



Institut für Festkörperforschung

***C₆₀-dotierte Phthalocyanine:
Verbesserte Photoleitung durch
lichtinduzierten Ladungstransfer***

Jan Morenzin

***C₆₀-dotierte Phthalocyanine:
Verbesserte Photoleitung durch
lichtinduzierten Ladungstransfer***

Jan Morenzin

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3730
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3730
D 38 (Diss. Universität Köln, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

C₆₀-dotierte Phthalocyanine: Verbesserte Photoleitung durch lichtinduzierten Ladungstransfer

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Mischsystem zweier organischer Materialien. Eines davon, Phthalocyanin (Pc), ist ein seit langem bekannter und intensiv erforscht und genutzter Farbstoff, der u.A. photoleitende Eigenschaften aufweist. Das andere Material ist der 1985 entdeckte Fußball aus 60 Kohlenstoffatomen, das Buckminster-Fulleren C₆₀. Bringt man diese Materialien zusammen, so findet man einen starken Einfluß des C₆₀ auf die photoleitenden Eigenschaften des Phthalocyanins. Das zugrundeliegende Modell geht von einem photoinduzierten Ladungstransfer, d.h. einem Übergang von Elektronen von Pc-Molekülen zum C₆₀ nach einer Anregung mit Licht aus. Ziel dieser Arbeit war es, den Ladungstransfer und die damit verbundene verbesserte Photoleitung von metallfreien Phthalocyaninen (H₂-Pc) nachzuweisen. Darüber hinaus lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Dynamik und der Energetik dieses Prozesses. Es wurden verschiedene experimentelle Ansätze verfolgt, dazu gehören zeitaufgelöste optische und elektronische Spektroskopie und photoelektrische Messungen. In den Leitfähigkeitsmessungen wurde eine deutliche Erhöhung des Kontrastes, d.h. dem Verhältnis Hell- zu Dunkelleitfähigkeit von C₆₀-dotierten H₂-Pc-Proben gefunden. Mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie konnte der Ladungstransfer direkt beobachtet und Zeitkonstanten für diesen Prozess ermittelt werden. Aus den Ergebnissen der zeitaufgelösten Untersuchungen konnte ein Modell für die dotierungsunterstützte Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen entwickelt werden.

C₆₀-doped phthalocyanine: Enhanced photoconductivity by photoinduced charge-transfer

The efficiency of charge generation in organic photoconducting materials plays a major role in developing new non-toxic and inexpensive compounds for xerographic applications. In this work investigations on C₆₀-doped metal-free phthalocyanine (H₂-Pc) are presented. The doping with the fullerenes leads to a remarkable enhancement of the generation of free charges in H₂-Pc under illumination. One goal of this work was to show that this is due to a photoinduced electron-transfer from Phthalocyanine to C₆₀. Several experimental methods such as optical and photoelectron spectroscopy and photoelectric measurements were used to obtain informations about this process. Photoconductivity measurements showed a increased photogeneration efficiency of the C₆₀-doped samples. The photoinduced charge-transfer could be observed directly by timeresolved fluorescence and photoemission spectroscopy. Both the energy and the typical timescale of this process could be determined. Based on the results of the time-resolved spectroscopy measurements, a model for a dopant-assisted charge-carrier generation has been developed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Die Vorgeschichte	3
2.1.1	Die Einzelsubstanzen	3
2.1.2	Phthalocyanin/C ₆₀ -Mischsysteme	7
2.2	Einführung in die Leitfähigkeit organischer Materialien	11
2.3	Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen	13
2.4	Energetik des photoinduzierten Ladungstransfers	18
3	Methoden	25
3.1	Probenherstellung	25
3.1.1	Koverdampfung organischer Materialien	25
3.1.2	Probensubstrate und Geometrien	27
3.2	Leitfähigkeitsmessungen	30
3.3	Optische Absorption	31
3.4	Lumineszenz	32
3.5	Zeitaufgelöste Photoemission	37
4	Ergebnisse	41
4.1	Eigenschaften C ₆₀ -dotierter Phthalocyanine	41
4.1.1	Optische Absorption	41
4.1.2	Fluoreszenzverhalten	44
4.1.3	Photoelektrische Charakterisierung	49

4.2	Die Dynamik der angeregten Zustände	58
4.2.1	Zeitaufgelöste Fluoreszenz	58
4.2.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	65
4.3	Diskussion	80
5	Zusammenfassung	84

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur von Phthalocyaninen	4
2.2	Stapelfolgen unterschiedlicher Pc-Modifikationen	5
2.3	Röntgendiffraktionsmessungen unterschiedlicher Pc-Modifikationen	6
2.4	Das Fulleren C ₆₀	7
2.5	Energetik des photoinduzierten Ladungstransfers	8
2.6	Exzitonentrennung und -rekombination in H ₂ -Pc	14
2.7	Autoionisation angeregter Zustände	15
2.8	Onsager- und Noolandi-Hong-Modell im Vergleich	17
2.9	Absorptionsspektrum von H ₂ -Phthalocyanin	19
2.10	Optische Übergänge in H ₂ -Phthalocyanin	20
2.11	Absorptionsspektrum von C ₆₀	21
2.12	Energetische Lage der Ladungstransfervniveaus	23
3.1	Koverdampfungsanlage	26
3.2	Schichtaufbau für Absorptionsmessungen	27
3.3	Schichtaufbau für Absorptionsmessungen	28
3.4	Elektro-Optischer Meßplatz	30
3.5	Aufbau der photothermischen Deflektionsspektroskopie	31
3.6	Aufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung	32
3.7	Kryostat für Fluoreszenzmessungen	33
3.8	Prinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung	36
3.9	Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission	38
3.10	Aufbau der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission	39
4.1	Absorption C ₆₀ -dotierter H ₂ -Pc Proben	42

4.2	Absorption verschiedener H_2 -Pc-Modifikationen	43
4.3	Absorption einer hochdotierten (20%) H_2 -Pc-Probe	44
4.4	Fluoreszenz C_{60} -dotierter H_2 -Pc Proben	45
4.5	Peakbreiten C_{60} -dotierter Proben	48
4.6	I/U-Kennlinien unter Beleuchtung	50
4.7	Raumladungsbegrenztes Verhalten	51
4.8	Lichtabsorption in einer 200 nm dicken Phthalocyaninschicht . . .	52
4.9	Leitfähigkeiten dotierter H_2 -Pc Schichten	53
4.10	Fluoreszenzkurven in halb-logarithmischer Darstellung	59
4.11	Zeitauflösung der Fluoreszenzmessung	60
4.12	Numerische Anpassung der Fluoreszenzkurven	62
4.13	Valenzband von undotiertem und dotiertem H_2 -Pc	66
4.14	2PPE-Spektrum von undotiertem H_2 -Pc.	67
4.15	Zeitentwicklung angeregter H_2 -Pc-Zustände.	70
4.16	Zeitentwicklung hochangeregter H_2 -Pc-zustände.	71
4.17	Zeitentwicklung der niederenergetischen Zustände von H_2 -Pc ohne und mit C_{60}	72
4.18	Zeitentwicklung angeregter Zustände	73
4.19	Energetische Lagen der unbesetzten und besetzten Zustände . . .	75
4.20	Vergleich der beiden Präparationsmethoden durch UPS-Messungen.	76
4.21	Zeitentwicklung in koverdampften H_2 -Pc/ C_{60} -Proben	77
4.22	Zeitentwicklung angeregter Zustände in koverdampften H_2 - Pc/ C_{60} -Proben	78
4.23	Modell für die Ladungsträgergeneration in H_2 -Pc/ C_{60} -Systemen .	83

Tabellenverzeichnis

4.1	Einfluß der Dotierung auf die Fluoreszenzintensität	46
4.2	Leitfähigkeiten und Kontraste verschieden dotierter Phthalocyan- inschichten	54
4.3	Leitfähigkeiten und Kontraste nach längerem Sauerstoffeinfluß . .	56
4.4	Zerfallszeiten angeregter Zustände ermittelt aus der Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz	61
4.5	Lebensdauern und Energie angeregter Zustände (2PPE)	79

Abkürzungsverzeichnis

2PPE	2-Photonen Photoemission
BB0	β -Barium Oxid (Frequenzverdopplungs-Kristall)
CCD	Hochempfindliche ortsauflösende Kamera (Charge-Coupled Device)
H ₂ -Pc	Metall-freies Phthalocyanin
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HOMO-1	Zweit-höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
LT	Ladungs-Transfer
MCP-PMT	Microchannelplate-Photomultiplier
Pc	Phthalocyanin
PMT	Photomultiplier
S ₀ , S _{1...n} ... S _n	Singulettzustände (0: Grundzustand, 1-n: Höher angeregte Zustände)
TCSPC	Zeitkorrelierte Einzelphotonzählung (Time Correlated Single Photon Counting)
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
WHL	Wolfram-Halogen-Lampe

Kapitel 1

Einleitung

Phthalocyanine sind blau. Solch eine einfache Feststellung charakterisiert diesen organischen Farbstoff sicherlich unzureichend, ist jedoch ein wesentlicher Grund für seine intensive Erforschung und kommerzielle Anwendung. Einerseits sorgt seine großtechnische Nutzung als Pigment (Weltweite Produktion 1990 ca. 50000 Tonnen [1]) in Lacken oder Farben dafür, daß wahrscheinlich die meisten Menschen schon mal mit ihm in Berührung gekommen sind, andererseits bedeutet seine intensive blaue Farbe auch eine erhebliche Absorption im ultravioletten und rot-nahinfraroten Spektralbereich. Unter anderem sorgen diese exzellenten Absorptionseigenschaften seit Ende der 80er Jahre für eine weitere wichtige technische Anwendung als Funktionsbeschichtung in Photokopierern oder Laserdruckern [2]. Darüberhinaus sind Phthalocyanine chemisch sehr stabil, preiswert in der Herstellung und bis auf wenige Ausnahmen ungiftig.

In dem elektrophotographischen Prozeß werden Phthalocyanine als Material zur Ladungsträgergeneration eingesetzt. Neben dieser etablierten Anwendung in Photokopierern und Laserdruckern sind Phthalocyanine als zukünftige Materialien in opto-elektronischen Bauelementen (Photodioden, Solarzellen etc.) von Interesse. In beiden Anwendungen ist eine der wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Funktionsmaterials die Effizienz der Erzeugung freier Ladungsträger unter Beleuchtung.

Phthalocyanine sind organischer Photoleiter, d.h. das Material erhöht seine elektrische Leitfähigkeit unter Beleuchtung. Die Leitfähigkeit ist direkt mit der Anzahl freier Ladungsträger verknüpft. Ein Schlüssel zur Verbesserung der Photoleitfähigkeit liegt in der Erzeugung möglichst vieler freier Ladungsträger durch eingestrahltes Licht. Eine Voraussetzung dafür ist eine starke Lichtabsorption, diese ist bei Phthalocyaninen gegeben, eine andere ist die Effizienz der Generation freier Ladungsträger nach der Absorption. Hier kommt nun das zweite Material ins Spiel, mit welchem sich diese Arbeit beschäftigt: das Fulleren C_{60} .

C_{60} , ein Molekül aus 60 auf einer Hohlkugel fußballähnlich angeordneten Koh-

lenstoffatomen, ist ebenfalls ungiftig und chemisch sehr stabil. Von den vielen interessante Eigenschaften, die seit seiner Entdeckung im Jahr 1985 [3] gefunden wurden (Ein Überblick findet sich in [4]), soll hier nur seine ausgeprägten Eigenschaften als Elektronenakzeptor betrachten werden. C_{60} besitzt eine sehr hohe Elektronenaffinität von 2.7 eV [5] und ist je nach chemischer Umgebung in der Lage, bis zu 6 Elektronen zusätzlich in seine elektronische Struktur einzubauen [6]. Dieses bedeutet, daß die Tendenz, Elektronen an sich zu ziehen, beim C_{60} sehr stark ausgeprägt ist.

Bei der optischen Anregung organischer halbleitender Materialien (Phthalocyanin kann als ein solches betrachtet werden) wird durch die Absorption ein Paar aus Elektron und Loch erzeugt, welche jedoch durch die Coulombwechselwirkung aneinander gebunden sind. Damit ist ein beweglicher, aber neutraler Zustand geschaffen. Um einen freien Ladungsträger zu erzeugen, welcher eine Photoleitfähigkeit bewirken kann, muß dieser sogenannte exzitonische Zustand getrennt werden, d.h. das Elektron muß aus dem Coulombfeld des Loches entfernt werden. Die dazu notwendige Energie kann aufgebracht werden, indem das Elektron einen energetisch niedrigeren Zustand auf einem räumlich benachbarten und geeigneten Akzeptor findet.

Der oben geschilderte Prozeß macht die Fragestellung deutlich:

Findet zwischen Phthalocyaninen und C_{60} ein Ladungstransfer nach der optischen Anregung statt und kann die Photoleitfähigkeit von Pc durch den Elektronenakzeptor C_{60} verbessert werden?

Dieser Frage soll mit dieser Arbeit nachgegangen werden, die sich in 5 Kapitel gliedert:

Im folgenden Kapitel 2 wird in die Thematik eingeführt. Die wichtigsten theoretischen Grundlagen werden vorgestellt und eine Einführung in das dieser Arbeit zugrundeliegende Modell gegeben. Danach folgt die Vorstellung der experimentellen Techniken, mit denen das Thema bearbeitet wurde. In Kapitel 4 sind dann die Ergebnisse dieser Messungen zusammengetragen und diskutiert. Abschließend sind die Ergebnisse in Kapitel 5 zusammengefaßt.

Kapitel 2

Grundlagen

In dem folgenden Teil sollen die für die Interpretation der Meßdaten notwendigen theoretischen und experimentellen Grundlagen dargelegt werden.

2.1 Die Vorgeschichte

Im nächsten Kapitel wird ein Überblick der Veröffentlichungen gegeben, die zur Beschäftigung mit dem Thema dieser Arbeit angeregt haben. Zuvor sollen aber die beiden Substanzen Phthalocyanin und C_{60} kurz vorgestellt werden.

2.1.1 Die Einzelsubstanzen

Phthalocyanine

Phthalocyanine (Pc's) wurden erstmals 1907 eher zufällig entdeckt [7], zwei Jahrzehnte später folgten die ersten systematischen Studien[8]. Dabei wurde die in Abbildung 2.1 dargestellte Molekülstruktur gefunden.

Phthalocyanine sind planare Moleküle. In ihrem Zentrum befindet sich entweder ein Metallatom, ein Metalloxid oder H_2 , wobei sich mit nahezu allen Metallen des Periodensystems Pc-Verbindungen synthetisieren lassen. Phthalocyanine bilden Molekulkristalle, indem sie sich stapelförmig übereinander lagern. Je nach Stapelwinkel und Verschiebung der Pc-Moleküle zueinander unterscheidet man mehrere Kristallmodifikationen (Abb. 2.2).

Beim Aufdampfen auf ein Substrat bei Raumtemperatur im Vakuum bildet sich die α -Phase aus. Diese ist bis $300^\circ C$ stabil, dann wandelt sie sich in die bis zum Sublimationspunkt stabile β -Phase um. Sonderfälle stellen die x- und die

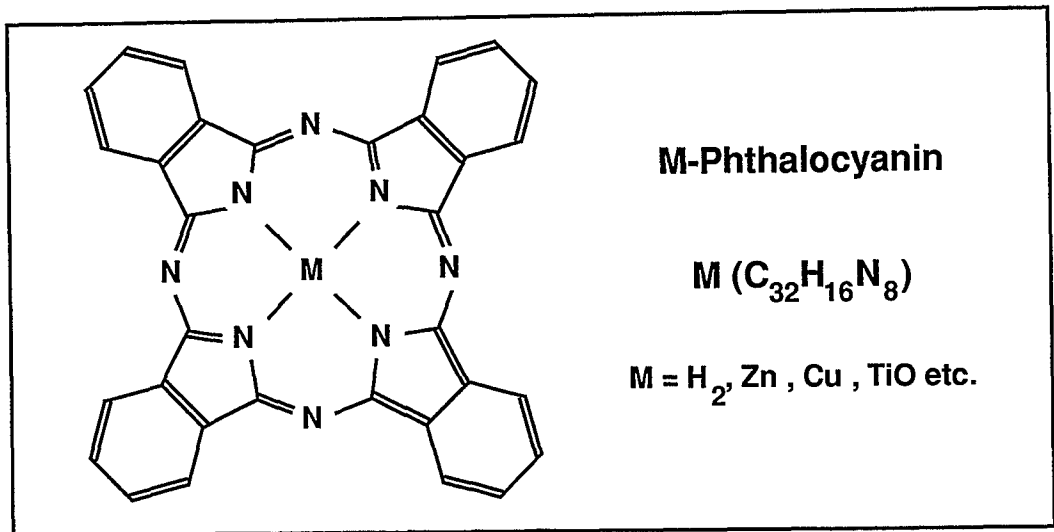


Abbildung 2.1: Struktur von Phthalocyaninen. In der Mitte des Moleküls können diverse Metallatome, Metalloxide oder Wasserstoff sitzen.

τ -Phasen dar. Sie lassen sich nur über ein spezielles Mahlverfahren aus der α -Modifikation herstellen [9], [10]. Die τ -Form ist besonders für die technische Anwendung in der Elektrophotographie interessant.

Die unterschiedlichen Kristallmodifikationen lassen sich durch die Messung verschiedener Festkörpereigenschaften unterscheiden:

- Röntgendiffraktionsmessungen [2] (Siehe dazu Abb. 2.3).
- VIS/IR-Spektroskopie: Die verschiedenen Kristallstrukturen erzeugen charakteristische Absorptionsspektren [2], [11] (siehe dazu Abb. 4.2 in Kapitel 4.1.1)
- Fluoreszenzspektroskopie: Die Fluoreszenzbanden liegen bei charakteristischen Energien [12].

Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Untersuchungen beschränken sich auf metall-freies H_2 -Phthalocyanin. Dabei wurden durch Sublimation im Vakuum hergestellte Schichten untersucht, die in der α -Phase vorlagen.

Die Leitfähigkeitseigenschaften von Phthalocyaninen sind durch Verunreinigungen bestimmt. Generell ist zu sagen, daß selbst bei sorgfältigster Reinigung und unter Ultrahochvakuumbedingungen die Reinheit organischer Kristalle nicht mit der anorganischer Festkörper vergleichbar ist. So hat man es in jeden Fall mit einem mehr oder weniger verunreinigten System zu tun, welches entscheidende

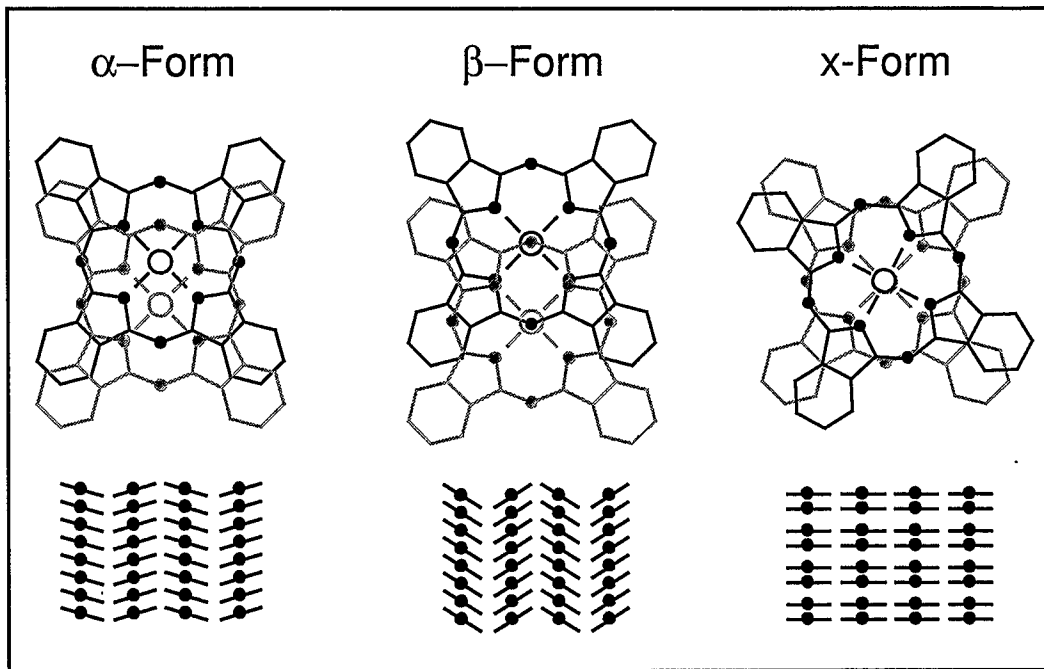


Abbildung 2.2: Stapelfolgen für unterschiedliche Pc-Modifikationen. Oben erkennt man die relativen Lagen der Moleküle zueinander, unten die Stapelwinkel.

Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften des Materials hat. Phthalocyanin ist im reinsten Zustand eher ein Isolator, die typischen Leitfähigkeiten liegen dann im Bereich von $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [13]. Durch Verunreinigung kann die Leitfähigkeit Werte bis $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erreichen [14]. In den meisten Arbeiten zu diesem Thema wird molekularer Sauerstoff als Hauptverunreinigung angesehen, der durch die Umgebungsluft eingebracht wird.

Die Einflüsse einer solchen "Dotierung" lassen sich in zwei Anteile zerlegen. Zum ersten können Verunreinigungen sich auf die Beweglichkeit der Ladungsträger auswirken, der Haupteffekt ist dabei der Einfluß auf die Kristallinität des Materials und die Erzeugung energetisch tiefer Haftstellen im Material. Dadurch ist die Reichweite freier Ladungsträger eingeschränkt und die Beweglichkeit nimmt ab. Zum zweiten können aber Verunreinigungen auch eine verstärkende Wirkung auf die Leitfähigkeit haben, indem sie die Anzahl der freien Ladungsträger erhöhen. Der Mechanismus ist auch hier ein Ladungsträgerübertrag, also die Wirkung des Fremdatoms oder -molekül als Donor oder Akzeptor. Dieser kann sowohl im Dunkeln als auch unter Beleuchtung (also photoinduziert) stattfinden. Der Einfluß der C_{60} -Dotierung auf die Beweglichkeit spielt in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle, einige Beobachtungen dazu finden sich in Kapitel 4.1.3. Die Prozesse die bei der Ladungsträgergenerierung durch Dotierung eine Rolle spielen, sind in den

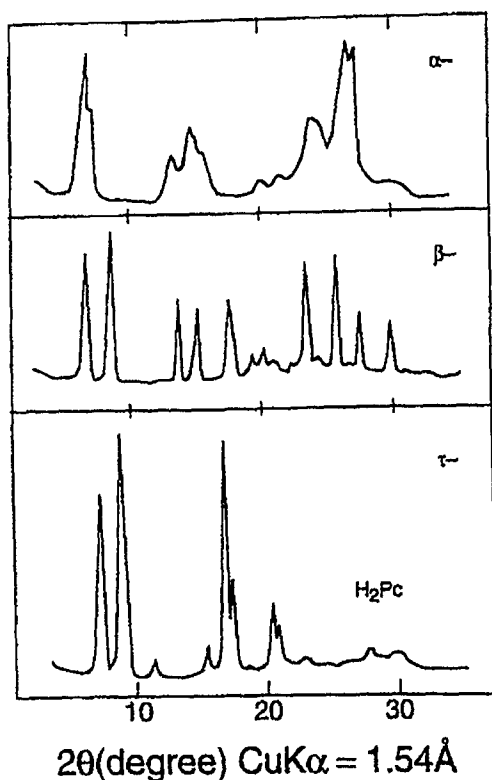


Abbildung 2.3: Röntgendiffraktionsmessungen für unterschiedliche Kristall-Modifikationen des metall-freien Phthalocyanins (nach [2])

Kapiteln 2.2 und 2.3 ausführlicher beschrieben.

In der Regel liegen Phthalocyanine in O_2 -verunreinigter Form vor. Das Material ist dann ein Löcherleiter. Diese Eigenschaft läßt sich ausnutzen, um unter Verwendung eines organischen n-Leiters Photodioden oder photovoltaische Solarzellen herzustellen [15].

C_{60}

Seit 1985 kennt die Wissenschaft neben Diamant und Graphit eine weitere stabile Form des Kohlenstoffs, den Cluster C_{60} [3]. Dieser Cluster weist eine sehr stabile und symmetrische Struktur auf, die der eines Fußballs gleicht (Abb. 2.4). C_{60} ist in größeren Mengen mit dem sog. Krätschmer-Huffman Verfahren herstellbar [16]. Es läßt sich bei etwa $440^\circ C$ verdampfen.

Die einzelnen C_{60} -Moleküle können sich in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur zu einem Festkörper, dem sogenannten Fulleren, anordnen. Dabei sind die Cluster aneinander nur schwach van der Waals gebunden, da die Bindungen innerhalb des C_{60} alle abgesättigt sind. C_{60} kann als "molekularer Halbleiter" be-

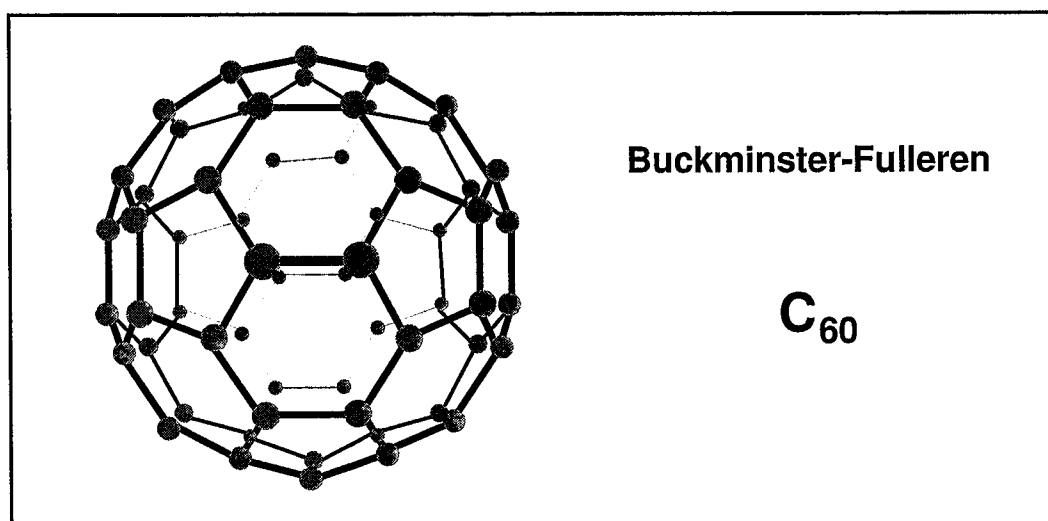


Abbildung 2.4: Das Fulleren C₆₀

schrieben werden. Die elektronische Struktur des Festkörpers trägt im wesentlichen die Charakteristik des Clusters [17]. Es existiert eine Energielücke zwischen HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Als Festkörper ist C₆₀ ein Elektronenleiter und besitzt auch photoleitende Eigenschaften [18].

Damit ist die Kombination beider Materialien, Phthalocyanin als organischer p-Leiter und C₆₀ als organischer n-Leiter zu einem Mischsystem naheliegend.

2.1.2 Phthalocyanin/C₆₀-Mischsysteme

Im Juli 1993 erschien ein Artikel von Sariciftci und Heeger, in dem für verschiedene Polymere ein Elektronentransfer zu beigemischem C₆₀ beobachtet wurde [19]. Dieser Prozeß wurde von einem drastischen Anstieg der Photoleitfähigkeit in Folge der Dotierung begleitet. Das zugrundeliegende Modell geht davon aus, daß im undotierten Polymer die Anzahl der freien Ladungsträger nach einer Lichtabsorption gering ist, da die angeregten Zustände eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit haben. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist ein in dem Polymer angeregtes Elektron nicht frei, sondern bildet mit dem verbleibenden Loch einen exzitonischen Zustand. Der Begriff Exziton geht hierbei auf ein Modell von Frenkel zurück [20], wird jedoch oft als allgemeine Bezeichnung für einen durch die Coulombanziehung gekoppelten Zustand von Elektron und Loch verwendet. Die zur Erzeugung der Photoleitfähigkeit notwendige Ladungstrennung dieses Exzitons kann nur dann erfolgen, wenn der angeregte Zustand eine gewisse Lebensdauer aufweist. Ist diese zu kurz - weil z.B. die Fluoreszenz, d.h.

die Rekombination des Exzitons unter Aussendung eines Photons dominiert - so ist die Effizienz des Ladungstrennungsprozesses gering. C_{60} hat die Eigenschaft, ein guter Elektronenakzeptor zu sein. Aufgrund dieser Eigenschaft könnte es in der Lage sein, im Kontakt mit dem angeregten Polymer durch Ladungstransfer den Elektron-Lochzustand zu trennen. Damit wird die Fluoreszenz unterbunden und die Möglichkeit, einen Ladungsträger durch z.B. ein äußeres elektrisches Feld abzuführen, stark erhöht. Eine detaillierte Beschreibung dieses Prozesses findet sich in Abschnitt 2.3.

Eine charakteristische Eigenschaft dieses photoinduzierten Ladungstransfers ist es, erst nach einer optischen Anregung des Donors stattzufinden. Im Grundzustand, d.h. im Dunkeln, findet keine Ladungsverschiebung statt. Dies hat eine für die technische Nutzung wichtige Konsequenz. Ein guter Photoleiter zeichnet sich dadurch aus, daß die Änderung der Leitfähigkeit durch absorbierte Photonen möglichst groß ist. Das bedeutet aber nicht nur, daß die Photoleitfähigkeit hoch, sondern auch daß die Dunkelleitfähigkeit gering ist. Insbesondere bei dotierten Systemen darf sich diese durch Zugabe des Akzeptors nur wenig erhöhen.

