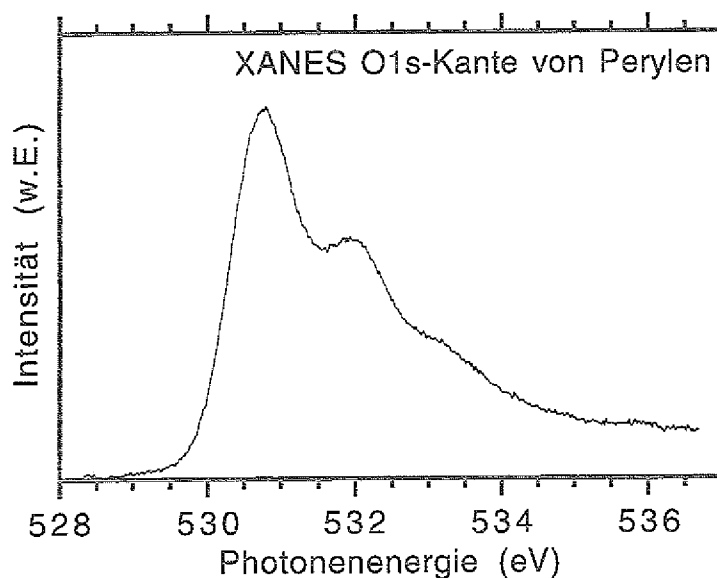


Abb. 40. O1s-Kantenspektrum von MPP. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

Bei den höherenergetischen Strukturen C, D und E gibt es Unterschiede zwischen den Derivaten. In unmodifiziertem Perylen fehlen sie, abgesehen von einer breiten Struktur um 289 eV. Sie sind daher auf die Restgruppen der Perylen-Derivate zurückzuführen. Die Strukturen zeigen keine Aufspaltung wie A und B, sind jedoch breiter. C wäre dann eine

Anregung ins LUMO, D entspricht Anregungen ins LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3, und E entspricht Anregungen in das LUMO+5 und LUMO+7, da diese Bänder der Hückel-Rechnung zufolge eine hohe Zustandsdichte auf den Seitengruppen haben. Der Unterschied in den Intensitätsverhältnissen der Strukturen C und D, verglichen mit den Anregungen A und B, kann auf unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten oder auf einen Unterschied in der lokalen Zustandsdichte für die verschiedenen Bänder zurückzuführen sein. Der Abstand von C und D ist mit 0,8 eV kleiner als der von A und B (1,3 eV). Eine Verschiebung kann durch unterschiedliche Abschirmung des Innerschalen-Loches an unterschiedlichen Bindungsplätzen verursacht sein.

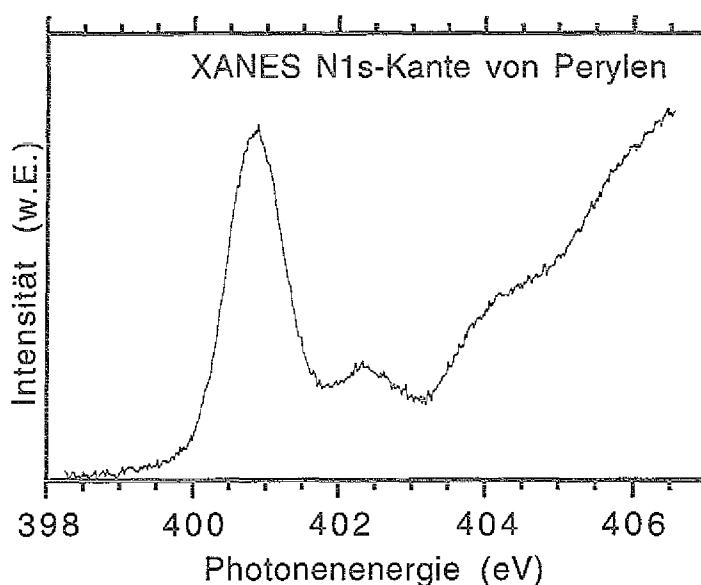


Abb. 41 N1s-Kantenspektrum von MPP. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

Die O1s-Kante (Abb. 40) zeigt drei Strukturen bei 530,8 eV, 532,0 eV und 533,3 eV. Der Vergleich mit den Literaturwerten an PTCDI zeigt gute Übereinstimmung, während in PTCDA der Einfluß der Anhydrid-Gruppe deutlich wird. Wir deuten die ersten beiden Anregungen in Anlehnung an [Taborski] als Übergänge in das LUMO und LUMO+1, wobei höhere Anregungen nicht ausgeschlossen werden können. Das Spektrum der N-Kante (Abb. 41) ähnelt dem von PTCDI [Taborski]. Zwei Strukturen werden aufgelöst. In PTCDI ist der Übergang aus dem N1s in das LUMO dipolverboten. Daher kann es sich auch im MPP nur um Anregungen in das LUMO+1 und LUMO+2 handeln. Weder an der O-Kante noch an der N-Kante ist eine Veränderung durch Aufdampfen von C₆₀ zu beobachten.

Auf die Perylschicht wurden 0,4 bzw. 0,8 ML C_{60} aufgedampft (Abb. 39, mittlere Kurven). In Abb. 42 erkennt man, daß sich das gemessene Spektrum an 0,4 ML C_{60} /Perylen (oben, durchgezogen) gut als gewichtete Summe (oben, punktiert) der gemessenen Spektren der Einzelmaterialien (unten) darstellen läßt. Es gibt kein Anzeichen für eine chemische Reaktion.

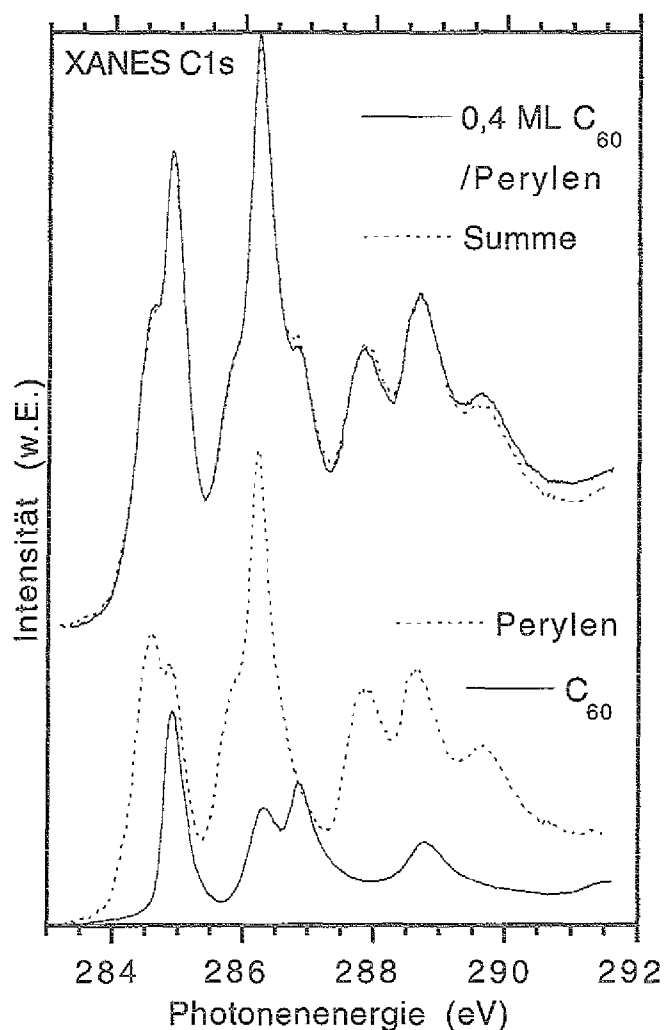


Abb. 42. Gemessenes Spektrum an 0,4 ML C_{60} /MPP (oben durchgezogen) im Vergleich mit der Summe (oben punktiert) aus den gewichteten Spektren der Einzelmaterialien C_{60} (unten durchgezogen) und MPP (unten punktiert).

Der tiefste unbesetzte Zustand des Perylen liegt im XANES-Spektrum bei etwas niedrigeren Energien als das LUMO des C_{60} . Da die mit XPS bestimmten Bindungsenergien des C1s-Niveaus von C_{60} und der Hauptlinie von Perylen gleich sind, scheint das zunächst im Widerspruch dazu zu stehen, daß der HOMO-LUMO-Abstand bei C_{60} kleiner ist als die

Energielücke im Perylen. Man darf aber nicht vergessen, daß man bei XANES ein Innerschalenexziton produziert. Die Coulombanziehung zwischen beiden Ladungen bewirkt eine Absenkung der unbesetzten Zustände. Dabei kann die Coulombladung des Loches in verschiedenen Materialien unterschiedlich stark abgeschirmt sein, weshalb die unbesetzten Zustände unterschiedlich stark abgesenkt werden können. Mit Aussagen über die relativen Positionen der unbesetzten Zustände verschiedener Materialien zueinander muß man daher vorsichtig sein.

DTPP und C₆₀

UPS und XPS an C₆₀/DTPP

Im UPS-Valenzbandspektrum von DTPP in Abb. 43 erkennt man drei deutliche Strukturen a, c und e (s. Tab. 15). Dazwischen scheinen noch zwei weniger intensive Strukturen b und d zu liegen. Die violette Färbung der Probe spricht dafür, daß es sich um die in der Literatur als III-Form bezeichnete Modifikation von DTPP handelt.

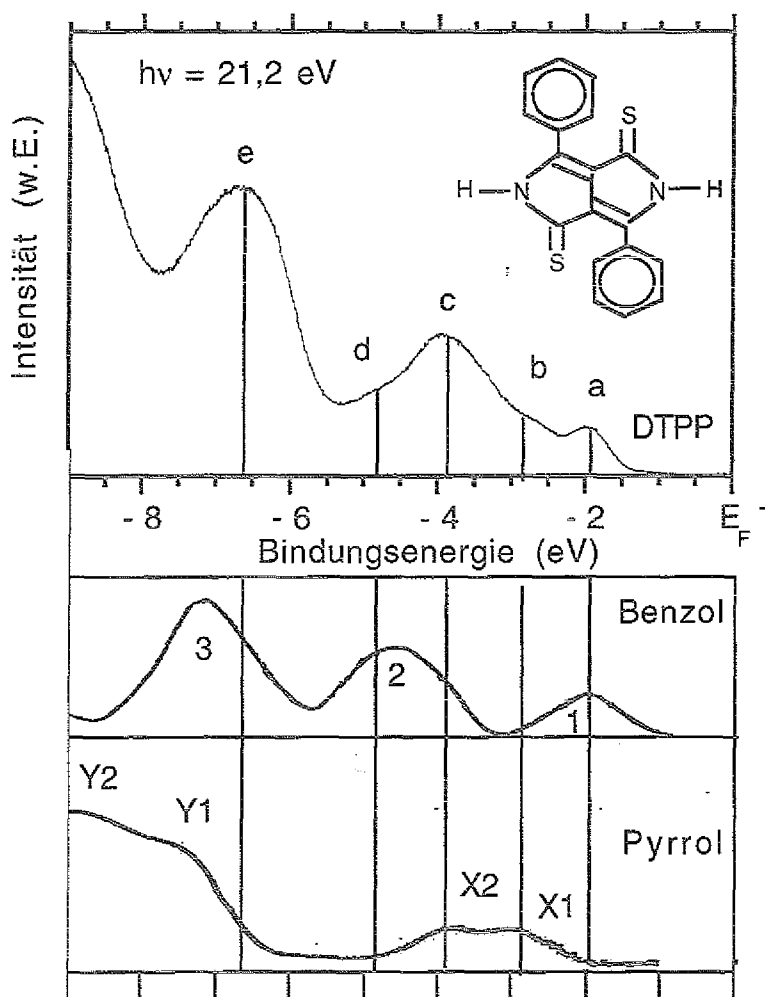


Abb. 43. Oben UPS-Valenzbandspektrum von DTPP. Mitte: UPS-Valenzbandspektrum ($h\nu = 21,2$ eV) von kondensiertem Benzol [Yu]. Unten: UPS-Valenzbandspektrum ($h\nu = 21,2$ eV) von kondensiertem Pyrrol [Netzer]. Aufgetragen ist jeweils die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie. Die Streckung der Energieskala ist für alle Spektren gleich. Die Literaturspektren sind auf der Bindungsenergieskala so verschoben dargestellt, daß die Strukturen mit denen des DTPP näherungsweise übereinstimmen.

DTPP setzt sich aus den Bausteinen Pyrrol (C_4H_5N), Benzol (C_6H_6) und Thioketo-Schwefel zusammen. Das UPS-Spektrum von DTPP zeigt daher Ähnlichkeit mit denen von Benzol und Pyrrol. Im UPS-Spektrum von kondensiertem Benzol [Yu] erkennt man drei einfache Strukturen 1, 2 und 3 (Abb. 43, Mitte) (Tab. 15). Im Vergleich dazu zeigt das Spektrum von Pyrrol [Netzer] zwei Doppelstrukturen X1, X2 und Y1, Y2.

Das Benzol-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem DTPP-Spektrum. Nimmt man an, daß Struktur a im DTPP-Spektrum der Struktur 1 im Benzol-Spektrum entspricht, dann stimmt der Abstand der Strukturen 1, 2 und 3 im Benzol-Spektrum nicht gut mit dem Abstand der Strukturen a, c und e des DTPP-Spektrums überein. Die Strukturen b und d finden keine Erklärung durch das Benzol-Spektrum. Betrachtet man jetzt das Pyrrol-Spektrum und verschiebt es auf der Energieskala so, daß Struktur X1 bei derselben Energie wie Struktur b im DTPP-Spektrum zu liegen kommt, so kann Position und Intensität der Strukturen im DTPP-Spektrum aus der Überlagerung der Spektren von Pyrrol und Benzol verstanden werden. Struktur e erscheint allerdings verschoben. Hier kann das Spektrum durch die Bindung der Pyrrol-Ringe modifiziert sein oder der nicht berücksichtigte Schwefel kann eine Rolle spielen. Die einfache Näherung des Spektrums als Summe der Spektren der Molekülbausteine liefert jedoch eine relativ gute Erklärung.

Tabelle 15. UPS-Bindungsenergien (eV) in DTPP, Pyrrol [Netzer] und Benzol [Yu], abgelesen aus den oben dargestellten Spektren. Zuordnung für Pyrrol nach [Netzer] und für Benzol nach [Huber].

Struktur	UPS-Bindungsenergie e (eV) DTPP	UPS-Bindungsenergie (eV) Pyrrol	UPS-Ionisierungsenergie (eV) Benzol
a	-1,9		-1,9 ($\pi:1e_{12}$)
b	-2,7	-2,8 ($\pi:1a_2$)	
c	-3,9	-3,9 ($\pi:2b_1$)	-3,5 ($2e_{2g}$)
d	-4,8		
e	-6,7	-7,3 ($9a_1, 6b_2$)	-7,2 ($1b_{1u}$)

Bei Aufdampfen von C_{60} sieht man die charakteristischen Strukturen des C_{60} zusätzlich zu denen des DTPP aufwachsen (Abb. 44 oben, durchgezogen). Durch Superposition der Spektren der Einzelkomponenten C_{60} und DTPP läßt sich das Spektrum an der dünnen C_{60} -Schicht auf DTPP simulieren. Für die Superposition wurden die Spektren der Einzelkomponenten in derselben Gewichtung addiert, wie sie unten im Bild dargestellt sind.

Das gemessene Spektrum an C_{60} /DTPP besteht zu 30% aus DTPP-Valenzbandstrukturen und zu 70% aus C_{60} -Valenzbandstrukturen. Insbesondere bei den Orbitalen der am schwächsten gebundenen Valenzelektronen nahe der Fermikante decken sich gemessenes Spektrum und Superposition sehr gut. Man kann keine Verbreiterung oder Deformation durch den Kontakt beider Materialien erkennen, so daß geschlossen werden kann, daß die Materialien nicht miteinander reagieren. Es gibt kein Anzeichen für einen Grundzustandsladungstransfer.