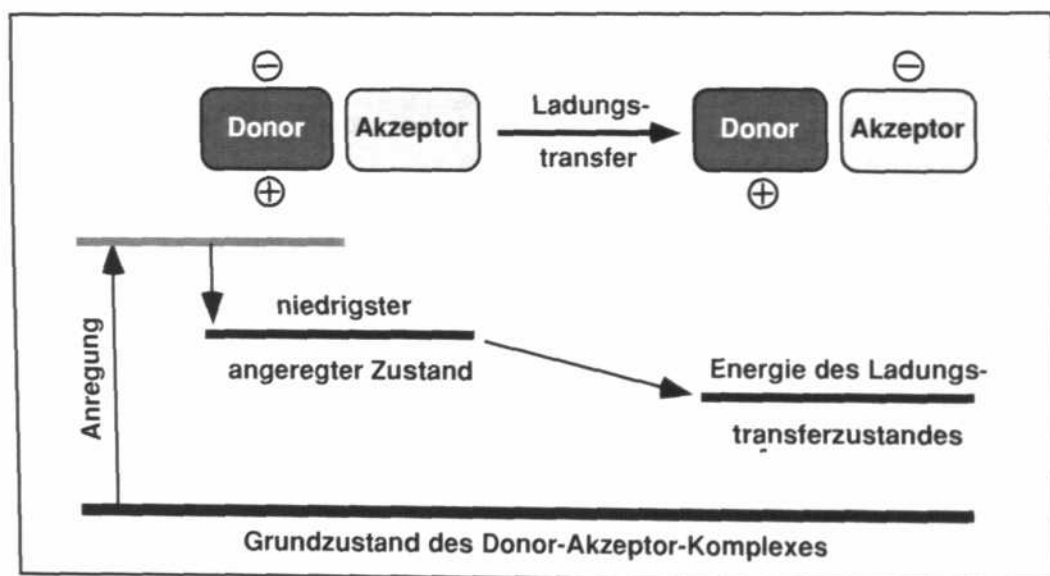


Abbildung 2.5: Energetik des photoinduzierten Ladungstransfers. Im optimalen Fall liegt der Ladungstransferzustand energetisch zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Zustand des Donors. Dadurch ist der Ladungstransfer erst nach Lichtabsorption möglich.

Befinden sich ein Donor und ein Akzeptor in räumlichen Kontakt, so ist die Frage nach der Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransfers im Dunkeln oder unter Beleuchtung durch die energetische Lage der angeregten Zustände zueinander bestimmt. Abb. 2.5 soll dieses verdeutlichen. Dabei entsprechen die Lagen der

einzelnen Niveaus Gesamtenergien des Donor-Akzeptorsystems.

Liegt eine räumliche Überlappung eines freien Akzeptorzustandes mit einem besetzten Donorzustand vor, so ist der Ladungstransfer dann möglich, wenn die Energie des monomolekularen Zustandes über der des bimolekularen Ladungstransferzustandes (LT-Zustand) liegt.

Die energetischen Verhältnisse von Phthalocyaninen im Kontakt mit C_{60} sind ausführlich von Kessler untersucht worden [21]. Dabei wurde die Methode der Photoelektronenspektroskopie (siehe auch Kap. 3.9) und der Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet. Für alle gemessenen Phthalocyanine wurde ein energetischer Abstand von etwa 1-1.2 eV zwischen Grundzustand des Pcs und dem erwarteten Ladungstransferzustand mit dem Elektron auf dem C_{60} gefunden. Damit ist zu erwarten, daß ein Ladungstransfer nur dann vonstatten gehen sollte, wenn diese Energie von etwa 1,2 eV durch Absorption eines Photons aufgebracht werden kann. Dies ist bei allen Phthalocyaninen der Fall, da die Energie des tiefsten angeregten Zustandes (Singulett-Exziton) etwa 1,3-1,5 eV beträgt [12]. Eine genauere Betrachtung der Energetik des Ladungstransfers findet sich in Kap. 2.4.

Es finden sich in der Literatur auch elektrische Messungen an Phthalocyanin/ C_{60} -Systemen, die die Annahme eines Ladungstransfers untermauern. Dabei muß man zwei Arten der Messung unterscheiden:

- Messungen an dotierten Mischschichten. Bei diesen liegt der Schwerpunkt auf dem Einfluß des C_{60} auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeiten des Phthalocyanins.
- Messungen von Multischichtsystemen. Dabei stehen die Eigenschaften von Pc/ C_{60} Schichten als opto-elektronische Bauelemente (Photodioden, Solarzellen) im Vordergrund.

Die erste Veröffentlichung von Messungen an Pc/ C_{60} -Mischschichten stammt aus dem Jahre 1995 von Wan-Xi Chen et al. [22]. In dieser Arbeit wurden Systeme untersucht, die das Phthalocyanin und das C_{60} in einer mit einem polymeren Binder versehenen Lösung enthielten. Solche Dispersionen werden in der Elektrophotographie zur Herstellung von Photokopierer- oder Laserdruckertrommeln verwendet. Aus dieser Lösung wurden Schichtsysteme hergestellt und auf ihre Photoleitfähigkeitseigenschaften untersucht. Dazu wurde die Oberfläche aufgeladen und die Entladung unter Lichteinfluss gemessen. Dabei zeigten die C_{60} -dotierten Proben eine deutlich schnellere Entladung unter Licht als die nicht dotierten Schichten. Als Mechanismus wird auch hier der photoinduzierte Ladungstransfer vorgeschlagen.

Eine zweite Untersuchung stammt von Narushima et al. [23]. Dort wurden verschiedene Phthalocyanine (Cu-, Ni-, H_2 - und Co-Pc) in einer Vakuumkammer

zusammen mit 10 Prozent C_{60} auf ein Substrat gedampft und die Photoleitfähigkeit im Vakuum vermessen. Dabei wurde eine deutliche Steigerung sowohl der Dunkel- als auch der Photoleitfähigkeit beobachtet. In Röntgenbeugungsmessungen wurde zusätzlich eine Störung der Kristallstruktur des Phthalocyanins durch den Einbau des C_{60} festgestellt.

Wie oben erwähnt, kann man Phthalocyanine und C_{60} als halbleitende Materialien mit p- bzw. n-Charakter auffassen. Damit stellt sich die Frage, welcher Art der elektrische Kontakt ist, der sich an der Grenze zwischen einer Pc- und einer C_{60} -Schicht ausbildet. Zu dieser Frage sind hauptsächlich Mehrschichtzellen aus Phthalocyanin und C_{60} im Hinblick auf ihre photovoltaischen Eigenschaften vermessen worden.

Murata et al. berichten über eine Solarzelle bestehend aus einem ITO/ C_{60} /H₂-Pc/Au Schichtaufbau [24]. An dem Pc/ C_{60} -Kontakt bildet sich eine Raumladungszone aus und es werden photovoltaische Eigenschaften beobachtet. Allerdings ist der Wirkungsgrad mit etwa 0.03% relativ gering, was auf die schlechte Leitfähigkeit in den organischen Schichten zurückgeführt wird. Yonehara und Pac führten Messungen an TiO-Pc/ C_{60} Zellen durch, wobei hier ITO auf der C_{60} -Seite und Al bzw. CrAu auf der Pc-Seite als Kontakt verwendet wurde [25]. Weiterhin wurden die Einflüsse einer zusätzlichen isolierenden Zwischenschicht aus SiO an verschiedenen Positionen in der Zellkonfiguration untersucht. Als dritte Veröffentlichung über photovoltaische Zellen mit Phthalocyanin und C_{60} ist eine Arbeit von Xia et al. zu finden [26]. Dort wurde Chlorindium-Phthalocyanin mit C_{60} zwischen ITO und Goldkontakten untersucht. Auch hier wurde die Ausbildung eines photovoltaisch aktiven Kontaktes an der C_{60} /Phthalocyanin-Grenzfläche beobachtet.

Im Rahmen des gleichen BMBF-Projektes, durch welches auch diese Arbeit gefördert wurde, wurden von Rostalski die Einflüsse von C_{60} als Zwischenschicht in ZnPc/Perylen-Solarzellen untersucht [27]. Dabei wurde ein Schichtaufbau der Form ITO/Perylen/ $Pc_x, C_{(60), (1-x)}$ /Pc/Au verwendet und der Anteil x in der koverdampften Zwischenschicht variiert. Bei genügend hohem C_{60} -Anteil zeigt sich oberhalb der Perkolationsschwelle (ca. 30 %) eine wesentliche Effizienzsteigerung im photovoltaisch aktiven Bereich [28]. Dieses wird auf eine Unterbindung der Rekombination angeregter Phthalocyaninzustände durch das C_{60} zurückgeführt, was zu einer hohen Effizienz der Ladungstrennung am Pc/Perylen-Kontakt führt.

Weiterhin wurden auch noch Phthalocyanin/ C_{60} Mischsysteme in Lösung untersucht [29], auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

2.2 Einführung in die Leitfähigkeit organischer Materialien

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials, in dem der Ladungstransport über Löcher p und Elektronen n erfolgt, ist durch Gleichung 2.1 gegeben:

$$\sigma = e * (\mu_p n_p + \mu_n n_n) \quad (2.1)$$

Dabei ist e die Elementarladung. Die Beweglichkeiten μ_i (in cm^2/Vs) und die Anzahl freier Ladungsträger n_i bestimmen die Größe der elektrischen Leitfähigkeit. Durch Beleuchtung können zusätzliche freie Ladungsträger erzeugt und die Leitfähigkeit erhöht werden. Dies bezeichnet man als Photoleitfähigkeit. Ein Ladungsträger wird in diesem Zusammenhang als frei bezeichnet, wenn er durch die thermische Energie kT delokalisiert, d.h. nicht mehr an ein bestimmtes Molekül gebunden ist. Für die Temperaturabhängigkeit gilt dann:

$$\sigma = \sigma_0 * \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2.2)$$

Im Falle eines klassischen Halbleiters entspricht σ_0 der "intrinsischen" Leitfähigkeit und die Energie ΔE der Bandlücke des Materials. Man spricht dann von einer thermisch aktivierten Leitfähigkeit mit der Aktivierungsenergie $\Delta E/2$. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit läßt sich für $T \rightarrow \infty$ die Bandlücke ermitteln.

In organischen Materialien ist diese Zuordnung im allgemeinen falsch. Zum Verständnis ist es daher hilfreich, zwischen *intrinsischer* und *extrinsischer* Leitfähigkeit zu unterscheiden.

Intrinsische Leitfähigkeit liegt bei direkter Ladungsträgererzeugung vor. Das bedeutet, daß durch thermische Anregung direkt ein freies delokalisiertes Paar aus Elektron und Loch entsteht. In diesem Fall gilt die obige Interpretation des Temperaturverhaltens.

In Phthalocyaninen und vielen anderen organischen Halbleitern geschieht die Erzeugung von freien Ladungsträgern in der Regel jedoch extrinsisch. Dabei ist an der Erzeugung von Ladungsträgern immer ein Fremdatom oder -molekül beteiligt. Dieses sind in der Regel Verunreinigungen, oder, positiver ausgedrückt, unvermeidbare Dotierungen des organischen Kristalls. Nach der Absorption eines Photons entsteht dann als erster Prozeß ein exzitonischer Zustand, d.h. das Elektron bildet mit dem Loch ein elektrostatisch gebundenes Paar. Dieses ist zwar mehr oder weniger beweglich, jedoch liefert es als Gesamtzustand wegen seiner elektrischen Neutralität einem äußeren Feld keinen Angriffspunkt, kann damit also auch nicht zum Stromfluß beitragen. Die Trennung dieses Exzitons

und damit die Ladungsträgererzeugung erfolgt dann an den durch die Dotierung vorgegebenen Störstellen.

Intrinsisch bestimmtes Verhalten konnte bis jetzt bei keiner der Messungen an Phthalocyaninen eindeutig beobachtet werden. Extrinsische Einflüsse dominieren die Leitfähigkeit und erschweren die Interpretation der Daten. Diese starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dotierung macht es nahezu unmöglich, generelle Aussagen über die Aktivierungsenergie bzw. die "Bandlücke" von Phthalocyaninen zu machen, jedoch sind folgende Tendenzen beobachtbar [30]:

- Je reiner das Material ist und je sorgfältiger der Präparationsprozeß durchgeführt wird, desto größer ist die Aktivierungsenergie $\Delta E/2$.
- Es scheint einen oberen Grenzwert für $\Delta E/2$ bei etwa 1.0 eV zu geben, damit läßt sich für die intrinsische Bandlücke ein Wert von 2 eV abschätzen.
- Die Aktivierungsenergie nimmt bei einer Dotierung mit oxidierenden Fremdmolekülen wie O_2 ab, die Leitfähigkeit steigt entsprechend.
- Die Temperaturabhängigkeit kann nur selten durch Gleichung 2.2 beschrieben werden. Es existieren z.T. Übergangstemperaturen, an denen sich die Aktivierungsenergien ändern, was sich durch einen Knick in den Geraden bei halblogarithmischer Darstellung über $1/T$ bemerkbar macht.

So muß also in jedem Einzelfall unterschieden werden, ob intrinsche oder extrinsche Generation dominiert, ob es strukturelle Phasenübergänge gibt und ob diese eventuell dotierungsinduziert sind.

In der hier vorliegenden Arbeit liegt daher der Schwerpunkt immer auf vergleichenden Messungen zwischen nicht C_{60} -dotierten und C_{60} -dotierten H_2 -Pc-Proben. Dabei ist es streng genommen auch falsch, von undotierten Proben zu sprechen, da das Material schon in seiner Ausgangsform gewisse Verunreinigungen enthält und zusätzlich noch u.U. nach der Herstellung der Umgebungsluft ausgesetzt wurde. Soweit es experimentell möglich war, wurde versucht, diese Fremdeinflüsse zu minimieren. Wenn also im folgenden von undotierten Proben die Rede ist, so ist damit immer das Material ohne C_{60} gemeint.

Für die Photoleitfähigkeitseigenschaften sind die Prozesse der Ladungsträgererzeugung und -rekombination entscheidend. Die wichtigsten Grundlagen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

2.3 Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen

Ob nach einer Anregung mit Licht in einem Material Ladungsträger entstehen, die zum Stromfluß beitragen können, hängt von vielen Faktoren ab. Entscheidend dabei ist, welche Konkurrenzprozesse der Generation freier Ladungen gegenüber stehen. Für die Ladungsträgererzeugung gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Direkte Anregung eines Elektrons in einen freien "Leitungsbandzustand".
2. Spontane, thermische oder feldinduzierte Trennung eines Exzitons. Dieses entspricht der intrinsischen Ladungsträgergeneration (s. voriges Kapitel).
3. Trennung des Exzitons an einem Akzeptor (Dieses entspricht dem photoinduzierten Ladungstransfer zu dem C_{60}).
4. Freisetzung eines in einer tiefen Haftstelle sitzenden Ladungsträgers durch ein Photon oder ein Exziton.
5. Trennung des Exzitons durch ein Photon oder ein zweites Exziton.

Dabei ist der letzte Mechanismus ein Zwei-Photonen-Prozeß. Bei Phthalocyaninen ist der erste Mechanismus, d.h. die direkte Anregung im Allgemeinen zu vernachlässigen. Die Erzeugung freier Ladungsträger erfolgt immer über exzitonsche Zustände. Der fünfte Prozeß wird auch als Exziton-Exziton Annihilation bezeichnet und tritt bei hohen Lichtintensitäten auf. Die Punkte 2-5 bestimmen die Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen.

All diesen Mechanismen, die zur Ladungstrennung führen, stehen Konkurrenzprozesse gegenüber, die zu einer Rekombination des Exzitons führen.

- Strahlende Rekombination aus dem Singulettzustand (Fluoreszenz).
- Thermische, nichtstrahlende Rekombination aus dem Singulettzustand.
- Übergang in einen Triplettzustand. Aus diesem kann die strahlende (Phosphoreszenz) oder nicht-strahlende Rekombination in den Singulett-Grundzustand erfolgen.
- Strahlende oder thermische Rekombination an einer Störstelle (chem. Verunreinigung, Kristalldefekt)

Alle die oben erwähnten Prozesse in eine graphische Darstellung zu bringen, wäre zu verwirrend. Speziell für H_2 -Pc können jedoch einige Kanäle ausgeschlossen werden. So ist bekannt, daß der Singulett-Triplett-Übergang, das sog. "intersystem crossing", aufgrund der geringen Masse der Zentralatome sehr unwahrscheinlich ist [31]. Weiterhin ist für viele organische Materialien bekannt, daß die Empfindlichkeit von Exzitonen gegenüber Störungen der Kristallstruktur wesentlich geringer ist, als gegenüber chemischen Verunreinigungen. Mit diesen Näherungen läßt sich ein Modell für die Ladungsträgergeneration in H_2 -Phthalocyanin aufstellen, welches in Abbildung 2.6 veranschaulicht ist.

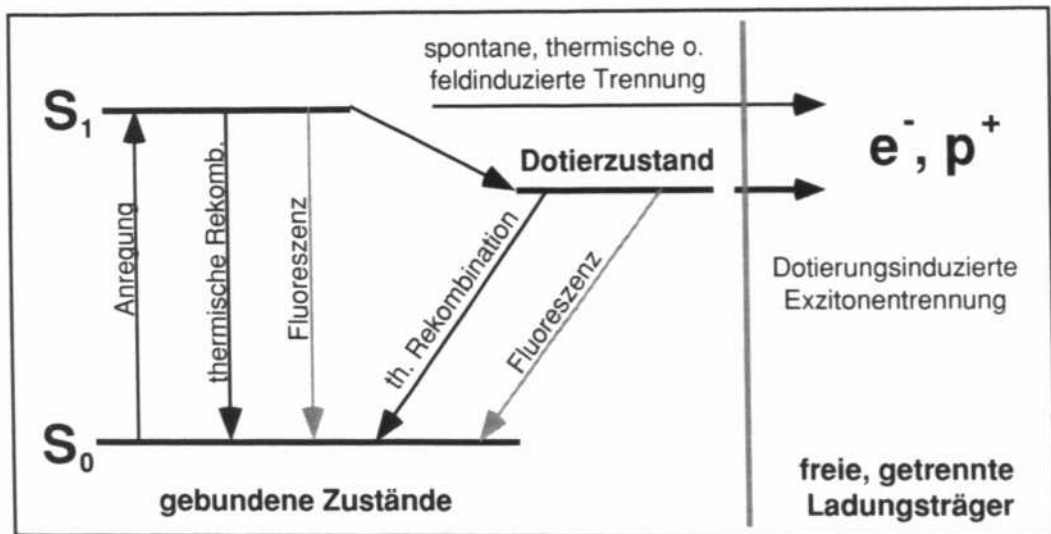


Abbildung 2.6: Exzitonentrennung in H_2 -Pc. Die Generation freier Ladungsträger steht in Konkurrenz zu den Rekombinationsmechanismen. Der Dotierungsunterstützte Prozeß (kleiner, fatter Pfeil) ist wahrscheinlich der bestimmende (s. Text)

Auch in dieser Darstellung kann man wieder zwischen intrinsischen und extrinsischen Prozessen unterscheiden. Die direkte Fluoreszenz aus dem Singulett-Exziton ist ein intrinsischer Effekt, genau wie die direkte nichtstrahlende Rekombination. Dagegen ist die Rekombination über einen Zwischenzustand, der durch eine chemische Verunreinigung oder eine bewußte Dotierung eingebracht wird, extrinsisch. Entsprechendes gilt für die Trennung des Exzitons und die Erzeugung freier Ladungsträger, je nachdem, ob ein Fremdmolekül beteiligt ist oder nicht. Aus den Ausführungen in Kap. 2.2 ist zu entnehmen, daß der intrinsische Ladungsgenerationsprozeß, entsprechend dem Prozeß 2 der obigen Auflistung, nicht sehr effizient ist, d.h. das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der intrinsischen Rekombination. Erst bei Zugabe eines geeigneten Akzeptors erfolgt eine relevante Generation von Ladungsträgern (Prozeß 3).

In letztem Abschnitt wurde erwähnt, daß die intrinsische Ladungsträgererzeugung aufgrund der Dominanz von Verunreinigungen in Phthalocyaninen vernachlässigt werden kann. Dieses gilt nicht immer. Legt man ein genügend großes äußeres Feld an, so ist auch eine direkte Trennung des Exzitons wahrscheinlich.

Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Wahrscheinlichkeit der Ladungstrennung und äußerem Feld wird oftmals auf ein Modell zurückgegriffen, welches im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

Onsager-Modell

In den Dreißiger Jahren wurde von Onsager ein Modell für die Trennung zweier gegensätzlich geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld aufgestellt [32]. Dabei stand die Frage im Vordergrund, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, durch ein äußeres Feld ein Teilchen aus der Coulombanziehung des Anderen bei gegebener energetischen Ausgangsseparation zu entfernen. Dieses rein klassische, "ballistische" Modell wird oft zur Beschreibung der Ladungsträgergeneration in organischen Molekulkristallen angewendet.

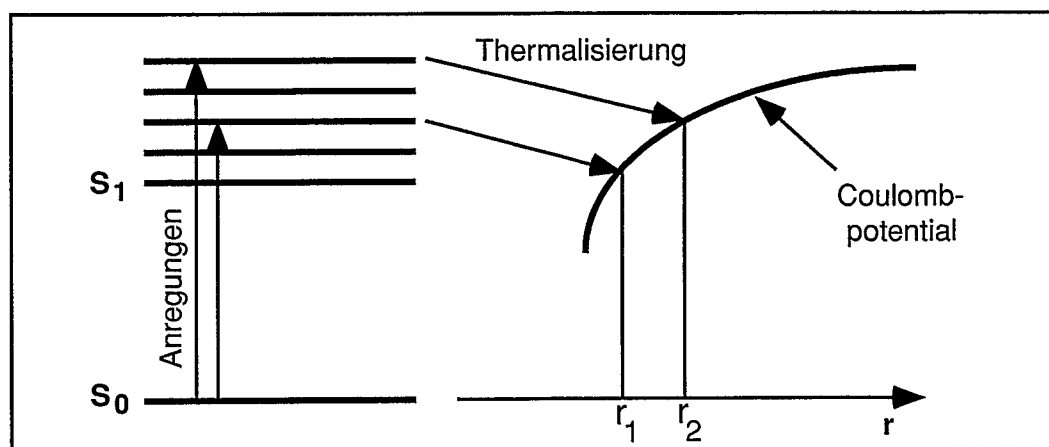


Abbildung 2.7: Autoionisation angeregter Zustände. Je nach Anregungsenergie ergeben sich unterschiedliche Thermalisierungsradien. S_0 bezeichnet hier den Grundzustand, S_1 den niedrigsten angeregten exzitonic Singulett-Zustand.

Modelle, die auf dem Onsager-Formalismus basieren, gehen von einem 2-Schritt Prozeß der Ladungsträgergeneration aus. Im ersten Schritt, der sogenannten Autoionisation, formiert sich nach der Anregung ein thermalisiertes Elektron-Loch-Paar. Der Thermalisierungsabstand r_0 ist dabei abhängig von der energetischen Ausgangsseparation von Elektron und Loch, also von der Anregungsenergie. Abb. 2.7 verdeutlicht dies. Dabei wird in der Darstellung nur der Autoionisationsprozeß betrachtet, je nach Ausgangsenergie des angeregten Zustandes ergeben sich

unterschiedliche Thermalisierungsradien r_1 und r_2 .

Aus diesem thermalisierten Zustand kann dann eine Rücksprung in rekombinierende Zustände erfolgen oder die Ladungsträger können getrennt werden (s. auch Abb. 2.8). Das Onsagermodell gestattet eine Beschreibung der Wahrscheinlichkeiten dieser weiteren Prozesse in Abhängigkeit eines äußeren elektrischen Feldes. Es ist einsichtig, daß in diesem Modell die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung freier Ladungsträger abhängig von dem Thermalisierungsradius und damit von der Anregungsenergie ist. Je größer der Thermalisierungsabstand ist, je kleiner ist die Coulombanziehung zwischen Elektron und Loch und je wahrscheinlicher ist es, diese Ladungen zu trennen.

Auf eine ausführliche mathematische Beschreibung des Onsagerformalismusses soll hier verzichtet werden, siehe dazu z.B. [2] oder [53]. In vielen organischen Kristallen, wie z.B. Anthrazen, liefert dieses Modell eine gute Beschreibung der Feldabhängigkeit der Ladungsträgererzeugung [34]. Für einige andere organische Materialien, dazu zählen auch Phthalocyanine, ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung des Onsagermodells nicht gegeben, wie sich im folgenden Abschnitt zeigen wird.

Noolandi-Hong Modell

Aus dem Autoionisationsmechanismus folgt eine Abhängigkeit der Ladungsträgergeneration von der Energie des Anregungslichtes. Je höher diese Anregung energetisch liegt, desto größer ist der Thermalisierungsradius und desto wahrscheinlicher die Ladungstrennung. Die Messung der Quantenausbeute der Ladungsträgererzeugung in Phthalocyaninen hat jedoch gezeigt, daß dort dieser Zusammenhang nicht vorliegt, d.h. die Quantenausbeute ist unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes.

Aufgrund dieser Beobachtungen haben Noolandi und Hong 1979 auf Basis des Onsagerformalismusses ein Modell entwickelt, welches die Unabhängigkeit der Quanteneffizienz der Ladungsträgerausbeute von der Anregungsenergie berücksichtigt [35]. Dieses Modell geht davon aus, daß höher angeregte Zustände erst innerhalb des Moleküls thermisch relaxieren, bevor ein Zustand entsteht, der die Vorstufe zur Ladungsträgergeneration bildet. Für H_2 -Phthalocyanin wird dieser Zustand einem bimolekularen Ladungstransfer-Exziton zugeschrieben, welcher über benachbarte Moleküle delokalisiert ist [33], [36]. Die beiden Modelle sind noch einmal in Abb. 2.8 vergleichend dargestellt.

Der wesentliche prinzipielle Unterschied der beiden Modelle liegt in dem Ausgangszustand für die Ladungstrennung. Im Onsager-Modell erfolgt aus dem Zustand, in den die Anregung erfolgt, ein Übergang mit der Rate n in einen thermalisierten Elektron-Loch-Zustand, der Rest der angeregten Zustände relaxiert intern mit der Rate $1-n$. Aus diesem Zustand kann dann eine Ladungstrennung erfolgen, die von dem äußeren angelegten Feld E abhängt und durch eine Rate $\Omega(E)$,

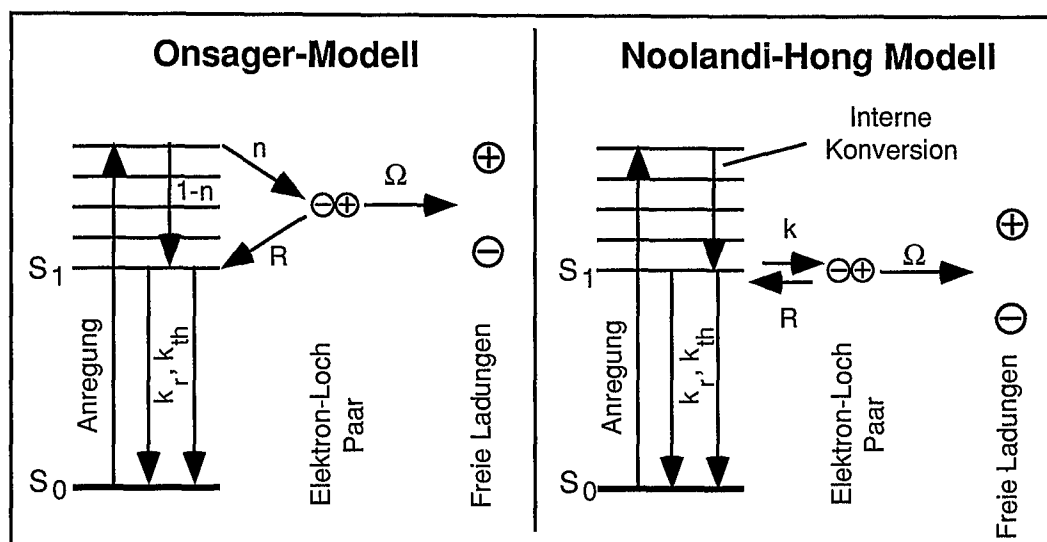


Abbildung 2.8: Onsager- und Noolandi-Hong-Modell im Vergleich. Die Notationen sind im Text erklärt. Im Onsager-Modell bildet sich ein Ladungstransferzustand als Vorstufe der Ladungsträgergeneration, wobei die Bindungsstärke des Elektron-Loch Paares durch den Autoionisationsprozeß bedingt und damit abhängig von der Anregungsenergie ist. Im Noolandi-Hong-Modell erfolgt erst eine vollständige interne Relaxation höher angeregter Zustände, bevor sich ein LT-Zustand formt.

r) charakterisiert werden kann. Dabei bezeichnet r den Thermalisierungsradius. Weiterhin ist ein Rücksprung in die untersten unbesetzten Zustände mit der Rate R möglich, aus denen dann strahlende und nichtstrahlende Rekombination mit den Raten k_r und k_{th} erfolgt. In der Betrachtung von Noolandi und Hong thermalisiert erst das "heiße" Elektron in den untersten unbesetzten Zustand, dann erfolgt ein Übergang in einen gebundenen Elektron-Loch Zustand, aus dem die Ladungstrennung erfolgen kann. Dieser Ladungstransfer-Zustand erstreckt sich allgemein über zwei benachbarte Moleküle.

Zu Beginn dieses Kapitels ist auf die starke Beeinflussung der Ladungsträgergeneration durch chemische Verunreinigungen oder Dotierungen hingewiesen worden. Bei Betrachtung der obigen Darstellung der Prozesse bei der Erzeugung freier Ladungsträger ist naheliegend, daß in Phthalocyaninen der Ausgangszustand der Ladungstrennung im wesentlichen ein defektinduzierter Zustand ist. Dabei geht man von einer Akzeptorwirkung der Verunreinigungen aus, d.h. eine räumliche Trennung von Elektron und Loch wird durch einen Elektronentransfer auf den Akzeptor erreicht.

Die Energie dieses LT-Zustandes enthält dann verschiedene Anteile. Zum einen vergrößert das Elektron seinen Abstand zum verbleibenden Loch. Dieses erfor-

dert eine gewisse Coulombenergie, die aufgebracht werden muß. Da die restlichen Elektronen auf dem Phthalocyanin das Feld des Loches zu einem gewissen Teil abschirmen, vermindert sich die aufzubringende Energie um diesen Beitrag. Das Elektron kann keinen energetisch beliebigen Zustand auf dem Akzeptor einnehmen. Bei gegebenem Abstand von Elektron und Loch und gegebener elektronischer Abschirmung, bestimmt die energetische Lage freier, für das Elektron zugänglicher Akzeptorzustände, ob der bimolekulare LT-Zustand eingenommen werden kann.

Analog zu dem Autoionisationsmodell kann für diesen Ladungstransferzustand jedoch ein Wechselwirkungsradius angegeben werden. Dieser Radius ist bestimmt durch den bimolekularen Abstand des Phthalocyaninmoleküls zu dem Defektmolekül, genauer gesagt, durch den mittleren Abstand des Elektrons zu dem auf dem Donor verbleibenden Loch. Je größer dieser Radius, desto wahrscheinlicher wird die entgeltliche Ladungstrennung. Im Gegensatz zum Autoionisationsmodell ist dieser Radius nicht abhängig von der Energie der Anregung, sondern wird durch die geometrische und elektronische Struktur des Donor-Akzeptor-Systems bestimmt.

In diesem Sinne kann ein Akzeptor als ein zusätzliches Feld betrachtet werden, welcher die räumliche Separation von Elektron und Loch unterstützt. Je mehr Energie das System beim Übergang des Elektrons auf das Akzeptormolekül gewinnt, desto größer ist der theoretisch mögliche bimolekulare Radius r . Die "Feldstärke" ist dann durch den Energiegewinn des Gesamtsystems durch den Ladungsträgerübertrag gegeben. Wie hoch dieser Energiegewinn für das System H_2-Pc/C_{60} zu erwarten ist, soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

2.4 Energetik des photoinduzierten Ladungstransfers

Aus den vielen Arbeiten über die Ladungsträgergeneration in organischen Moleküllkristallen zeichnet sich eine gemeinsame Beobachtung ab: Die Effizienz der Ladungstrennung ist durch die strahlende Rekombination begrenzt. In Kap. 2.1.2 wurde schon der Mechanismus des photoinduzierten Ladungstransfers vorgestellt, mit welchem diese Rekombination unterbunden und die Ladungsträgerausbeute erhöht werden kann. Im diesem Abschnitt wird speziell für das System H_2-Pc/C_{60} die Energetik im Bezug auf einen möglichen Elektronenübertrag diskutiert. Dabei wird auf eigene Absorptionsmessungen und Messungen aus der Literatur aufgebaut.

Die intensive blaue Farbe von H_2 -Phthalocyanin kommt durch zwei starke Absorptionmaxima zustande, die bei etwa 450 nm durch ein Minimum getrennt sind (s. Abb. 2.9).

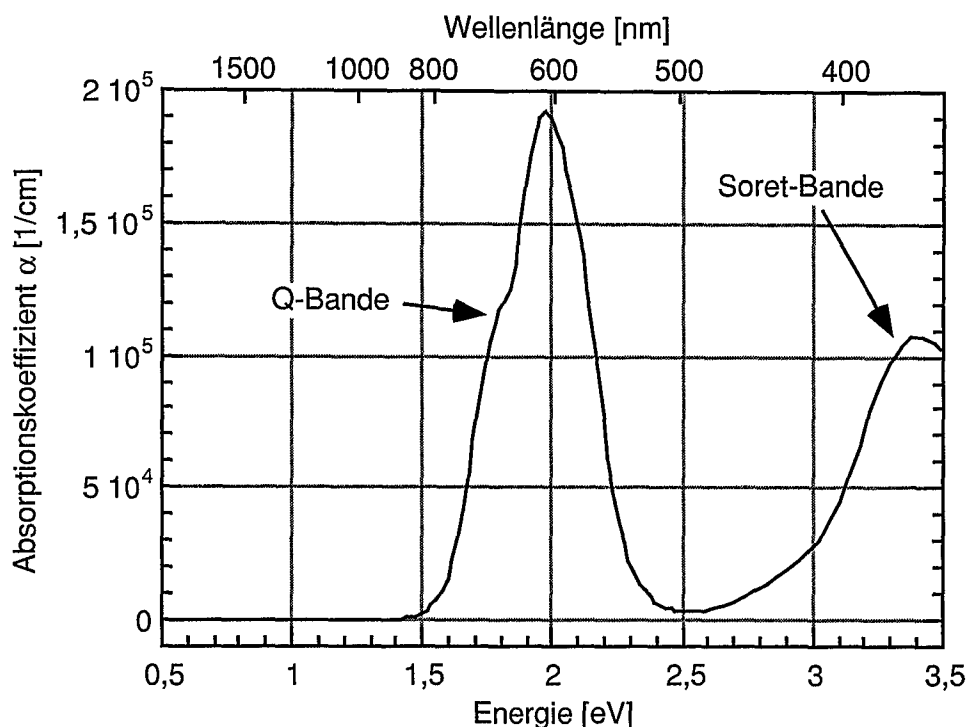


Abbildung 2.9: Absorptionsspektrum von H_2 -Phthalocyanin

Die Bande zwischen 1,5 und 2,5 eV wird einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet (Q-Bande), die Absorption im Ultravioletten bei etwa 3,4 eV entstammt ebenfalls einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und wird als B- oder Soret-Bande bezeichnet [37], [38]. Nach der Anregung bildet sich ein exzitoner Singulettzustand, der etwa 1,35 eV über dem Grundzustand liegt [12]. Ein Triplett-Exziton konnte bei H_2 -Pc nicht nachgewiesen werden. Es ist bekannt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Singulett-Triplett-Übergangs bei Phthalocyaninen von der Masse des Zentralatoms abhängt [31]. Dies ist verständlich, da der direkte Übergang spinverboten ist und nur unter Beteiligung einer Spin-Bahn Komponente geschehen kann. Je größer die Masse des Zentralatoms, desto größer ist die Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehimpuls. Der direkte Übergang in einen Triplettzustand kann für das hier untersuchte metall-freie Phthalocyanin ausgeschlossen werden. Die wichtigsten Übergänge sind in Abb. 2.10 gezeigt.

Die Absorption in der Q-Bande entspricht einem Übergang aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das zweifach aufgespaltene LUMO (niedrigster unbesetzter Zustand). Diese Aufspaltung ist nur bei H_2 -Pc vorhanden und lässt sich auf die geringere Symmetrie des Moleküls zurückführen, welche zu einer Entartung dieses Zustandes führt [37]. Die Soret-Bande entspricht dem Übergang

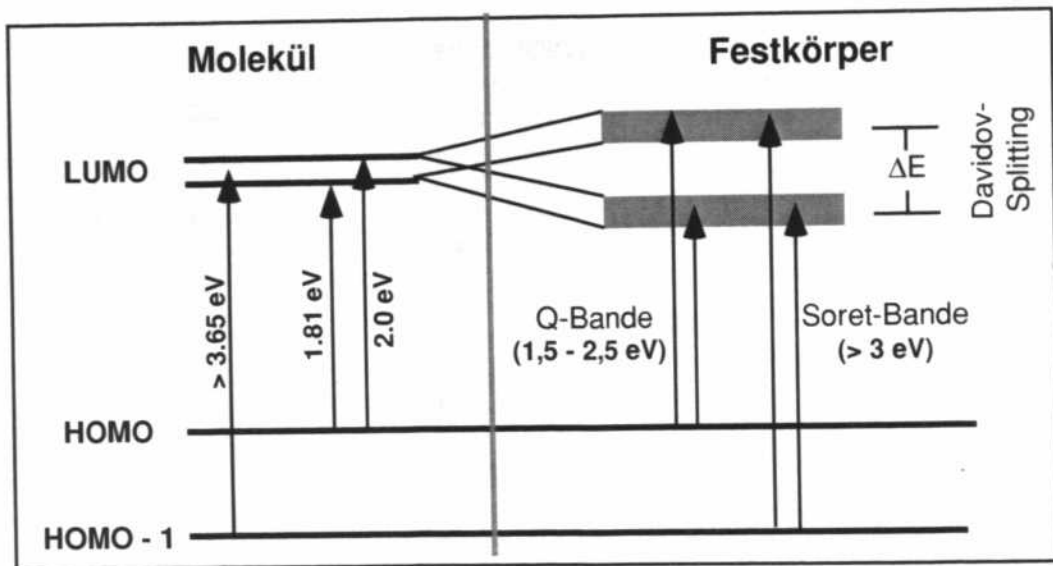


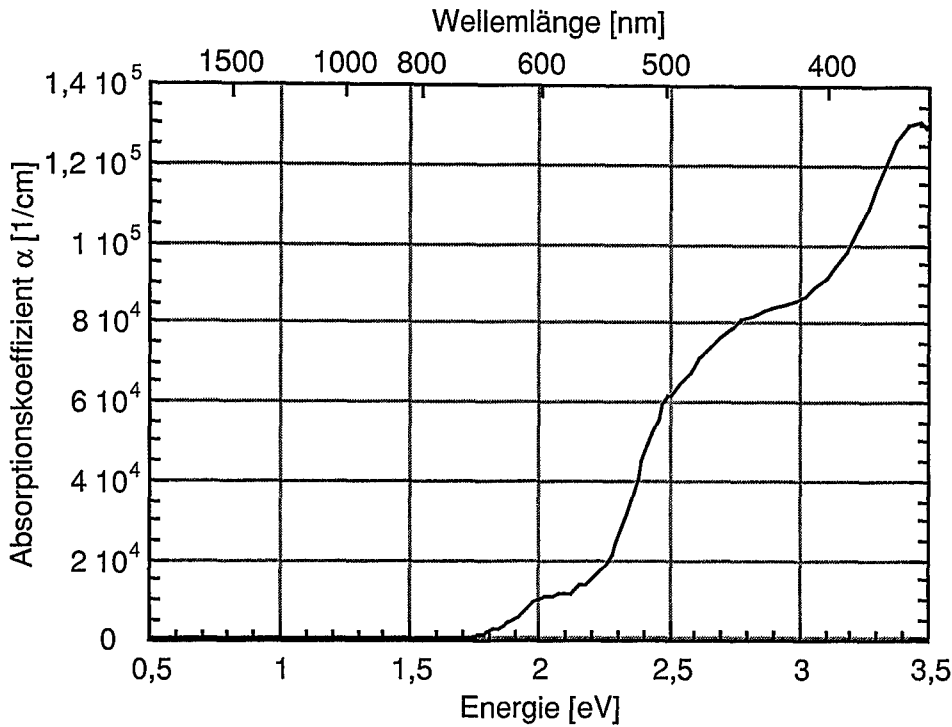
Abbildung 2.10: Optische Übergänge in H_2 -Phthalocyanin. Im freien Molekül existieren Übergänge vom HOMO und HOMO-1 ins zweifach aufgespaltene LUMO (Q- und Soret-Bande). Im Festkörper spaltet das LUMO durch die Wechselwirkung benachbarter Moleküle erneut auf (Davidov-Aufspaltung).

vom HOMO-1 (Zweit-höchstes besetztes Molekülorbital) ins LUMO. In beiden Fällen sind dies Anregungen der über den Phthalocyanin-Ring delokalisierten π -Elektronen. Beim Übergang zum Festkörper spaltet das LUMO aufgrund unterschiedlicher Symmetrien auf [39]. Diese Davidovaufspaltung ist ein Maß für die nächste Nachbarwechselwirkung von Molekülen mit unterschiedlichen Symmetrien zueinander [40]. Die relative Intensität der beiden Peaks in der Q-Bande ist damit abhängig von der Kristallmodifikation.

Die optische Absorption von C_{60} beginnt oberhalb von etwa 2 eV (Abb. 2.11). Es existieren zwei Absorptionsmaxima bei etwa 2.7 und 3.4 eV und ein schwach ausgeprägtes bei etwa 2.0 eV.

Im freien Molekül ist der direkte optische Übergang vom HOMO ins LUMO aus Symmetriegründen verboten. Die Energielücke bei neutralem C_{60} beträgt 1.86 eV [41]. Der erste optische erlaubte Übergang liegt bei etwa 2.7 eV, der darüberliegende bei 3.4 eV [42]. Beide Übergänge können in den Absorptionsspektren beobachtet werden. Für die strengen Auswahlregeln für optische Übergänge im freien Molekül können im Festkörper Ausnahmen gelten. Im Absorptionsspektrum macht sich dieses als Struktur bei 1.9-2 eV bemerkbar, die dem direkten Übergang vom HOMO ins LUMO entspricht.

Das Modell des photoinduzierten Ladungstransfers geht davon aus, daß C_{60} dem

Abbildung 2.11: Absorptionsspektrum von C₆₀

Elektron aus dem Phthalocyanin einen Zustand zur Verfügung stellt. Geht man davon aus, daß die elektronische Struktur der C₆₀-Zustände durch benachbarte Phthalocyanine wenig beeinflusst wird [21], so können dies nur die bekannten unbesetzten Zustände des C₆₀ sein.

Damit ein photoinduzierter Ladungsübertrag zum C₆₀ stattfinden kann, muss die Energie des Ladungstransferzustandes (LT) unterhalb der des tiefsten angeregten Zustands, also der Energie des Singulett-Exzitons des Phthalocyanins befinden (Abb. 2.5). Dies gilt aber nur, wenn die Relaxationen höher angeregter Phthalocyaninzustände schneller erfolgen als der Ladungstransfer an sich. Im anderen Fall könnte auch schon aus hochangeregten Zuständen ein Elektron in ein unbesetztes Niveau des C₆₀ übergehen, damit dürfte die Energie des LT-Zustandes auch über der des Singlet-Exzitons liegen. Wie oben gesehen, ist eine Bevölkung des Triplet-Exzitons bei H₂-Pc unwahrscheinlich, daher kann dieser als Ausgangszustand für den Ladungsübertrag vernachlässigt werden.

Aus Photoemissionsmessungen kann die relative Lage der Valenzbandoberkanten von H₂-Pc und C₆₀ zueinander bestimmt werden, das HOMO des C₆₀ liegt demnach 1,2 eV unter dem des Phthalocyanins [21]. Wie oben gesehen, beträgt die Energie des Singulett-Exzitons 1,35 eV. Die Energie des Ladungstransferzu-

standes hängt von der Coulombenergie ab, die zwischen Elektron und Loch noch vorhanden ist. Diese ist abhängig vom räumlichen Abstand des Lochs auf dem Donor und des Elektrons auf dem Akzeptor. Weiterhin kann der Akzeptor das Elektron auch durch seine eigene elektronische Struktur gegen das Feld des Loches abschirmen. Eine genaue Bestimmung der LT-Energie ist schwierig, es lassen sich aber zwei Grenzfälle abschätzen.

- *Freier Ladungstransferzustand.* In diesem Fall ist die Coulombenergie zu vernachlässigen und der Zustand entspricht einem C_{60} Zustand, in welchem das HOMO vollgefüllt ist und ein zusätzliches Elektron im Leitungsband sitzt.
- *Stark gebundener Ladungstransferzustand.* Die Elektron-Loch Wechselwirkung ist voll vorhanden und der LT-Zustand entspricht einem bimolekularen Exziton.

Nur im ersten Fall führt der Elektronentransfer auch zu einer Erhöhung der Konzentration freier Ladungsträger.

Freier oder schwach gebundener Ladungstransferzustand

Die Energie eines entsprechenden Zustandes kann aus dem Vergleich von Photoemission und inverser Photoemission abgeschätzt werden. Die Energie eines Elektrons, welches sich an der unteren Kante des LUMO des C_{60} befindet, beträgt demnach 2,3 eV relativ zur Oberkante des C_{60} -HOMO [43]. Relativ zum HOMO des H_2 -Pcs entspricht das einer Energie von 1,2 eV. Diese bedeutet, daß mindestens 1,2 eV aufgewendet werden müssen, um dieses freien Ladungstransferzustand zu schaffen. Betrachtet man die Energie, die frei werden würde, wenn ein solcher Zustand nach der Relaxation rekombiniert, so beträgt diese genau dem obigen Wert von 1,2 eV, dieses entspricht also der Energie des freien LT-Zustandes.

Stark gebundener Ladungstransferzustand

Um die Energie dieses Zustandes relativ zu dem freien LT-Zustand zu ermitteln, muß man den Beitrag der Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron auf dem C_{60} und dem Loch auf dem Pc kennen. Um diesen Beitrag verringert sich die Gesamtenergie des freien LT-Zustandes. Für ein auf dem C_{60} lokalisiertes Elektron-Loch Zustand ist dieser Beitrag bekannt. Er entspricht der energetischen Differenz des exzitonischen Singulettzustandes (ca. 1,8 eV [44]) zu der Energie des Zustandes mit voll besetzten HOMO und freien, zusätzlichem Elektron im LUMO (2,3 eV s.o.), beträgt also etwa 500 meV. Betrachtet man jetzt den gleichen Zustand mit Lokalisation des Loches auf dem Phthalocyanin, so bleibt die Frage zu klären, inwieweit sich der Coulombbeitrag durch den veränderten Abstand und unterschiedliche Abschirmungseffekte des Loches durch die restliche

Elektronenverteilung ändert. Der räumliche Abstand sollte eher größer werden, die Abschirmung durch die höhere Gesamtdichte an Elektronen (beide Moleküle liefern einen Beitrag) sollte ebenfalls verstärkt sein. Damit sollte der Anteil der Coulombwechselwirkung eher geringer sein, somit liefert die Betrachtung des C_{60} -Singulettexzitons eine vernünftige obere Grenze für den Beitrag der Coulombenergie, d. h. der bimolekulare, stark gebundene LT-Zustand sollte maximal 500 meV unter dem freien LT-Zustand liegen.

In Abb. 2.12 ist aus diesen Werten ein Energiediagramm für den Ladungstransfer zwischen H_2 -Pc und C_{60} entwickelt worden.

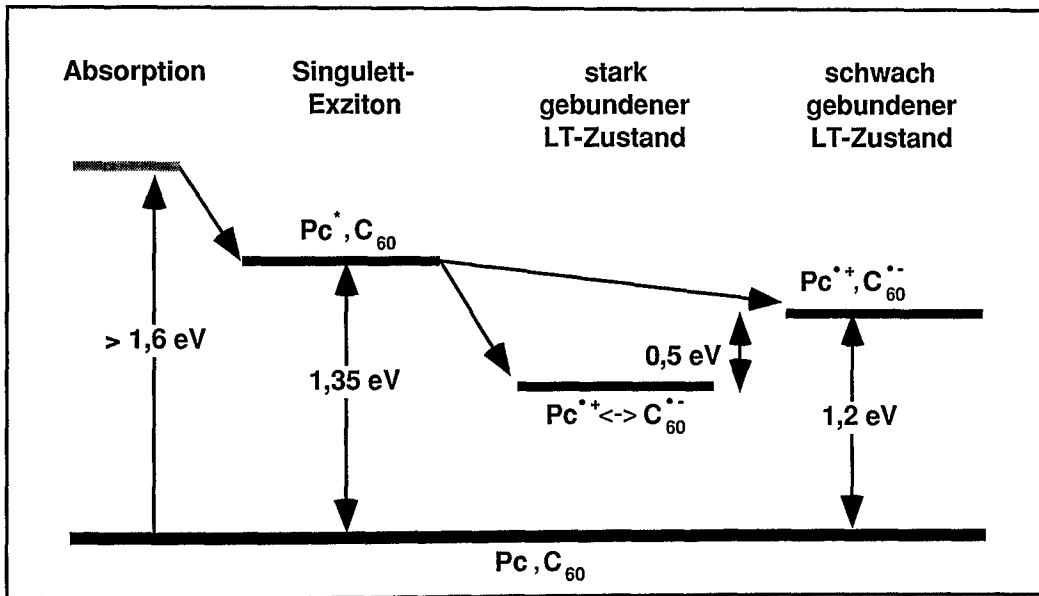


Abbildung 2.12: Energetische Lage der Ladungstransferrniveaus relativ zu Grundzustand und Singulett-Exziton des H_2 -Pc. Der schwach gebundene LT-Zustand liegt etwa 1,2 eV über dem Grundzustand. Der stark gebundene LT-Zustand liegt etwa 0,5 eV unter dem schwach gebundenen LT-Zustand.

Für beide der oben genannten Grenzfälle ist der Elektronentransfer möglich, insbesondere ist die Energie des Singulett-Exzitons ausreichend, um einen freien Ladungstransferzustand zu erzeugen. Das Elektron sollte dann in einem unbesetzten Zustand des C_{60} sitzen. Die Lebensdauer sollte hoch sein, da eine strahlende Rekombination aufgrund der nicht vorhandenen räumlichen Nähe eines Loches nicht möglich ist. Ist die Konzentration des C_{60} in dem Phthalocyanin so klein, daß keine Perkolation auftreten kann, so gibt es für dieses Elektron auch keine Möglichkeit in andere Zustände benachbarter C_{60} Moleküle zu hüpfen, es ist buchstäblich auf dem C_{60} gefangen.

Bis hierhin wurde gezeigt, daß ein photoinduzierter Ladungstransfer vom Phthalocyanin zum C_{60} energetisch möglich sein sollte und zu erwarten ist, daß dieser die Konzentration freier Löcher auf dem Pc erhöht. Um zu klären, ob dieser Ladungstransfer stattfindet und ob es, wie erwartet, zu einer Steigerung der Photoleitung durch die Dotierung kommt, wurden verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden angewandt, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden sollen.

Kapitel 3

Methoden

In diesem Kapitel wird ausführlich auf die Herstellung der Proben eingegangen. Dann werden die einzelnen Untersuchungsmethoden vorgestellt und deren physikalische Grundlagen diskutiert.

3.1 Probenherstellung

Die hier untersuchten Proben wurden durch simultane Verdampfung der zwei Materialien in einer Hochvakuumkammer hergestellt. Dabei wurden für jede Meßmethode passende Substrate und Schichtsysteme ausgewählt. Zuerst soll die Koverdampfungsanlage vorgestellt werden, danach wird für jede Probenart der Herstellungsprozeß beschrieben.

3.1.1 Koverdampfung organischer Materialien

Die Herstellung der meisten Proben geschah in einer Koverdampfungsanlage, deren Aufbau in Abbildung 3.1 gezeigt ist.

Die zu verdampfenden organischen Materialien befinden sich in zwei separaten Tantalschiffchen (482-081 T) der Firma Balzers, Liechtenstein. Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Quellen ist durch ein Aluminiumtrennblech unterbunden. Die Schiffchen sind durch zwei Starkstromnetzgeräte Widerstandsbeheizt, die Temperatur kann durch NiCr/Ni-Thermoelemente kontrolliert werden. Die Substrate befinden sich ca. 25 cm über den Verdampfern auf einem rotierenden Teller. Vor diesen Teller können verschiedene Masken angebracht, zusätzlich kann die Probe durch eine elektrisch schwenkbare Aluminium-Scheibe abgeschattet werden. Alle diese Elemente befinden sich in einer Vakuumkammer, die durch einen Turbomolekularpumpstand auf ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert werden kann.

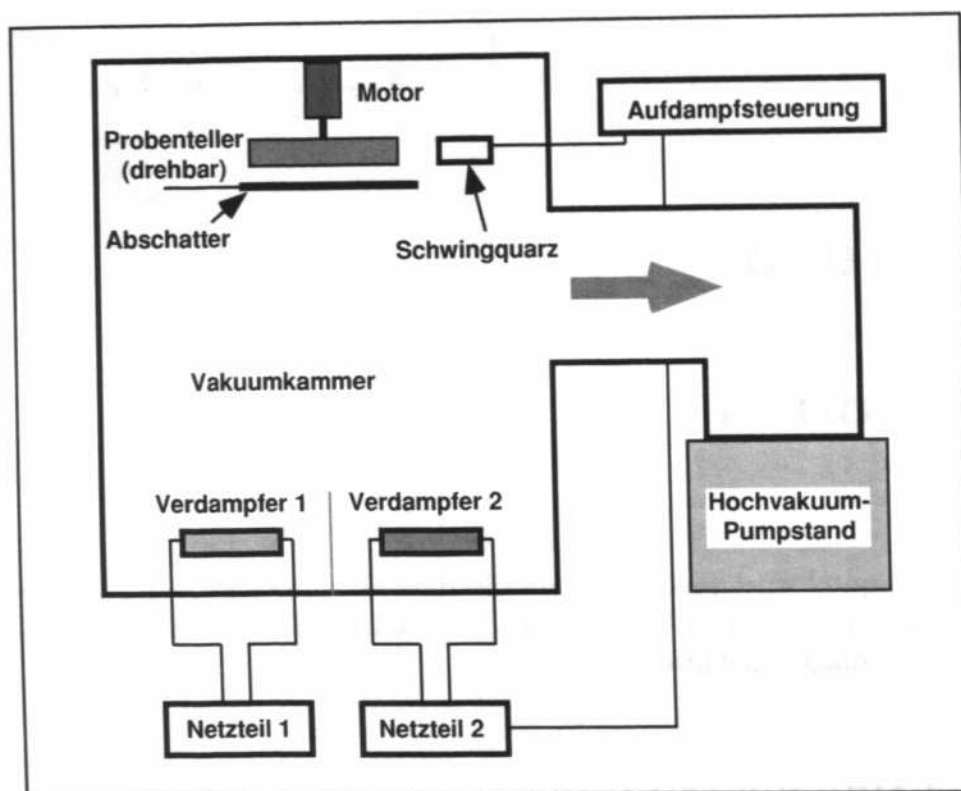


Abbildung 3.1: Aufbau zur simultanen Verdampfung der organischen Materialien.

Die Kontrolle der Aufdampfrate und der Schichtdicke geschieht durch einen Schwingquarz der neben und in Höhe des Probentellers angebracht ist. Bei ein-komponentigen Schichten kann die Rate und Schichtdicke direkt abgelesen werden, bei simultaner Verdampfung zweier Materialien geschieht die Kontrolle nach der folgenden Prozedur:

1. Einstellen des ersten Verdampfers (C_{60}) auf eine feste Rate r_1 , in Abhängigkeit der gewünschten Stöchiometrie der Mischschicht. Während dieses Prozesses kann der zweite Verdampfer (H_2Pc) schon auf eine Temperatur unterhalb des Verdampfungspunktes gebracht werden.
2. Nach Stabilisierung des ersten Verdampfers kann der zweite über den Sublimationspunkt des eingefüllten Materials erwärmt werden, der Schwingquarz mißt dann eine Gesamtrate r_{ges} .
3. Diese Rate ist jetzt so einzustellen, daß der gewünschte Anteil von Material 1 (C_{60}) in der Gesamtschicht dem Verhältnis r_1/r_{ges} entspricht. Dabei

sind die unterschiedlichen Dichten der zwei Materialien zu berücksichtigen, in diesem Fall die Dichte von C_{60} ($\rho = 1.72 \text{ g/cm}^3$ [45]) und $H_2\text{-Pc}$ ($\rho = 1.43 \text{ g/cm}^3$ [1]).

4. Dann kann der Probenabschatter geöffnet und die gewünschte Schichtdicke aufgedampft werden. Unter der Annahme, daß die C_{60} -Rate konstant ist (s. nächster Schritt), muß nur die Gesamtrate konstant gehalten werden, um eine homogen verteilte Mischschicht zu erhalten. Dieses konnte manuell als auch über das Schichtdickenmeßgerät (Leybold Inficon XTC/2), welches das Verdampfernetzteil steuerte, erfolgen.
5. Nach Beendigung des Verdampfungsprozesses wurde die Rate des ersten Verdampfers (C_{60}) erneut überprüft. Der gesamte Prozeß wurde protokolliert und aus den Werten der Fehler in der Stöchiometrie ermittelt.

Die Reproduzierbarkeit des Mischungsanteils ist durch dieses Verfahren sehr gut, da die Stabilität der einzelnen Verdampfer gewährleistet ist. Der absolute Fehler dieses Verhältnisses hängt von den räumlichen Verdampfungsverhältnissen der beiden Schiffchen ab. Um eine möglichst hohe Genauigkeit zu erreichen, wurde der Teller und der Schwingquartz in der Mitte zwischen beiden Verdampfern angebracht und wenn möglich der Probenhalter rotiert. Die Schiffchen waren identisch, so daß die Ratenmessung nicht durch die räumliche Anordnung verfälscht werden sollte. Der absolute Fehler der Stöchiometrie sollte unter diesen Voraussetzung nicht mehr als 5 Prozent des angestrebten Mischungsverhältnisses betragen. Der Fehler in der Schichtdicke ist durch die Unsicherheit der Schwingquarzmessung gegeben. Sie beträgt etwa 10 Prozent.

3.1.2 Probensubstrate und Geometrien

Proben für optische Messungen

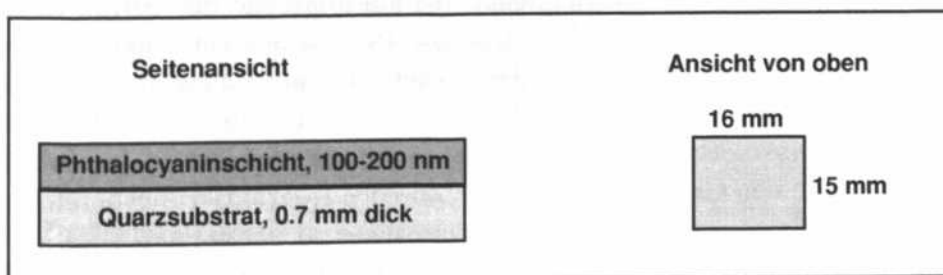


Abbildung 3.2: Schichtaufbau für Absorptionsmessungen

Die Probengeometrie für optische Absorptions- und Fluoreszenzmessungen ist in Abb. 3.2 zu sehen. Als Substrat kam Quarzglas der Firma Quarzschmelze Jena (SQ1) zur Anwendung. Dieses zeichnet sich durch eine verschwindende Absorption im ultravioletten bis infraroten Bereich und eine hohe Fluoreszenzfreiheit aus. Darauf wurde eine Mischschicht aus Phthalocyanin und C_{60} aufgedampft. Die Schichtdicke lag zwischen 50 und 300 nm.

Vor dem Aufdampfen wurde das Substrat 10 Minuten in einem alkalischen Reiniger mittels Ultraschall entfettet, danach je 10 min in dest. Wasser und Aceton gespült.

Proben für Leitfähigkeitsmessungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Mehrschichtsysteme in der sogenannten „Sandwich“-Konfiguration hergestellt. Der prinzipielle Schichtaufbau ist in Abb. 3.3 gezeigt.