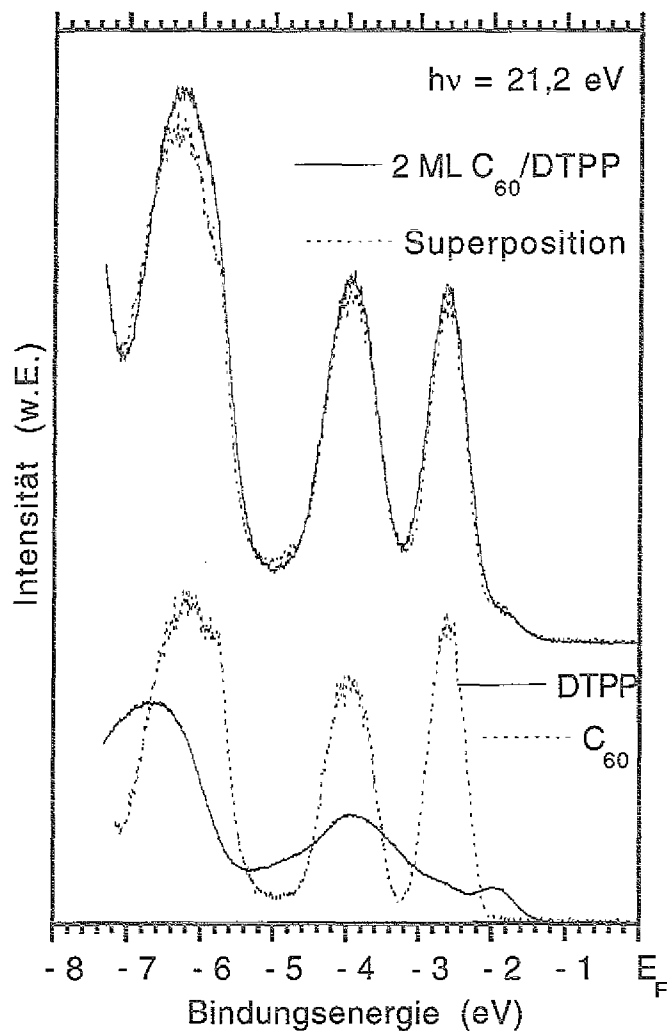


Abb. 44. Valenzband von C_{60} auf DTPP (oben durchgezogen) und Summe (oben punktiert) aus den gewichteten Einzelspektren an DTPP (unten durchgezogen) und C_{60} (unten punktiert).

Aus der Superposition des Grenzschichtspektrums läßt sich die relative Lage der Valenzbandoberkante des DTPP zu der Oberkante des HOMO im C_{60} ablesen (Abb. 45). Mit einem Wert von -2,1 eV für das C_{60} und -1,4 eV für das DTPP ergibt sich ein Abstand der Bandkanten von 0,7 eV und somit ein Wert von 1,6 eV für die Transferenergie (Tab. 16). Da die Absorptionsenergie des Singulett mit 1,4 eV kleiner ist als diese, ist kein Elektronentransfer aus dem Singulett und erst recht nicht aus dem noch schwächer gebundenen Triplett möglich. Für DTPP erwartet man also keine Erhöhung der Photoleitfähigkeit durch das C_{60} .

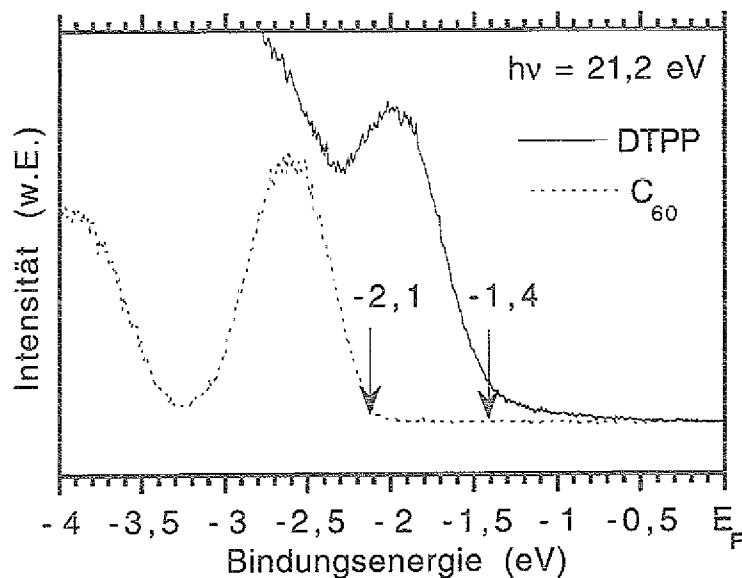


Abb. 45. Valenzbandoberkanten von DTPP und C_{60} in der Grenzschrift (aus Abb. 44).

Tabelle 16. UPS-Bindungsenergien der Bandkanten von DTPP und C_{60} , Abstand der Bandkanten in der Grenzschrift, hieraus berechnete Transferenergie und die Singulettenergie aus der Absorption [Mizuguchi]. Phosphoreszenzdaten für die Bestimmung des Triplett sind nicht bekannt.

Material	UPS-Bindungsenergie (eV)	Abstand (eV)	Transferenergie (eV)	Singulett E_s (eV)
DTPP VB-Kante	-1,4	0,7	1,6	1,4
HOMO-Kante C_{60}	-2,1			

Das C1s-Niveau von DTPP (Abb. 46, Kreise) beinhaltet vier Strukturen (Tab. 17). Die Aufspaltung lässt sich als chemische Verschiebung durch die unterschiedlichen Bindungsplätze des Kohlenstoffs verstehen. Für Kohlenstoff existieren in DTPP 3 verschiedene Bindungsplätze. Von den insgesamt 16 C-Atomen des Moleküls befinden sich 12 in den Benzol-Ringen und haben also nur Bindungen zu C und H. 4 C-Atome in den Pyrrol-Ringen haben eine Bindung zu N. Da die Elektronegativität von N größer ist als die von C, zieht er die Bindungselektronen an sich. Die übrigen Elektronen des C-Atoms sind dann stärker gebunden.

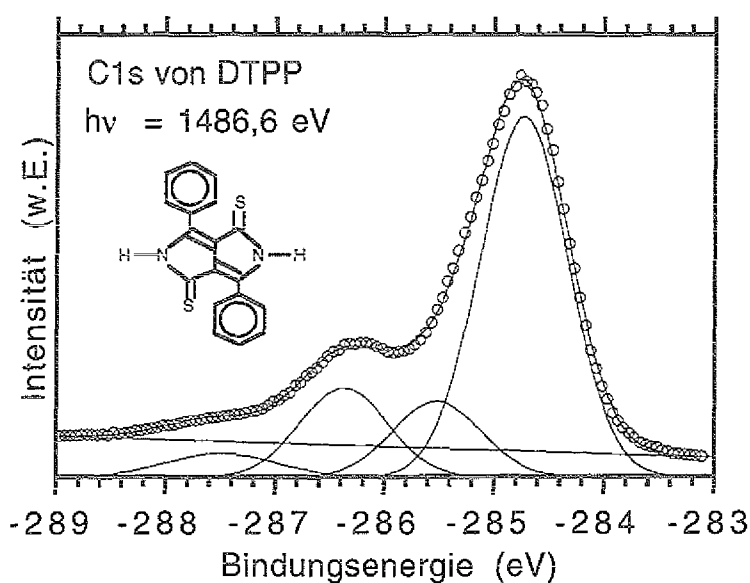


Abb. 46 C1s-Niveau von DTPP und Kurvenanpassung. Die Kreise zeigen die Meßpunkte, die durchgezogene Linie ist die Summe aus den unteren vier Gaußkurven und einem linearen Untergrund. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

In Pyrrol (C_4H_5N) ergibt sich dadurch eine Verschiebung von 0,4-0,6 eV zu höheren Bindungsenergiebeträgen hin relativ zu Benzol [Gelius2]. Allgemein kann nach [Beamson] für Stickstoffverbindungen mit Einfachbindungen die Verschiebung zwischen 0,5 und 1,4 eV betragen. Von den 4 an N gebundenen C-Atomen des DTPP besitzen 2 zusätzlich noch eine Doppelbindung zu S. Diese Thio keto-Gruppe verursacht eine zusätzliche Absenkung um 0,9 eV [Gelius]. Demnach würde man eine dreifach aufgespaltene C1s-Linie im Verhältnis 6:1:1, erwarten, wobei die Nebenlinien in einem Abstand von 0,5 und 1,4 eV von der Hauptlinie liegen sollten. Aus einer Kurvenanpassung erhält man das Intensitätsverhältnis 5:1:1. Das entspricht ungefähr den erwarteten Intensitäten, jedoch sind die Energieabstände etwas größer als für Pyrrol erwartet (Tab. 17). Die zweite Linie liegt im Abstand 0,8 eV vom

Hauptmaximum. Das deutet darauf hin, daß die Bindung durch den Stickstoff im Pyrrolo-Pyrrol-Ring stärker ist als im Pyrrol. Die dritte Linie ist, wie entsprechend dem Einfluß des Thioketo-Schwefels zu erwarten ist, zu der zweiten Linie um 0,9 eV verschoben. Die vierte Linie kann als shake-up gedeutet werden. Dabei wird parallel zur Photoemission ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben. Dem Photoelektron fehlt diese Übergangsenergie, weshalb neben der Hauptlinie eine um diese Energie versetzte Struktur entsteht. Da es sich um elektronische Anregungen handelt, werden in den shake-up Strukturen außer den optisch erlaubten Übergängen auch dipolverbotene Übergänge widerspiegelt. Die shake-up-Linie liegt im Abstand 2,3 eV vom Hauptmaximum. Da das erste Absorptionsmaximum bei 1,4 eV liegt, kann es sich nicht um den niedrigsten optischen Übergang handeln. Auch zu den anderen Linien sollte es shake-up-Strukturen geben, jedoch werden sie nicht aufgelöst. Auch am C1s-Niveau kann man das Aufwachsen des C₆₀ beobachten (Abb. 47, punktierte Linie). Bildet man die Differenz der Spektren von DTPP mit und ohne C₆₀, ergibt sich eine einzelne Linie, die der des C1s von C₆₀ entspricht. Keinerlei Verbreiterung oder Verschiebung durch das Aufwachsen von C₆₀ wurde festgestellt.

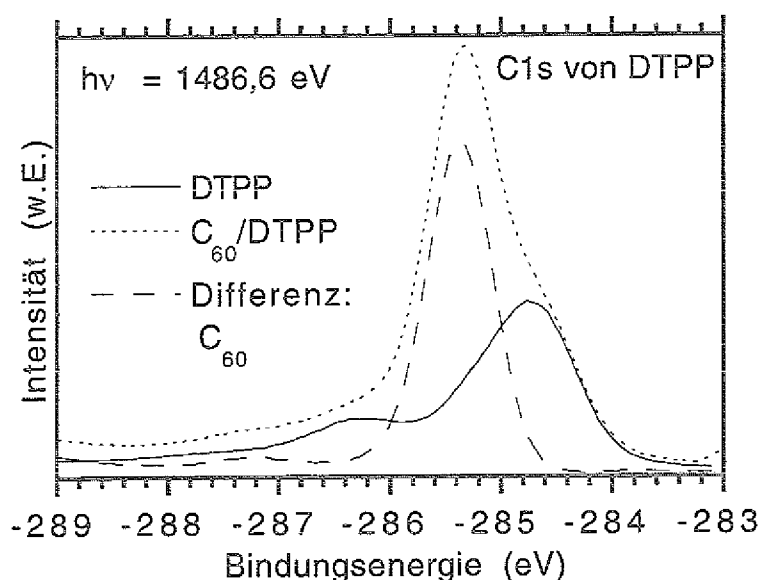


Abb. 47 C1s-Niveau von DTPP (durchgezogen) und von 2 ML C₆₀/DTPP (punktiert). Das Differenzspektrum (gestrichelt) entspricht einem Spektrum des C1s-Niveaus von C₆₀. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Tabelle 17. XPS-Bindungsenergien (eV) in C_{60} /DTPP.

Niveau	Energie (eV)	
DTPP C1s	-284,7	Benzol-Ring
DTPP C1s	-285,5	Pyrrol-Ring
DTPP C1s	-286,4	Thioketo-Pyrrolring
DTPP C1s	-287,5	shake-up
C_{60} C1s	-285,3	
DTPP N1s	-400,3	Pyrrolring
DTPP S2p _{3/2}	-162,0	S2p _{3/2}
DTPP S2p _{1/2}	-163,2	S2p _{1/2}
DTPP	-164,3	shake-up
DTPP	-165,4	shake-up

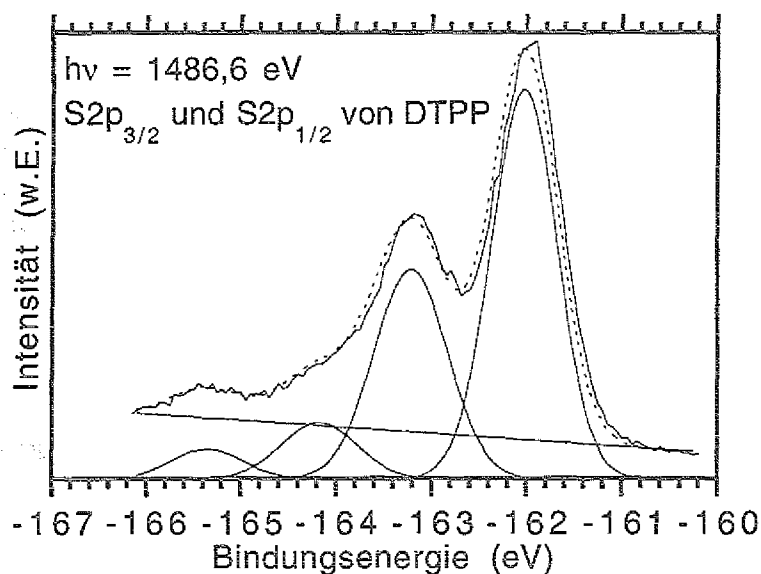


Abb. 48. S2p-Spektrum von DTPP (durchgezogene Kurve oben) und Kurvenanpassung (gepunktete Kurve) als Summe aus vier Gaußkurven (durchgezogene Kurven unten) über einem linearen Untergrund. Die intensivste Linie ist das S2p_{3/2}-Niveau, die zweitstärkste das S2p_{1/2}-Niveau, daneben die entsprechenden shake-up-Linien. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

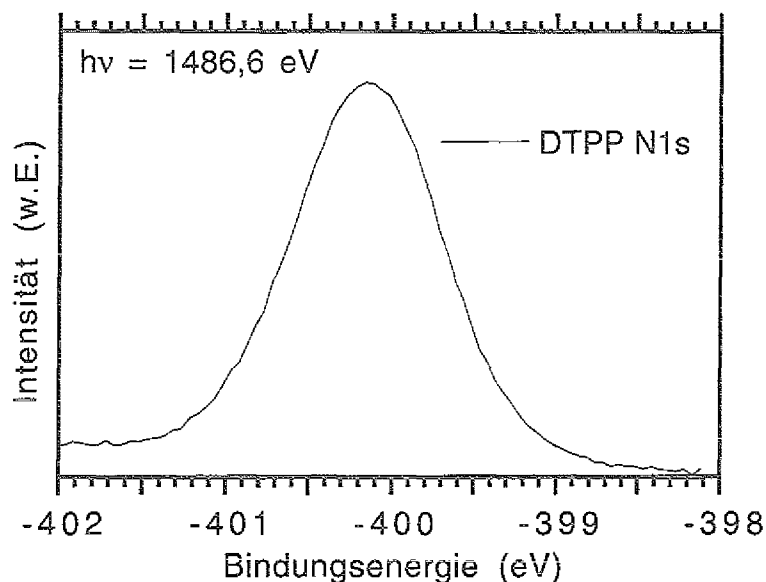


Abb. 49. N1s-Niveau von DTPP. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Das S2p-Spektrum (Abb. 48) besteht aus vier Linien, wie durch die Kurvenanpassung ersichtlich wird. Die stärksten beiden entsprechen den um 1,2 eV aufgespaltenen Multipletts $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$. Sowohl Intensitätsverhältnis als auch Aufspaltung entsprechen den Literaturwerten für das S2p-Niveau. Es gibt nur einen Bindungsplatz, weshalb man keine chemische Aufspaltung erwartet. Die beiden schwächeren Linien haben ungefähr dasselbe Intensitätsverhältnis und dieselbe Aufspaltung wie die beiden Hauptlinien, sind jedoch wie die schwächste Linie im C1s-Spektrum um 2,3 eV zu diesen verschoben. Sie können daher als shake-up-Anregungen verstanden werden.

Im N1s-Spektrum (Abb. 49) sieht man nur eine einzelne Linie, was die Äquivalenz der beiden Bindungsplätze des Stickstoffs bestätigt. Weder bei S2p-Emission, der O1s-Linie noch bei der N1s-Linie erkennt man eine Veränderung bei Aufdampfen von C_{60} .

XANES an C₆₀/DTPP

An der Kohlenstoffkante von DTPP-III (Abb. 50 unten) sieht man zwei Strukturen bei 285,0 eV und bei 286,7 eV. Hierbei handelt es sich um Anregungen von C1s in das LUMO.