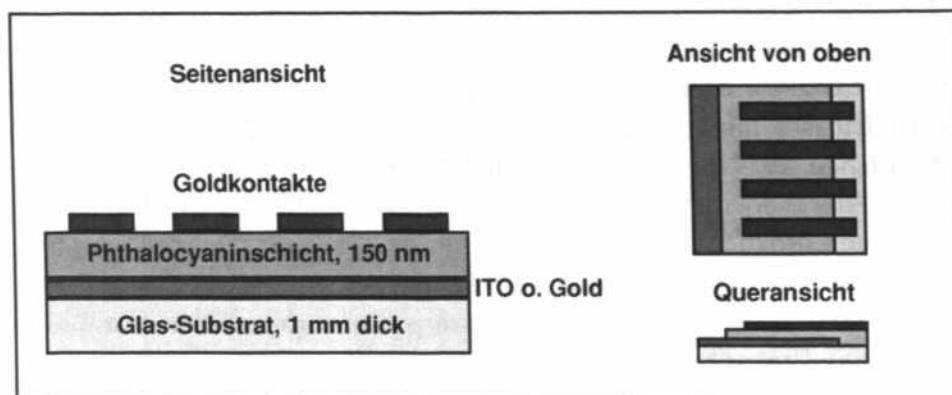


Abbildung 3.3: Schichtaufbau für Absorptionsmessungen

Als Substrat diente Glas, welches entweder mit einer leitfähigen und transparenten Indium-Zinnoxid-Beschichtung (ITO) versehen war, oder mit einer dünnen etwa 30 nm dicken, halbtransparenten Goldschicht bedampft wurde. Die Goldbedampfung geschah in einer kommerziellen Aufdampfanlage der Firma Leybold. Auf diese leitfähige Grundlektrode wurde die Pc/ C_{60} -Schicht aufgebracht. Danach wurden vier Deckelektroden aus Gold (300 nm) aufgedampft. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit einem dünnen Draht und einem Silberleitlack. Da diese Kontaktierungsmethode dazu neigt, die organische Schicht zu durchdringen, war es erforderlich, den Grundkontakt unterhalb des Kontaktierungsbereiches des Gold-Deckkontaktes zu entfernen, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Dies geschah bei den Au/Pc(C_{60})/Au-Proben durch Einschränkung des Bedampfungsbereiches des Grundkontaktes, bei den ITO-beschichteten Substraten durch Abätzen eines dünnen Streifens am Rand der Probe vor der Beschichtung (siehe Abb. 3.3). Geätzt wurde mit 32-prozentiger Salzsäure bei Raumtemperatur. Nach etwa 2

Minuten war die ITO-Schicht soweit entfernt, dass keine Querleitfähigkeit mehr messbar war.

Ein erhebliches Problem stellte die Herstellung kurzschlußfreier organischer Schichten dar. Unterhalb einer Schichtdicke von ca. 150 nm war dieses Ziel nur in Ausnahmefällen zu erreichen, die Schicht neigte dazu, kleine Löcher zu bilden. Für die Proben wurde daher eine Schichtdicke von 200 nm gewählt, damit ließen sich mit der entsprechend sorgfältigen Vorbehandlung kurzschlußfreie Proben reproduzierbar herstellen.

Eine entscheidende Voraussetzung für eine homogene und Löcher-freie Schicht ist die Säuberung des Substrates vor dem Bedampfungsprozeß. Die entsprechende Abfolge ist im Folgenden aufgelistet:

1. Entfetten in alkalischem Reiniger, ca. 10 min im Ultraschallbad,
2. Spülen mit dest. Wasser, 10 min Ultraschall,
3. 10 min Ultraschall-Reinigung in Isopropanol,
4. 10 min Ultraschall-Reinigung in Aceton,
5. Vor Einbau in die Verdampfungskammer abblasen von Staub mit trockenem Stickstoff oder sauberer Luft.

Wie oben erwähnt, erfolgte die Probenherstellung in zwei unterschiedlichen Verdampfungsanlagen und damit nicht "in situ". Zwischen diesen Prozessen wurden die Proben an Luft gelagert und damit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Um diesen Einfluß zu minimieren wurden die Proben kurz vor der Vermessung einer Temperung unterzogen. Für Phthalocyanine ist bekannt, daß durch längeres Erhitzen auf ca. 150°C ein Großteil von eingelagertem Sauerstoff und Wasser entfernt werden kann [46]. Direkt nach dieser Behandlung im Vakuumofen wurde die Deckelektrode gedampft und die Proben vermessen. Da sich die oberste Goldschicht als relativ durchlässig für Umgebungsgase erwies, konnte mit der Zeit ein zunehmender Einfluss von Umgebungsluft auf die Leitfähigkeit der Proben festgestellt werden. Eine Diskussion dieser Umgebungseinflüsse findet sich in Kapitel 4.1.3.

Proben für Photoelektronenspektroskopie

Für die Photoelektronenspektroskopie wurden Einsichtssysteme auf einem Kupfersubstrat hergestellt. Das Substrat wurde poliert und mit den oben angegebenen Methoden entfettet und gereinigt. Danach wurde die Probe gedampft und in die Messapparatur transferiert. Die Dicke der organischen Schichten betrug etwa 17 nm.

3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Im vorigen Abschnitt wurde die Herstellung der Proben in der sogenannten Sandwich-Konfiguration beschrieben. Dabei vermisst man die Leitfähigkeit durch die Schicht senkrecht zum Substrat. Der Vorteil gegenüber Messungen, in denen die elektrische Leitfähigkeit parallel zum Substrat bestimmt wird, ist eine größere Empfindlichkeit durch günstigere Dimensionen des zu vermessenden "Widerstandes". Die "Widerstandsfläche" (Größe der Kontakte) ist sehr groß im Vergleich zu dessen Länge, die der Probendicke entspricht. Allerdings ist die Anforderung an die Schichthomogenität groß, da durch Löcher in der Schicht Kurzschlüsse entstehen, die die entsprechende Probe unbrauchbar machen.

Der Meßaufbau zur elektrischen Charakterisierung ist in Abb. 3.4 gezeigt.

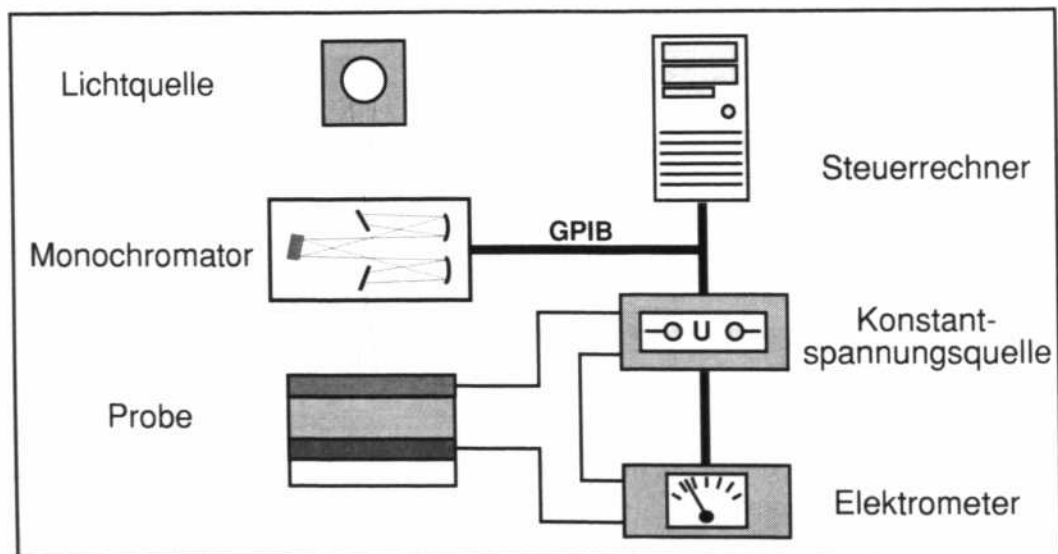


Abbildung 3.4: Elektro-Optischer Meßplatz: In Abhängigkeit monochromatischer Beleuchtung läßt sich die Leitfähigkeit bestimmen.

Die Anlage bietet die Möglichkeit, entsprechende Proben sowohl im Dunkeln als auch unter monochromatischer Beleuchtung zu untersuchen. Die Wellenlänge des Anregungslichtes wird durch einen Monochromator bestimmt, dessen Eintrittsspalt durch eine Xenon-Lampe beleuchtet wird. Der ausgehende Strahl beleuchtet die Probe, bzw. die Kontaktfläche auf der Probe. Der mögliche Wellenlängenbereich erstreckt sich von 350-1050nm. Zur elektrischen Vermessung steht eine programmierbare Konstantspannungsquelle zur Verfügung, der durch die Probe fließende Strom wird mittels eines Elektrometers gemessen. Durch periodische Unterbrechung der Beleuchtung durch einen "Chopper", bestand zusätzlich die Möglichkeit, mit der Lock-In-Technik zu arbeiten.

3.3 Optische Absorption

Das optische Absorptionsverhalten ist für beide Substanzen in einem weiten Spektralbereich aus der Literatur bekannt [39], [42]. Für die Mischsysteme wurden eigene Absorptionsmessungen mit verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Die beste Auflösung bietet hierbei ein Photodeflektionsaufbau, der nachfolgend beschrieben wird und mit welchem die gezeigten Spektren aufgenommen wurden.

Bei der photothermischen Deflektionsspektrometrie (PDS) wird die Absorption über die Ablenkung eines dicht vor der Probe vorbeigeführten Laserstrahls gemessen. Wird Licht in der Probe absorbiert, so wird ein Teil dieser Energie in Wärme umgewandelt und an das Medium, indem sich die Probe befindet, abgegeben. Dieses Medium (CCl_4) besitzt einen temperaturabhängigen Brechungsindex, so daß diese Erwärmung zu einer Ablenkung des Laserstrahls führt, welche mit einer Quadrantenphotodiode gemessen wird. Das Anregungslicht, erzeugt über eine Halogen- oder Xenonlampe mit nachgeschaltetem Monochromator, wird zusätzlich in seiner Intensität vermessen, um eine Normierung des Deflektionssignals vornehmen zu können. Zusätzlich wird noch die Transmission des Anregungslichtes durch die Probe gemessen, damit können dann die Deflektionsspektren angepasst und der Absorptionskoeffizient α bei Kenntnis der Dicke d der Probe absolut bestimmt werden. Den Aufbau zeigt Abb. 3.5.

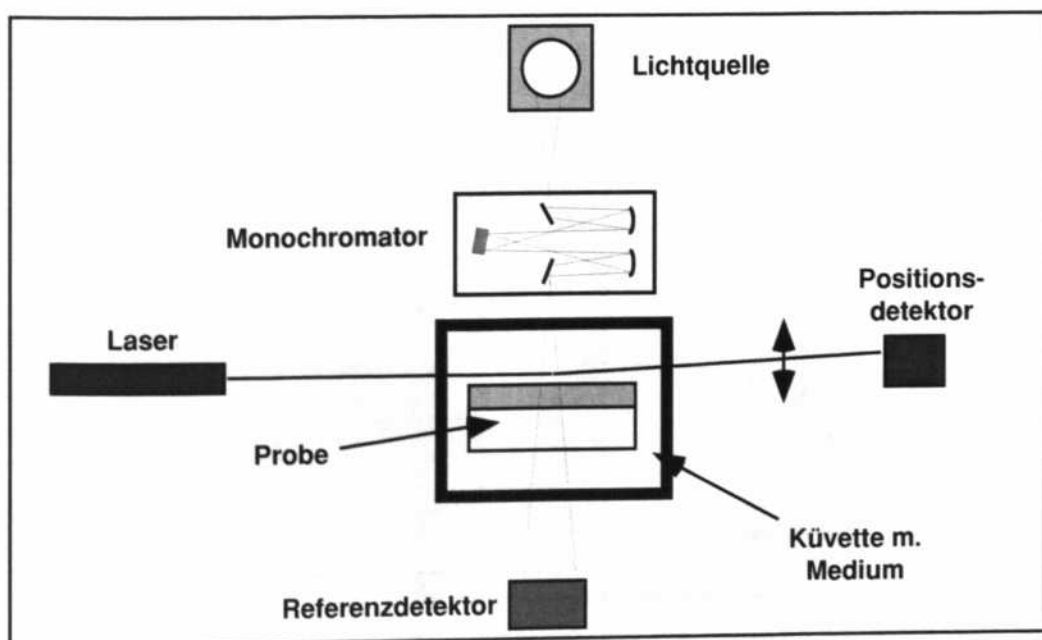


Abbildung 3.5: Aufbau der photothermischen Deflektionsspektroskopie.

Der Vorteil dieser Methode liegt einerseits in der hohen Empfindlichkeit (Es

können Werte für αd von minimal 10^{-5} gemessen werden). Weiterhin fallen Reflektionsanteile und Interferenzeffekte im Gegensatz zur konventionellen Transmissionspektroskopie nicht ins Gewicht.

3.4 Lumineszenz

Kurze Zeit nach der optischen Anregung der Probe beginnen die Ladungsträger zu rekombinieren. Ein Teil davon geschieht unter Aussendung von Photonen. Diese Lumineszenz lässt sich sowohl in ihrer Gesamtintensität als auch in ihrem zeitlichen Verhalten durch geeignete Methoden vermessen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu eine entsprechende Anlage aufgebaut, die im folgenden ausführlich beschrieben werden soll.

Abbildung 3.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau.

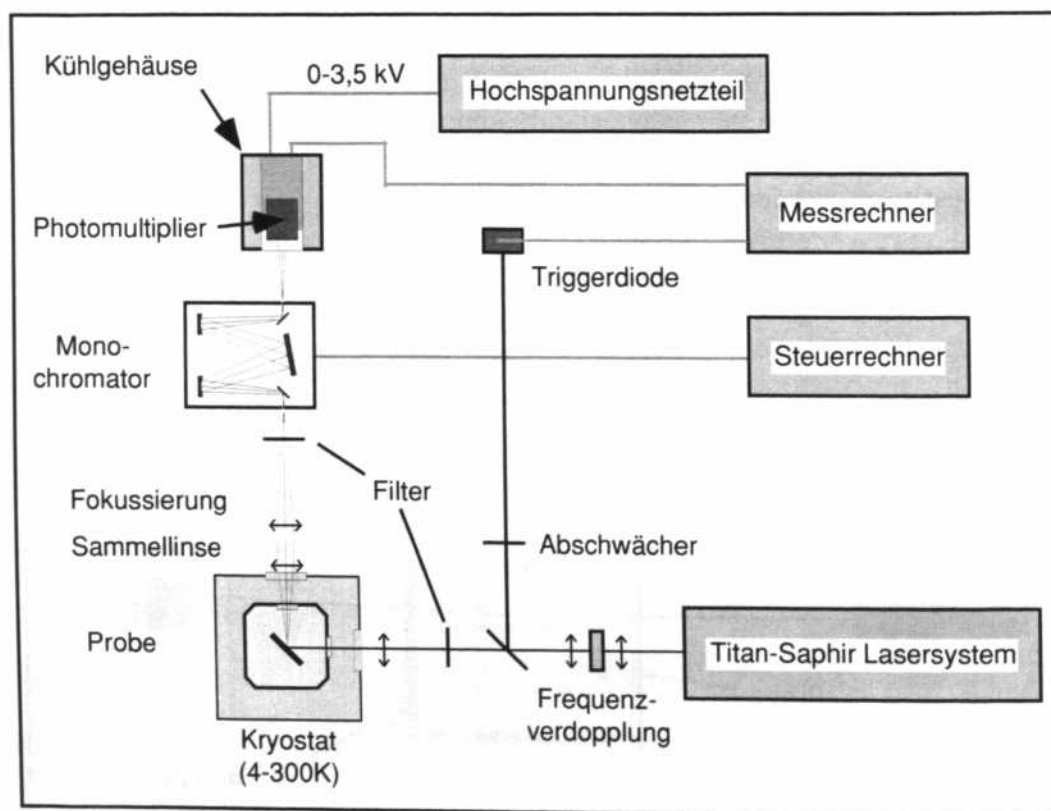


Abbildung 3.6: Aufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung

Als Anregungslichtquelle wird dabei ein gepulstes Lasersystem verwendet. Dabei handelt es sich um einen Ar-Ionen-Laser gepumptes $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ -Oszillator der Pulse im Spektralbereich von 700-900 nm und einer Pulslänge von etwa 100 fs

erzeugt. Auf dieses System soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da ein ähnliches System für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie benutzt wurde. Dieses ist im Abschnitt 3.5 genauer beschrieben. Bei den gezeigten Messungen wurde mit einer Grundwellenlänge von 760 nm gearbeitet. Diese Frequenz wurde in einem BBO durch eine nichtlinearen optischen Prozeß verdoppelt, sodaß eine Wellenlänge von 380 nm zur Anregung der Probe zur Verfügung stand. Eine ausführliche Beschreibung des Prinzips der Frequenzverdopplung findet sich in [47]. Zum Verständnis des weiteren Versuchsaufbaus soll hier die Betrachtung genügen, Anregungspulse mit einer Wellenlänge von 380 nm und einer Länge von etwa 100 fs zur Verfügung zu haben. Dazu war es notwendig, die Grundwellenlänge über spektral teilreflektierende Spiegel und geeignete Filter auszublenden.

Die Probe befindet sich in einem Kryostaten der Firma Leybold (VSK 4-300). Dieser kann wahlweise mit flüssigen Stickstoff oder Helium betrieben werden, damit lässt sich die Probe bis auf 77 K bzw. 4 K abkühlen. Die Einstellung der Temperatur erfolgt über ein Steuergerät durch Gegenheizen des inneren Kühlblocks. Abb. 3.7 zeigt den Aufbau des Kryostaten.

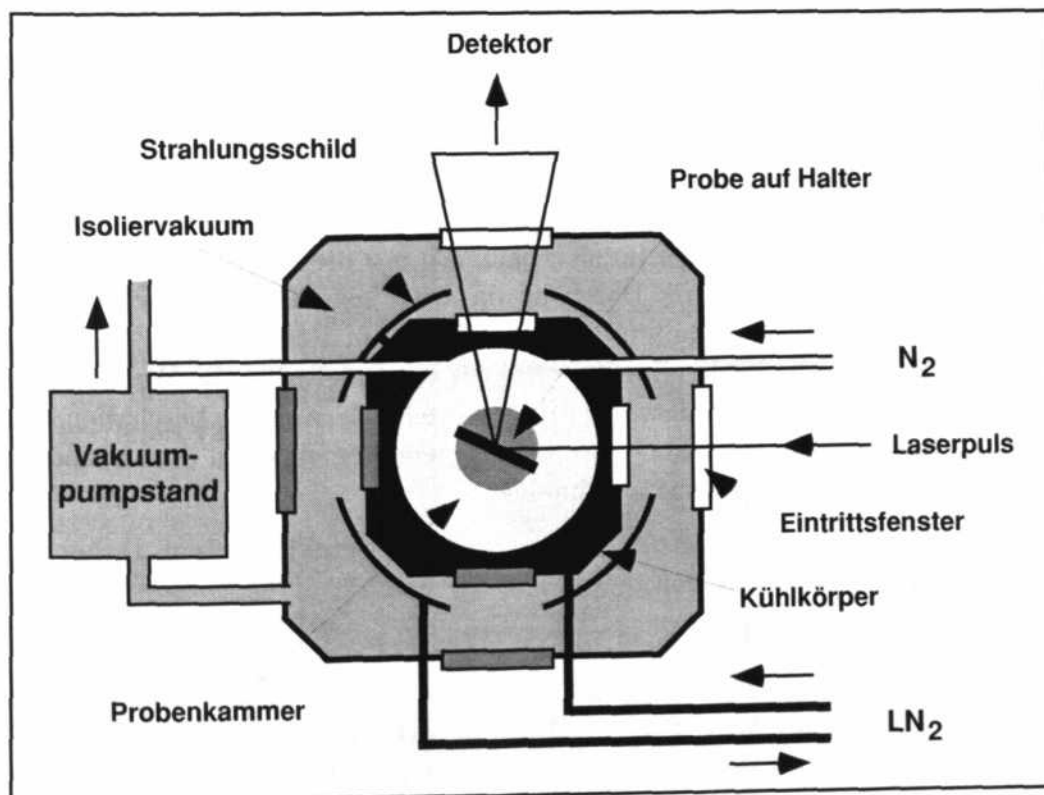


Abbildung 3.7: Kryostat für Fluoreszenzmessungen

Der Kryostat funktioniert nach dem Prinzip der Kontaktgaskühlung, d.h. die

Probe befindet sich in einem abgetrennten Bereich, welcher entweder mit Stickstoff oder Helium geflutet werden kann. Der Wärmeübertrag erfolgt dann über dieses Kontaktgas auf den durch das flüssige Medium gekühlten Kontaktblock. Zur Unterbindung von Verlusten besitzt der Kryostat abgasgekühlte Strahlungsschutzschilde und eine äußere Kammer zur thermischen Isolation, die auf einen Druck von weniger als 10^{-6} mbar evakuiert werden kann. Dadurch wird auch ein Ausfrieren von Luftfeuchtigkeit auf den Quarzglasfenstern des Kryostaten verhindert.

Der Laserstrahl wird in den Kryostaten auf die Probe geführt und erzeugt dort angeregte Zustände des jeweiligen Materials. Das bei der strahlenden Rekombination dieser angeregten Zustände emittierte Lumineszenzlicht wird über eine Sammellinse parallelisiert und mit einer zweiten Linse auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert. Der maximale Akzeptanzwinkel der Lumineszenz ist durch die Fensteröffnungen des Kryostaten gegeben und betrug hier ca. 40 Grad.

Die Intensität des Anregungslichtes liegt mehrere Größenordnungen über der des Lumineszenzsignals. Deshalb ist es zwingend notwendig, den Laserpuls vor Eintritt in den Detektor möglichst effektiv auszublenken. Zum einen überlagert dieses Licht die eigentliche Messung, viel wichtiger ist jedoch der Schutz des hochempfindlichen Detektors. Dies geschieht einerseits durch den Monochromator, wobei jedoch zu beachten ist, daß selbst bei einer Einstellung auf eine Wellenlänge fernab der Anregung ein Anteil Streulicht immer noch den Weg zum Ausgangsspalt findet. Weiterhin läßt ein Monochromator immer auch die zweite Ordnung, d.h. die doppelte Energie der eingestellten Wellenlänge passieren. In diesem Fall hieße das, daß bei Einstellung des Monochromators auf 760 nm die Anregungswellenlänge von 380 nm durchgelassen wird. Daher ist die wichtigste Schutzvorrichtung das Anbringen eines optischen Kantenfilters vor dem Eintrittsspalt des Monochromators. In diesem Fall wurde ein Filter RG590 verwendet, der alle Wellenlängen unterhalb von 590 nm ausblendet. Der Filter sollte idealerweise so beschaffen sein, daß er den Anregungspuls effektiv unterdrückt, jedoch nichts von dem hochenergetischen Anteil der Fluoreszenz abschneidet.

Am Ausgang des Monochromators befindet sich das Detektorsystem. Dabei sind zwei Messmodi zu unterscheiden:

Nichtzeitaufgelöster Modus

Zur Bestimmung der spektralen Gesamtintensität des Lumineszenzsignals wurde ein Photomultiplier mit Ag-O-Cs-Photokathode (S1) verwendet. Dabei reicht die Empfindlichkeit bis in den infraroten Bereich (400-1100 nm). Allerdings erfordert die Messung relativ kleiner Lumineszenzausbeuten eine effektive Kühlung des Detektors, da das thermische Rauschen einen dominanten Untergrund im Dunkeln erzeugt. Dazu ist eine entsprechende thermoelektrische Kühleinheit der Firma Hamamatsu vorhanden, die eine Kühlung bis ca. -35°C erlaubt. Die Messung selbst erfolgte im Strommodus über einen Vorverstärker und einen Lock-In

Verstärker. Dazu wurde das Anregungslicht mittels eines mechanischen Unterbrechers (Chopper) moduliert. Die Frequenz betrug dabei ca. 190 Hz. Das Laserlicht selbst (Wiederholfrequenz 76 MHz) kann bei dieser Messung als kontinuierlich angesehen werden. Der Spannungsausgang des Lock-In Verstärkers wurde dann über ein Computer-lesbares Multimeter gemessen und vom Steuerrechner aufgezeichnet. Der Monochromator ist ebenfalls mit einer Computersteuerung versehen, sodaß die Detektionswellenlänge durchgefahren und entsprechende Lumineszenzspektren aufgenommen werden konnten.

Da weder das optische System (Strahlengang, Monochromator) noch der Detektor eine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge hat, ist eine Korrektur der Spektren notwendig. Dies geschieht durch Normierung der Meßdaten auf den bekannten Frequenzgang einer Wolfram-Halogen-Lampe. Der spektrale Verlauf ähnelt dem eines schwarzen Strahlers, der entsprechende Korrekturfaktor ist aus der Literatur bekannt [48]. Kennt man die Farbtemperatur T einer WH-Lampe, so ist das Emissionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge λ mit den Literaturangaben bestimmbar:

$$I_{theor.} = I_{Planck}(\lambda, T) * I_{korr}(\lambda, T) \quad (3.1)$$

$$I_{Planck}(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) * \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3.2)$$

Dabei ist $I_{Planck}(\lambda, T)$ das bekannte Emissionsspektrum eines schwarzen Strahlers und $I_{korr}(\lambda, T)$ die Korrektur für den "grauen" Strahler, den eine WH-Lampe darstellt, h und c sind die bekannten Konstanten für das Plancksche Wirkungsquantum und die Lichtgeschwindigkeit. Die gemessenen Spektren I_{Mess} wurden dann mit dem bekannten WHL-Spektrum und dem gemessenen Eichspektrum I_{Eich} korrigiert (3.3).

$$I = \frac{I_{theor.} * I_{Mess}}{I_{Eich}} \quad (3.3)$$

Zeitaufgelöster Modus

Durch Austausch des konventionellen Photomultipliers gegen einen MCP-Photomultiplier (MCP = Multi Channel Plate) ließen sich diese Messungen auch im Einzelphotonenmodus mit Zeitauflösung durchführen.

Das Prinzip ist die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, time-correlated single-photon counting). Dieses Verfahren gestattet es, mit hoher Auflösung die zeitliche Entwicklung der Lumineszenz zu beobachten. Dabei wird durch eine spezielle Elektronik der zeitliche Versatz zweier Photonen gemessen. Das erste Photon entspricht dem Auftreffen des Laserpulses auf der Probe und

startet die Zeitmessung. Der entsprechende Impuls wird über eine schnelle Triggerdiode, die in den Anregungsstrahlengang eingebaut ist, ausgelöst. Die Zeitmessung wird durch ein korrespondierendes Lumineszenz-Photon auf dem MCP-PMT gestoppt. Diese für das einzelne Lumineszenzereignis charakteristische Zeit wird in einen Vielkanalanalysator elektronisch einsortiert, d.h. in einem bestimmten Kanal ist die Anzahl der Photonen gespeichert, die eine bestimmte Zeit nach Eintreffen des Laserpulses auf der Photodiode am Photomultiplier angekommen sind. Kurz nach der Anregung ist die Anzahl der strahlenden Rekombinationen hoch, man wird also entsprechend viele Ereignisse zählen, die bei kurzen Zeiten einsortiert wurden. Während sich der angeregte Zustand entvölkert nimmt auch in Abhängigkeit der Lebensdauer dieses Zustandes die Anzahl der Übergänge ab. Schaut man also in Kanäle, die längeren Zeiten zwischen Anregung und Emission entsprechen, so wird man dort entsprechend weniger Ereignisse finden. Durch Mittelung über viele Einzelphotonenereignisse ergibt sich dann die Zerfallskurve der Lumineszenz. Dieses Prinzip ist in Bild 3.8 noch einmal verdeutlicht.

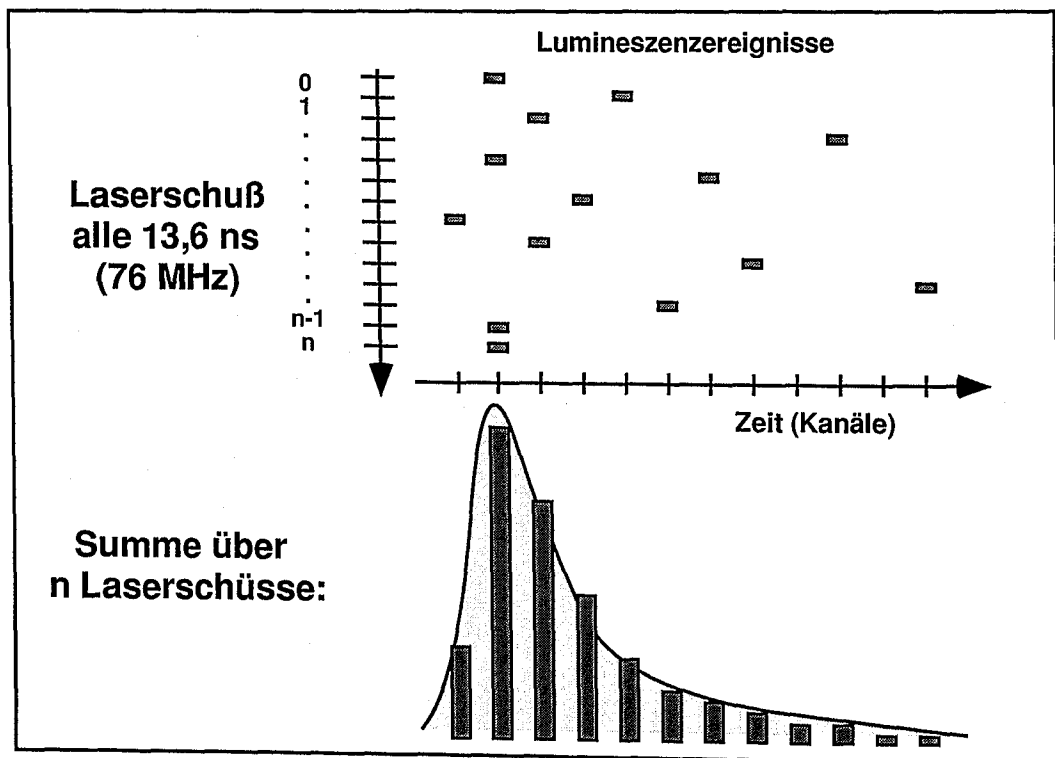


Abbildung 3.8: Prinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Es wird die Zeit einzelner Lumineszenzereignisse relativ zum Anregungspuls gemessen. Die Summe über sehr viele Pulse ergibt das Zerfallsspektrum.

Wichtig für diese Methode ist es, die Anzahl der Lumineszenzphotonen pro Zeiteinheit so gering zu halten, daß die Schnelligkeit der elektronischen Auswertung

ausreicht und man nicht zu viele Ereignisse “verpaßt“. Die maximale Rate entspricht hier etwa 10^6 Photonen/s. Zu erwähnen ist noch, daß man in der Praxis die Pulsfolge umkehrt, d.h. das Lumineszenzphoton startet und das Photon des nächsten Pulses stoppt die Zeitmessung. Dieses ist möglich, da der Laseroszillator eine sehr stabile Pulsfrequenz aufweist. Der Vorteil liegt darin, daß die Elektronik nur dann “beschäftigt“ ist, wenn ein Lumineszenzereignis stattgefunden hat. Genauer über das Prinzip des TCSPC und über den Aufbau der verwendeten Elektronik findet sich in [49].

Die Zeitauflösung des Gesamtsystems wird hauptsächlich durch den Detektor bestimmt. Die schnellsten z.Z. erhältlichen Lichtdetektoren sind die oben erwähnten MCP-Photomultiplier. Die Elektronenvervielfältigung wird hier nicht wie im konventionellen Photomultiplier über Dynoden, sondern über sehr feine Kapillarröhrchen erreicht. Diese MCP-PMT's erreichen Pulsbreiten von etwa 20 ps. Die Breite des Anregungspulses ist bei dem hier vorgestellten System mit 100 fs zu vernachlässigen. Die Meßelektronik erzeugt bei der Signalverarbeitung zeitliche Schwankungen, die deutlich kleiner als 5 ps sind. Damit sollte dieses System eine Gesamtauflösung von unter 25 ps aufweisen, was in der Realität auch gut erreicht wird (s. Kap. 4.2.1, Abb. 4.11).

Will man Lebensdauern messen, die in der Größenordnung der Zeitauflösung liegen, so erhält man ein gefaltetes Signal aus Detektionsauflösung $L(t)$ und Lumineszenzabfall $f(t)$.

$$F(t) = \int_{-\infty}^t f(t-t')L(t')dt' \quad \text{Gesamtsignal} \quad (3.4)$$

Um die Lebensdauer zu bestimmen, muss also das Gesamtsignal $F(t)$ entfaltet werden. Im vorliegenden Fall wurde dazu die Detektionsfunktion $L(t)$ experimentell bestimmt und durch eine numerische Anpassung die Zerfallszeiten ermittelt.

3.5 Zeitaufgelöste Photoemission

Möchte man Phänomene mit noch höherer zeitlicher Auflösung untersuchen, so gerät man schnell an die Grenzen des elektronisch Machbaren. Die Signalverarbeitung ist in Bereichen unterhalb einiger Pikosekunden nicht mehr möglich. Einen Ausweg bieten sogenannte “pump-probe“-Experimente. Dies sind Anordnungen, in denen man die Reaktion eines Systems auf den zeitlichen Versatz zweier ultrakurzer Lichtpulse mißt. Mit den heute verfügbaren Lasersystemen lassen sich Pulse erzeugen, die kürzer als 100 Femtosekunden sind. Der zeitliche Versatz läßt sich über eine Verlängerung der optischen Wegstrecke auf einige Femtosekunden

genau einstellen, so daß man Auflösungen im unteren Femtosekundenbereich erzielt. In dem hier verwendeten Meßaufbau wird die Probe durch einen Laserpuls optisch angeregt und durch einen zweiten Laserpuls spektroskopiert. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Aufbaus ist in [47] nachzulesen, hier sollen nur die wesentlichen Aspekte dieses Experimentes dargestellt werden.

Das Meßprinzip erkennt man in Abb. 3.9.

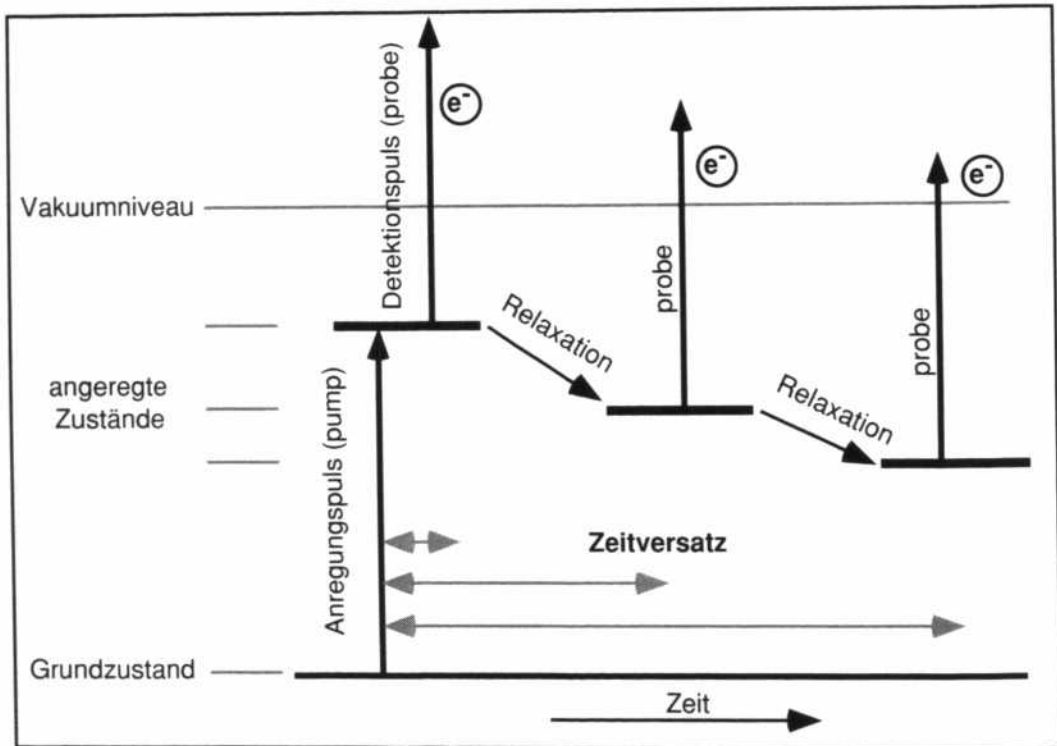


Abbildung 3.9: Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission (2PPE). Durch zeitlichen Versatz des Detektionspuls (probe) kann die Relaxation des durch den Pump-Puls angeregten Systems verfolgt werden.

Der erste Laserpuls bringt das System in einen angeregten Zustand. Dabei hängt die Effizienz dieses Prozesses von der Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs mit der entsprechenden Energie des Laserlichtes ab, d.h. sie ist direkt mit dem Absorptionsspektrum verknüpft. Dieses angeregte System wird mit der Zeit charakteristische, energetisch tieferliegende Niveaus bevölkern, die wiederum nach charakteristischen Lebensdauern in den Grundzustand übergehen oder andere Zustände besetzen. Bringt man nach einer definierten Zeitspanne den zweiten Laserpuls auf die Probe, so findet dieser, abhängig von den zeitlichen Versatz beider Pulse, ein mehr oder weniger relaxiertes System vor. Das Photoelektronenspektrum, welches dieser zweite Puls aufzeichnet, bildet also die Zustanddichte zu der

jeweiligen Zeit nach der Anregung ab. Somit läßt sich sowohl die Energetik, als auch die Dynamik der angeregten Zustände vermessen.

Der Aufbau ist schematisch in Abb. 3.10 zu sehen.

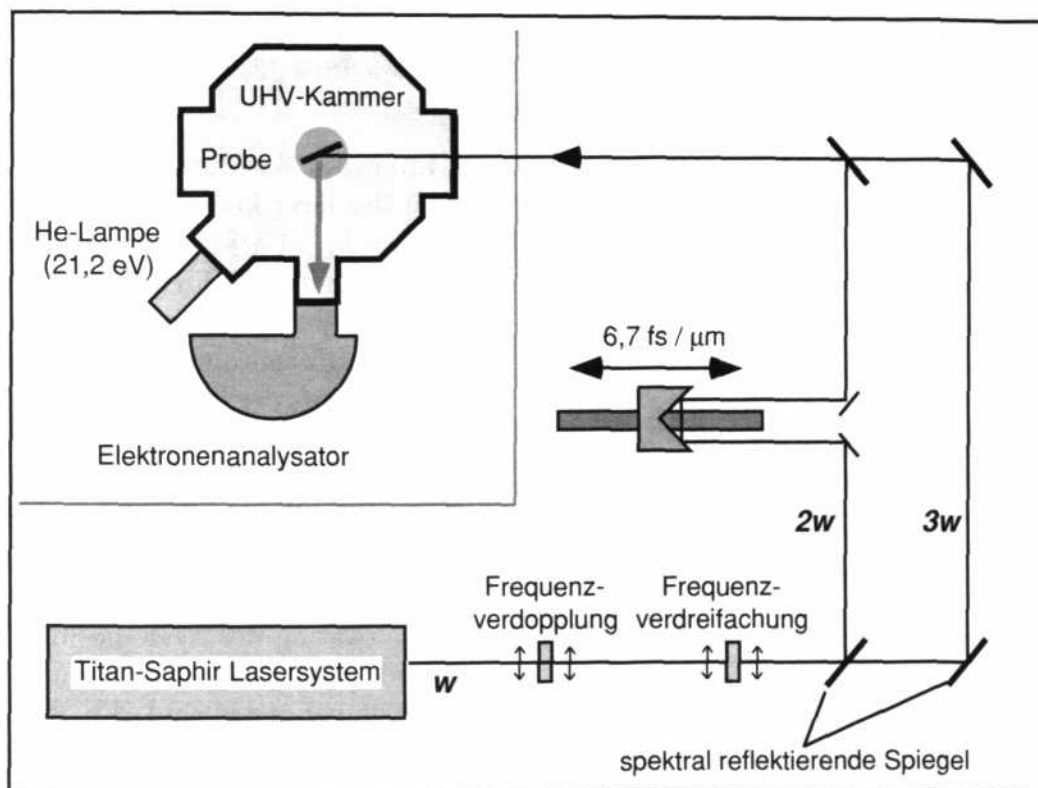


Abbildung 3.10: Aufbau der zeitaufgelösten Zwei-Photonen Photoemission. Als Anregungsquellen standen das Kurzzeits Lasersystem und eine Helium-Resonanzlampe zur Verfügung. Die Proben befinden sich mit dem Analysator im Ultrahochvakuum.

Die Probe befindet sich in einer Ultrahochvakuumkammer ($P < 5 \cdot 10^{-10}$ mBar) auf einem Manipulator. Sie kann entweder durch eine angeflanschte He-Lampe ($h\nu = 21.2$ eV) oder durch das Kurzzeits Lasersystem beleuchtet werden. Die emittierten Elektronen werden in einem Halbkugelanalysator nach ihrer kinetischen Energie detektiert. Das Laserlicht tritt über ein Quarzglasfenster in die Kammer ein. Die Laserpulse werden in einem durch einen Ar-Ionenlaser gepumpten Ti-Saphir Oszillator erzeugt und danach verstärkt. Die Wellenlänge ist dabei von etwa 750–850 nm durchstimmbar, in diesem Fall wurden etwa 790 nm (1,57 eV) eingestellt. Nach der Verstärkung erhält man Pulse von etwa 170 fs Halbwertsbreite, etwa 4 μ J Pulsenergie und einer Wiederholfrequenz von 250 kHz. Durch Verdopplung bzw. Verdreifung der Grundfrequenz in zwei BBO-Kristallen (β -Barium-Oxid) erhält man einen Strahl mit drei zeitlich überlappenden Pulsen

von jeweils 1.57, 3.14 und 4.7 eV Energie. Die Frequenzvervielfältigung erfolgt in einem nicht-linearen optischen Prozeß [47]. Durch spektral teilreflektierende Spiegel wird einerseits die Grundwellenlänge ω ausgeblendet und andererseits der Strahl in zwei Teilstrahlen mit unterschiedlicher Wellenlänge aufgespalten. Der verdoppelte Puls (2ω) wird über eine zusätzliche Wegstrecke verzögert. Danach werden dieser Strahl wieder mit dem verdreifachten Puls (3ω) zur räumlichen Überlappung gebracht und auf die Probe fokussiert.

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird die Intensität der durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen in Abhängigkeit von der ihrer kinetischen Energie gemessen. Dabei lassen sich über die Beziehung $E_B = E_{kin} + h\nu + \Phi$ bei Kenntnis der Austrittsarbeit des verwendeten Spektrometers Φ und der Anregungsenergie $h\nu$ die Bindungsenergien bestimmen. Die Verteilung der Bindungsenergien aller gemessenen Elektronen liefert ein Abbild, jedoch nicht die absolute energetische Position der Zustandsdichte. Dies rührt aus der Eigenschaft der Photoelektronenspektroskopie her, ein System nicht in seinen Grundzustand zu vermessen. Man mißt die kinetische Energie der durch Photoemission ausgelösten Elektronen. Damit fehlt der Probe ein Elektron, d.h. man untersucht ein "gestörtes" System. Die Bindungsenergiedarstellung des Elektrons entspricht einem Einteilchenbild, welches nicht mit der Gesamtenergie des Zustandes vergleichbar ist, aus dem dieses Elektron stammt. Der Grund liegt in der Relaxation des Systemes durch Entfernen eines Elektrons. Damit ist die Abschirmung des Loches insgesamt geringer, sodaß alle anderen Elektronen ein wenig stärker gebunden sind, d.h. durch das fehlende Elektron gewinnt das Gesamtsystem Energie. Unter der Voraussetzung, daß dieser Energiegewinn der restlichen Elektronen zweier verschiedener Lochzustände vergleichbar ist, lassen sich jedoch energetische Differenzen zweier Zustände ermitteln. Diese Differenz von Einteilchenzuständen entspricht dann auch der Differenz zweier Zustände im Gesamtenergiebild.

Für die 2PPE hat diese Tatsache eine entscheidende Konsequenz. Mit dem verwendeten Aufbau bestand die Möglichkeit, auch das nicht-angeregte System zu untersuchen. Dazu stand als Lichtquelle eine He-Resonanzlampe in situ zu Verfügung. Damit konnte die energetische Position der besetzten Zustände (in einem Einteilchenbild), aber auch bei Benutzung der beiden Laserpulse, die Position der unbesetzten Zustände (ebenfalls im Einteilchenbild) ermittelt werden. Die Differenz dieser beiden Niveaus liefert die Energie des angeregten Zustands relativ zum Grundzustand (in einem Gesamtenergiebild!). Gerade bei Vergleichen mit anderen Meßmethoden, insbesondere der optischen Fluoreszenz, ist dies sehr vorteilhaft, da damit u.U. die Energie ermittelt werden kann, die in einem angeregten System gespeichert ist. Dieses entspricht aber genau dem Wert, der bei einer strahlenden Rekombination frei wird, d.h. der Energie des Fluoreszenzlichtes.

Kapitel 4

Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Mischschichten aus $\text{H}_2\text{-Pc}$ und C_{60} gezeigt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Charakterisierung der C_{60} -Einflüsse auf die angeregten elektronischen Zustände des Phthalocyanins. Dabei wurden nicht zeitaufgelöste Methoden benutzt um die Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften zu bestimmen, weiterhin gelang es durch zeitaufgelöste Messungen Einblicke in die zeitliche Entwicklung dieser Zustände zu erhalten.

4.1 Eigenschaften C_{60} -dotierter Phthalocyanine

Bevor im zweiten Teil ausführlich die Energetik und das Zeitverhalten angeregter Zustände diskutiert wird, sollen hier die Ergebnisse der Absorptions und Fluoreszenzspektroskopie und der Leitfähigkeitsmessungen an C_{60} -dotierten $\text{H}_2\text{-Pc}$ -Schichten vorgestellt werden. Die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bleibt im Wesentlichen durch die Zugabe des C_{60} unbeeinflusst, was Rückschlüsse auf die Veränderung der Kristallstruktur zuläßt. Ein erster Hinweis auf das Vorliegen eines Ladungstransfers zeigt sich bei der Messung der Fluoreszenz von $\text{H}_2\text{-Pc}/\text{C}_{60}$ -Mischproben. Die Untersuchung der Leitfähigkeitseigenschaften bestätigt den positiven Einfluß des C_{60} auf die Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen.

4.1.1 Optische Absorption

In diesem Kapitel werden Messungen der optischen Absorption von C_{60} -dotierten Phthalocyanin-Proben gezeigt. Damit können eventuelle optisch erlaubte Übergänge sichtbar gemacht werden, die durch das C_{60} induziert wurden. Mit dieser Methode sind die Absorptionskoeffizienten für verschieden dotierte $\text{H}_2\text{-Pc}$

Proben spektral bestimmt worden. Abb. 4.1 zeigt vergleichend eine undotierte und eine mit 5% dotierte H_2 -Pc-Probe.

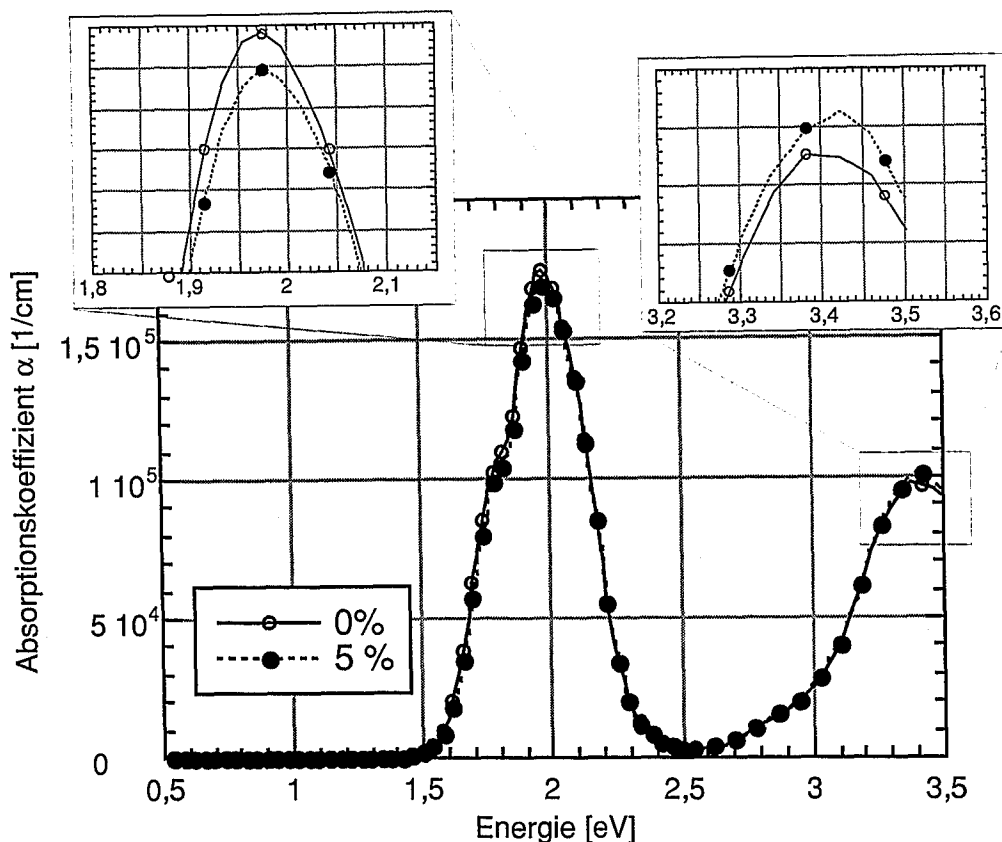


Abbildung 4.1: Absorption C_{60} -dotierter H_2 -Pc Proben. Die spektrale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bleibt durch die das C_{60} im wesentlichen unbeeinflusst. Die Änderungen lassen sich durch die entsprechenden stöchiometrischen Anteile und die zusätzliche Absorption des reinen C_{60} erklären.

Es ergeben sich kaum Unterschiede. Die Gesamtabsorption der mit 5% C_{60} dotierten Probe ist im Bereich der Q-Bande des Phthalocyanins bei etwa 2 eV insgesamt auch etwa 5% geringer, spiegelt also die geringere Gesamtmenge an Pc in der gleich dicken Schicht wieder. Im Minimum bei 2.7 eV und im Bereich der Soret-Bande bei etwa 3.4 eV führt die Dotierung zu einer zusätzlichen Absorption auf dem C_{60} (s. auch das Absorptionsspektrum des C_{60} in Abb. 2.11 aus Kap. 2.4). Die vorhandenen Unterschiede lassen sich also durch eine Superposition der Spektren der reinen Materialien mit den entsprechenden stöchiometrischen Gewichtungen beschreiben.

Die Tatsache, daß die Dotierung die Absorptionseigenschaften der Gesamtschicht

nur unwesentlich ändert, lässt einige Schlüsse auf den Einfluß des C_{60} auf die Struktur des Phthalocyanins zu. Die Absorptionsspektren verschiedener kristallographischer Phasen unterscheiden sich erheblich (Abb. 4.2).

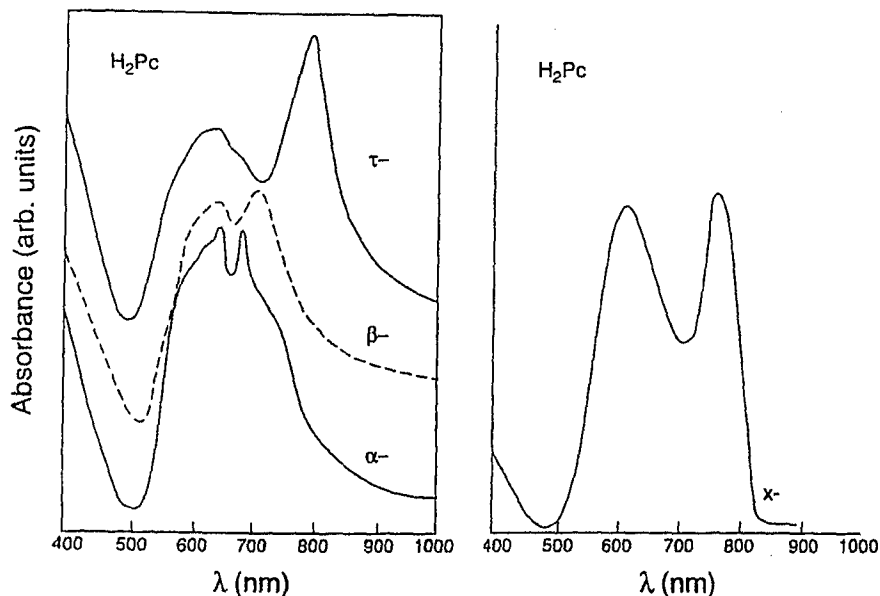


Abbildung 4.2: Absorption verschiedener H_2 -Pc-Modifikationen (Nach [2]).

Die Aufspaltung der Q-Bande lässt mit der Davidov-Theorie erklären [40] (s. Kap. 2.4). Danach ist das Absorptionsspektrum durch die räumliche Überlappung benachbarter Moleküle bestimmt. Ändern sich für die Mehrzahl der benachbarten Moleküle die Bindungswinkel und -abstände (vergl. auch Abb. 2.2), so ändern sich auch die relativen Intensitäten und die Position der beiden Strukturen in der Q-Bande. Im Umkehrschluß kann für kleine Dotierkonzentrationen ($< 10\%$) aus dem Vergleich der Absorptionsspektren auf eine Unabhängigkeit der kurzreichweitigen Ordnung von der Dotierung geschlossen werden. Zwar kann es langreichweitige Störungen der Kristallstruktur geben, welche auch in Röntgendiffraktionsmessungen beobachtet wurden und für die es auch in den elektrischen Messungen Anzeichen gibt, jedoch die Mehrzahl der H_2 -Pc-Moleküle befindet sich bei 5-prozentigem C_{60} Anteil noch in der α -Phase.

Eine 5-prozentige Dotierung von Phthalocyanin mit C_{60} entspricht in etwa einem mittleren Abstand der C_{60} -Moleküle von etwa 2,7 Lagen Phthalocyanin. Diese Abschätzung zeigt, daß bei einer homogenen Verteilung des C_{60} eine wesentlich drastischere Störung der Kristallstruktur zu erwarten wäre, da im Mittel zwei von drei Phthalocyanin-Molekülen direkten Kontakt zu einem C_{60} hätten. Daher ist es wahrscheinlich, daß während des Aufdampfens eine gewisse Cluster-Bildung innerhalb des C_{60} und des Phthalocyanins erfolgt.

Betrachtet man höher dotierte Proben, so stellt man unterhalb der Energie der Q-Bande keine zusätzlichen Zustände fest, in die eine Absorption erfolgen kann.

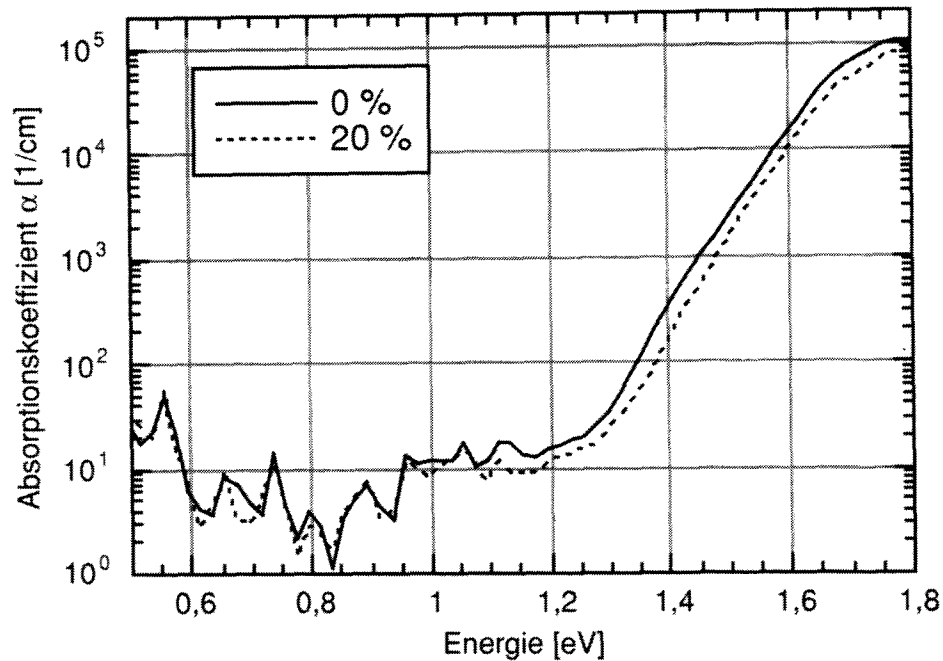


Abbildung 4.3: Absorption einer hochdotierten (20%) H_2 -Pc-Probe. Im infrarot-nahinfraroten Bereich sind keine zusätzlichen Absorptionsbanden zu erkennen. Die Intensität des hochenergetischen Peaks der Q-Bande ist leicht relativ zum niederenergetischen Peak erhöht.

Die Strukturen die in den Spektren unterhalb von 1 eV noch zu sehen sind, stellen höhere Ordnungen von infrarotaktiven Übergängen des Substrats dar, was eindrucksvoll die hohe Empfindlichkeit der Photodeflektionsspektroskopie unter Beweis stellt.

4.1.2 Fluoreszenzverhalten

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen der C_{60} -Dotierung auf das Rekombinationsverhalten von H_2 -Pc untersucht werden. Dazu wurden Fluoreszenzmessungen an mit verschiedenen Konzentrationen dotierten Proben durchgeführt. Mit steigendem C_{60} -Anteil wurde eine zunehmende Auslöschung der Fluoreszenz aus dem ersten angeregten exzitonischen Singulett-Zustand gefunden. Die Ergebnisse sind an einer zweiten Fluoreszenzanlage gewonnen worden, die Anregungslicht mit einer Wellenlänge von 514 nm und eine gekühlte CCD-Kamera als Detektor verwendet, ansonsten einen prinzipiell gleichen Aufbau wie die in Kap. 3.4

beschriebene Apperatur besitzt.

In Kap. 2.3 wurde dargelegt, daß die strahlende Rekombination über die Fluoreszenz von angeregtem H_2 -Pc in Konkurrenz mit anderen Zerfallskanälen steht. Gibt man nun C_{60} zu dem Phthalocyanin und findet der Ladungstransfer statt, so öffnet man einen weiteren Relaxationskanal für die angeregten Zustände. Es ist also zu erwarten, daß die Fluoreszenz durch die Dotierung mit C_{60} ausgelöscht wird. Diese Annahme bestätigt sich in den Messungen, welche in Abb. 4.4 gezeigt sind.

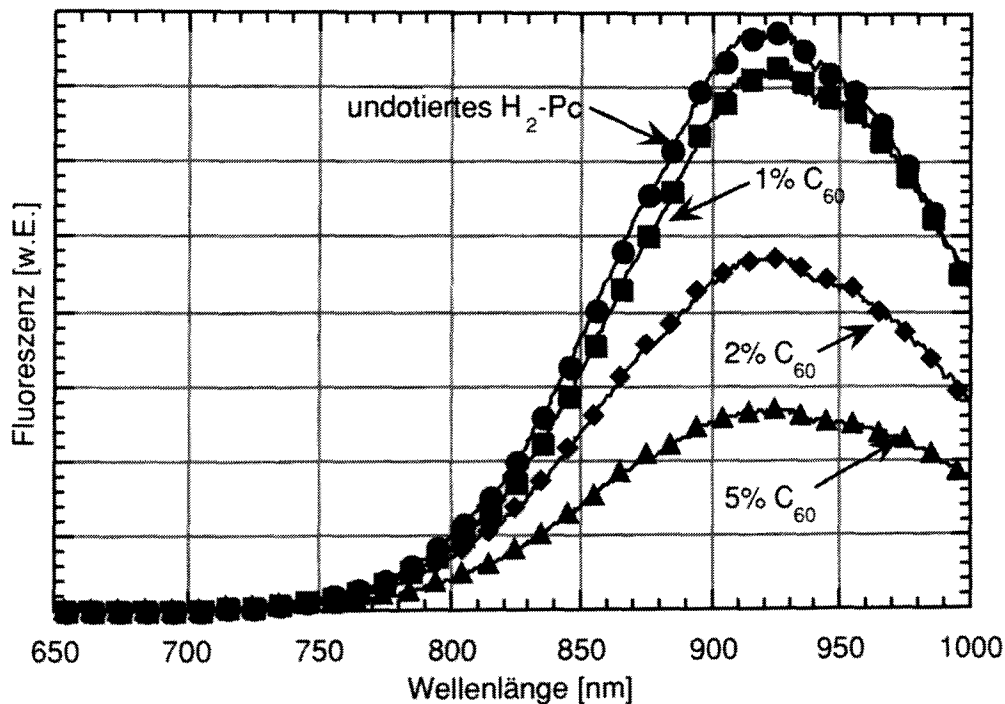


Abbildung 4.4: Fluoreszenz C_{60} -dotierter H_2 -Pc Proben. Man erkennt eine deutliche Auslöschung.

Die breite Bande bei etwa 925 nm (1,35 eV) entspricht der Emission aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand [12]. Im Vergleich mit der Absorption liegt dieser Zustand energetisch tiefer, was durch die unterschiedlichen vibronischen Ausgangs- und Endzustände des Anregungs- und des Emissionsprozesses bedingt ist. Bei der Absorption erfolgt der Übergang aus dem untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes in höhere Schwingungsniveaus des angeregten elektronischen Zustandes. Die Absorptionsenergie liegt also in der Regel oberhalb der Energie des 0-0 Überganges. Die Emission hingegen erfolgt aus dem untersten Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustandes in höhere Schwin-

gungsniveaus des Grundzustandes liegt also in der Regel energetisch unterhalb des 0-0 Überganges.