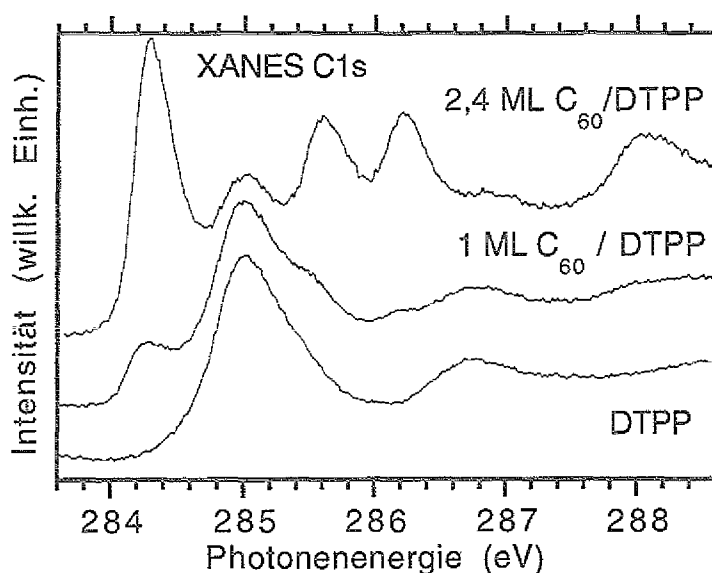


Abb. 50. C-Kante von C₆₀/DTPP. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

Tabelle 18. XANES-Absorptionsenergien von DTPP.

	Zuordnung nach [Hennig]	Absorptions- energie (eV) DTPP	Absorptions- energie (eV) Pyrrol [Hennig]	
	C1s -> LUMO π^*	285,0		Benzol-Ring
	C1s -> LUMO π^*	286,7		Thioketo-Pyrrol-Ring
1	N1s -> LUMO π^*	399,4	402,3	Pyrrol-Ring
2	N1s -> π^*	401,0		Thioketo-Einfluß
3	N1s -> π^*	403,0		Pyrrol-Ring
4	N1s -> σ^*	407,0	407,0	Pyrrol-Ring
5	N1s -> σ^*	409,0		
6	N1s -> σ^*	413,0	413,5	Pyrrol-Ring

Wie aus den XPS-Spektren ersichtlich (Abb. 47), ist das C1s-Niveau in drei Linien aufgespalten, wobei die zweite Nebenlinie im Abstand von 1,5 eV vom Hauptmaximum liegt. Innerhalb der Fehlergrenzen entspricht diese Aufspaltung dem Abstand der Strukturen im XANES-Spektrum (1,7 eV). Die Anregungen aus der C1s-Nebenlinie mit 0,6 eV Abstand vom Hauptmaximum können nicht aufgelöst werden. Bei der ersten Absorptionslinie handelt es sich daher um Anregungen in den Benzolringen, bei der zweiten wahrscheinlich um Anregungen im Thioketo-Pyrrol. Analog zu Benzol und Pyrrol wären sie dann π^* -artig [Hennig] [Horsley].

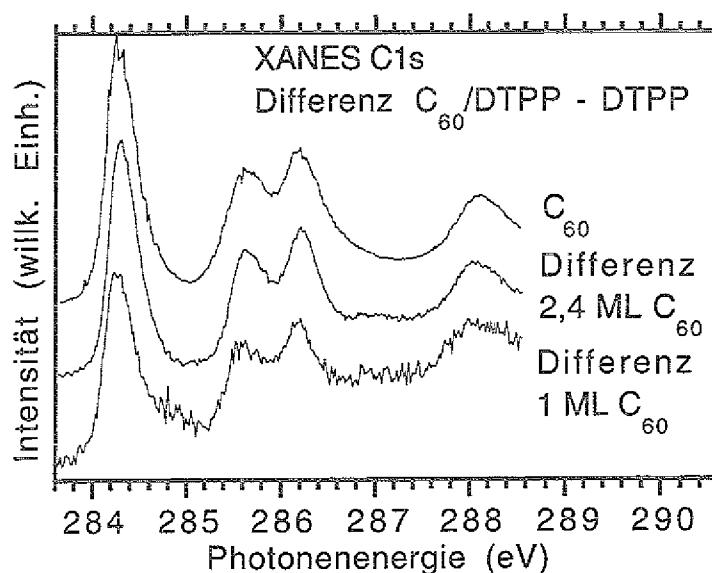


Abb. 51. Die gewichtete Differenz zwischen den XANES-Spektren der C-Kante von C₆₀/DTTP und DTTP aus Abb. 50 im Vergleich zum Spektrum von reinem C₆₀ (ganz oben).

Auf die DTTP-III-Schicht wurden 1 ML C₆₀ (Abb. 50, mittlere Kurve) bzw. 2,4 ML C₆₀ (Abb. 50, obere Kurve) aufgedampft. Der Vergleich der Differenzkurven zwischen den Monolagen-Spektren und dem Spektrum an reinem DTTP mit einem Spektrum an reinem C₆₀ zeigt gute Übereinstimmung (Abb. 51). Die gemessenen XANES-Spektren an dünnen C₆₀-Schichten auf DTTP setzen sich additiv aus den Spektren der Einzelkomponenten zusammen. Man findet keinen Hinweis auf eine chemische Reaktion zwischen DTTP-III und C₆₀.

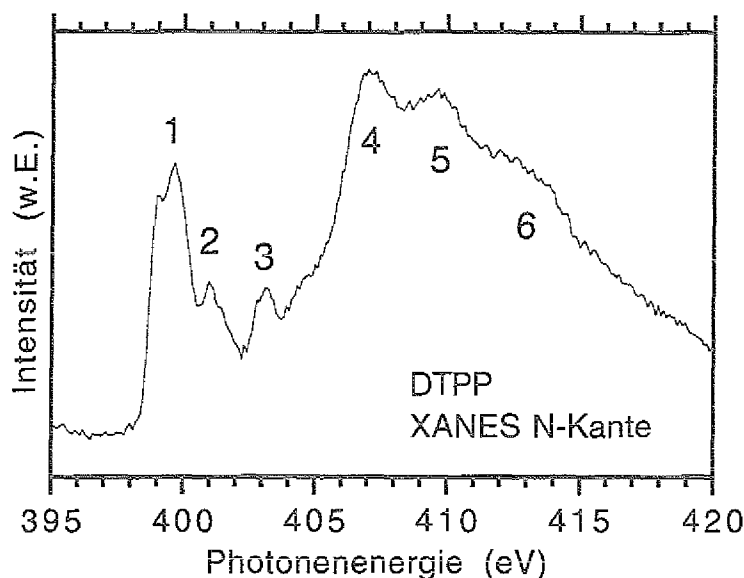


Abb. 52. N-Kante von DTPP. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

An der N1s-Kante wurden sechs Strukturen aufgelöst (Abb. 52, Tab. 18). Da das N1s-Innerschalenniveau nur eine einzelne Linie zeigt, sieht man hier das direkte Abbild der unbesetzten Zustände am N-Atom, und nicht, wie bei der C-Kante, eine Überlagerung von Anregungen aus den aufgespaltenen C1s-Innerschalenniveaus. Das XANES-N-Kanten-Spektrum an Pyrrol in der Gasphase [Hennig] zeigt drei Strukturen (Tab. 18). Der niederenergetischste Übergang findet sich bei allen Stickstoffverbindungen mit Einfachbindung und kann als Übergang von $N1s \rightarrow 2p\pi^*(3b_1)$ interpretiert werden [Hennig]. Der Stickstoff in Pyridin (C_5N) verursacht eine Aufspaltung des im Benzol dreifach entarteten LUMO in zwei um 0,6 eV getrennte Niveaus [Dudde]. Eine ähnliche Aufspaltung kann die Doppelstruktur 1 erklären. Bei Pyrrol-Derivaten wurden von [Hennig] zusätzliche Strukturen beobachtet. Thiazol (C_3NS) zeigt eine Aufspaltung der ersten Absorptionsstruktur um 2,0 eV. Auch beim DTPP wird die Aufspaltung in die Strukturen 1 und 2 daher auf das S-Atom zurückzuführen sein. Die Anwesenheit des Thioketo-Schwefels hat also einen Einfluß auf die lokale unbesetzte Zustandsdichte am N-Atom. Bei Struktur 3 kann es sich um einen π^* -Übergang handeln, der im Pyrrol ($N1s \rightarrow 2p\pi^*(2a_2)$) dipolverboten ist, aber aufgrund vibronischer Kopplung eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit haben kann. Die höheren Anregungen können σ^* -Übergängen zugeordnet werden [Hennig]. Aus den C- und N-Kanten-Spektren ergeben sich keine Anzeichen für eine chemische Reaktion zwischen DTPP-III und C_{60} .

PVK und C₆₀

UPS und XPS an C₆₀/PVK

Bei den PVK-Proben mußte eine durch das Auslösen von Photoelektronen bedingte Aufladung der Proben mit Hilfe einer Elektronenkanone kompensiert werden. Damit bietet man der Probe langsame Elektronen zur Neutralisation an und optimiert das Spektrum auf Strukturschärfe. Bei leichter Über- oder Unterkompensation verschiebt sich allerdings das Spektrum auf der Bindungsenergieskala, ohne daß die korrekte Position exakt bestimmt werden kann. Der Fehler in der absoluten Bindungsenergie wird auf 0,3 eV abgeschätzt. Wiederum ist aber für uns nur der relative Abstand der Strukturen von C₆₀ und Polymer in einer Schichtprobe von Belang und nicht die Absolutenergien. Das so aufgenommene Valenzbandspektrum ist von der Form her für unterschiedliche Proben reproduzierbar. Abb. 53 zeigt ein UPS-Valenzbandspektrum von einer aufgedampften PVK-Probe (gestrichelte Linie).

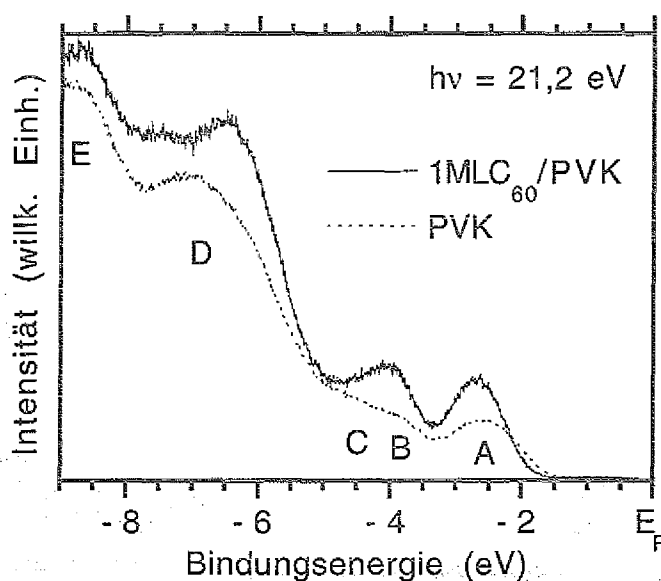


Abb. 53. Valenzbandspektren von aufgedampftem PVK und C₆₀/PVK. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Die gute Übereinstimmung des Spektrums mit Spektren [Beamson] von aus der Lösung von PVK in Chloroform präparierten Proben zeigt, daß hier bei der Vakuumdeposition tatsächlich das Polymer entsteht und nicht etwa kleinere Bruchstücke als das Monomer aufgedampft werden. Sowohl die Bindungsenergien als auch Form und Intensitätsverhältnisse der Strukturen stimmen mit den Literaturspektren überein. In Abb. 53 oben ist ein Spektrum an

einer dünnen C_{60} -Schicht auf dieser Probe dargestellt (durchgezogene Linie). Durch das Aufdampfen von C_{60} werden auch die Strukturen, die dem PVK angehören, schärfer, was sich insbesondere an der Bandkante bemerkbar macht. Das deutet auf eine leichte Restaufladung bei dem Spektrum an reinem PVK hin und auf eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch das C_{60} . Im Valenzband von PVK sieht man fünf Strukturen. Die am schwächsten gebundene Struktur A ist zentriert bei -2,6 eV (Tab. 19). Zwischen -3 eV und -5 eV scheinen noch zwei schwächere Strukturen B und C zu liegen. Deutlich sind bei -7,0 eV bei -9 eV zwei Strukturen C und E zu erkennen. Bei Aufdampfen von C_{60} sieht man die dem C_{60} zugeordneten Orbitale zusätzlich zu denen des PVK auftauchen (Abb. 53 oben). Anders als bei C_{60} /Poly-3-octylthiophen (P3OT) [Schlebusch] ist die C_{60} -Schicht auf PVK stabil und diffundiert nicht in das Polymer hinein.

Tabelle 19: UPS-Bindungsenergien von PVK.

Material	Struktur	UPS-Bindungsenergie (eV)
PVK	A	-2,6
	B	-3,9
	C	-4,5
	D	-7,0
	E	-9,0

Das gemessene Spektrum an einer dünnen C_{60} -Schicht läßt sich als gewichtete Summe der Spektren der beiden Einzelkomponenten darstellen (Abb. 54). Man kann kein Anzeichen auf eine chemische Reaktion der Materialien oder einen Ladungstransfer erkennen, da es vor allem bei den am schwächsten gebundenen Valenzbandstrukturen keine Verbreiterung oder Verschiebung gibt. Aus dieser Superposition für die Grenzschrift läßt sich die Lage der Valenzbandkanten für die Einzelmaterialeien im Kontakt zueinander ablesen. Die Bandkantenbestimmung in PVK ist wegen des flachen Abfalles schwierig, so daß für die Bestimmung ihrer energetischen Lage die beiden extremsten Werte angegeben werden (Tab. 20). Nimmt man den Wert von -1,25 eV bzw. -1,6 eV für die Valenzbandoberkante von PVK in der Grenzschrift C_{60} /PVK, so beträgt der Abstand zwischen den Valenzbandoberkanten 0,95 eV respektive 0,6 eV. Die Transferenergie, die benötigt wird, um ein Elektron auf dem C_{60} und ein Loch auf dem PVK zu erhalten, beträgt dann 1,35 eV bzw. 1,7 eV und ist somit kleiner als die aus der Lumineszenz erhaltene Energie der Singulett-Exzitonen (3,0 eV und 2,3 eV) [Pope]. Lichtinduzierter Elektronentransfer auf das C_{60} ist möglich. Tatsächlich wurde für dieses System auch schon ein lichtinduzierter Elektronentransfer nachgewiesen [Wang]. Eine Erhöhung der Photoleitfähigkeit von PVK durch Zugabe von C_{60} ist zu erwarten.

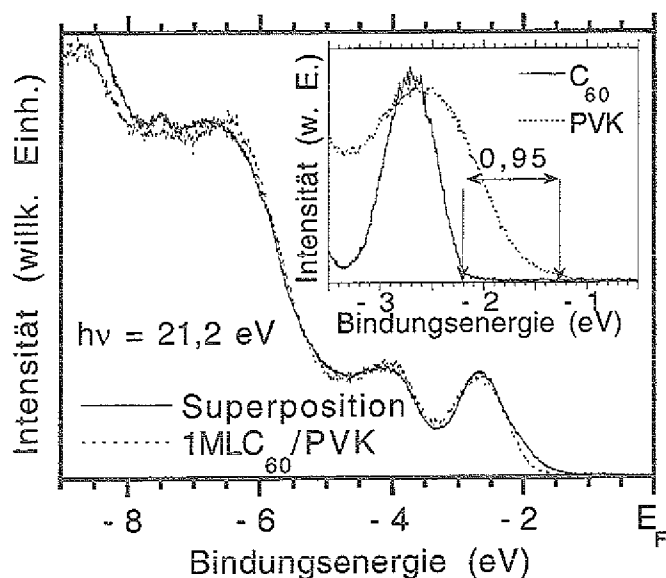


Abb. 54. Gemessenes Valenzbandspektrum von C_{60} /PVK verglichen mit der gewichteten Summe aus den Einzelspektren an PVK und C_{60} . Im Inset oben rechts sind die Einzelspektren an C_{60} und PVK dargestellt, wie sie relativ zueinander in der Grenzschicht liegen. Der Abstand der Bandkanten für die Grenzschicht kann direkt abgelesen werden.

Tabelle 20: Valenzbandoberkanten und Abstand der Kanten von PVK und C_{60} . Die Valenzbandkante ist unscharf, weshalb zwei Werte für die extremsten beiden Fälle angegeben wurden. Energie des Singulett aus der Absorption [Pope].