Man erkennt, daß in Abhängigkeit von der Dotierung mit C_{60} die Intensität der Bande bei 925 nm abnimmt. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Modell des photoinduzierten Ladungstransfers, ein eindeutiger Nachweis ist damit aber noch nicht gegeben. Der Einfluß des C_{60} auf die Gesamtintensität der Fluoreszenzbande ist in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte entsprechen der Fläche unter der Fluoreszenzbande, die Fehler sind hauptsächlich durch die absolute Meßmethode bestimmt. Die Messung ein und derselben Probe zu verschiedenen Zeitpunkten und auf verschiedenen Probenflecken zeigen, daß die Schwankungen in den Peakmaxima etwa $\pm 5\%$ betragen. Die in Abb. 4.4 gezeigten Kurven sind über zwei Messungen gemittelt, damit ergibt sich ein Fehler von etwa 2,5 %.

Dotierung	Fluoreszenzintensität [w.E.]
0 %	10.5 ± 0.26
1 %	10.1 ± 0.25
2 %	6.8 ± 0.17
5 %	4.0 ± 0.1

Tabelle 4.1: Einfluß der Dotierung auf die Fluoreszenzintensität. Die Werte wurden durch Berechnung der Fläche unter der Fluoreszenzbande ermittelt.

Unzweifelhaft wird die Fluoreszenzlöschung durch die Dotierung mit C_{60} hervorgerufen. Eine mögliche Ursache ist der Elektronentransfer vom Phthalocyanin zum C_{60} . Daneben existieren jedoch noch andere Möglichkeiten für die gemachten Beobachtungen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Eine wesentliche Unsicherheit ist der schwer bestimmbare Einfluß des C_{60} auf die Kristallstruktur. Dieser ist sicherlich vorhanden, was einerseits die Röntgendiffraktionsmessungen von Narushima et al. zeigen [23], aber auch in den Leitfähigkeitsmessungen (s. nächster Abschnitt 4.1.3) zutage tritt. Wie die Absorptionsmessungen im letzten Kapitel gezeigt haben, handelt es sich dabei nicht um eine wesentliche Störung der kurzreichweitigen Ordnung. Entscheidender ist die Generation von Defektzentren, mit denen die Exzitonen bei ihrer Wanderung durch den Kristall wechselwirken können. Das Vorliegen von Kristallstörungen durch den Einbau von C_{60} in die Phthalocyaninstruktur wird allein durch die Betrachtung der geometrischen Verhältnisse der beiden Moleküle offensichtlich. Ein kugelförmiges Molekül von etwa 1 nm Durchmesser in die planare Struktur des Phthalocyanins ohne Störung einzubauen ist sicherlich unmöglich. Neben der Möglichkeit, als Rekombinationszentrum zu wirken, was zu einem Verlust der Anregung für die Ausbeute an freien Ladungsträgern führt, können diese Störstellen

widerum die Punkte einer bevorzugten Exzitonentrennung sein, welche die Generation freier Ladungsträger fördert.

Ein solches Dotierzentrum stellt ein energetisch tieferes Niveau des angeregten Zustandes, eine sogenannte Falle oder "Trap" dar. Befindet sich das Exziton in solch einer Falle, so ist es an diesem Defektzentrum lokalisiert. Um es zu befreien, muß die Energie, die der Fallentiefe entspricht, d.h. die Differenz der Energie des freien Exzitons zu der Energie des Trapzustandes, aufgewendet werden. Wie tief diese Falle ist, wird also durch die elektronische Struktur an dieser Stelle bestimmt. Aus Messungen an Anthrazen und weiteren organischen Kristallen ist bekannt, daß die reine Störung der Kristallstruktur für Exzitonen nur sehr flache Fallen darstellt [30]. Aus diesen flachen Fallen ist eine Befreiung schnell thermisch möglich, so daß eine bevorzugte Rekombination unwahrscheinlich wird. Um eine tiefe Falle zu erzeugen, muß eine chemische Verunreinigung vorliegen, wie es bei Sauerstoff oder aber auch bei C_{60} der Fall ist. Tatsächlich wurde in den zeitaufgelösten Messungen der dotierten Proben ein zusätzlicher Zustand gefunden, der einige hundert meV unter der Energie des freien Exzitons liegt. Ob dieser Trap-Zustand zu einer Rekombination oder zu einem Ladungstransfer führt, kann aus den Messungen der Fluoreszenz nicht befriedigend beantwortet werden. Sollte er strahlend rekombinieren, dann bei einer kleineren Energie als die des Singulett-Exzitons, da andernfalls keine Verringerung der Fluoreszenzintensität durch die Dotierung zu beobachten wäre. Zwar ist bei der mit 5% dotierten Probe eine leichte Verbreiterung des exzitonischen Zustands, insbesondere in der langwelligen Flanke zu erkennen, jedoch kann dieses auch experimentelle Ursachen haben, da man sich in einem Bereich sehr kleiner Detektorempfindlichkeit bewegt (Abb. 4.5). Der leichte Einbruch, der bei einer Wellenlänge von 940 nm zu sehen ist, stellt ein experimentelles Artefakt dar, welches durch Unsymmetrien in der räumlichen Empfindlichkeitsverteilung der CCD-Kamera hervorgerufen wird.

Bei höheren Dotierungen ist die Fluoreszenzausbeute so klein, daß der Untergrund an der langwellige Flanke dominiert, sodaß die Peakbreiten nicht genau ermittelt werden konnten. Mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Anlage zur zeitaufgelösten Fluoreszenz (s. Kap. 3.4) sind bei Austausch des Monochromatorgitters Lumineszenzmessungen bis zu einer Wellenlänge von etwa 1300 nm mit hoher Auflösung möglich, was zusätzliche Informationen über eventuelle langwellige Rekombinationen unterhalb von 1 eV liefern sollte, aus Zeitgründen konnten diese Messungen allerdings im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr durchgeführt werden.

Die Frage, ob die Dotierung mit C_{60} Rekombinations- oder Ladungstrennungszentren bildet, soll an dieser Stelle unbeantwortet bleiben, dieser Punkt wird in der Diskussion in Kap. 4.3 jedoch noch aufgegriffen werden.

Die zweite Möglichkeit ist, daß die Dotierung die Diffusionseigenschaften der Phthalocyanin-Schichten für Fremdakzeptoren ändert, die wiederum die Fluores-

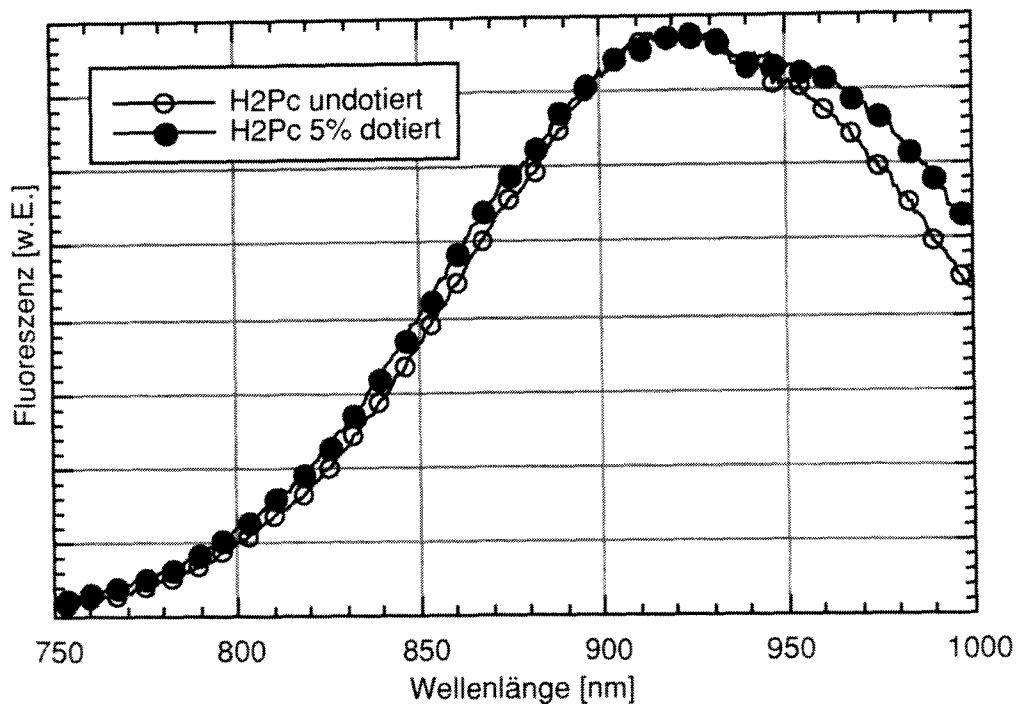


Abbildung 4.5: Vergleich der Peakformen von undotierter und dotierter Probe (5%). Die Spektren sind auf ihr Peakmaximum normiert, um die Peakbreiten vergleichen zu können. Eine leichte Verbreiterung des Zustandes ist zu erkennen, welche jedoch aufgrund der geringen Fluoreszenzintensitäten nicht einem zusätzlichen Zustand zugeordnet werden konnten (s. Text).

zenz löschen. So könnte z. B. eine Trennung des Exzitons durch zusätzlich in den dotierten Schichten eingelagerten Sauerstoff erfolgen. Dieses hätte prinzipiell ähnliche Auswirkungen auf die Fluoreszenz wie die Dotierung mit C_{60} . Ein wesentlicher Aspekt, der gegen diese Möglichkeit spricht, ist die Tatsache, daß die Abhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von der Dotierkonzentration für alle gemessenen Probenreihen dieselbe ist. Im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen spielt es keine Rolle, ob die Proben frisch präpariert sind oder schon Monate an Luft lagen. Wäre die Sauerstoffkonzentration der entscheidende Faktor, so wäre zu Beginn die dotierte Probe schneller "durchoxidiert" als die undotierte. Nach einer längerer Zeit sollten sich die Unterschiede im Sauerstoffgehalt und damit die Unterschiede in den Fluoreszenzintensitäten nivellieren.

Eine weitere Möglichkeit für die oben gemachten Beobachtungen könnte eine geringere Bevölkerungseffizienz der C_{60} -dotierten Proben sein, die nicht durch einen Ladungstransferprozeß hervorgerufen ist. Aber auch hier gibt es Zweifel. Die Absorptionskoeffizienten der beiden Materialien sind bei der verwendeten

Wellenlänge von 514 nm nahezu gleich, d.h. die Anzahl der angeregten Zustände ist unabhängig von der Dotierung. Eine Bevölkung anderer Zustände als das Singulett-Exziton wurde in keiner Messung festgestellt. Insbesondere in der 2-Photonen Photoemission wurde kein solcher Zustand gesehen (Kap. 4.2.2). Letztlich ließe ein solcher Mechanismus auch die Fluoreszenzlebensdauer des Singulett-Exzitons unbeeinflusst, was durch die Ergebnisse der zeitaufgelösten Lumineszenzmessung in Kap. 4.2.1 eindeutig widerlegt wird.

Die einzige Möglichkeit bleibt eine Trennung oder energetisch tieferliegende Rekombination des Exzitons unter Beteiligung des C_{60} . In Kap. 4.2.2 sind Ergebnisse der 2-Photonen Photoemission zu sehen, die einen Zustand mit langer Lebensdauer in der "Bandlücke" des Phthalocyanins zeigen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dieser Zustand die Ursache der Fluoreszenzlöschung. Bevor dieser Punkt in dem Kapitel über zeitaufgelöste Messungen noch einmal aufgegriffen wird, folgen elektrische Messungen, deren Ergebnisse die Frage beantworten, ob eine Dotierung die Ladungsträgerausbeute unter Beleuchtung fördern (Exzitonentrennung) oder doch die Rekombination verstärkt und damit die Generation freier Ladungsträger noch zusätzlich unterdrückt wird.

4.1.3 Photoelektrische Charakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Leitfähigkeitseigenschaften von H_2 -Pc/ C_{60} -Mischproben. Der Schwerpunkt liegt auch hier auf vergleichenden Messungen zwischen dotierten und undotierten Proben. Ziel war der Nachweis einer Photoleitfähigkeitserhöhung durch die Zugabe von C_{60} und die Bestätigung des Modells des photoinduzierten Ladungstransfers. Eine prinzipielle Verbesserung der Photoleitfähigkeit wurde entdeckt, die allerdings von einem starken Einfluß von Sauerstoff begleitet ist.

In Abb. 4.6 sind beispielhaft die Strom-Spannungskennlinien für eine mit 2% C_{60} dotierte 200 nm dicke H_2 -Pc-Schicht zwischen zwei Goldkontakten im Dunkeln und unter Beleuchtung gezeigt.

Man erkennt deutlich die photoleitende Eigenschaft des Materials. Die I/U-Kennlinie hat in dem gezeigten Spannungsbereich die Form einer Geraden. Dieses läßt darauf schließen, daß an beiden Grenzflächen des Phthalocyanins ein Ohm'scher Kontakt vorliegt, d.h. es kommt nicht zur Ausbildung einer Barriere. Bei höheren Spannungen stellt man raumladungsbegrenztes Verhalten fest. Dabei ist die Leitfähigkeit nicht mehr durch die thermisch erzeugten Ladungsträger im Material bestimmt, sondern durch die Injektion von Ladungsträgern an den Elektroden. Charakteristisch für dieses Verhalten ist eine lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung in einer doppeltlogarithmischen Auftragung [50]. Dabei existieren je nach Spannungsbereich unterschiedliche Bereiche mit verschiedenen

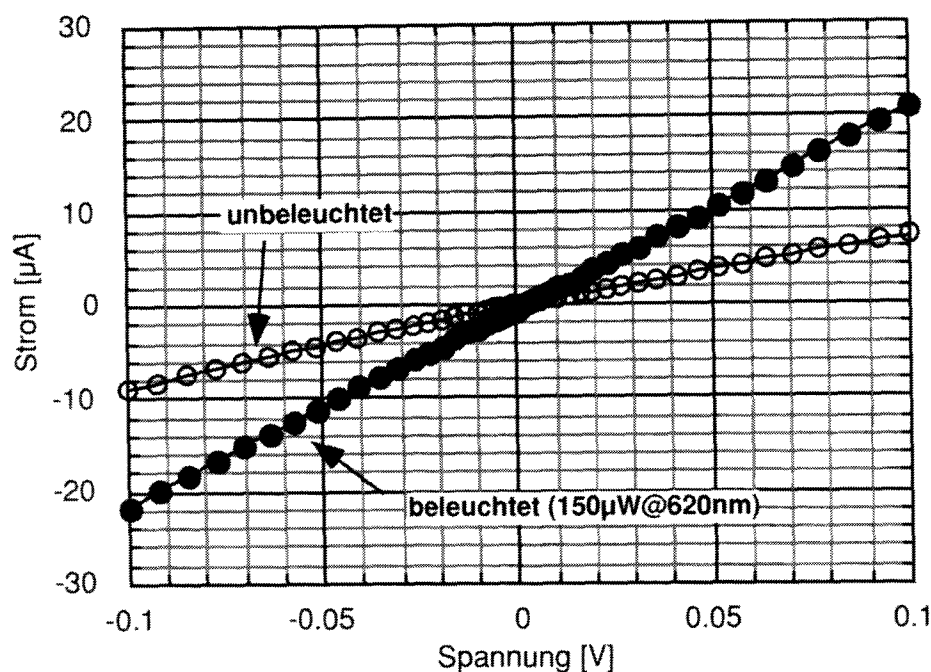


Abbildung 4.6: I/U -Kennlinien einer unbeleuchteten und beleuchteten Probe. Der Anteil an C_{60} beträgt hier 2%.

Steigungen. Der Bereich mit der Steigung 1 im doppeltlogarithmischen Darstellung entspricht dem Bereich, in dem der ohmsche Anteil des Stromes dominiert, der Bereich oberhalb mit der Steigung 2 zeigt die quadratische Abhängigkeit des Stromes von der Spannung und wird durch die Raumladungsbegrenzung bestimmt. Bild 4.7 zeigt beispielhaft dieses Verhalten für eine undotierte Probe.

Zur Auswertung der I/U -Kennlinien für verschiedene Dotierungen wurde nur der Ohm'sche Bereich zwischen -0.1 und 0.1 V betrachtet.

Aus der Steigung der Stromspannungskennlinie im Dunkeln lässt sich bei Ohm'schen Verhalten die Dunkelleitfähigkeit σ_d direkt ermitteln. Unter der Annahme, die Probe wäre homogen durchleuchtet, ließe sich auch die Photoleitfähigkeit σ_{ph} aus der gemessenen Gesamtleitfähigkeit unter Beleuchtung σ_g ermitteln, dann gälte $\sigma_{ph} = \sigma_g - \sigma_d$. Diese Annahme ist jedoch nicht gerechtfertigt. Die Probendicke betrug 200 nm, H_2 -Pc hat bei der verwendeten Lichtwellenlänge von 620 nm einen Absorptionskoeffizienten α von etwa $2 \cdot 10^5$ (Kap. 4.1.1). Vernachlässigt man eventuelle Interferenzeffekte in der Schicht, dann ergibt sich der in Abb. 4.8 gezeigte Intensitätsverlauf $I(x)$.

Die gezeigte Kurve wurde durch Auftragung des Lambert-de Beer Gesetz und dessen Integral erstellt.

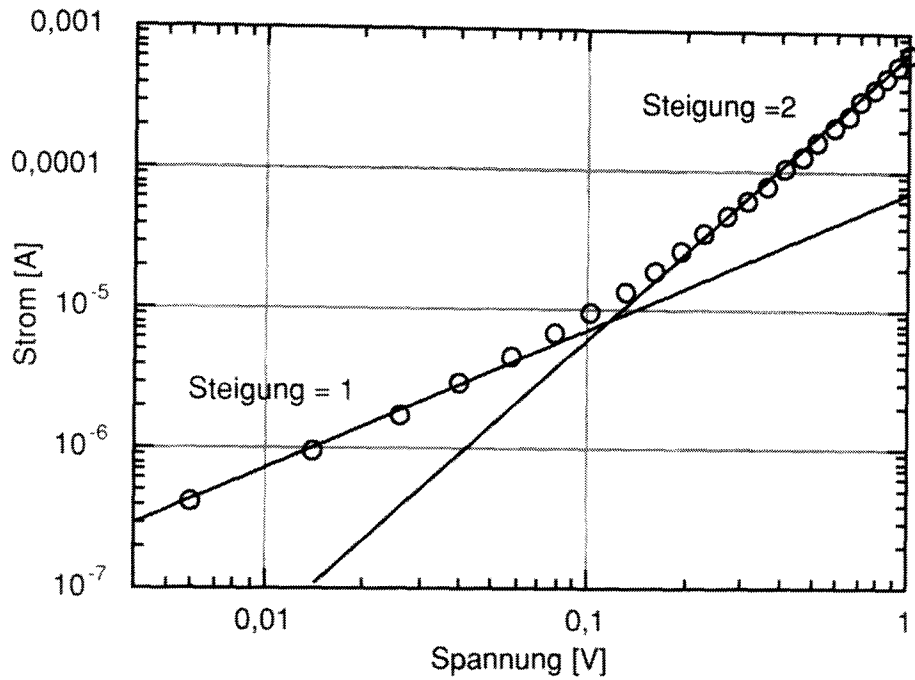


Abbildung 4.7: I/U -Kennlinien einer unbleuchteten undotierten Probe in doppeltlogarithmischer Auftragung. Es ergibt sich Ohm'sches Verhalten für kleine Spannungen und raumladungsbegrenztes Verhalten für höhere Spannungen.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad ; \quad A(d) = \int_0^d I(x) dx \quad (4.1)$$

Dabei ist α der Absorptionskoeffizient, I_0 die Anfangsintensität des Lichtes und $A(d)$ ist die Gesamtzahl absorbierter Photonen in einem Bereich der Länge d . Man erkennt, daß nur der vordere, beleuchtete Teil der Probe als photoleitfähig angesehen werden kann, der hintere Teil trägt hauptsächlich zur Dunkelleitfähigkeit bei. Um auch bei Proben mit sich ändernder Dunkelleitfähigkeit den Einfluß der Dotierung auf die Photoleitfähigkeit quantitativ ermitteln zu können, wurde aus den gemessenen Gesamtleitfähigkeiten im Dunkeln und unter Beleuchtung der Photoleitfähigkeitsanteil berechnet.

Für die Abhängigkeit des Photostroms j von der Lichtintensität I gilt ein Potenzgesetz der Form:

$$j \propto I^\gamma \quad (4.2)$$

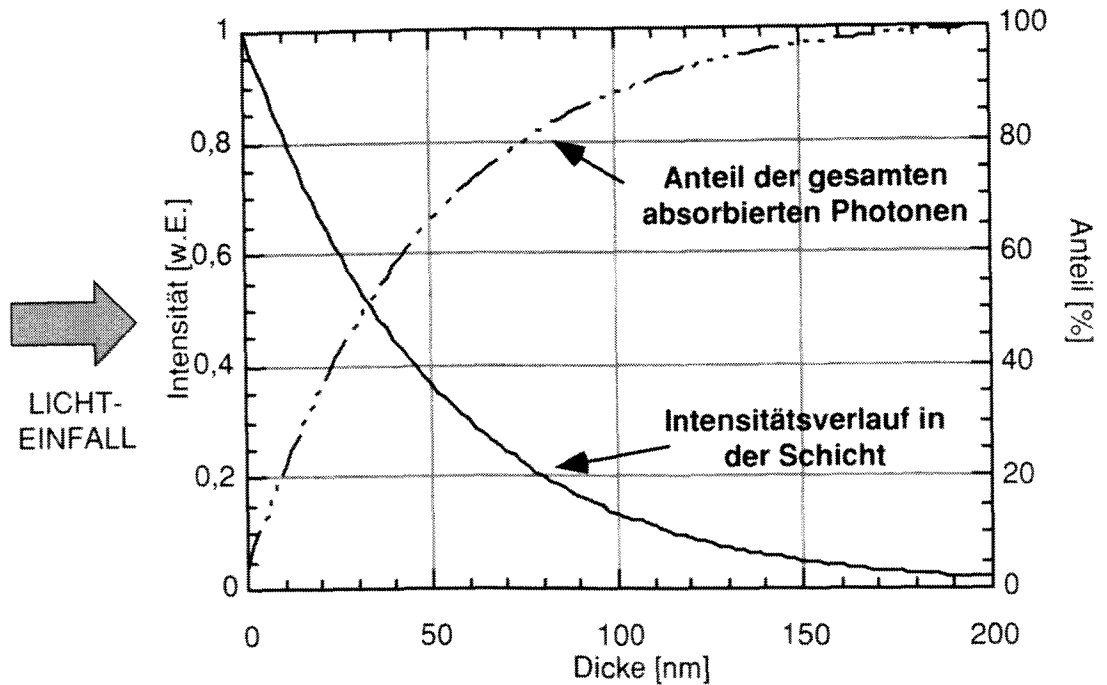


Abbildung 4.8: Intensitätsverlauf in einer 200 nm dicken H_2 -Pc-Schicht. Mehr als 90% des Lichtes wird in der ersten Hälfte der Probe absorbiert.

Der Wert des Exponenten γ ist durch die Ladungsträgererzeugungs- und Rekombinationseigenschaften bestimmt. Messungen an Zn-Pc zeigen, daß dieser Wert je nach Grad der Verunreinigung der Probe zwischen 0.8 und 0.4 schwankt [51], für H_2 -Pc wurden Werte zwischen 0.8 und 1 gefunden [52]. Mit steigender Sauerstoffverunreinigung erhält man eine wurzelförmige Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität ($\gamma=0.5$). Leider wurde die Intensitätsabhängigkeit im Laufe der Photostrommessungen nicht ermittelt, so daß bei der Berechnung des reinen Photostromanteils eine gewisse Unsicherheit in dem Wert des Koeffizienten γ besteht. Um diese Unsicherheit zu umgehen, sind die entsprechenden Rechnungen für zwei Werte $\gamma=0.5$ und $\gamma=1$ durchgeführt worden.

Die Gesamtleitfähigkeit einer Probe unter Beleuchtung ist damit gegeben durch:

$$\sigma_g = \sigma_d + \sigma_h \quad \text{mit} \quad \sigma_h(d) = \sigma_{ph} * e^{-\gamma \alpha d} \quad (4.3)$$

Dabei entspricht σ_{ph} dem Photoleitfähigkeitsanteil einer homogen mit der Intensität I_0 durchleuchteten Probe. In den Stromspannungsmessungen mißt man den Gesamtwiderstand R_{ges} der Schicht. Vernachlässigt man den Widerstand der Kontakte ($< 5 \Omega$), dann ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Gesamtwiderstand, Dunkel- und Photoleitfähigkeit:

$$R_{ges} = \frac{d}{\sigma_h(d)A} = \frac{1}{A} \int_0^L \frac{1}{\sigma_d + \sigma_{ph} * e^{-\gamma \alpha x}} dx \quad (4.4)$$

Die Lösung dieses Integrals liefert für die Photoleitfähigkeit σ_{ph} :

$$\sigma_{ph} = \sigma_d * \frac{e^{\alpha \gamma \sigma_d A R_{ges}} - e^{\alpha \gamma d}}{1 - e^{\alpha \gamma \sigma_d A R_{ges}}} \quad (4.5)$$

Dabei ist R_{ges} der gemessene Gesamtwiderstand unter Beleuchtung, A die Probenfläche und α der Absorptionskoeffizient. Damit ergeben sich für eine Probenreihe die in Abb. 4.9 gezeigten Leitfähigkeiten. Durch Abweichungen von einem idealen, linearen Strom-Spannungsverhalten ergibt sich bei der Ermittlung der Leitfähigkeiten aus den I/U-Kennlinien insgesamt ein relativer Fehler von etwa 20 %.

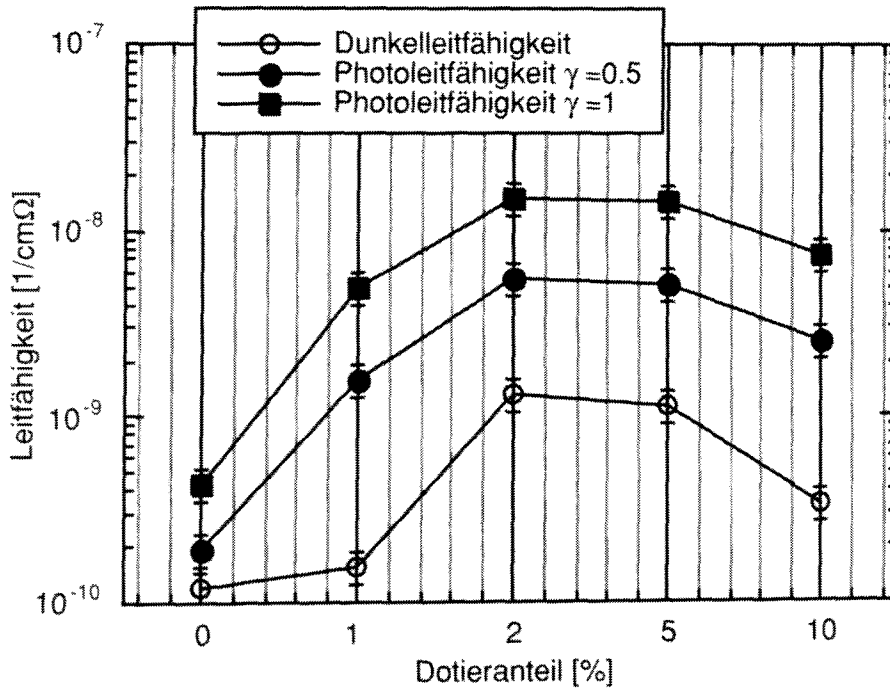


Abbildung 4.9: Leitfähigkeiten dotierter H₂-Pc Schichten. Für zwei Werte von γ (s. Text) ist die Photoleitfähigkeit aus den Messdaten berechnet worden. Die Photoleitfähigkeit steigt mit der Dotierung, bei höheren Anteilen wird sie wieder kleiner.

Man erkennt deutlich den Einfluß von der Dotierung. Bei kleinen Konzentration wird die Photoleitung durch das C₆₀ erhöht, wird der Anteil zu groß, so

sinkt sie wieder. Die Dunkelleitfähigkeit zeigt ein ähnliches Verhalten. Zu beobachten ist, daß der Einfluß auf die Photoleitfähigkeit deutlich stärker als auf die Dunkelleitfähigkeit ist. Dieses wird besonders deutlich, wenn man sich die Kontrastwerte, d.h. das Verhältnis der Summe von Photo- und Dunkelleitfähigkeit zur Dunkelleitfähigkeit betrachtet. Diese sind zusammen mit den Werten für die Leitfähigkeiten in Tab. 4.2 aufgelistet. Dabei ergibt sich der Kontrast K als Verhältnis der Summe aus Photo- und Dunkelleitfähigkeit zu Dunkelleitfähigkeit.

$$K = \frac{\sigma_d + \sigma_{ph}}{\sigma_d} \quad (4.6)$$

ΔK gibt die relative Änderung des Kontrastwertes im Vergleich zu der undotierten Probe an. Durch die C_{60} -Dotierung ergeben sich deutliche Steigerungen des Kontrastes:

Dot.	σ_d	σ_{ph}	K	σ_{ph}	K	ΔK
%	/ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	/ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		/ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		
		$\gamma=1$		$\gamma=0.5$		
0	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	110	$1.3 \cdot 10^{-8}$	249	1
1	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	705	$1.1 \cdot 10^{-7}$	2160	7.6
2	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	282	$3.7 \cdot 10^{-7}$	756	2.8
5	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$9.7 \cdot 10^{-7}$	313	$3.5 \cdot 10^{-7}$	854	3.1
10	$3.3 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	518	$1.7 \cdot 10^{-7}$	1530	5.4

Tabelle 4.2: Leitfähigkeiten und Kontraste verschieden dotierter Phthalocyaninschichten. Die Proben sind wenige Stunden nach der Herstellung vermessen worden.

Es sei noch einmal betont, daß hier der Exponent γ nur in die Güte der Berechnung des Photostromanteils aus den gemessenen Gesamtleitfähigkeiten eingeht. Man erkennt daß die Erhöhung des Kontrastes durch die Dotierung mit C_{60} nahezu unabhängig von dem Wert des Exponenten γ ist. Selbst wenn für die undotierte Probe ein Wert von 1 und für die dotierten Proben ein Wert von 0.5 angenommen wird, zeigen die dotierten Proben immer noch einen besseren Kontrast. Da jedoch im Gegenteil zu erwarten ist, daß, ähnlich wie beim Sauerstoff, eine zusätzliche Dotierung den Wert von γ eher senkt, können die oben aufgelisteten Kontrastwerte als glaubwürdig betrachtet werden.