Struktur	Valenzband- kanten (eV)	Kanten- abstand (eV)	Transfer- energie (eV)	Singulett- energie (eV)	Transfer möglich
VB-Kante PVK	-1,25	0,95	1,35	2,3	ja
	-1,6	0,6	1,7		ja
HOMO-Kante C_{60}	-2,2				

Das XPS-Spektrum des C1s-Niveaus (Abb. 55) an der vorliegenden Probe zeigt keine deutliche Struktur, sondern lediglich einen asymmetrischen Peak. Dieser entspricht den unterschiedlichen Bindungsplätzen des Kohlenstoffs im PVK. Möglicherweise ist die schlechte Auflösung der Unterstruktur auf eine unzulängliche Kompensation der Aufladung bei den XPS-Spektren zurückzuführen. Darauf deuten auch die relativ hohen Bindungsenergien hin. In der Literatur findet man XPS-Spektren an PVK-Proben, die aus der Lösung in Chloroform präpariert wurden [Beamson]. Sie zeigen eine Aufspaltung des C1s-Niveaus mit vier Strukturen. Die Bindungsenergien sind in Tab. 21 angegeben. Das gemessene Spektrum läßt sich mit den Literaturwerten für die Intensitätsverhältnisse und Bindungsenergien (um -0,4 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben) anfitzen. Der Grund für die Aufspaltung ist nicht klar. Von den 14 C-Atomen des Monomers besitzen drei eine Bindung zu Stickstoff. Von daher würde man nur eine Aufspaltung in zwei Linien im Intensitätsverhältnis 11:3 erwarten, wobei die zweite bei höheren Bindungsenergiebeträgen im Abstand von 0,5-1,4 eV von der Hauptlinie kann. Offenbar bestehen aber noch andere deutliche Unterschiede in der Bindung der verschiedenen C-Atome. So ist wahrscheinlich, daß das im Polymerrückgrat befindliche C-Atom an den Stickstoff schwächer gebunden ist als die C-Atome im Pyrrol-Ring. Die entsprechende Linie wäre dann bei leicht geringeren Beträgen der Bindungsenergie zu erwarten.

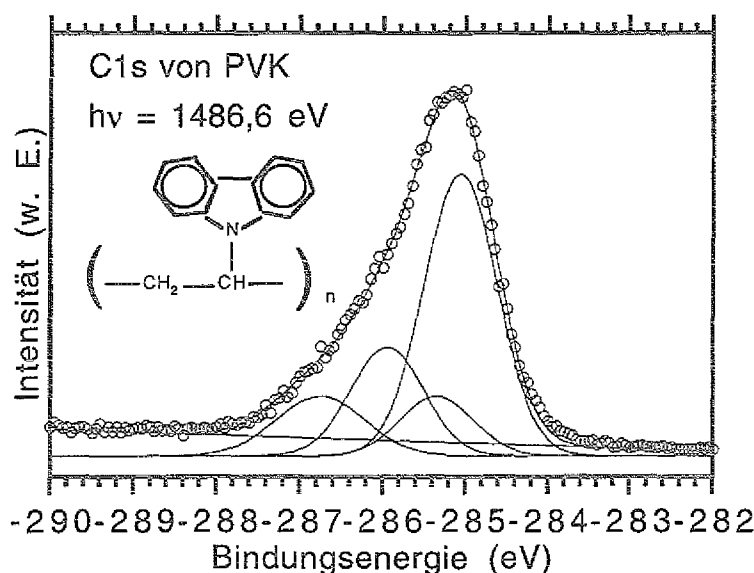


Abb. 55. C1s-Spektrum (Kreise) von PVK und Kurvenanpassung (obere durchgezogene Linie) aus vier Gaußkurven (untere durchgezogene Linien) über einem linearen Untergrund. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

Tab. 21. XPS Bindungsenergien von PVK (aus dem Fit Abb. 55 mit den Literaturwerten) und Literaturwerte [Beamson].

	XPS-Bindungsenergie (eV)	Literaturwerte [Beamson]
C1s	-285,1	-284,7
	-285,4	-285,0
	-286,0	-285,6
	-286,8	-286,4
N1s	-400,9	-400,2

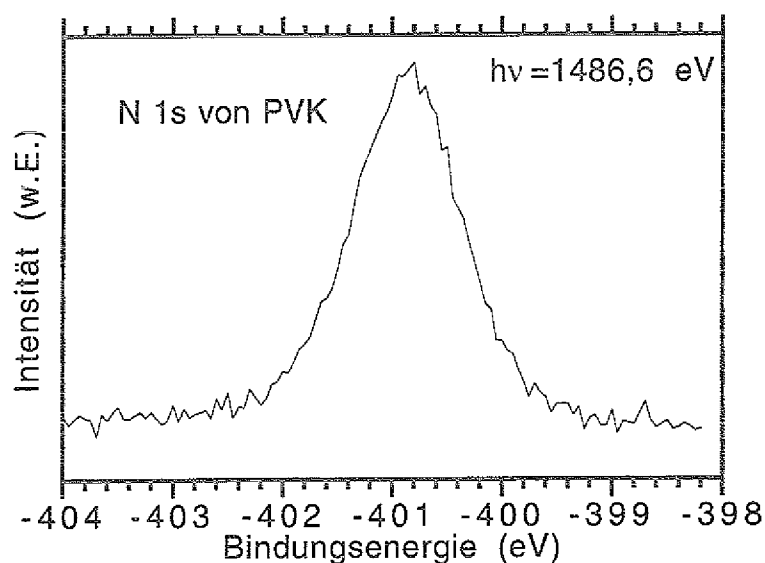


Abb. 56. N1s-Spektrum von PVK. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie.

XANES an C₆₀/PVK

Da bei XANES wie bei allen Absorptionsmethoden nur der Abstand zwischen zwei Niveaus eingeht und nicht ihre absolute Position, spielt Aufladung eine weniger starke Rolle. Lädt sich die Probe auf, sollten alle Energieniveaus gleichmäßig verschoben erscheinen. Daher ist bei der Polymerprobe für XANES keine Kompensation der Aufladung nötig, wie sie für UPS benötigt wird. Der Vergleich verschieden dicker Proben ist daher leichter möglich.

In den XANES-Spektren von drei verschiedenen PVK-Proben (Abb. 57, Tab. 22) lassen sich drei Absorptionsstrukturen identifizieren. Nicht bei allen Proben sind alle Strukturen gleich deutlich. Probenpräparation und Probendicke scheinen einen Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse der Strukturen zu haben. Zwischen verschiedenen Aufdampfproben bestehen leichte Unterschiede. Ebenso geringe Abweichungen gibt es zu der Lösungsmittelprobe (gestrichelt). Jedoch sind die Spektren so ähnlich, daß man sagen kann, daß die Polymerstruktur von aufgedampften und Lösemittelproben sich in den XANES-Spektren nicht unterscheidet. Das Polymer bleibt also entweder beim Aufdampfen unzerstört oder bildet sich bei der Kondensation neu. Das bedeutet insbesondere auch, daß sich die Ergebnisse an den PVK-Aufdampfproben auf die Lösemittelproben übertragen lassen.

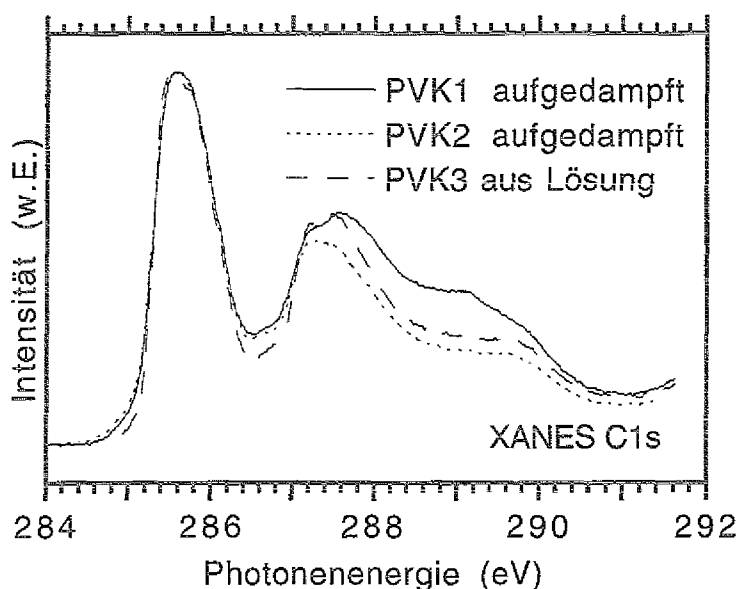


Abb. 57. XANES-Spektren an der C1s-Kante von verschiedenen PVK-Proben. Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie. Spektren von aufgedampften und Lösemittelproben zeigen geringfügige Unterschiede. Insgesamt kann man drei Strukturen erkennen.

Das C1s-Niveau beinhaltet mehrere Linien, die jedoch nicht experimentell aufgelöst wurden. In der Literatur wird jedoch von vier Linien berichtet [Beamson]. Im XANES-Spektrum sind keine entsprechend aufgespaltenen Strukturen sichtbar. Die zweite XANES-Struktur könnte zwar von der energetischen Lage her mit der vierten XPS-Struktur der Literatur übereinstimmen, jedoch müßten dann auch aus den anderen Strukturen Anregungen im XANES-Spektrum auftauchen. Der Abstand der ersten und dritten Struktur entspricht dem der beiden niederenergetischsten π^* -Anregungen im Benzol [Horsley], während die mittlere wahrscheinlich vom Pyrrolring her stammt.

Tabelle 22: XANES-Energien von PVK.

PVK	XANES-Absorptions-energie (eV)
C1s -> LUMO (π^*)	285,6
C1s -> LUMO (π^*)	287,5
C1s -> LUMO (π^*)	289,5

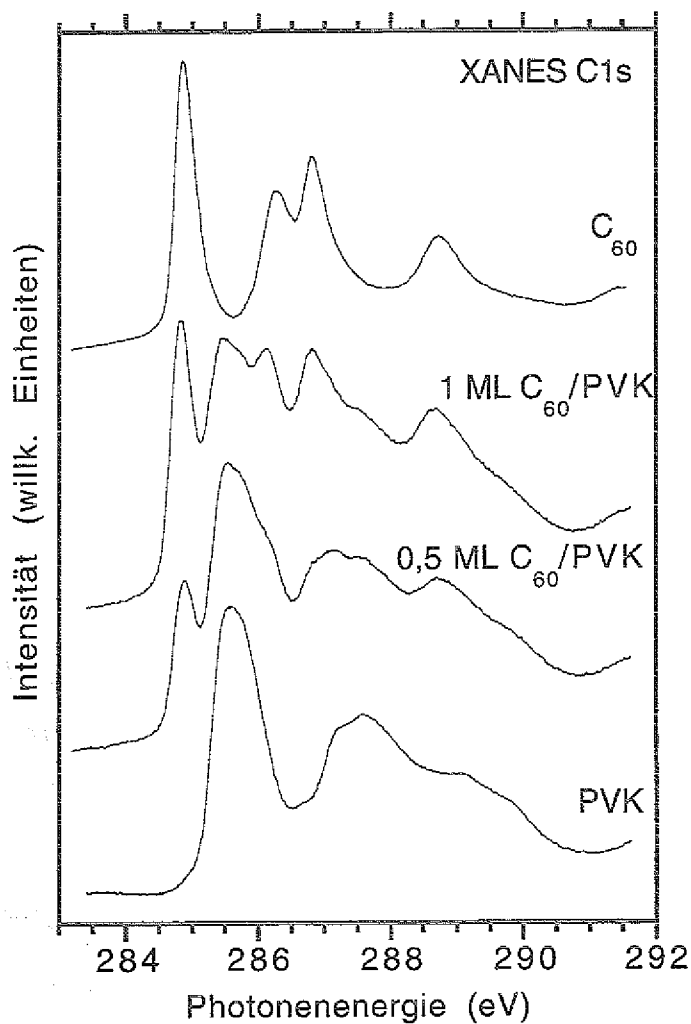


Abb. 58. XANES von C_{60} /PVK (mittlere Kurven). Im Vergleich dazu oben reines C_{60} und unten reines PVK (aufgedampft). Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

Mit wachsender Bedeckung von aufgedampftem C_{60} auf PVK sieht man C_{60} -Strukturen zusätzlich zu den PVK-Strukturen aufwachsen (Abb. 58, mittlere zwei Kurven). Abb. 59 zeigt einen Vergleich des gemessenen XANES-Spektrums an 0,5 ML C_{60} auf PVK mit einer Superposition aus den gewichteten Spektren der beiden Einzelkomponenten. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Es findet sich kein Indiz auf eine chemische Wechselwirkung zwischen den Materialien.

Um einen möglichen Einfluß der Probenpräparationsmethode auszuschließen, wurden auch XANES-Spektren an einer Lösemittelprobe von PVK mit 10% C_{60} (Abb. 60) gemessen. Vergleicht man mit dem Spektrum an reinem C_{60} (gepunktete Linie), so erkennt man am Einsatz der Absorptionskante das dem C_{60} zugehörige LUMO. Es zeigt sich kein Unterschied relativ zu den durch Aufdampfen hergestellten Proben. Lösemittel- und Aufdampfproben sind also vergleichbar, auch in Kombination mit C_{60} . Man beobachtet bei keiner der Proben eine Grundzustandswechselwirkung der Komponenten. Eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit ist daher weder bei aufgedampften noch bei Lösemittelproben zu erwarten.

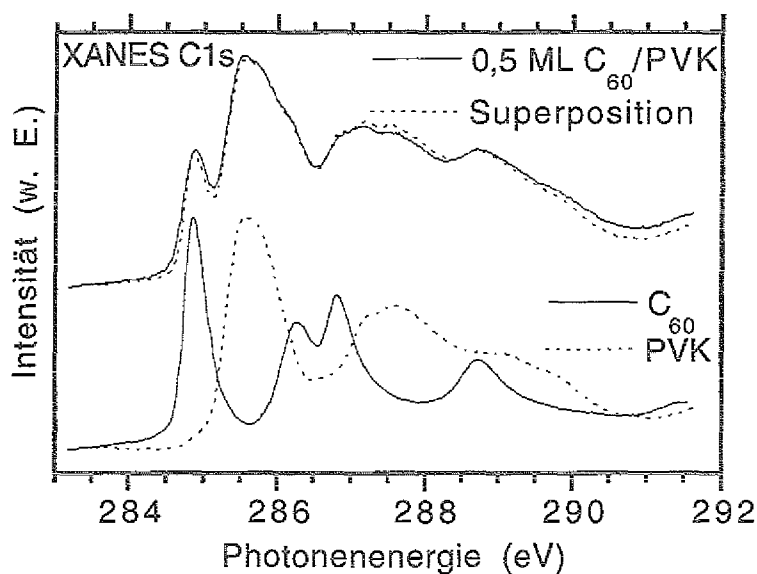


Abb. 59. Gemessenes Spektrum an 0,5 ML C_{60} /PVK (oben durchgezogen) und gewichtete Summe (oben punktiert) aus den Spektren der beiden Einzelkomponenten C_{60} (unten durchgezogen) und PVK (unten punktiert).

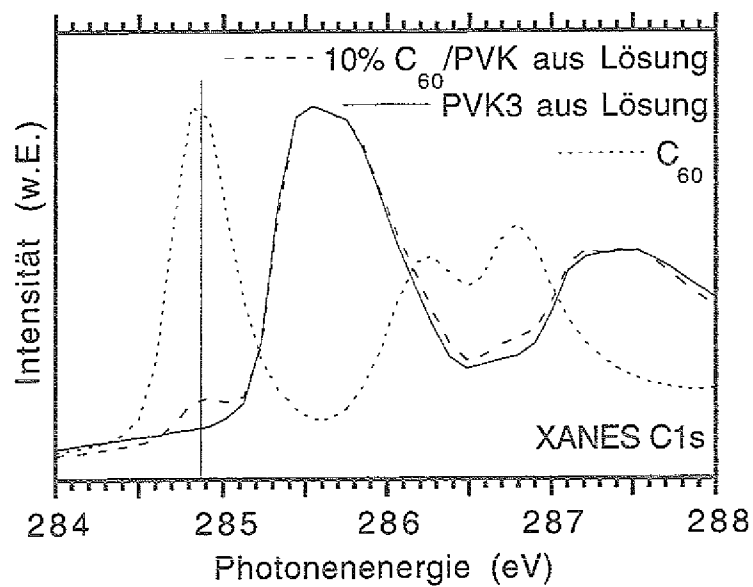


Abb. 60: XANES-Spektren an PVK-Proben mit und ohne C_{60} aus der Lösung. Reines PVK (durchgezogen), PVK mit 10% C_{60} (gestrichelt), und im Vergleich dazu reines aufgedampftes C_{60} (punktiert). Aufgetragen ist die Gesamtelektronenausbeute gegen die Lichtenergie.

Zeitaufgelöste 2-Photonen-Photoemission an Zn-Pc

Mit der zeitaufgelösten 2-Photonen-Photoemission (2-PPE) ist es möglich, die Energien und Zerfallszeiten der optischen Anregungen in organischen Photoleitern zu messen. Für Singulett-Exzitonen sind Lebensdauern nur an gelösten Materialien bestimmt worden, und für Triplett-Exzitonen ist der Nachweis über Phosphoreszenz schwierig, da es in diesem Wellenlängenbereich kaum Detektoren gibt. Das Prinzip der 2-Photonen-Photoemission und der experimentelle Aufbau werden im Kapitel „Experimentelle Methoden“ (S. 26) erläutert.