Die Ausführungen in Kapitel 2.2 zeigen, daß eine Interpretation dieser Werte als absolute Leitfähigkeiten aufgrund des nicht bestimmbareren Verunreinigungszustandes der Proben keinen Sinn macht. Es handelt sich hierbei um eine Probenserie mit einem gewissen Anteil an eingebauten Fremdmolekülen, wesentlich durch die Reinheit der Ausgangssubstanzen bestimmt, und einem Anteil an im

Laufe der Zeit eindiffundiertem Luftsauerstoff oder eingelagerter Luftfeuchtigkeit. Eine andere Probenserie oder dieselben Schichten unter längerem Lufteinfluß können damit auch andere Leitfähigkeitswerte zeigen. Vergleichende Betrachtungen sind aber durchaus sinnvoll, denn die Proben entstammen einer Herstellungs-
serie und sind auch nach der Herstellung alle der gleichen Behandlung unterworfen worden. Bei allen gemessenen Serien waren somit gewisse Tendenzen beobachtet
bar, die den Einfluß der C₆₀-Dotierung auf die Leitfähigkeit widerspiegeln:

- Die Dunkelleitfähigkeit steigt mit steigender Dotierung an, nimmt jedoch zu hohen Dotierung wieder ab. Dieses Verhalten kann mit einem negativen Einfluß des C₆₀ auf die Beweglichkeit der Ladungsträger bei hohen Konzentrationen erklärt werden.
- Die Photoleitfähigkeit zeigt dieselbe Entwicklung, jedoch ist der Anstieg durch die C₆₀-Dotierung wesentlich stärker als im Dunkeln. Dies kann mit einer erhöhten Ausbeute an freien Ladungsträgern unter Beleuchtung gedeutet werden.
- Daraus ergibt sich ein starkes Ansteigen des Kontrastes durch die Dotierung.
- Die dotierten Proben sind mindestens um einen Faktor 3-8 mal sensitiver auf Licht als die nicht dotierten.

Was man also in den oben gezeigten Messungen beobachtet, sind zwei sich überlagernde Effekte. Der eine Effekt erhöht die Leitfähigkeit insbesondere unter Beleuchtung durch Erzeugung zusätzlicher freier Ladungsträger, der andere hemmt die Beweglichkeit dieser Ladungsträger und sorgt damit für ein Sinken der Gesamtleitfähigkeit bei großen Dotierungen.

Alle die bis hierhin gezeigten Ergebnisse sind an Proben gewonnen, die direkt nach der Herstellung vermessen wurden. Durch längere Lagerung an Luft ergeben sich drastische Änderungen. Dieses ist im Wesentlichen auf den Einfluß von Umgebungssauerstoff zurückzuführen, der in die Phthalocyaninschicht eindiffundiert. Dieser Effekt ist für Phthalocyanine seit langem bekannt und durch einige Gruppen untersucht worden [46], [51]. Etwa 72 Stunden nach der Herstellung mißt man für dieselben Proben folgende Leitfähigkeits- und Kontrastwerte:

Der Vergleich mit den Messungen an "frischen" Proben zeigt deutlich, daß der Umgebungsluft einfluß die Kontrastwerte stark reduziert. Die Dunkelleitfähigkeit steigt um etwa 2 Größenordnungen an, während die Photoleitfähigkeitswerte nur um einen Faktor 2-10 steigen. Zwar zeigen einige dotierte Proben im Vergleich mit der undotierten Probe immer noch erhöhte Kontrastwerte, jedoch wird der Haupteffekt der durch C₆₀ verbesserten Ladungsträgergeneration durch das starke

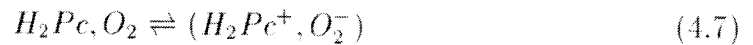
Dot.	σ_d	σ_{ph}	K	σ_{ph}	K	ΔK
%	/ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	/ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		/ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		
		$\gamma=1$		$\gamma=0.5$		
0	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$	3.8	$3.1 \cdot 10^{-7}$	2.1	1
1	$3 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	8.8	$9.1 \cdot 10^{-8}$	4	2.1
2	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	7.4	$6.1 \cdot 10^{-8}$	3.1	1.7
5	$8.5 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	2.4	$5.4 \cdot 10^{-8}$	1.6	0.7
10	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	8.2	$5.2 \cdot 10^{-8}$	3.8	2

Tabelle 4.3: Leitfähigkeiten und Kontraste nach längerem Sauerstoffeinfluß. Die hohen Kontrastwerte der frischen Proben sind durch den Sauerstoffeinfluß zerstört worden.

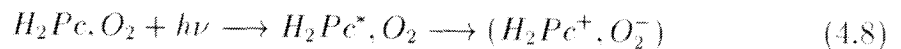
Ansteigen der Dunkelleitfähigkeit infolge des Umgebungslufteinflusses überdeckt. Die Hauptverunreinigung zu ermitteln, ist nicht eindeutig möglich, jedoch ist es auch hier sehr wahrscheinlich, daß molekularer Sauerstoff die entscheidende Rolle spielt.

Dieses macht aber einen sehr wichtigen Unterschied zwischen den Akzeptoren Sauerstoff und C_{60} deutlich. Sauerstoff erhöht in starkem Maße die Dunkelleitfähigkeit. Der Einfluß auf die Ladungsträgergeneration unter Beleuchtung ist aber wesentlich geringer, so daß der bei geringer Verunreinigung vorhandene Kontrast fast vollständig zerstört wird. C_{60} ist gerade im Hinblick auf eine mögliche Anwendung, die in der Regel hohe Kontrastwerte erfordert, ein wesentlich geeigneterer Akzeptor.

Es gibt Anzeichen dafür, daß Sauerstoff im Dunkeln einen chemisch gebundenen Ladungstransferzustand mit Phthalocyaninen ausbildet [30]:

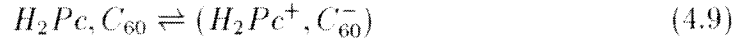


Die Klammern signalisieren dabei die chemische Bindung. Aus diesem bimolekularen Zustand können dann Ladungsträger freigesetzt werden. Diese chemische Bindung kann jedoch auch photoinduziert erfolgen, wobei das Singulettexziton auf dem Phthalocyanin einen Zwischenzustand bildet:

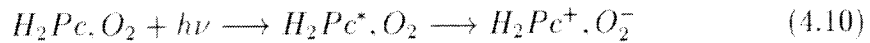


Beide Mechanismen können zu einer erhöhten permanenten Löcherkonzentration auf dem Phthalocyanin und damit zu einer erhöhten Dunkelleitfähigkeit führen. In Photoemissionsmessungen der besetzten und Röntgenabsorptionsmessungen der unbesetzten Valenzzustände von Phthalocyaninen wurde keine chemische

Bindung mit C₆₀ festgestellt [21], daher ist der entsprechende Prozeß mit C₆₀ als Akzeptor unwahrscheinlich:



In derselben Notation kann der photoinduzierte Ladungstransfer auch als eine photinduzierte Oxidation des Phthalocyanins durch das C₆₀ angesehen werden:



Wie oben schon dargelegt, können die an C₆₀-dotierten Proben gemachten Leitfähigkeitsmessungen nur tendenzielle Aussagen liefern. Unstrittig ist, daß die Dotierung einen positiven Effekt auf die Photoleitfähigkeit zeigt. Dieses ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur (s. Kap. 2.1.2). Zur genaueren Untersuchung bedarf es jedoch weiterer Messungen. Insbesondere sollten Untersuchungen unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Die Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms C₆₀-dotierter Proben unter weitgehendem Ausschluss störender Fremdgase sollte weitere Aufschlüsse auf die Ladungsträgergenerationseigenschaften liefern.

4.2 Die Dynamik der angeregten Zustände

Beim Studium der letzten Seiten konnte ein Einblick in das elektronische Verhalten von dotierten Phthalocyaninschichten gewonnen werden. Dabei wurde sowohl die Absorption als auch die Emission von Licht betrachtet und die Abhängigkeit von der Dotierung untersucht. Zeitaufgelöste Messungen wie die gepulste Fluoreszenzmessung gestatten Einblicke in die Dynamik durch einen sehr kurzen Laserpuls angeregter Zustände. Die Methode der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie bietet darüber hinaus noch den Vorteil, auch nicht-strahlende Prozesse, wie z.B. den Ladungstransfer selbst, beobachtbar zu machen.

4.2.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenz

In Kapitel 4.1.2 wurde der Einfluß von C_{60} auf die Fluoreszenzintensität von H_2 -Pc gezeigt. Dabei wurde schon erwähnt, daß damit zwar ein deutlicher Hinweis auf den Mechanismus des Ladungstransfers gegeben ist, jedoch man einen Einfluß der strukturellen Änderungen auf die Gesamtintensität der Fluoreszenzbande nicht ausschließen kann. Dies gelingt durch Messung des Abklingverhaltens der Fluoreszenz, was im folgenden Abschnitt dargestellt werden soll.

Bei der Rekombination des Singulett-Exzitons emittieren die Proben wie oben gesehen Licht einer Wellenlänge zwischen etwa 800 und 1050 nm. Mit der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Apparatur konnte diese Fluoreszenz bis etwa 900 nm in ihrem Zeitverhalten untersucht werden. Die folgenden Messungen wurde bei einer Wellenlänge von 860 nm, d.h. bei einer Energie von etwa 1,45 eV durchgeführt. Der Detektionsbereich liegt damit in der hochenergetischen Flanke des Fluoreszenzpeaks von H_2 -Pc. Die energetische Breite des Detektionsbereiches ist durch die räumliche Breite des Ausgangsspalt des Monochromators bestimmt, sie betrug hier ca. 15 meV (10 nm). Eine typische Zerfallskurve ist in Abb. 4.10 für eine mit 5% C_{60} dotierte Probe gezeigt.

Aus der logarithmischen Auftragung in Abb. 4.10 ist direkt zu sehen, daß es sich bei der Relaxation nicht um einen reinen exponentiellen Zerfall eines einzigen Zustands mit der Besetzung N nach einer einfachen Ratengleichung wie in Formel 4.11 handeln kann.

$$\frac{dN}{dt} = -N_0 - N \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots \right) \quad (4.11)$$

Selbst bei mehreren Zeitkonstanten τ_i , welche mehreren Zerfallskanälen entsprechen würden, hätte die Lösung dieser Differentialgleichung immer noch die Form:

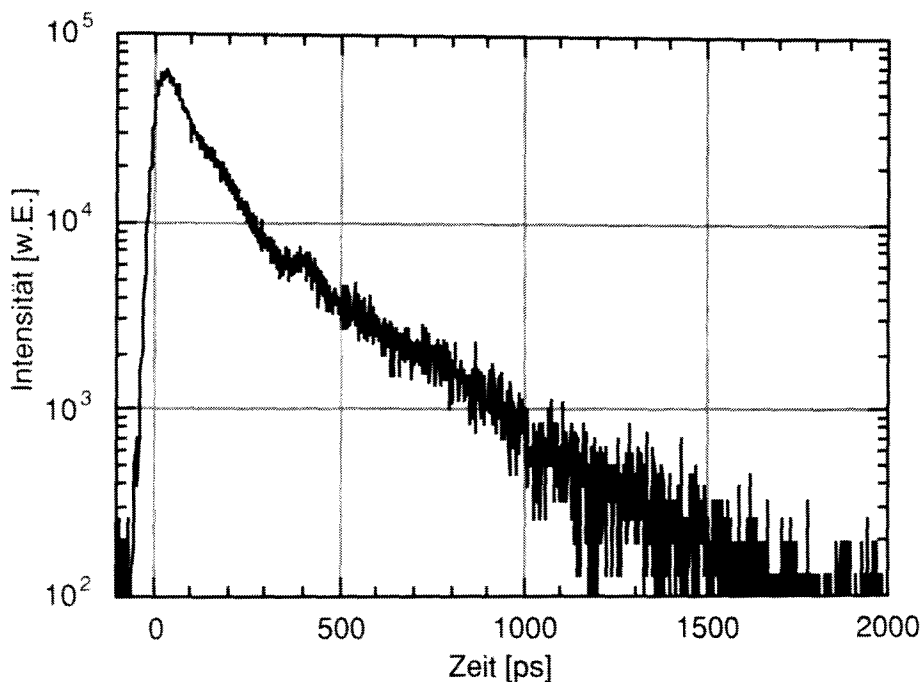


Abbildung 4.10: Fluoreszenzkurven in halb-logarithmischer Darstellung. Es ergeben sich Abweichungen von einer Geraden, die für einen mono-exponentiellen Zerfall zu erwarten wäre.

$$N(t) = N_0 * \exp\left(-\frac{t}{\tau_{ges}}\right) \quad \text{mit} \quad \tau_{ges} = \left(\sum_i \frac{1}{\tau_i}\right)^{-1} \quad (4.12)$$

In der logarithmischen Auftragung erhielte man eine Gerade mit der Steigung $-\tau_{ges}$. Dabei entspricht N_0 der Anfangsbesetzung dieses Zustandes zum Zeitpunkt 0. Deutlich sind aber zwei lineare Abschnitte in Abb. 4.10 zu sehen. Die Ursache ist wahrscheinlich das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Zuständen in dem gesamten Fluoreszenzsignal. Dann gilt für die einzelnen Zerfälle:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \tau_1^{-1} \quad , \quad \frac{dN_2}{dt} = -N_2 \tau_2^{-1} \quad (4.13)$$

Die Lösungen sind dann entsprechend:

$$N_1(t) = N_{01} * \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad , \quad N_2(t) = N_{02} * \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.14)$$

In der Fluoreszenz ist dann die Summe beider Populationen sichtbar. Ein Abknicken der Geraden in der logarithmischen Auftragung tritt dann auf, wenn

die Lebensdauern τ_1 und τ_2 sich deutlich unterscheiden. Dann ist nämlich ein Zustand nach einer kurzen Zeit schon zum großen Teil entvölkert, während der andere noch immer relaxiert.

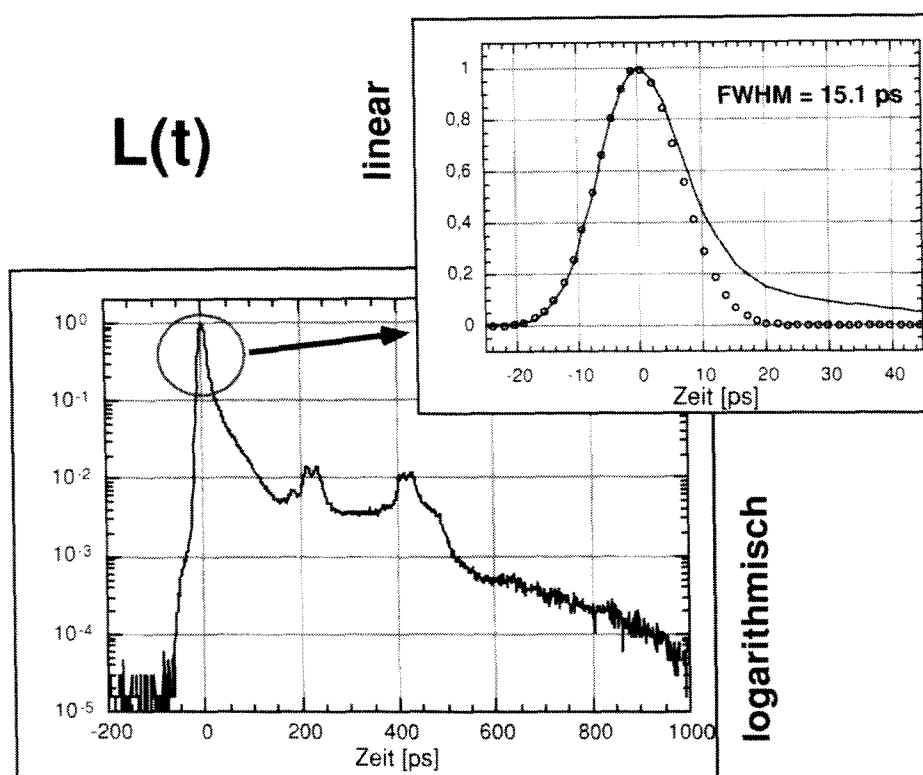


Abbildung 4.11: Zeitauflösung der Fluoreszenzmessung in linearer und logarithmischer Darstellung. Die Kurve zeigt die gemessene Detektionsfunktion $L(t)$, die Kreise markieren die Anpassung einer Gaußkurve mit der Halbwertsbreite 15 ps. In der unteren halb-logarithmischen Auftragung sieht man Strukturen, die zum großen Teil durch den verwendeten Detektor erzeugt werden.

Nun stellt sich die Frage nach dem Ursprung dieser beiden Zustände. Da in dem Fluoreszenzspektrum 4.4 keine unterschiedlichen Banden erkennbar sind, liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um unterschiedliche Zerfälle zweier verschiedener, in einem bestimmten Verhältnis stehender Anregungszustände handelt. Um dieser Frage nachzugehen, wurden die entsprechenden Spektren numerisch angepasst. Dabei wurde folgendes Lösungsintegral vorgegeben (siehe auch Abschnitt 3.4):

$$F(t) = \int_{-\infty}^t (N_1(t-t') + N_2(t-t')) L(t') dt' \quad (4.15)$$

Die Form und Breite des Detektionsprofils $L(t)$ wurde experimentell aus einer Messung der direkten Streuung des Anregungspulses an einem Metallsubstrat gewonnen. Dieses Signal spiegelt hauptsächlich die Charakteristik des Detektors wieder (Abb. 4.11). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Detektionsfunktion eine sehr komplexe Struktur hat.

Die Bestimmung der Zerfallszeiten erfolgte durch ein Computerprogramm, welches mittels eines Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate das Lösungsintegral $F(t)$ unter Berücksichtigung der gemessenen Form von $L(t)$ an die Meßdaten anpaßt. Dabei wurde die Gesamtintensität festgehalten und die beiden Zerfallskonstanten τ_1 , τ_2 und der relative Anteil R der Ausgangsbesetzungen beider Zustände zueinander variiert. R ist dabei gegeben durch:

$$R = \frac{N_{01} + N_{02}}{N_{01}} \quad (4.16)$$

Mit dieser Methode lassen sich die gemessenen Zerfallskurven anpassen, insbesondere die durch den Detektor erzeugten Strukturen bei etwa 400 ps werden gut wiedergegeben (Abb. 4.12).

Abbildung 4.12 zeigt deutlich, daß die gemessenen Spektren ohne die vorgenommene numerische Anpassung kaum zu interpretieren sind. Die gleichen Zerfallszeiten mit $L(t)$ als Deltafunktion (verschwindende Breite des Detektorsignals = sehr hohe Zeitauflösung) ergeben eine deutlich andere Kurve, dargestellt durch die gestrichelte Linie.

Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind für eine Probenserie in Tabelle 4.4 angegeben.

Dotierung / %	Zerfall τ_1 / ps	Zerfall τ_2 / ps	Verhältnis R
0	39.6	149.0	0.79
2	38.4	159.6	0.72
5	35.5	173.7	0.86
10	22.6	162.8	0.93

Tabelle 4.4: Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzdaten. Man beobachtet zwei unterschiedliche Zerfallszeiten, wobei nur eine davon von der Dotierung abhängt. Weiterhin beeinflußt die Dotierung das relative Verhältnis R dieser beiden Anteile. (s. Text)

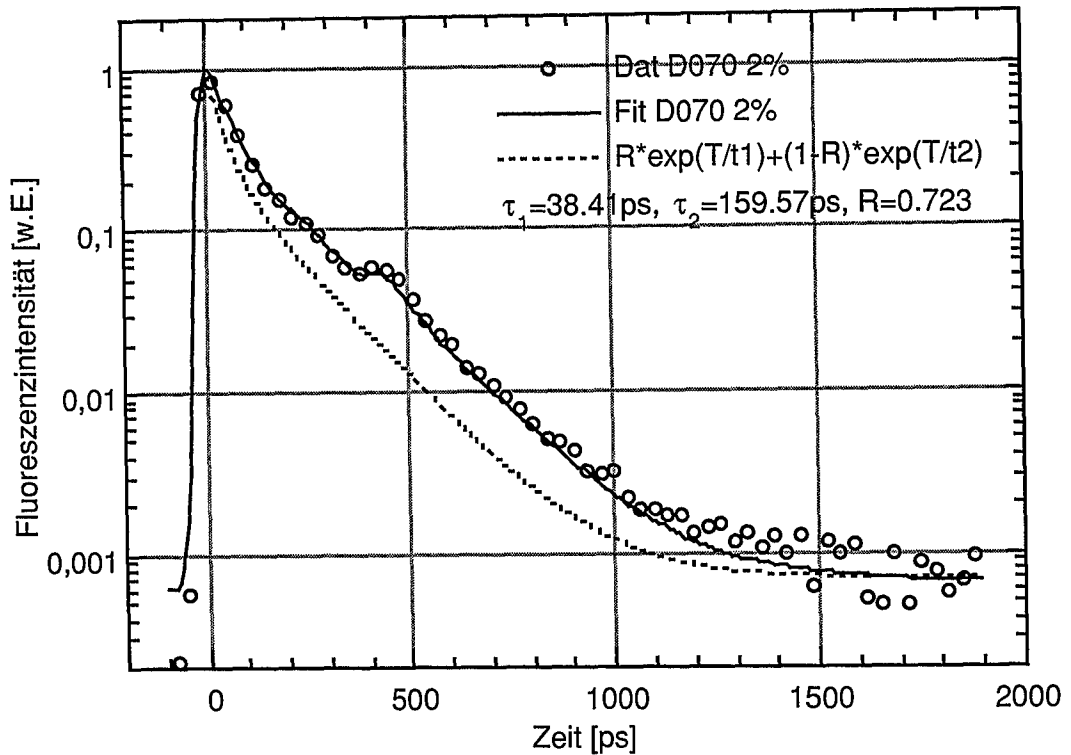


Abbildung 4.12: Numerische Anpassung der Fluoreszenzkurven. Die Kreise entsprechen den Messdaten, die durchgezogene Linie der Anpassung nach Gleichung 4.15. Die gestrichelte Linie entspricht einem Zerfall mit denselben Lebensdauern ohne Berücksichtigung der Detektionsfunktion $L(t)$.

Die kurze Zerfallszeit τ_1 ist stark von der Dotierung abhängig. Je höher der Anteil an C_{60} , desto kleiner ist die Zerfallszeit dieses Zustandes. Die zweite Zerfallszeit τ_2 schwankt zwar zwischen den einzelnen Proben um etwa $\pm 10\%$, läßt aber keine tendenzielle Abhängigkeit von der Dotierung erkennen. Der Anteil R der Intensitäten beider Zerfälle am Zeitnullpunkt, zeigt wiederum eine Dotierungsabhängigkeit, in der Form, daß der Anteil kurzlebiger Zustände mit steigendem C_{60} -Gehalt größer wird.

Die obigen Betrachtungen hatten gezeigt, daß die gemessenen Zerfallskurven nicht durch einen einzigen Zustand hervorgerufen werden können. Dieses bedeutet, daß zwei unterschiedliche, voneinander unabhängige Populationen existieren müssen, die mit unterschiedlichen Raten entvölkert werden. Aus den Messungen folgt, daß eine dieser Populationen sensitiv auf die Dotierung mit C_{60} ist. Weiterhin ist die Ausgangspopulation der beiden Zustände ebenfalls dotierungsabhängig, charakterisiert durch die Änderung des relativen Verhältnisses R . Bevor die Rolle

des Verhältnisses R betrachtet wird, soll hier zuerst der Einfluß des C_{60} auf die Zeitkonstanten der beiden Zerfälle diskutiert werden:

Schnell zerfallende Population

Die Wirkungsweise der Dotierung auf den schnell zerfallenden Zustand läßt sich durch das folgende Modell beschreiben. Man hat eine Ausgangspopulation N_{01} welche ohne C_{60} mit der Rate k_0 rekombiniert. Mit C_{60} öffnet sich ein zusätzlicher Entvölkerungskanal mit einer konzentrationsabhängigen Rate $k_{C60} = \gamma_{C60} * [C_{60}]$. Hier wird die Konzentration an C_{60} durch die eckigen Klammern symbolisiert. Die Rate k_0 ist gegeben durch den Anteil intrinsischer strahlender und nichtstrahlender Rekombination k_r und k_{th} und durch andere Relaxationen k_i über weitere Defektzustände $\sum_i \gamma_i [X_i]$ (vergl. auch [53]):

$$\tau_1^{-1} = k_0 + k_{C60} \quad (4.17)$$

$$\tau_1^{-1} = k_r + k_{th} + \sum_i \gamma_i [X_i] + \sum_i \gamma_i [C_{60}] \quad (4.18)$$

Dabei entspricht τ_1 der gemessenen gesamten Zeitkonstante. Die Koeffizienten γ_i stellen dabei Ratenkonstanten dar, die die Wechselwirkung mit den Defektzentren X_i beschreiben. Erhöht man nun die Konzentration an C_{60} bei konstanten restlichen Raten, so nimmt die gemessene Gesamtlebensdauer ab.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Raten k_i und k_{C60} , die die Wechselwirkung mit chemischen Dotierungen beschreiben, ist eine Folge der Einschränkung der mittleren freien Weglänge oder der Diffusionslänge des Exzitons. Steigt die Konzentration von Verunreinigungen, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß ein Exziton an einer dieser Störstellen gefangen wird. Die Exzitonendiffusionslängen sind für Zn-Pc bestimmt worden, dabei schwanken die angegebenen Werte zwischen 30 und 300 nm [54], [55]. Es ist also davon auszugehen, daß eine wesentliche Beeinflussung der Diffusionslängen der H_2 -Pc-Exzitonen durch die Dotierung erfolgt. Die Diffusionslänge L_e ist mit der Lebensdauer τ_e des exzitonischen Zustandes über folgende Beziehung verknüpft:

$$L_e = \sqrt{D_e * \tau_e} \quad (4.19)$$

Dabei bezeichnet D_e den exzitonischen Diffusionskoeffizienten. Eine Reduktion der Lebensdauer durch die Dotierung um die Hälfte, wie im Falle der mit 10 % C_{60} dotierten Probe gemessen wurde, bedeutet damit eine Verringerung der Exzitonendiffusionslänge um 30%.

Langsam zerfallende Population

Der Ursprung der Zustände, die langsam zerfallen, ist nicht exakt zu ermitteln. Die Tatsache, daß diese Zustände von der Dotierung unbeeinflusst sind und eine

relativ hohe Lebensdauer aufweisen, läßt auf eine intrinsische Herkunft schließen. Zu vermuten ist, daß diese Population dem Anteil an Exzitonen entspricht, die aufgrund einer erhöhten Lokalisation keinen räumlichen Überlapp mit einer chemischen Verunreinigung haben oder im Laufe ihrer Lebensdauer erreichen können. Für die gemessene Lebensdauer gilt dann:

$$\tau_2^{-1} = k_r + k_{th} \quad (4.20)$$

Man mißt also nur noch die molekulare, strahlende und nichtstrahlende Rekombination auf dem Phthalocyanin, die Lebensdauer ist entsprechend höher. Eine Beweglichkeit dieser Exzitonen kann ausgeschlossen werden, da insbesondere in den hochdotierten Proben die mittlere Entfernung zu einem chemischen Defektzentrum weit unter der für bewegliche Exzitonen gemessenen Diffusionslänge liegt. Es muß sich also dabei um in Akzeptor-freien Bereichen lokalisierte exzitonische Zustände handeln.

In den undotierten Proben beträgt der Anteil der langlebigen Populationen etwa 20 %. Dieses bedeutet, daß auch ohne zusätzliches C₆₀ die Fluoreszenz schon durch Übergänge auf Defektzustände ausgelöscht ist. Wie oben gesehen, ändert sich der relative Anteil R der beiden Populationen mit der C₆₀-Konzentration. Ein erhöhter Anteil an C₆₀ in der Schicht bedeutet, daß die Ausbildung Akzeptor-freier Bereiche unwahrscheinlicher wird. Damit geht der Anteil an Exzitonen zurück, die in diesen Bereichen in einer nicht durch chemische Verunreinigung bedingten tiefen Falle lokalisiert sein können. Dementsprechend verringert sich der Anteil an Anregungen im System, die unbehindert mit der intrinsischen Rekombinationszeit τ_2 zerfallen können.

Eine weitere mögliche Deutung des schnellen Abklingens des Fluoreszenzsignals ist die sog. Exzitonen-Exzitonen Annihilation. Dieser Prozeß beschreibt die Wechselwirkung zweier angeregter exzitonischer Zustände. Dabei wird ein Exziton durch ein zweites Exziton getrennt. Aus zwei angeregten Zuständen wird also ein Ladungsträgerpaar erzeugt. Da dieser Mechanismus ein 2-Teilchen Prozeß ist, steigt seine Wahrscheinlichkeit quadratisch mit der Exzitonendichte, kann daher auch nicht mit einer von der Besetzung unabhängigen Rate beschrieben werden. Für einen einfachen Zerfall mit der Rate $k=\tau^{-1}$ gilt dann folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 - N \frac{1}{\tau_1} - \gamma N^2 \quad (4.21)$$

Dabei ist γ die Annihilationsrate und N_0 die Anfangsdichte der exzitonischen Zustände. Die Annihilation von Exzitonen als wesentliche Ursache des schnellen Fluoreszenzabfalls erscheint jedoch unwahrscheinlich, da dieser Prozeß unabhängig von einer Dotierung des Materials ist. Die typischen Zeitkonstanten

für die Annihilation betragen etwa 10-15 ps, die Pulsenergien oberhalb derer der Prozeß signifikant wird, liegen im Bereich von $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [56]. Die Pulsenergie auf der Probe beträgt in den hier vorgestellten Messungen etwa $7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Es kann daher nicht eindeutig ausgeschlossen werden, daß die obigen Zerfallskurven einen gewissen Untergrund aufweisen, der durch die Annihilation bedingt ist und die ermittelten Zerfallskonstanten verfälscht. Intensitätsabhängige Messungen der Zerfallszeiten sollten Aufschluss über den Einfluß dieses Prozesses geben.

Die beschriebenen Beobachtungen in den Fluoreszenzzerfällen lassen sich also durch die Überlagerung von intrinsischer Relaxation und durch chemische Verunreinigungen dominierter Relaxation deuten. Im Hinblick auf die Dotierung mit C_{60} ist ein deutlicher Ladungsträgerübertrag aus der starken Verkürzung der Zerfallszeit τ_1 zu schliessen. Dieser führt zur Ausbildung eines bimolekularen Zustandes, der durch Messung der zeitaufgelösten Photoemission beobachtet werden konnte, wie sich im nächsten Kapitel zeigen wird.