Zwei-Photonen-Photoemission wurde bislang im wesentlichen bei der Untersuchung schneller elektronischer Anregungen in Metallen [Petek] [Ogawa] [Fischer] [Höfer] [Hertel] und anorganischen Halbleitern [Haight] eingesetzt. Einige 2-PPE-Messungen wurden an C_{60} durchgeführt [Jacquemin] [Jacquemin2] [Kuhnke] [Cheville]. An organischen Materialien gibt es bislang nur vereinzelte Messungen [Probst] [Hale]. Uns interessieren die Energien der angeregten Exzitonen in den undotierten Materialien, die Zeitkonstanten, mit denen die Exzitonen zerfallen, und der Effekt durch die Dotierung mit C_{60} . Die Messungen wurden an aufgedampften Schichten von Zn-Pc durchgeführt. Analoge Messungen an 1 M μ L C_{60} /Zn-Pc waren noch nicht erfolgreich. Als Substrate dienten Cu-Bleche.

Charakterisierung der Proben

Die hier dargestellten zeitaufgelösten 2-Photonen-Photoelektronenspektren wurden an 100-200 Å dünnen aufgedampften Schichten von Zn-Pc aufgenommen. Aufdampfproben wurden, wie im Kapitel „Probenpräparation“ (S. 22) allgemein für Aufdampfproben von Phthalocyanin beschrieben, hergestellt. Die Qualität der Schicht wurde mit UPS-Messungen unter Verwendung einer He-Lampe ($h\nu = 21,2$ eV) kontrolliert. Die Valenzbandspektren stimmen mit den im Kapitel über Phthalocyanine vorgestellten Spektren (S. 29) überein. In Tab. 23 sind die gemessenen Bindungsenergien für das am schwächsten gebundene Valenzband und die Valenzbandoberkante dargestellt.

Tabelle 23. UPS-Valenzbandenergien von Zn-Pc, bezogen auf die Fermikante des Cu-Substrates.

Zn-Pc	Bindungsenergie (eV)
VB Zentrum	-1,4
VB Oberkante	-1,0

Bestimmung des Zeitnullpunktes

Die Pulsdauer des Probe-Pulses (Lichtenergie $h\nu = 4,5 \text{ eV}$) wurde bei der Messung des Zeitnullpunktes im Pump- und Probe-Experiment durch Kreuzkorrelation beider Strahlen abgeschätzt. Bei der Kreuzkorrelation treffen beide Strahlen auf die Probe, wobei der Zeitversatz zwischen beiden Pulsen variiert wird. Die Zählrate der Photoelektronen wurde über einen festen Energiebereich aufintegriert, der einem angeregten, normalerweise unbesetzten Zustand hoher Energie entspricht, welcher nur durch den Pump-Puls ($h\nu = 3 \text{ eV}$) bevölkert werden kann und der instantan wieder zerfällt (Abb. 61). Bei Zn-Pc können durch Pumpen mit $h\nu = 3 \text{ eV}$ Elektronen aus dem höchsten Valenzband, dessen Zentrum bei $-1,4 \text{ eV}$ Bindungsenergie liegt (Tab. 23), in Zustände um $+1,6 \text{ eV}$ Bindungsenergie bzgl. des Ferminiveaus angeregt werden. In Abb. 61 ist das über das Bindungsenergieintervall von $1,5 \text{ eV}$ bis $1,6 \text{ eV}$ aufintegrierte Photoemissionssignal der Kreuzkorrelation gegen die Verzögerungszeit zwischen den Pulsen aufgetragen. Der Zeitnullpunkt ergibt sich aus dem Maximum des Signals, da hier beide Strahlen zeitlich optimal im Überlapp sind. Negative Zeiten bedeuten, daß der Probe-Puls vor dem Pump-Puls auftritt.

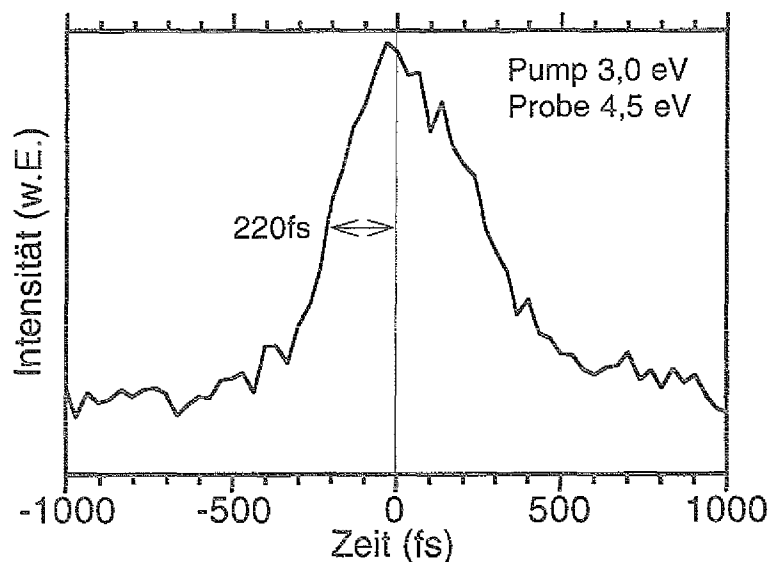


Abb. 61. Bestimmung des Zeitnullpunktes an Zn-Pc. Dargestellt ist die aufintegrierte Intensität der Photoelektronen im Bindungsenergieintervall zwischen $1,5 \text{ eV}$ und $1,6 \text{ eV}$, aufgetragen gegen die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. Negative Zeiten bedeuten, daß der Probe-Strahl vor dem Pump-Strahl auf der Probe eintraf. Die Anstiegszeit (linke Flanke) der Anregung beträgt 220 fs . Sie liefert ein Maß für die Pulsdauer.

Die Anstiegszeit des Signals spiegelt die Dauer der Pulse wider. Das Kreuzkorrelationssignal ist eine Faltung aus beiden Pulsen. Da die Pulsform des 4,5 eV-Pulses nicht bekannt ist, kann keine Entfaltung des Kreuzkorrelationssignals vorgenommen werden. Die Dauer des Anstiegs (linke Flanke) beträgt 220 fs. Die Pulsdauer des 4,5 eV-Pulses kann daher nicht größer als 440 fs sein. Aus Autokorrelationsmessungen wissen wir, daß die Pulsdauer des Pulses mit $h\nu = 3,0$ eV am Probenort 170 fs beträgt.

Ein Beispiel für ein so erhaltenes Pump-and-Probe-Photoelektronenspektrum ist in **Abb. 62** (gestrichelte Kurve) dargestellt. Die Bindungsenergieskala ist auf das Fermi-niveau eines gereinigten Cu-Substrates bezogen ($E_F = 0$ eV). Negative Bindungsenergien entsprechen gebundenen Zuständen. Auf der niederenergetischen Seite wird das Spektrum durch die Vakuumkante begrenzt. Ist die Lichtenergie kleiner als die Summe von Bindungsenergie und Austrittsarbeit der Probe, können diese Elektronen nicht ins Vakuum ausgelöst werden.

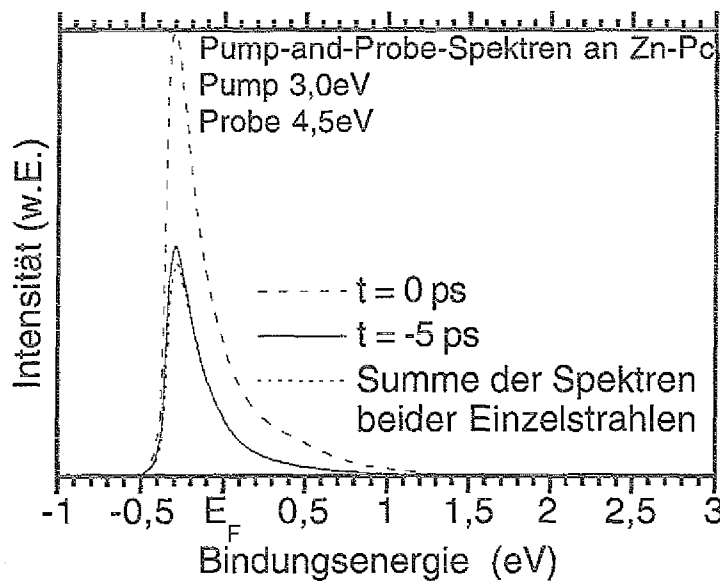


Abb. 62 2-Photonen-Photoemissionsspektren an Zn-Pc. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-Niveau. Jeder der beiden Einzelstrahlen verursacht einen Untergrund, dessen Summe als punktierte Linie dargestellt ist. Treffen beide Strahlen gleichzeitig auf die Probe ($t = 0$ ps), so erkennt man eine deutliche Intensitäts-Überhöhung (gestrichelte Kurve). Trifft dagegen der Probe-Strahl vor dem Pump-Strahl ein (durchgezogene Kurve) ($t = -5$ ps), entspricht das gemessene Spektrum der Summe aus den Spektren der Einzelstrahlen.

Durch jeden der beiden Einzelstrahlen wird ein Untergrund (Abb. 62, punktierte Linie) verursacht. Dieser ist zum Teil auf direkte Photoemission von der Oberkante der besetzten Zustände (durch den 4,5 eV-Puls) zurückzuführen. Mit einer Lichtenergie von 4,5 eV und einer Austrittsarbeit der Probe von mehr als 4 eV erhält man kaum noch Intensität durch direkte Photoemission aus dem Valenzband, da nur Zustände bis maximal 0,5 eV unterhalb des Ferminiveaus zugänglich sind. Ein weitaus größerer Teil des Untergrundes wird durch Zwei-Photonen-Prozesse verursacht. Dabei werden durch zwei Photonen eines einzigen Pulses Photoelektronen ausgelöst. Aber auch langlebige Zustände können für den Untergrund verantwortlich sein. Wie weiter unten erläutert wird, existiert im Zn-Pc ein langlebiges Triplett-Exziton, das möglicherweise durch einen Puls angeregt wird, innerhalb der Repetitionszeit des Lasers noch nicht zerfallen ist und durch den zeitlich nachfolgenden Puls (derselben Lichtenergie) photoemittiert wird. Der Anstieg der Intensität der Spektren an der Vakuumkante erklärt sich durch Sekundärelektronen, die kaskadenartig bei inelastischer Streuung von Photoelektronen entstehen können.

Treffen beide Strahlen gleichzeitig auf der Probe ein, so sieht man eine deutliche Überhöhung in der Intensität der Photoelektronen (gestrichelte Kurve) verglichen mit der Summe aus den Untergrund-Spektren der beiden Einzelstrahlen. Das kann nur auf eine Anregung durch den ersten Puls zurückzuführen sein, die man mit dem zweiten Puls abbildet. Daß es sich um einen Anregungsprozeß handelt, sieht man auch an der Zeitabhängigkeit. Das Spektrum bei $t = -5$ ps (durchgezogene Linie) ist fast identisch mit der Summe aus den beiden Einzelstrahlen (punktierte Linie). In diesem Fall trifft der Probe-Puls lange vor dem Pump-Puls auf, es hat noch keine Anregung stattgefunden.

Anregungsspektren

Die in dem Anregungsspektrum in Abb. 62 ersichtlichen Strukturen in der hochenergetischen Flanke werden deutlicher, wenn man die Differenz zwischen der Anregungskurve und dem Untergrund bildet. Die so erhaltenen Differenzspektren sind für Zn-Pc bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Puls in Abb. 63 dargestellt.

An dieser Probe wurden verschiedene Meßserien mit geringfügig unterschiedlicher energetischer Lage der Strukturen aufgenommen, was auf leichte Aufladung hindeutet. Mit UPS hingegen wurde keine Verschiebung zwischen den Spektren unterschiedlicher Proben festgestellt. In der abgebildeten Spektrenserie, die in bezug auf die verschiedenen Verzögerungszeiten die vollständigste ist, wurden die Spektren daher auf der Energieskala um +0,3 eV gegenüber den gemessenen Werten verschoben, um dieser Aufladung Rechnung zu tragen. Man kann zunächst zwei Strukturen mit unterschiedlichen Lebensdauern unterscheiden. Eine Struktur liegt direkt an der Vakuumkante. Dort ist auch zu sehr großen Verzögerungszeiten Intensität vorhanden. Die zweite Struktur liegt bei 0,3 eV. Auf die Bezeichnungen der Strukturen als „Singulett“ und „Triplett“ wird später eingegangen. Daß auch bei höheren Energien Anregungen vorhanden sind, zeigt Abb. 64.

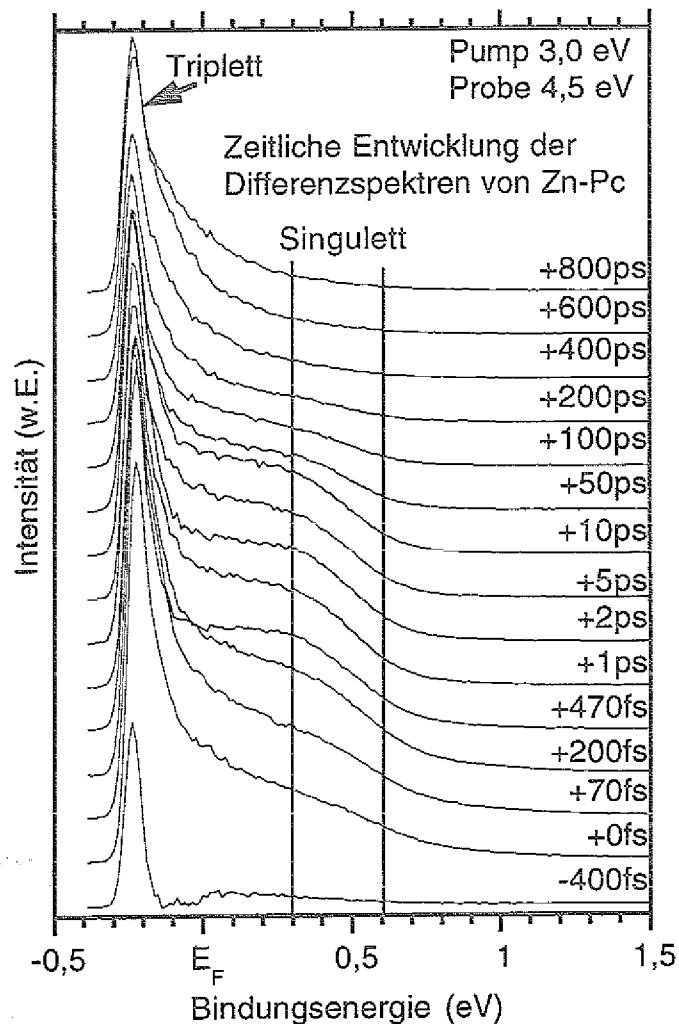


Abb. 63. Differenzspektren aus 2-Photonen-Photoemission an Zn-Pc zu verschiedenen Verzögerungszeiten. Man erkennt die zeitliche Entwicklung der Anregungen.

In **Abb. 64** ist die Oberkante der Anregungen in 100-facher Vergrößerung dargestellt. Die Spektren wurden an einer Probe aufgenommen, die keine Aufladung zeigte und sind unverschoben dargestellt. Die Intensität dieser hochangeregten Zustände ist im Vergleich zu der Intensität an der Vakuumkante um einen Faktor 100 geringer. Die Oberkante des Spektrums liegt bei 2,3 eV. Bei 1,6 eV sieht man eine Schulter. Die Halbwertszeit dieser Anregungen ist < 400 fs, also etwa die Dauer des Pump-Pulses. Wegen der kurzen Lebensdauer läßt sich mit ihrer Hilfe daher der Zeitnullpunkt gut bestimmen, wie in **Abb. 61** gezeigt.

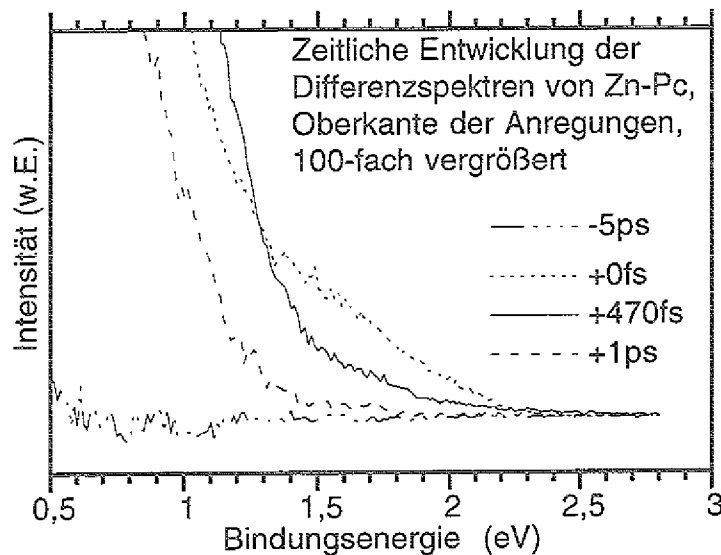


Abb. 64. Differenzspektren an Zn-Pc in der Nähe des Zeitnullpunktes, Oberkante der Anregungen, 100-fach vergrößert.

Interpretation der Anregungen

Der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Zn-Pc (Abb. 65) zeigt, daß es sich bei diesen hochangeregten Zuständen um Anregungen aus dem höchsten besetzten Valenzband in das zweitunterste unbesetzte Band handelt. Dieser Absorptionsübergang wird in der Absorptionsspektroskopie als Soret-Bande bezeichnet, setzt bei etwa $h\nu = 3$ eV ein und besitzt sein erstes Maximum bei $h\nu = 3,5$ eV. Von der mit UPS bestimmten Oberkante des Valenzbandes bei $-1,0$ eV Bindungsenergie ausgehend kann man mit dem Pump-Puls ($h\nu = 3$ eV) gerade bis ca. $+2$ eV Bindungsenergie anregen. Bei der Kante bei $2,3$ eV handelt es sich also um die höchstmöglichen Anregungen von der Oberkante des Valenzbandes aus. Die Schulter bei $1,6$ eV stammt von Anregungen aus dem Zentrum des am schwächsten gebundenen Valenzbandes, das eine Bindungsenergie von $-1,4$ eV hat (Abb. 66). Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 3$ eV ist der Absorptionskoeffizient von Zn-Pc gering (Abb. 65). Das Verhältnis zwischen Signal und Untergrund sollte sich bei einer etwas höheren Anregungsenergie verbessern.

Dem Absorptionsspektrum (Abb. 65) zufolge existieren in Zn-Pc zwei Singulett-Exziton-Anregungen bei $h\nu = 1,7$ eV und $h\nu = 2,0$ eV. Auf der Bindungsenergieskala kommen diese Singulett-Exzitonen bei $+0,3$ eV und $+0,6$ eV zu liegen (Abb. 66). Daher kann man schließen, daß es sich bei der im Differenzspektrum sichtbaren Struktur bei $0,3$ eV um das unterste Singulett-Exziton handelt. Bei $0,6$ eV ist im Differenzspektrum keine deutliche Struktur sichtbar. Es scheint sich im Bereich zwischen $0,5$ und $0,8$ eV vielmehr um ein Kontinuum von Zuständen zu handeln.

Optische Absorption von Zink-Phthalocyanin

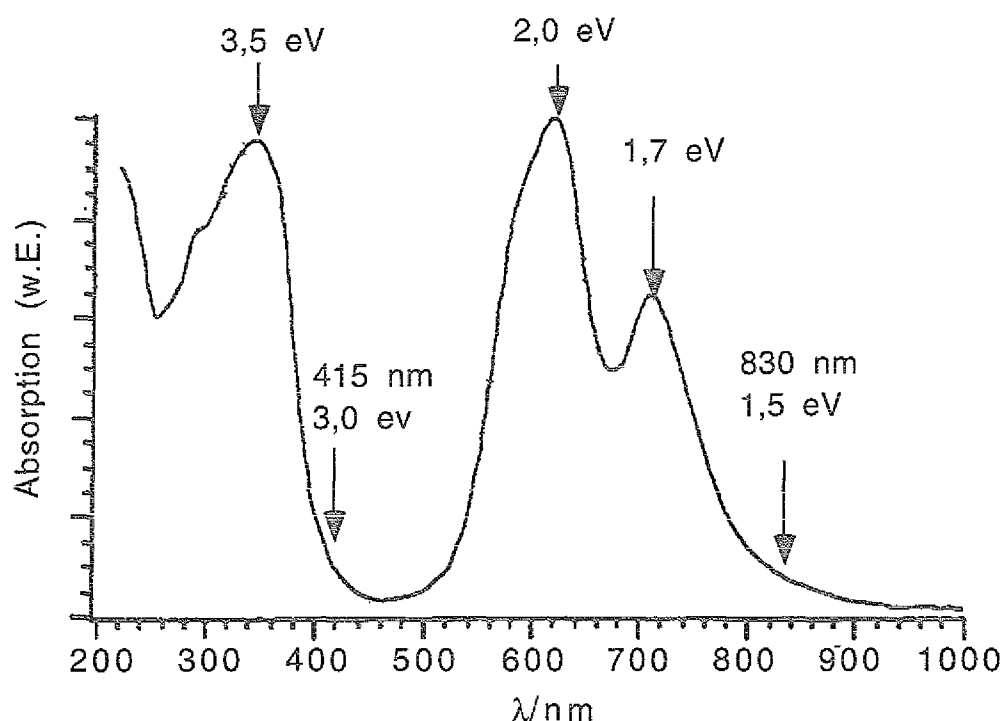


Abb. 65. Optische Absorption von Zn-Pc [Günster].

Bei der Struktur in der Nähe der Vakuumkante scheint ein sehr langlebiger Zustand vorzuliegen. Betrachtet man das Differenzspektrum vor dem Zeitnullpunkt in der Spektrenserie aus Abb. 63, so erkennt man, daß auch vor dem Zeitnullpunkt Intensität vorhanden ist. Das läßt sich nur durch einen sehr langlebigen Triplett-Zustand erklären, der innerhalb der Repetitionszeit des Lasers (4 μs) noch nicht zerfallen ist, also noch von dem Pump-Puls aus dem vorhergehenden Pump-Probe-Zyklus angeregt ist. Auch von der energetischen Lage her ist die Interpretation als Triplett-Zustand stimmig. Mit Photoelektronenspektroskopie bei simultaner Anregung haben [Koch] et al. den Triplett-Zustand von Zn-Pc 1,1 eV oberhalb des Zentrums des höchsten Valenzbandes gemessen. Auf der Bindungsenergieskala läge dieser Zustand unterhalb der Fermienergie bei -0,3 eV. Das würde bedeuten, daß in unserer Messung vom Triplett nur ein Teil sichtbar ist, da das Spektrum durch die Vakuumkante abgeschnitten ist. Die Lebensdauer des Triplett-Zustandes ist wesentlich größer als die des Singulett, da für den Zerfall der Spin des Elektrons umklappen muß und die Wahrscheinlichkeit hierfür gering ist.

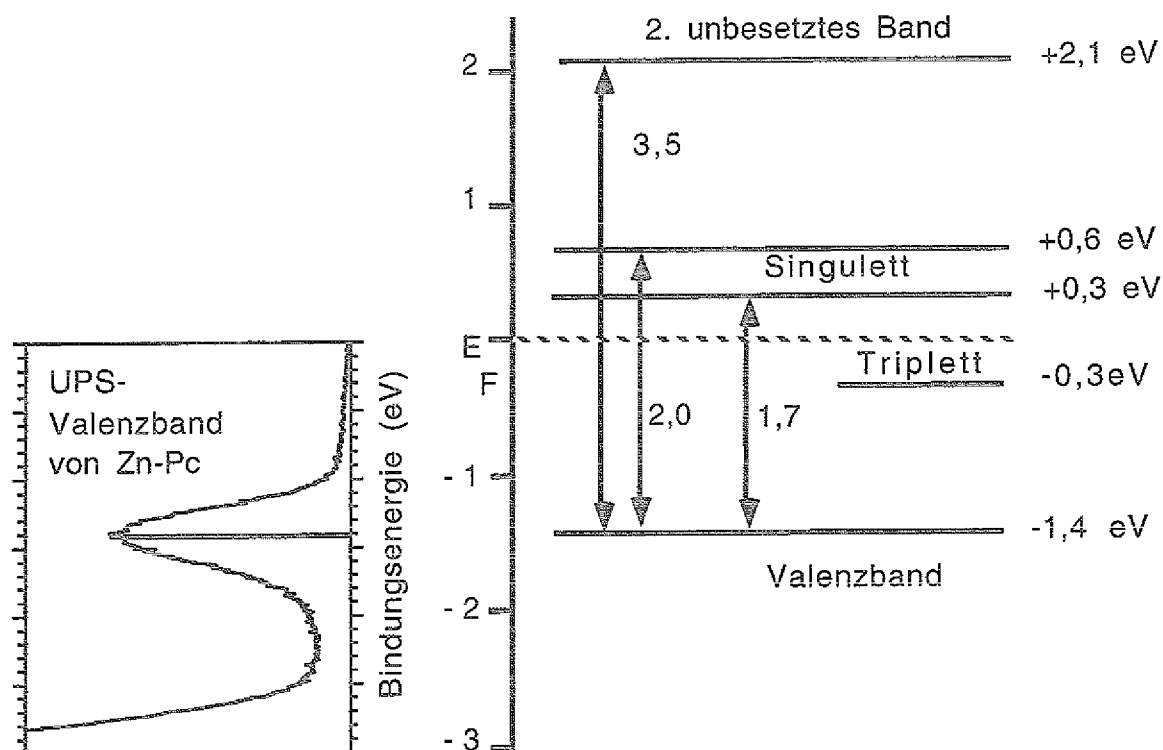


Abb. 66. Absorptionsübergänge in Zn-Pc [Günster], aufgetragen auf der Bindungsenergieskala, orientiert am Fermi-niveau. Die Position und Breite der am schwächsten gebundenen Valenzbandstruktur lassen sich aus dem um 90° gekippt dargestellten UPS-Spektrum links ablesen.

Zerfallskurven

Mehr Aufschluß für die Identifikation ergibt eine Betrachtung der Lebensdauer der Anregungen. Zu diesem Zweck wurde aus Abb. 63 die Intensität des Photoelektronensignals aus den Differenzspektren abgelesen und in Abb. 67 bei verschiedenen Energien gegen die Zeit auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Dabei wurde auf das Intensitätsmaximum der jeweils untersuchten Struktur normiert (d.h. auf die Intensität an oder kurz nach dem Zeitnullpunkt).

Bei den so erhaltenen Zerfallskurven kann man drei verschiedene Formen von abfallenden Kurven erkennen. Nicht alle zeigen einfachen exponentiellen Zerfall, wie der Versuch einer Kurvenanpassung mit der Annahme eines exponentiellen Zerfalles zeigt. Anregungen in das

LUMO+1 bei 1,6 eV (untere Kurve in Abb. 67) zerfallen exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 0,2 ps, also instantan nach der Anregung. Ebenso ist der Zerfall des Singulett-Exzitons bei 0,3 eV (zweite Kurve von oben) exponentiell mit einer Zeitkonstanten von 70 ps. Für diese beiden Kurvenanpassungen wurden alle Meßpunkte berücksichtigt. In Tab. 25 sind die für eine exponentielle Näherung erhaltenen Zerfallszeiten angegeben.

Weniger gut lassen sich die Meßwerte für das andere Singulett-Exziton durch einen einfachen exponentiellen Zerfall annähern, selbst wenn man nur die Meßpunkte ab 1 ps miteinbezieht (dritte durchgezogene Kurve von oben). Man erhält eine Zeitkonstante von 70 ps. Setzt man dagegen einen doppelt exponentiellen Zerfall voraus (gestrichelte Kurve), so erhält man eine bessere Übereinstimmung. Da auch hier nicht alle Meßwerte berücksichtigt wurden, können die aus der Kurvenanpassung erhaltenen Zeitkonstanten (2 ps und 70 ps) nur als Anhaltspunkte angesehen werden.

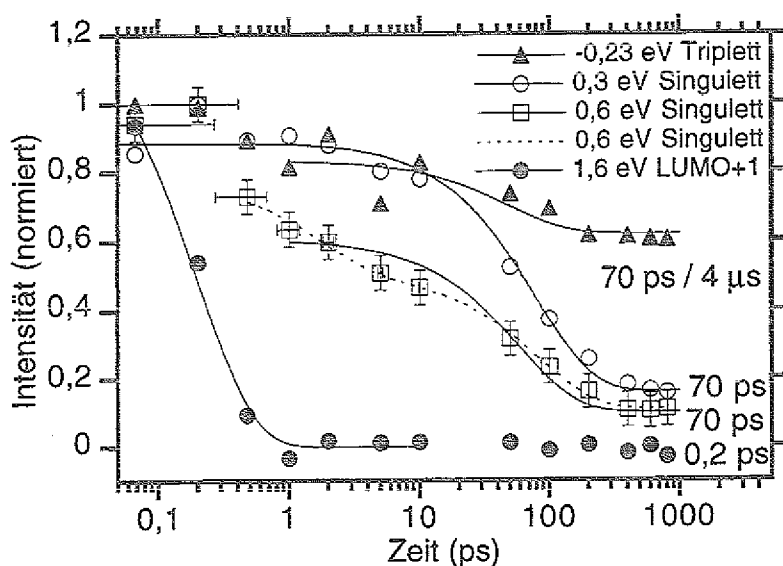


Abb. 67. Zeitliche Entwicklung der aus den Differenzspektren aus Abb. 63 entnommenen Photoelektronenintensität für bestimmte Energien auf einer logarithmischen Zeitskala. Die Symbole beziehen sich auf die gemessenen Werte (schwarze Kreise für das LUMO+1, Quadrate für das Singulett-Exziton bei 0,6 eV, helle Kreise für das Singulett-Exziton bei 0,3 eV, Dreiecke für das Triplett-Exziton). Die durchgezogenen Linien stellen exponentielle Fitkurven dar, aus denen die rechts im Bild angegebenen Zeitkonstanten bestimmt wurden. Die gestrichelte Kurve ist ein Fit mit doppelt exponentiellem Abfall. Die Werte am Zeitnullpunkt sind nicht dargestellt. Typische Fehlerbalken sind für das 0,6 eV Singulett-Exziton eingetragen und gelten für alle experimentellen Werte.

Tabelle 25. Angegeben sind die aus Abb. 67 für einen angenommenen exponentiellen Abfall aus den Kurvenanpassungen erhaltenen Lebensdauern verschiedener Energiebereiche und ihre Zuordnung. Für das Singulett-Exziton bei 0,6 eV werden zusätzlich die für einen doppelt exponentiellen Zerfall erhaltenen Zeitkonstanten aufgeführt.

Energie (eV)	-0,23	0,3	0,6	1,5-2,3
Zerfallskonstanten	$t_1 = 70 \pm 30 \text{ ps}$ $t_2 > 4 \mu\text{s}$	$t = 70 \pm 5 \text{ ps}$	$t = 70 \pm 50 \text{ ps}$ $t_1 = 2 \pm 10 \text{ ps}$ $t_2 = 70 \pm 30 \text{ ps}$	$200 \pm 100 \text{ fs}$
Zuordnung	Triplett	Singulett	Singulett	LUMO+1

Die Meßpunkte für das Triplett sind sehr weit gestreut. Sie lassen sich ab 1 ps durch einen exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstanten von 70 ps darstellen (obere Kurve). Danach bleibt die Intensität auf einem konstanten Wert. Da sie auch nach 4 μs erst auf etwa 40 % des Anfangswertes zurückgegangen ist, kann man das Verhalten des Triplett-Exzitons als einen doppelt exponentiellen Abfall mit einer relativ kurzen und einer sehr langen Zeitkonstante darstellen. Die höhere Zeitkonstante ($>4 \mu\text{s}$) kann als die Lebensdauer des Triplets angesehen werden. Die kürzere der beiden Zerfallskonstanten für diesen Zustand findet eine einfache Erklärung, wenn man mit den Zerfallszeiten der Singulett-Exzitonen vergleicht: Sie liegen bei 70 ps. Die Ähnlichkeit der Zeiten legt die Vermutung nahe, daß sich an der Vakuumkante ein Untergrund von Sekundärelektronen sammelt, welche bei Photoemission der Elektronen aus dem 0,3 eV-Singulett-Exziton entstehen. Ist das Singulett zerfallen, können auch diese Sekundärelektronen nicht mehr entstehen.

Ein exponentieller Zerfall bedeutet, daß die Streurate zur Besetzung proportional ist. Das kann aber nur für thermisches Gleichgewicht des Elektronensystems gelten. Exponentieller Zerfall ist daher bei hohen Elektronendichten, wie sie in dem Experiment insbesondere sehr nahe des Zeitnullpunkts vorliegen, nicht unbedingt zu erwarten, da Elektron-Elektron-Streuung wichtig werden kann. Das kann auch ein Grund für die schnelle Veränderung und starke Streuung der Meßwerte am Zeitnullpunkt sein. Das Elektronensystem ist fern vom Gleichgewichtszustand.

Abb. 68 zeigt die zeitliche Entwicklung der über verschiedene Energieintervalle integrierten, auf das Maximum im Energieintervall normierten Intensität des Photoelektronensignals. In dieser Darstellung wird sichtbar, daß die Bevölkerung der elektronischen Zustände im Verlauf der ersten 500 fs von energetisch höheren zu tieferen Zuständen hin nacheinander geschieht. Die beiden Singulett-Exzitonen (zweite und dritte Kurve von oben) erreichen ihre größte Intensität etwa 250 fs später als die Anregungen in das zweite unbesetzte Band (unten), also erst dann, wenn die höchsten Anregungen schon wieder zerfallen sind. Erst bei etwa 500 fs, also wenn die Intensität des zweiten Singulett-Exzitons sinkt, erreichen die niederenergetischen Anregungen (oberste Kurve) ihr Intensitätsmaximum. Die Zeitkonstanten für die Bevölkerung des LUMO+1 beträgt $220 \pm 100 \text{ fs}$, für die Singulett-Exzitonen $500 \pm 300 \text{ fs}$, für das Triplett-Exziton $1 \pm 0,5 \text{ ps}$.

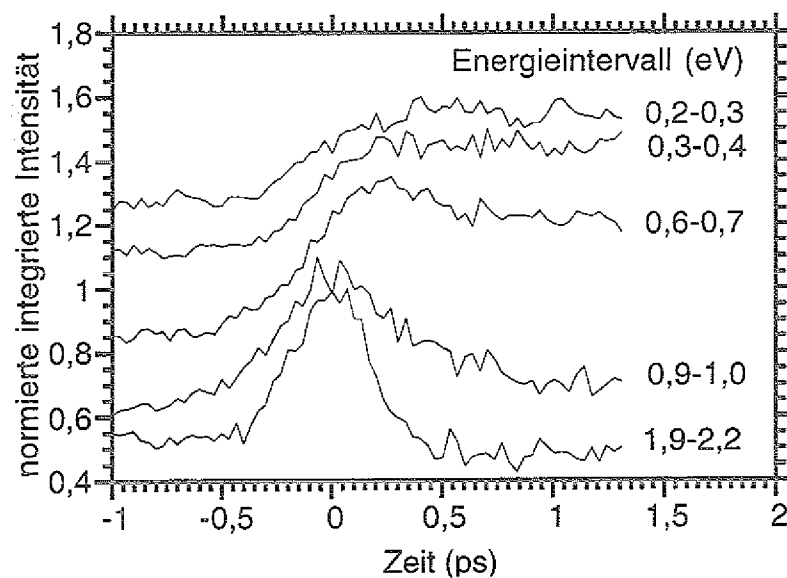


Abb. 68. Zeitliche Entwicklung der über verschiedene Energieintervalle integrierten Intensität der Photoelektronen in der Nähe des Zeitnullpunkts. Oben niederenergetische Anregungen, zweite und dritte Kurve von oben Singulett-Exzitonen, darunter Anregungen höherer Energie, ganz unten das LUMO+1.

Es ist möglich, in den Anregungsspektren von Zn-Pc das Triplett-Exziton bei $-0,2$ eV, zwei Singulett-Exzitonen bei $+0,3$ eV und $+0,6$ eV und das LUMO+1 bei $+2,1$ eV relativ zum Fermi-niveau zu identifizieren. Der Fehler liegt bei $0,15$ eV. Das LUMO+1 wird direkt durch Anregungen aus dem HOMO bevölkert. Die Zeit für die Bevölkung (200 fs) wird durch die Pulsdauer des Anregungspulses vorgegeben. Der Zustand zerfällt instantan (Zeitkonstante 200 fs) mit exponentiellem Verlauf. Durch den Zerfall werden dann sekundär die energetisch tiefer liegenden Exzitonen bevölkert. Die Singulett-Exzitonen erreichen ihr Intensitätsmaximum nach etwa 500 fs, wenn das LUMO+1 vollständig entvölkert ist. Das Singulett-Exziton bei $0,3$ eV zeigt exponentiellen Zerfall mit einer Zeitkonstanten von 70 ps. Das Triplett-Exziton erreicht seine maximale Intensität bei etwa 1 ps und zerfällt mit einer Zeitkonstanten von 4 μ s. Ihm ist ein Untergrund von Sekundärelektronen aus den Singulett-Exzitonen überlagert, die dieselbe Zeitcharakteristik besitzen wie diese. Es ist daher und wegen der langen Lebensdauer nicht möglich, nachzuweisen, daß es über den Zerfall der Singulett-Exzitonen bevölkert wird.

Zusammenfassung der 2PPE-Messungen und Ausblick

Für Zn-Pc ist es gelungen, zeitaufgelöste Anregungsspektren aufzunehmen. Die Deutung der Strukturen als Singulett- und Triplettexzitonen ist aufgrund ihres Zeitverhaltens und aufgrund der energetischen Position möglich.

Die schwache Ausprägung der Anregungs-Strukturen im Zn-Phthalocyanin ist auf den geringen Absorptionskoeffizienten des Phthalocyanins bei 3,0 eV Lichtenergie zurückzuführen. Die Energie der Fundamentalwellenlänge kann noch bis $h\nu = 1,65$ eV erhöht werden. Das bedeutet, daß man mit dem Pump-Puls eine Energie von $h\nu = 3,3$ eV erreichen kann und den Absorptionskoeffizienten um einen Faktor 10 erhöht (Abb. 70). Für den Probe-Puls erhält man dann eine Energie von $h\nu = 4,95$ eV, liegt also noch unterhalb des Ionisationspotentials von Zn-Pc. Damit sollte man in der Lage sein, das Intensitätsverhältnis zwischen dem Signal aus angeregten Zuständen und direkten Photoelektronen aus besetzten Zuständen zu verbessern. Mit der höheren Probe-Energie ist es möglich, energetisch noch tieferliegende Zustände zu sehen und somit evtl. das Triplett aufzulösen.

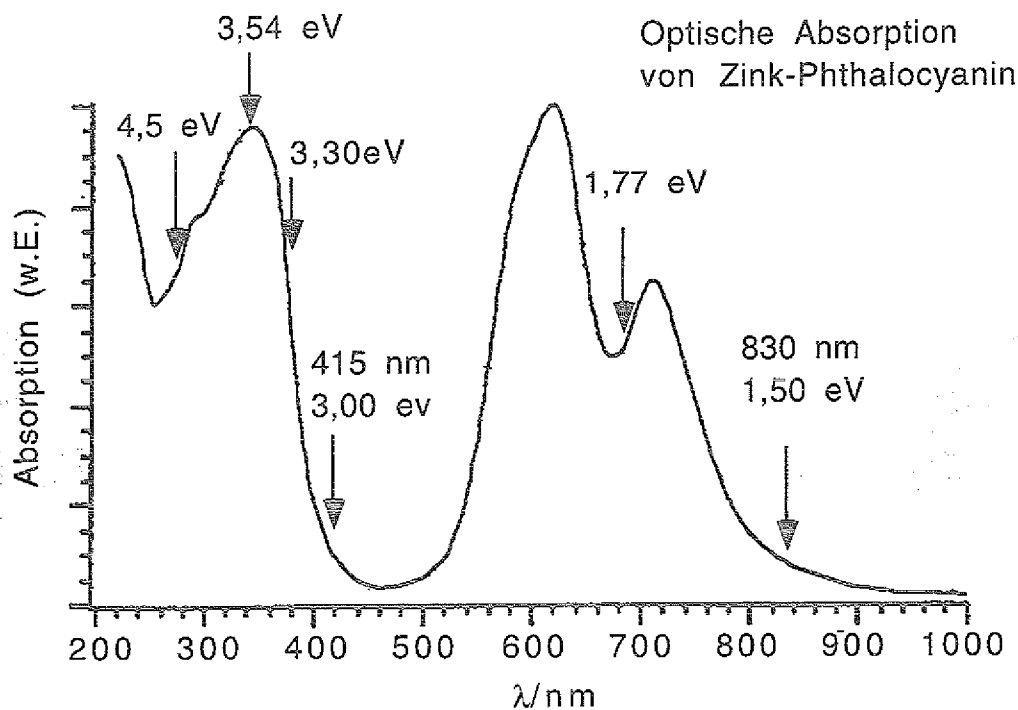


Abb. 70. Optisches Absorptionsspektrum von Zn-Pc und mögliche Laserenergien.

Verzichtet man auf den Laserverstärker und betreibt nur den Laseroszillator, ist es möglich, die Energie der Fundamentalwelle des Lasers auf maximal $h\nu = 1,77$ eV zu erhöhen. Unter der Voraussetzung, daß die Intensität auch ohne Verstärker noch zur Frequenzverdopplung und -verdreifachung reicht, stünden dann folgende Energiebereiche zum Pumpen oder Spektroskopieren zur Verfügung: $h\nu = 1,40$ - $1,77$ eV für die Grundwelle, $2h\nu = 2,80$ - $3,54$ eV nach der Verdopplung, $3h\nu = 4,20$ - $5,31$ eV durch Verdreifachung. (Die Vervielfachung funktioniert ohne Verstärker nicht mehr.)

Es ist einerseits möglich, Experimente mit so großer Pump-Lichtenergie auszuführen, daß die Zustände des C_{60} bevölkert werden können (z.B. mit $2h\nu = 3,54$ eV), und diese dann mit noch größerer Probe-Lichtenergie (z.B. $3h\nu = 5,31$ eV) zu spektroskopieren. Bei der bisher verwendeten Probe-Energie ($3h\nu = 4,5$ eV) lag das Singulett-Exziton des C_{60} noch unterhalb der Vakuumkante. Allerdings kann es sich auch negativ auswirken, daß man bei höherer Probe-Energie auch tiefer in das Valenzband sieht, da der Untergrund dadurch vergrößert wird.

Andererseits kann die Pump-Energie so klein gewählt werden, daß zwar im Photoleiter Anregungen (z.B. bei $h\nu = 1,77$ eV, s. Abb. 70) möglich sind, nicht aber im C_{60} , da der tiefstliegende Übergang optisch verboten ist. Der erste optische Übergang im C_{60} liegt bei 3 eV. Jede Bevölkering von C_{60} -Zuständen wäre damit rein auf Elektronentransfer zurückzuführen. Mit der bisher verwendeten Grundwellenenergie ($h\nu = 1,5$ eV) liegt man unter der Absorptionskante des Phthalocyanins, weshalb zum Pumpen die doppelte Energie $2h\nu = 3$ eV verwendet wurde.

Zn-Pc wurde für dieses Experiment gewählt, da es eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Bevölkering des Triplett-Zustandes hat und man somit die Sicherheit hat, zumindest diesen langlebigen Zustand zu sehen. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit an Zn-Pc gezeigt werden, daß die 2-Photonen-Photoemission in der Lage ist, Anregungszustände zu identifizieren und deren Zeitverhalten zu studieren. Für die technische Anwendung ist allerdings H_2 -Pc interessanter. Dieses hat eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit für die Bevölkering des Triplettzustandes. Das hat den Vorteil, daß man einen geringeren Untergrund durch das Triplett erhält und somit mehr Chancen hat, einen Einfluß des C_{60} zu identifizieren. Zukünftige 2PPE-Experimente sollten sich also mit den Anregungszuständen von H_2 -Pc und den Veränderungen durch den Einfluß von C_{60} beschäftigen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Untersucht wurde der Einfluß von C_{60} auf die elektronischen Eigenschaften verschiedener organischer Photoleiter im Hinblick auf einen möglichen lichtinduzierten Ladungstransfer von dem angeregten Photoleiter auf den Elektronen-Akzeptor C_{60} . Als Photoleiter wurden für die Elektrofotografie interessante Materialien ausgewählt: metallfreies Phthalocyanin (H_2 -Pc) in zwei Modifikationen; verschiedene Metall-Phthalocyanine (M-Pc) wie Cu-Pc, Fe-Pc, Ni-Pc, Zn-Pc, VO-Pc und TiO-Pc; das Perylen-Derivat MPP (N,N'-Dimethyl-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximid)); DTPP (1,4-Dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol) und das photoleitfähige Polymer PVK (Polyvinylcarbazol). Um die Photoleiter mit dem C_{60} in Kontakt zu bringen, wurde C_{60} auf vakuumpräparierte Modellproben aufgedampft oder beide Komponenten wurden chemisch gelöst bzw. dispergiert und vermischt.

Mit XANES wurden die unbesetzten Zustände der Materialien untersucht, mit UPS und XPS die besetzten. Mit diesen Methoden wurde bei keinem der untersuchten Materialien ein Anzeichen für eine chemische Reaktion mit C_{60} oder ein Grundzustandsladungstransfer gefunden. Dies bedeutet, daß kein Elektronentransfer ohne optische Anregung stattfindet. Die Zahl der freien Ladungsträger sollte sich also nicht verändern, wenn dem jeweiligen Photoleitermaterial C_{60} beigemischt wird. Es wird daher keine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit erwartet. Insbesondere haben Lösungsmittel und Binder der technisch eingesetzten Dispersionen von H_2 -Pc keinen Einfluß auf die elektronischen Zustände von Photoleiter und C_{60} .

Mit UPS wurden die Valenzbandstrukturen von Modellproben der beiden Komponenten im Kontakt untersucht. Unter Verwendung des Literaturwertes für die Energieltücke im C_{60} erhält man aus diesen Messungen die Energie für den Zustand mit getrennten Ladungsträgern. Der Vergleich dieses Wertes mit den Literaturdaten für die Energien der Exzitonen in den Photoleitern zeigt, daß energetisch gesehen für alle untersuchten Phthalocyanine ein Transfer aus den bei optischer Absorption entstehenden Singulett-Exzitonen stattfinden kann, ebenso für PVK, nicht jedoch für DTPP. Für das ebenfalls untersuchte Perylen ist es nicht sinnvoll, dieses im Hinblick auf einen Elektronentransfer zu diskutieren, da es sich um einen Elektronenleiter handelt. Dagegen deutet die Ähnlichkeit zwischen den Spektren von Perylen und C_{60} auf die Möglichkeit eines lichtinduzierten Elektronentransfers von Phthalocyanin auf Perylen hin. Unter Zugrundelegen der Triplettenergie aus der Lumineszenzspektroskopie ist der Elektronentransfer aus Triplettzuständen bei VO-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc möglich, ebenso für PVK, nicht aber für DTPP.

XANES-Spektren an technisch relevanten Dispersionen und vakuumpräparierten Modellproben zeigen äquivalente Resultate. Dies rechtfertigt die Übertragung der Argumentation aus den Ergebnissen der UPS-Daten der Modellproben auf die technischen Proben, welche der Untersuchung mit UPS nicht zugänglich sind. Auch für die technisch relevanten Dispersionen dieser Materialien ist ein Elektronentransfer auf beigemishtes C_{60} energetisch möglich.

Aus den UPS-, XPS und XANES-Daten kann daher geschlossen werden, daß eine Erhöhung der Ladungsträgergenerationsrate durch C_{60} in PVK und in allen untersuchten Phthalocyaninen auftreten sollte. Die Photoleitfähigkeit sollte sich daher in den Phthalocyaninen und auch in PVK erhöhen, wenn C_{60} zugesetzt wird.

Mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission wurde das Zeitverhalten der Exzitonen in aufgedampftem Zn-Pc untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Methode zum Verständnis der Anregungen in organischen Photoleitern beitragen kann. Auf der Grundlage dieser Messungen könnte in zukünftigen Experimenten z.B. ein Elektronentransfer auf C_{60} direkt beobachtet werden. Viele organische photoleitende oder photoaktive Materialien, auch biologische Materialien, beruhen auf Ladungstransferprozessen. Die zeitliche Entwicklung ihrer optischen Anregungen gibt Aufschluß über den Transferprozeß. Aus dem Zeitverhalten der optischen Anregungen in organischen Photoleitern wären zudem Rückschlüsse auf den Ladungstransport und die Ladungstrennung möglich.

Referenzen

- [AEG] AEG Elektrofotografie Warstein, Private Mitteilungen und Werbe-Prospekte.
- [Arita] M.Arita, K.Fukushima, S.Homma, H.Kuras, H.Yamamoto, and M. Okamura, „Crystal structures and light absorption spectra of DTPP“, J. Appl. Phys. **70**, 4065 (1991).
- [Battye] F.L.Battye, A.Goldmann, L.Kasper, „Ultraviolet Photoelectron Valence Band Studies on Phthalocyanine Compounds“, Phys. Status Solidi (b) **80**, 425 (1977).
- [Beamson] G.Beamson, D.Briggs, „High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database“, J. Wiley and Sons, 225 (1992).
- [Bechthold] P.S. Bechthold, „Fullerene, Fullerite, Fulleride, Buckyrohre, Buckyzwiebeln etc., etc....-Auf dem Wege zu neuen Werkstoffen auf Kohlenstoffbasis-“, in 25. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich GmbH („Komplexe Systeme“), W.Zimmermann, K.Sturm, K.Kremer und G.Eilenberger (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1994).
- [Benning] P.J.Benning, F.Stepniak, J.H.Weaver, „Electron-Diffraction and Photoelectron-Spectroscopy Studies of Fullerene and Alkali-Metal Fulleride Films“, Phys. Rev. **B48**, 9086 (1993).
- [Bergmann-Schaefer], Bergmann, Schaefer, „Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper“, de Gruyter (1992).
- [Briggs] D. Briggs, M.P.Seah, (eds.), „Practical Surface Analysis“, Volume 1, John Wiley and Sons, New York (1990).
- [Borsenberger] P.M.Borsenberger, D.S.Weiss, „Organic Photoreceptors for Xerography“, Dekker Verlag (1998).
- [Cheville] R.A.Cheville, N.J.Halas, „Time-resolved carrier relaxation in solid C₆₀ thin films“, Phys. Rev. B **45**, 4548 (1992).
- [Dudde] R.Dudde, M.L.M.Rocco, E.E.Koch, S.Bernstorff, W.Eberhardt, „Core-electron excitations and the electronic decay of core-to-bound-state transitions in condensed azabenzenes“, J. Chem.Phys. **91**, 20 (1989).
- [Farges] Jean-Pierre Farges (ed.), „Organic Conductors“, Dekker, New York, 595 (1994).
- [Fischer] R. Fischer, N.Fischer, S.Schuppler, Th.Fauster and F.J.Himpsel, „Image states on Co(0001) an Fe(110) probed by two-photon photoemission“, Phys. Rev. B **46**, 9691 (1992).

[Gelius] U.Gelius, P.F.Hedén, J.Hedman, B.J.Lindberg, R.Manne, R.Nordberg, C.Nordling, K.Siegbahn, „Molecular Spectroscopy by Means of ESCA, III. Carbon Compounds“, *Physica Scripta* **2**, 70 (1970).

[Gelius2] U.Gelius, C.J.Allan, D.A.Allison, H.Siegbahn, K.Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 224 (1971)

[Günster] S.Günster, Dissertation, „Herstellung und Untersuchung von p/n-Heterosolarzellen aus den organischen Farbstoffen Phthalocyanin und Perylen“, FB Physik der Universität Oldenburg (1993).

[Gutmann] F. Gutmann, L.E. Lyons, „Organic Semiconductors“, Wiley, New York (1967).

[Haight] R.Haight, J.Bokor, J.Stark, R.H.Storz, R.R.Freeman and P.H.Bucksbaum, „Picosecond Time-Resolved Photoemission Study of the InP(110) Surface“, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1302 (1985).

[Hale] G.D.Hale, S.J.Oldenburg, N.J.Halas, „Observation of triplet exciton dynamics in conjugated polymer films using two-photon photoelectron spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **55**, R1₆₀19 (1997).

[Hamann] C.Hamann, J.Heim, H.Burghardt, „Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter“, Vieweg (1981).

[Hertel] T.Hertel, E.Knoesel, M.Wolf, and G. Ertl, „Ultrafast Electron Dynamics at Cu (111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation“, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 555 (1996).

[Höchst] H.Höchst, A.Goldmann, S.Hüfner and H.Malter, „X-Ray Photoelectron Valence Band Studies on Phthalocyanine Compounds“, *Phys. Status Solidi B* **76**, 559 (1976).

[Höfer] U.Höfer, I.L.Shumay, Ch.Reuß, U.Thormann, W.Wallauer, Th.Fauster, „Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces“, *Science* **277**, 1480 (1997).

[Horsley] J.A.Horsley, J.Stöhr, A.P.Hitchcock, D.C.Newbury, A.L.Johnson, F.Sette, „Resonances in the K shell excitation spectra of benzene and pyridine: Gas phase, solid, and chemisorbed states“, *J. Chem. Phys.* **83**, 6099 (1985).

[Horn] K.Horn, „Semiconductor Interface Studies using Core and Valence Level Photoemission“ *Appl.Phys. A* **51**, 289 (1990).

[Huber] W.Huber, M.Weinelt, P.Zebisch, H.P.Steinrück, „Azimuthal reorientation of adsorbed molecules induced by lateral interactions“, *Surf.Sci.* **253**, 72 (1991).

- [Jacquemin] R.Jacquemin, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [Jacquemin2] R.Jacquemin, S.Kraus, W.Eberhardt, Solid State Commun. **105**, 449 (1998).
- [Jung] M.Jung, U.Baston, G.Schnitzler, M.Kaiser, J.Papst, T.Porwol, H.J.Freund, E.Umbach, J. Molecular Structure, **293**, 239 (1993).
- [Kakuta] A.Kakuta, Y.Mori, S.Takano, M.Sawada, and I.Shibuya, „A New Phthalocyanine Photoreceptor for Diode Laser Printers“, J. of Imaging Technology **11**, 7 (1985).
- [Kessler] B.Kessler, „Phthalocyanine- C_{60} composites as improved photoreceptor materials?“ Applied Physics A **67**, 125 (1998).
- [Koch] E.E.Koch, „Photoemission from Organic Molecular Solids and Organometallic Compounds“, Physica Scripta T **17**, 120 (1987).
- [Koch2] E.E.Koch, Y.Jugnet, F.J.Himpsel, „High-Resolution Soft X-Ray Excitation Spectra of 3d-Metal Phthalocyanines“, Chem. Phys. Lett. **116**, 7 (1985).
- [Krätschmer] W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman, „Solid C_{60} : A new form of carbon“, Nature **347**, 354 (1990); W.Krätschmer, K.Fostiropoulos and D.R.Huffman, „The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust - evidence for the presence of the C_{60} -molecule“, Chem. Phys. Lett. **170**, 167 (1990).
- [Kroto] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
- [Krummacher] S.Krummacher, M.Biermann, M.Neeb, A.Liebsch, W.Eberhardt, „Close similarity of the electronic structure and electron correlation in gas-phase and solid C_{60} “, Phys. Rev. B **48**, 8424 (1993).
- [Kuhnke] K.Kuhnke, R.Becker, M. Epple, K.Kern, „ C_{60} Exciton Quenching near Metal Surfaces“, Phys. Rev. Lett. **79**, 3246 (1997).
- [Laurs] H.Laurs, Dissertation, RWTH Aachen (1983).
- [Law] K.-Y. Law, „Organic Photoconductive Materials: Recent Trends and Developments“, Chem. Rev. **93**, 450 (1993).
- [Lof] R.W.Lof, M.A. van Veenendaal, B.Koopmans, H.T.Jonkman, G.A.Sawatzky, „Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C_{60} “, Phys. Rev. Lett. **68**, 3924 (1992).
- [Martinsen] J.Martinsen, J.L.Stanton, R.L.Greene, J.Tanaka, B.M.Hoffman and J.A.Ibers, J. Am. Chem. Soc., **107**, 6915 (1985).

[Menzel] E.R.Menzel and K.J.Jordan, „Fluorescence of solid metal-free phthalocyanine“, Chem. Phys. **32**, 223-229 (1978).

[Mizuguchi] J.Mizuguchi, G.Giller, and E.Baeriswyl, „Phase change of DTPP for information storage applications“, J. Appl. Phys. **75**, 514 (1994).

[Mizuguchi2] J.Mizuguchi, S.Homma, „Intermolecular charge transfer in 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole“, J. Appl. Phys. **66**, 7 (1989).

[Morenzin] J. Morenzin, Dissertation, Universität zu Köln, voraussichtlich 1999.

[Napo] Napo, „Growth and characterization of vacuum-deposited Polyvinylcarbazole (PVK) films“, J. of Material Science **27**, 6219 (1992).

[Narushima] K.Narushima, M. Takeuchi, M.Masui, H.Mase, „Effects of C₆₀-doping on the photoelectronic properties of phthalocyanine layers“, IS&T's NIP 12: International Conference on Digital Printing Technologies, 436 (1996).

[Netzer] F.P.Netzer, E.Bertel, A.Goldmann, „Structure and surface chemistry of 5-membered cyclic molecules on Rh(111): Pyrrole“, Surface Science **199**, 87 (1988).

[Ogawa] S.Ogawa, H.Nagano, H.Petek and A.P.Heberle, „Optical Dephasing in Cu(111) Measured by Interferometric Two-Photon Time-Resolved Photoemission“, Phys. Rev. Lett. **78**, 1339 (1997).

[Orti] E.Orti, J.L.Bredas and C.Clarisse, „Electronic structure of phthalocyanines - theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers and crystals“, J. Chem. Phys. **92**, 1228 (1990); Synth. Met. **29** F115 (1980); E.Orti and J.L.Bredas, „Photoelectron Spectra of Phthalocyanine Thin Films: A Valence Band Theoretical Interpretation“, J. Am. Chem. Soc. **114**, 8669 (1992).

[Petek] H.Petek, A.P.Heberle, W. Nessler, H. Nagano, S.Kubota, S. Matsunami, N. Moriya, and S.Ogawa, „Optical Phase Control of Coherent Electron Dynamics in Metals“, Phys. Rev. Lett. **79**, 4649 (1997).

[Pope] M.Pope, C.E.Swenberg, „Electronic Processes in Organic Crystals“, Oxford University Press (1982).

[Probst] M. Probst, R. Haight, „Unoccupied molecular orbital states of tris (8-hydroxy quinoline) aluminum: Observation and dynamics“, Appl. Phys. Lett. **71**, 202 (1997).

[Roth] S.Roth, „One-Dimensional Metals“, VCH, Weinheim (1995).

[Ruoff] R.S.Ruoff, D.S.Tse, R. Malhotra, D.C.Lorents, „Solubility of C_{60} in a Variety of Solvents“, J. Phys. Chem., 3379 (1993).

[Sariciftci] N.Sariciftci, A.J.Heeger, „Reversible, metastable, ultrafast photoinduced electron transfer from semiconducting donor-acceptor heterojunctions“, Int. J. Mod. Phys B 8, 237 (1994).

[Schein] L.B.Schein, D.W.Brown, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 87, 1(1982).

[Schlebusch] C.Schlebusch, B.Kessler, S.Cramm, W.Eberhardt, „Organic photoconductors and C_{60} “, Synth. Metals 77, 151 (1996).

[Schlebusch2] C.Schlebusch, Diplomarbeit „Organische Photoleiter und C_{60} “, Universität zu Köln, (1995).

[Schlebusch3] C.Schlebusch, J.Morenzin, B.Kessler, W.Eberhardt, „Organic Photoconductors with C_{60} for Xerography“, submitted to Carbon.

[Schramm] C.J.Schramm, R.P.Scaringe, D.J.Stojakovic, B.M.Hoffman, J.A.Ibers and T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 102, 6702 (1980).

[Scrocco] M.Scrocco et al., „Electron energy loss and X-ray photoelectron spectra. Part 2. Phthalocyanine and its Ni, Cu and Co derivatives in their α -form.“ Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 63, 155 (1993).

[Sharp] J.H.Sharp and Marcel Lardon, „Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine“, J. Phys. Chem. 72, 1230 (1968).

[Simon] J.Simon, J.-J.Andre, „Molecular Semiconductors“, Springer-Verlag, Heidelberg (1985).

[Taborski] J.Taborski, P.Väterlein, H.Dietz, U.Zimmermann, E.Umbach, „NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules“, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 75, 129 (1995).

[Wang] Y.Wang, Nature, 356, 585 (1992); Y.Wang, R.West, C.H.Yuan, „Fullerene doped polysilane photoconductors“, J. Am. Chem. Soc., 115, 3844 (1993); Y.Wang, N.Herron and J.Caspar, „Bucky Ball and quantum dot doped polymers. A new class of optoelectronic materials“ Mater. Sci. . B, Solid State Mater. Adv. Technol. B 19, 61 (1993).

[Watanabe] A. Watanabe and O.Ito, „Photoinduced Electron Transfer between C_{60} and Polysilane Studied by Laser Flash Photolysis in the Near IR Region“, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1285 (1994).

[Weaver] J.H.Weaver, „Electronic structures of C_{60} , C_{70} and the Fullerenes: Photoemission and Inverse Photoemission Studies“, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1433 (1992).

[Weaver2] J.H.Weaver, J.L.Martins, T.Komeda, Y.Chen, T.R.Ohno, G.H.Kroll, N.Troullier, R.E.Hauffler, R.E.Smalley, „Electronic Structure of Solid C_{60} : Experiment and Theory“, Phys. Rev. Lett. **66**, 1741 (1991).

[Yoshino] K.Yoshino, X.H.Yin, S.Morita, T.Kawai, A.A.Zakhidov, „Enhanced photoconductivity of C_{60} doped poly (3-alkylthiophene)“, Solid State Communications **85**, 85 (1993).

[Yoshino2] K. Yoshino, M.Hirida, K.Tatsuno, K.Kaneto and Y.Inuishi, „Emission Spectra of Phthalocyanine Crystals“, Journal of the Physical Society of Japan **34**, 441 (1973)

[Yu] K.Y.Yu, J.C.McMenamin, W.E.Spicer, „UPS Measurements of Molecular Energy Levels of Condensed Gases“, Surface Science **50**, 149 (1975)

Danksagung

Entstanden ist diese Arbeit im Institut für Elektronische Eigenschaften des Institutes für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich. Für die freundliche Atmosphäre möchte ich mich bei allen Mitarbeitern herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Eberhardt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Wahrscheinlich ist er wegen seines engen Terminplanes so voller Interesse für die kurzen Zeiten und damit offenen Ohres für Investitionsvorhaben hierin.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Betreuerin Frau Dr. Barbara Kessler, die niemals müde wurde, mir meine Fragen zu beantworten. Die Zusammenarbeit mit ihr hat war sehr angenehm. „Schnösel C Schnösel V“ gehört fest zu meinem Wortschatz und ich habe mich schon bemüht, diese prägnanten Begriffe weiteren Generationen von Diplomanden und Doktoranden zu vererben.

Danken möchte ich Jan Morenzin, der mit Händen und Füßen die langen Stunden am Synchrotron verkürzen half. Ich wünsche ihm viel Glück für das Femtosekundenexperiment, zu dessen Weiterführung er berufen ist.

Dank schulde ich Herrn Sven Link und Herrn Dr. Andreas Scholl, der mir auch am Strahlrohr in Berlin Gesellschaft geleistet hat. Mit ihrer Hilfe war es mir überhaupt erst möglich, das 2PPE-Experiment in so kurzer Zeit erfolgreich durchzuführen. Zu meinem Glück lohnt sich eine Grundreinigung der Kammer nicht, da das Experiment ja weitergeführt wird.

Für die Synchrotron-Messungen standen mir die Apparaturen von Dr. Lutz Baumgarten und Dr. Stefan Cramm zur Verfügung. Sie werden sich wohl bei mir für meine blauen Spuren herzlich bedanken, ich bedanke mich aber bei ihnen für ihre Unterstützung. Ich hoffe, alle geliehenen Dinge sind mittlerweile zu ihren rechtmäßigen Nutzern zurückgekehrt.

Die Einweihung in die Geheimnisse der kurzen Zeiten und dummen Sprüche verdanke ich Herrn Dr. Rainer Jacquemin. Doumo ari gatou. Die detaillierte Einführung in die Laserjustage per e-mail ist nicht zu übertreffen.

Herr Dr. Stefan Eisebitt hat die Danksagung an sich selbst vorgeschlagen: Dafür, daß er nie da war (und ich ungestört seinen Computer zum Schreiben benutzen durfte). Ich hoffe, die Kollegen aus der Cluster-Gruppe nehmen mir meine Flucht vor ihrer Diskussionsfreudigkeit nicht mehr übel. Ich gebe meinen Schreibtisch hiermit offiziell zur Occupation frei. Herr Dr. Matthias Neeb konnte mir dabei helfen, die chemischen Formeln zu entschlüsseln. Vielen Dank!

Frau Dr. G. Lange vom Institut für Physikalische Chemie der Uni Köln danke ich für die freundliche Überlassung verschiedenfarbigster Probenmaterialien. Die Sprache der Chemiker

ist mir etwas nähergerückt. Herrn Prof. Dr. B. Tieke danke ich nicht nur für die Anregung zu dieser Zusammenarbeit, sondern auch für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Über Dr. Marc Biermann von AEG Elektrofotografie in Warstein und Dr. Klaus Rohwer vom Daimler-Benz-Forschungszentrum in Ulm erhielt ich ebenfalls Probenmaterial. Danke hierfür und für so manche Information.

Ohne die Arbeit von Jürgen Lauer, Heinz Pfeiffer und Bernd Küpper wären wir wahrscheinlich kein Institut für Elektronische Eigenschaften, sondern würden uns mit Elektrik und Mechanik beschäftigen. Für den permanenten Support möchte ich mich bedanken. („You're welcome!")

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Frau Jutta Gollnick dafür bedanken, daß sie die Übergriffe der Verwaltung im wesentlichen von mir ferngehalten hat, obwohl ich auch nach drei Jahren immer noch die Dienstreiseanträge fehlerhaft und unvollständig ausgefüllt und so selten Kaffee besorgt habe.

Herrn Prof. Dr. G. Eilenberger danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Bei Herrn Dr. habil. P. S. Bechthold möchte ich mich für die Übernahme der Rolle des Beisitzers trotz seiner Bedenken ob der chemischen Fremdsprache bedanken.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3611
Dezember 1998
ISSN 0944-2952