4.2.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Im letzten Abschnitt konnte der Zusammenhang zwischen Ladungstransfer und Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer deutlich gemacht werden. Die dort gemessenen Lebensdauern der Singulett-Exzitonen des Phthalocyanins bestätigen sich auch in den zeitaufgelösten Photoemissionsmessungen. Der entsprechende Zustand konnte aufgelöst und zugeordnet werden. Aus diesem exzitonischen Zustand erfolgt ein Elektronentransfer und es kommt zur Ausbildung eines bimolekularen Zustand des Pcs mit dem C_{60} . Aus der beobachteten Energetik können Rückschlüsse auf die Lokalisation dieses Ladungstransferzustandes gewonnen werden. Die Messungen bauen auf Untersuchungen von Schlebusch auf, die an Zn-Phthalocyaninschichten mit derselben Methode gewonnen wurden [57].

Energieeichung und Zuordnung der Strukturen

Zur Energieeichung der aufgenommenen 2PPE-Spektren wurden "in situ" UPS-Spektren gemessen. In Abb. 4.13 sind die Valenzbandzustände eines Probenpaares (undotiert/dotiert) gezeigt.

Die energetisch höchste Struktur in den Spektren entspricht der Emission aus dem HOMO des $\text{H}_2\text{-Pcs}$ [21]. Die Energieskala bezieht sich auf das Maximum dieses Zustandes. In den reinen und in den bedampften Proben ist das Pc-HOMO gut zu erkennen. Die energetische Position der beiden Peaks stimmt für die undotierte und die dotierte Probe überein. 1,4 eV unterhalb des Pc-HOMOs taucht bei den dotierten Proben das HOMO des C_{60} auf. Über verschiedene Messungen an verschiedenen und verschieden dotierten Proben schwankt die Position des HOMO um etwa 100 meV. Die Eichung der 2PPE-Spektren erfolgte anhand der gemessenen kinetischen Energien relativ zu den oben dargestellten UPS-Messungen. Dabei wurden für eine bestimmte Meßserie diejenigen Spektren der gleichen Probe

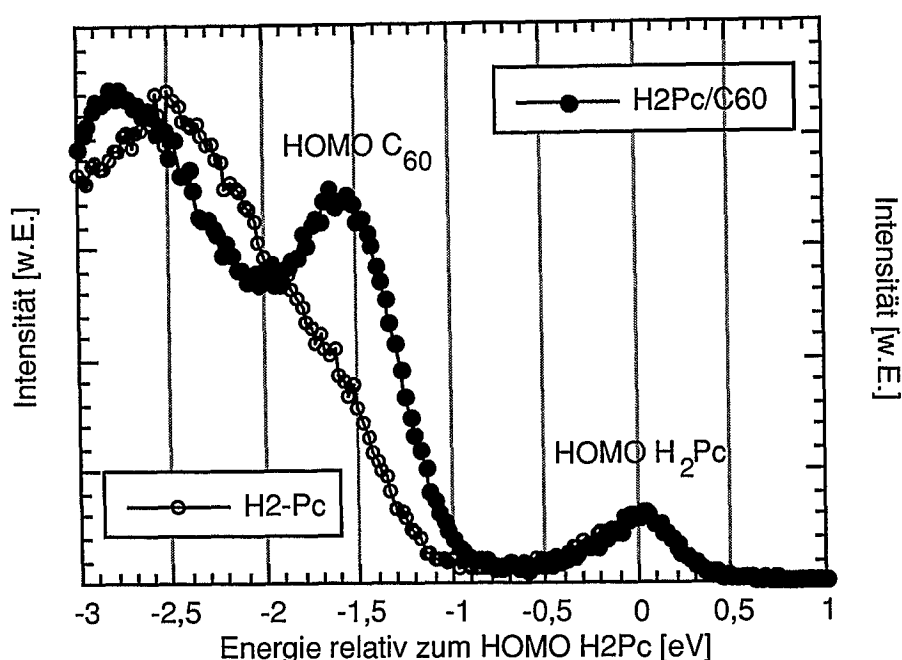


Abbildung 4.13: Oberste besetzte Zustände in undotiertem und dotiertem H_2 -Pc. Die energetische Lage des HOMO ist in etwa gleich. 1,4 eV unterhalb der Emissionsbande aus dem HOMO des Phthalocyanins erkennt man das HOMO des C_{60} .

verwendet, die zeitlich am nächsten zu der jeweiligen 2PPE-Messung aufgenommen wurden. Der Fehler der Energieeichung sollte damit nicht mehr als 50 meV absolut betragen. Bei den zeitaufgelösten Photoemissionsspektren ist die Energie immer relativ zum Maximum des Phthalocyanin-HOMO angegeben.

Diese Darstellung wurde bewußt gewählt. Wie schon in Kapitel 3.5 dargelegt, mißt man bei der 2-Photonen Photoemission die Energie angeregter Ein-Elektronen-Zustände. Aus den Absorptionsspektren in Kap. 4.1.1 ist ersichtlich, daß bei der verwendeten pump-Energie von 3,1 eV ($\lambda = 395$ nm) Anregungen hauptsächlich auf dem Phthalocyanin stattfinden. Dieses bedeutet, daß Strukturen, die in der 2PPE auftreten, fast ausschließlich Folge einer Photonenabsorption auf dem Phthalocyanin sind, daher ist auch der Bezug auf den energetischen Grundzustand des Phthalocyanins sinnvoll¹.

In Abb. 4.14 ist beispielhaft ein 2PPE-Spektrum gezeigt. Der Zeitversatz beträgt hier 200 fs zwischen Anregungs- und Spektroskopie-Puls.

¹Auch hier soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Gleichsetzung Grundzustand Pc = HOMO Pc auf einer absoluten Energieskala *nicht* stimmt, jedoch der Vergleich der Energie der angeregten Zustände mit der Position des HOMO's zulässig ist, da in beiden Fällen demselben System ein Elektron entfernt wurde

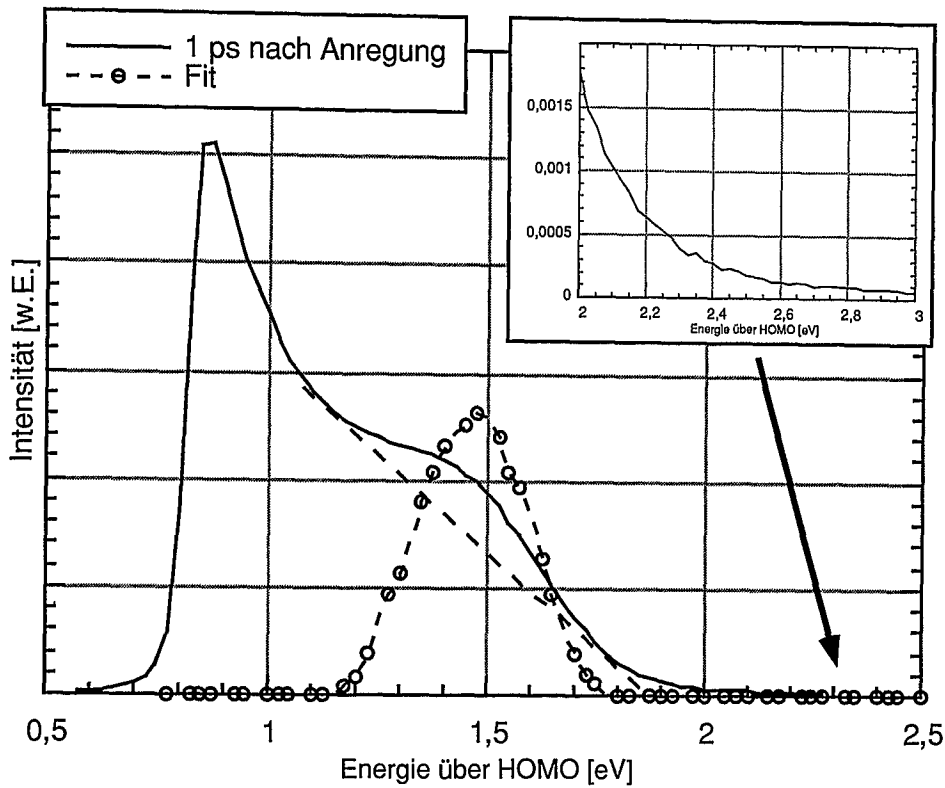


Abbildung 4.14: 2PPE-Spektrum von undotiertem H_2 -Pc. Die energetische Lage der Struktur bei 1,5 eV wurde durch die Differenzbildung mit einem linearen Untergrund (gestrichelte Linie) bestimmt.

Dabei erkennt man eine deutliche Struktur etwa $(1,5 \pm 0,05)$ eV über dem HOMO des Phthalocyanins. Diese wird der Emission aus dem Singulettexziton zugeordnet. In der Vergrößerung ist zu sehen, daß auch bei höheren Energien Zustände existieren, die allerdings energetisch nicht aufzulösen sind. Bei kleinen Energien ist die Vakuumabschneidekante zu sehen. An dieser Stelle mißt man langsame Elektronen mit $E_{kin} \rightarrow 0$. Das können energetisch tief liegende Zustände sein, in diesem Fall etwa 800 meV über dem HOMO des Phthalocyanins. Zu einem großen Teil wird der Peak direkt oberhalb der Vakuumkante jedoch durch Sekundärelektronen erzeugt. Dieses sind Elektronen, die nach ihrer Erzeugung im Festkörper auf ihrem Weg an die Oberfläche inelastisch gestreut wurden und damit einen Teil ihrer Energie verloren haben. Dies bedeutet, daß die Emission aus allen Zuständen sowohl nicht-gestreute Elektronen, die die eigentliche Energie des Zustands widerspiegeln, als auch Sekundärelektronen erzeugen, die sich zur Vakuumkante hin kumulieren.

Die größte Schwierigkeit bei der Auswertung der zeitaufgelösten Photoemission ist die Normierung der Intensitäten der Einzelspektren verschiedener Zeitpunkte.

Um die Zerfallszeiten beobachteter Zustände ermitteln zu können, müssen die Peakhöhen ausgewertet werden. Dabei gibt es mehrere experimentelle Nebeneffekte, die diese Intensitäten beeinflussen:

1. Jeder Einzelpuls allein (Anregung, Detektion) erzeugt schon durch verschiedene Mehrphotonenprozesse ein Photoelektronenspektrum [47]. Diese sind der eigentlichen Zweiphotonen-Photoemission überlagert. Um diesen vom Zeitversatz der beiden Pulse unabhängigen Untergrund zu eliminieren, werden zu jedem 2-Photonen-Signal auch noch die beiden Einzelspektren aufgenommen und dann von dem Gesamtsignal subtrahiert.
2. Die Intensität von “pump“- und “probe“-Puls sind meistens durch Schwankungen der Laserintensität nicht konstant über längere Zeiträume. Der Pump-Puls bestimmt die Anzahl der angeregten Moleküle im System, die Anzahl der ausgelösten Elektronen skaliert mit dem Probe-Puls. Somit ist das Differenzsignal in seiner Gesamtintensität von der Intensität beider Pulse abhängig.
3. Der Zeitversatz der beiden Pulse wird über eine zusätzlich in einen Strahl eingebrachte optische Wegstrecke erzeugt. Trotz sorgfältigster Justage ist die räumliche Überlappung der beiden Strahlen nicht immer unabhängig von der Position des Retroreflektors, welcher diese Verlängerung erzeugt. Insbesondere bei großen Zeitabständen (1 ns entspricht etwa 30 cm zusätzlicher optischer Wegstrecke) kann sich die Überlappung der beiden Pulse leicht ändern, was durch die bloße Ansicht der Laserflecken auf der Probe nicht erkennbar ist.
4. Die Information über die zeitliche Entwicklung der angeregten Zustände steckt in der oben erwähnten Differenz von Gesamtsignal und der Summe der Einzelpulse. Damit diese Subtraktion keine zusätzlichen Fehler produziert, muss die energetische Position der Einzelspektren übereinstimmen. Bei starken Unterschieden in der Anzahl ausgelöster Elektronen, können Aufladungseffekte Energieverschiebungen der Einzelspektren zueinander hervorrufen. Dieses beeinflusst hauptsächlich niederenergetische Zustände in der Nähe der Vakuumkante.

Alle diese Effekte auszuschließen ist nahezu unmöglich, daher muß immer geprüft werden, welche dieser Effekte zu vernachlässigen und welche durch geeignete Korrekturen in die Auswertung der Differenzspektren mit einzubeziehen sind. Dabei ist es entscheidend, welchen zeitlichen und energetischen Bereich man betrachtet.

Möchte man beispielsweise nur Informationen über die schnellen Prozesse gewinnen, so kann Punkt 3 vernachlässigt werden, da die Änderungen in den Wegstrecken gering sind. Ein zeitlicher Versatz von 10 ps entspricht nur 3 mm Verfah-

weg. Weiterhin sind in der Regel für diese Kurzzeitentwicklungen auch höherenergetische Zustände verantwortlich, die genügend Abstand von der Vakuumkante haben und deshalb entsprechend unempfindlicher auf Fehler in der Differenzbildung sind.

Punkt 2 kann dadurch ausgeschlossen werden, daß zu jedem Zeitversatz, welches in der Realität auch einem späteren Zeitpunkt der Messung entspricht (Alle drei Spektren aufzunehmen dauert ca. 10 min) auch noch einmal der Zeitnullpunkt angefahren und das 2PPE-Signal aufgenommen wird. Bei Änderungen in der Laserintensität sollte dieses Spektrum sich von dem zu einem früheren Zeitpunkt aufgenommenen Nullpunktsspektrum unterscheiden und die Spektren können in ihrer Intensität entsprechend korrigiert werden.

In Kapitel 2.4 ist beschrieben, bei welchen Energien man den Ladungstransferzustand des H_2 -Pcs mit dem C_{60} erwartet. Dieses entspricht genau dem Bereich, der in der 2PPE am schwierigsten auszuwerten ist. Einerseits sollte dieser Zustand etwa zwischen 0,7 und 1,2 eV über dem HOMO des Phthalocyanins liegen, damit befindet man sich in der höherenergetischen Flanke des Sekundärelektronenpeaks an der Vakuumkante. Andererseits erwartet man für diesen Zustand eine lange Lebensdauer, damit können sich Fehler durch den unter Punkt 3 beschriebenen Effekt ergeben.

In Abbildung 4.15 ist eine Serie von Photemissionsspektrum für unterschiedliche Verzögerungszeiten von undotiertem Phthalocyanin gezeigt.

Das unterste Spektrum (-1 ps) wurde mit vertauschter Reihenfolge von Pump und Probe-puls aufgenommen wurde. Dabei traf der hochenergetische Detektions-Puls (4,7 eV) die Probe 5 ps vor dem 3.1 eV-Puls. Es ist zu erwarten, daß die Anregungen, die durch den eigentlichen Spektroskopie-puls erzeugt wurden, innerhalb dieser Zeit soweit zerfallen sind, daß die Energie des eigentlichen Anregungspulses nicht mehr ausreicht, diese Zustände zu spektroskopieren. Daher erwartet man ein verschwindendes Differenzsignal, es sei denn, es sind noch langlebige angeregte Zustände von den vorherigen Pulsen vorhanden. Da die Repetitionrate des Lasers 250 kHz und damit die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen 4 μ s beträgt, muß die Lebensdauer dieser Zustände auch entsprechend lang sein.

In dieser Übersicht ist die zeitliche Entwicklung der angeregten Zustände von undotiertem H_2 -Pc erkennbar. Die wesentliche Struktur stellt das Singulett-Exziton bei etwa 1,5 eV dar. Nach etwa 1 ps ist dieser Zustand voll bevölkert, dann beginnt der Zerfall. Nach etwa 20 ps ist der Zustand nur noch zur Hälfte besetzt und nach einer Nanosekunde ist keine Struktur mehr zu erkennen. In der folgenden Auftragung (Abb. 4.16) ist nochmals der hochenergetische Bereich hervorgehoben.

Der Anregungspuls hat eine Energie von etwa 3,15 eV, d.h. die Absorption erfolgt in die niederenergetischen Ausläufer der Soretbande (s. Kap. 2.4). Bei dieser

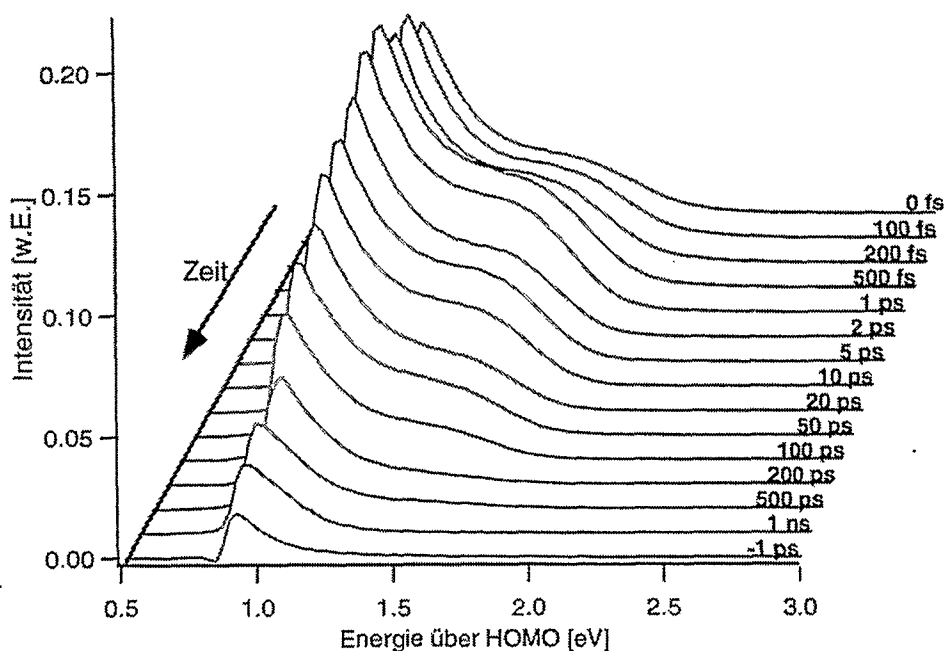


Abbildung 4.15: Zeitentwicklung angeregter H_2 -Pc-Zustände.

Energie mißt man Emissionen aus angeregten Zuständen, die sehr kurzlebig sind und innerhalb einer Pikosekunde zerfallen. In der rechten, halblogarithmischen Darstellung in Abb. 4.16 ist zu erkennen, daß oberhalb der Energie von 3,15 eV das Signal nochmals stark abfällt, da mit einem Anregungsphoton keine energetisch höher liegende Zustände bevölkert werden können.

All die bis hierhin gezeigten Ergebnisse wurden an im Vakuum aufgedampften H_2 -Pc-Schichten gewonnen, die sich die ganze Zeit im UHV befanden. Zur Untersuchung der Einflüsse einer C_{60} -Dotierung wurden jetzt zwei unterschiedliche Systeme untersucht:

- Zwei-Schicht Systeme in denen auf die etwa 15 nm dicke Schicht eine Monolage C_{60} gedampft wurde. Dieses geschah in situ mit der Messung.
- In der oben erwähnten Koverdampfungsanlage wurden Pc/ C_{60} -Mischschichten hergestellt, die in die Meßkammer transferiert wurden.

Zwei-Schicht-Systeme

Bedampft man die H_2 -Pc-Schicht mit einer Monolage C_{60} , so stellt man fest, daß sich die Übersichtsdiagramme dieser Probe kaum von denen der unbedampften Probe unterscheiden. Auffallend ist jedoch, daß die niederenergetischste Bande

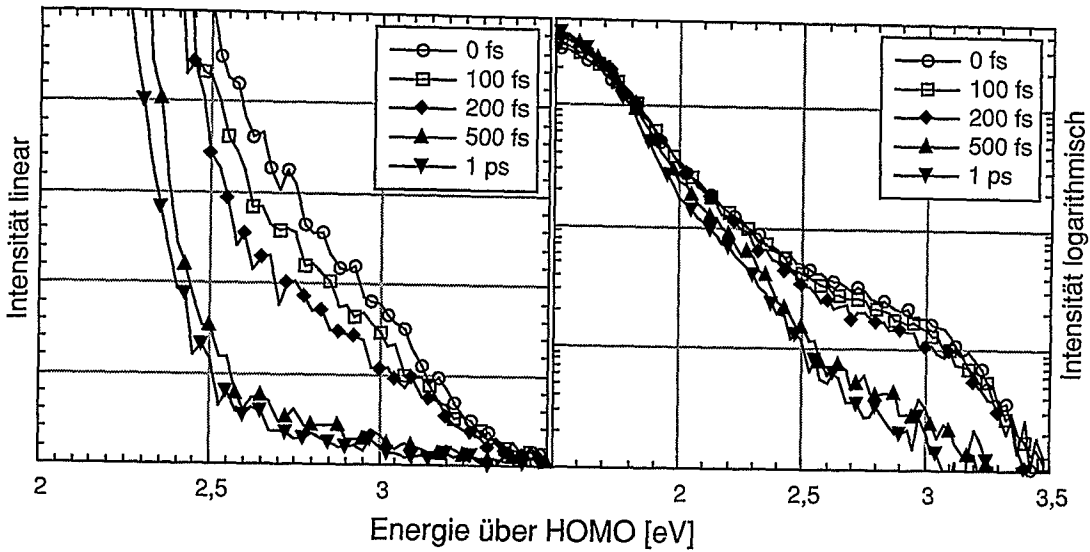


Abbildung 4.16: Zeitentwicklung hochangeregter H_2 -Pc-zustände.

bei der C_{60} -bedampften Schicht verbreitert erscheint. Bei genauerem Hinsehen stellt man fest, daß diese Verbreiterung eine Zeitstruktur trägt. Da dieses Verhalten in einer Darstellung mit absoluten Intensitäten schwer zu erkennen ist, sind die gezeigten Spektren auf ihr Gesamtmaximum normiert, das Ergebnis zeigt Abb. 4.17.

Im Gegensatz zu den C_{60} -freien Proben, zeigt die Mischschicht einen Zustand in der Flanke des Sekundärelektronenhügels. Dieser Zustand wird annähernd zeitgleich mit dem Singulett-Exziton innerhalb von einer Pikosekunde bevölkert.

Um quantitativ eine Aussage über die Zerfallsdynamik der einzelnen Anregungszustände machen zu können, eignet sich eine spektrale Darstellung wie in Abb. 4.15 oder Abb. 4.17 nur schlecht. Einen wesentlich besseren Überblick erhält man, wenn die Zeitentwicklungen einzelner Zustände direkt betrachtet werden. Dazu wurde die Intensität über 100 meV breite Energiebereiche aufsummiert und in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit aufgetragen. In Abb. 4.18 finden sich die Ergebnisse dieser Darstellung vergleichend für verschiedene Energien. Die jeweiligen energetischen Integrationsbereiche sind in den eingefügten Kurven durch kleine graue Balken veranschaulicht. Die Fehler sind hauptsächlich durch die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der absoluten Normierung der Spektren gegeben.

Der zusätzliche Zustand bei kleinen Energien in der C_{60} bedampften Schicht, der schon in Abb. 4.17 zu erkennen war, tritt hier besonders deutlich zu Tage. Unterhalb einer Energie von etwa 1,5 eV sind bei der dotierten Schicht langlebige Anregungen zu erkennen.

Dieser Zustand wird durch das Hinzufügen von C_{60} erzeugt. Der Einfachheit

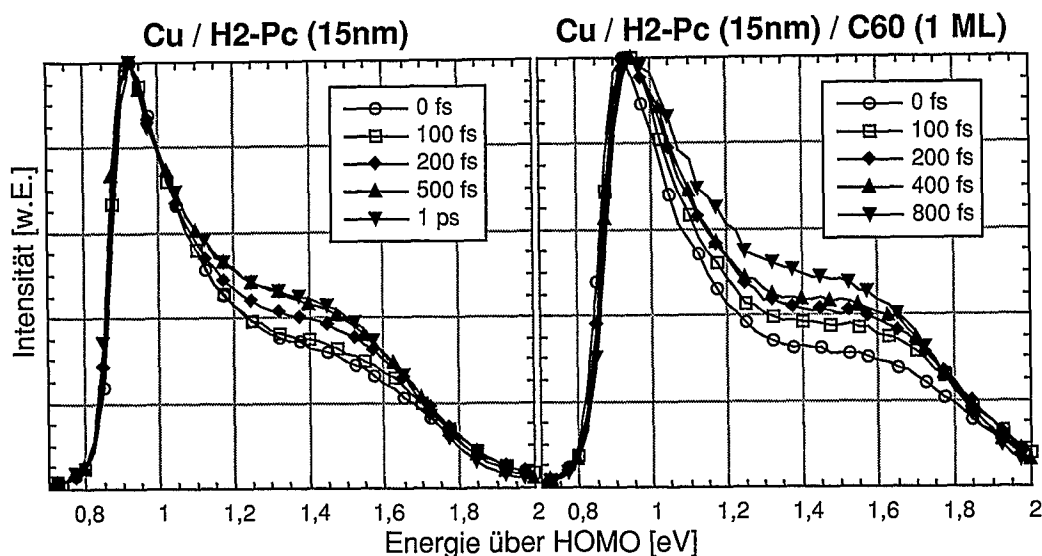


Abbildung 4.17: Zeitentwicklung der niederenergetischen Zustände von $H_2\text{-Pc}$ ohne und mit C_{60} . Die dotierte Schicht zeigt einen zusätzlichen Zustand in der Flanke des Sekundärelektronenhügels, der mit der gleichen Zeitabhängigkeit wie das Singulettexziton bevölkert wird.

halber soll er im folgenden als Dotierzustand bezeichnet werden. Die energetische Position und die Lebensdauer dieses Zustandes kann nur grob bestimmt werden. Die obere Flanke läuft bei etwa 1,5 eV aus, da oberhalb keine Abweichungen in dem Zeitverhalten von dotierter und undotierter Probe gefunden wurden. Das Maximum der zugehörigen Bande ist aus diesen Messungen nicht zu entnehmen, es ist jedoch zu erwarten, daß es etwa im Bereich von 1 eV liegen sollte. Die Lebensdauer ist wesentlich länger als die des $H_2\text{-Pc}$ -Exzitons, sie liegt deutlich über einer Nanosekunde.

Folgende Ergebnisse sind in der 2-Photonen Photoemission bis hierher gefunden worden:

- Die Emission aus dem exzitonischen Singulettzustand konnte beobachtet werden. Die Emission erfolgt bei einer Energie von $(1,5 \pm 0,05)$ eV über dem HOMO des Phthalocyanins. Dieser Wert liegt 150 meV über der aus der Literatur bekannten Energie des Singulett-Exzitons [12].
- Dieser Zustand weist eine Halbwertszeit von etwa 20 ps auf.
- Durch die Zugabe von C_{60} entsteht ein Dotierzustand. Die Emission aus diesem Zustand erfolgt bei etwa 1 eV.

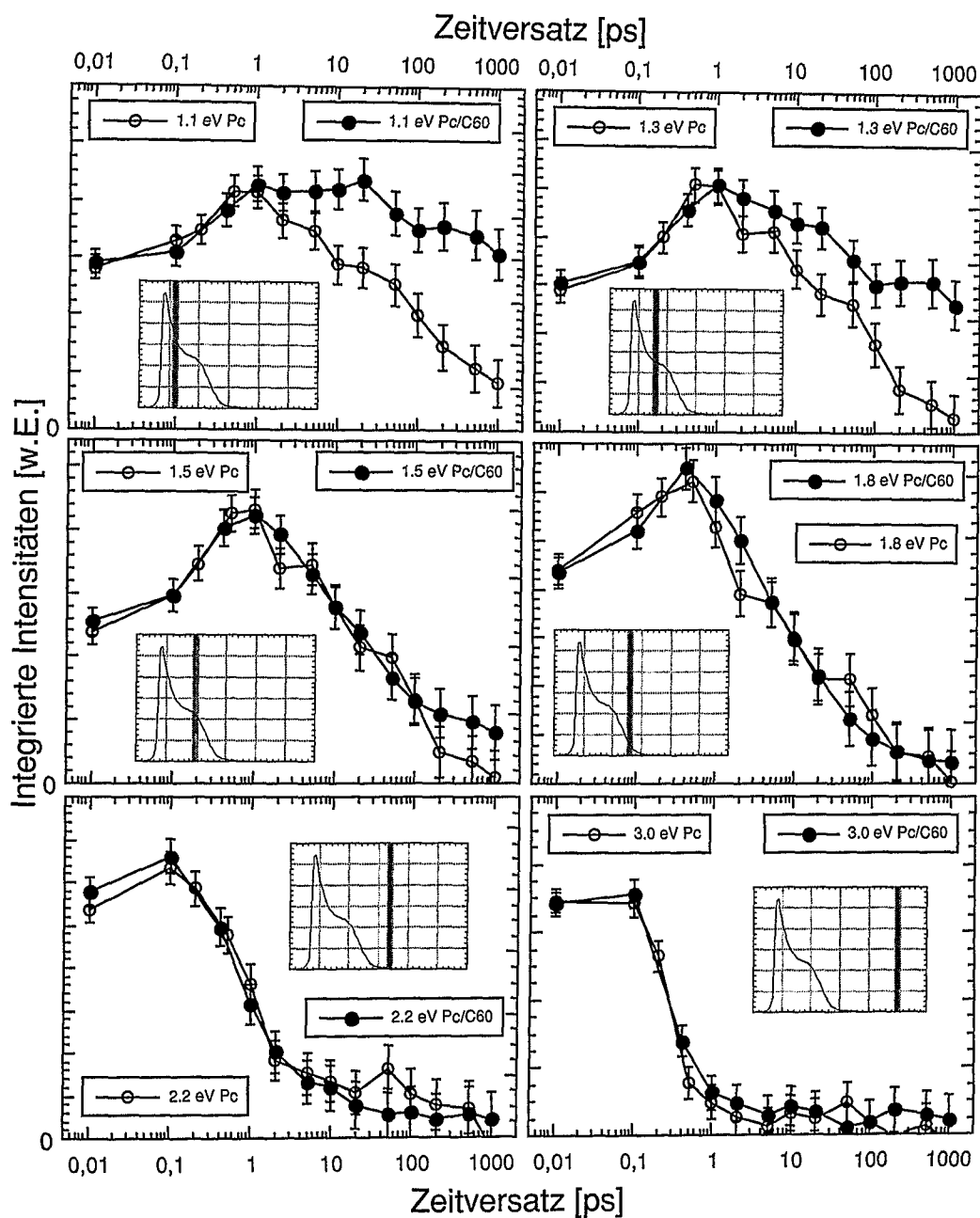


Abbildung 4.18: Zeitentwicklung der verschiedenen Zustände von dotiertem und undotiertem H_2 -Pc. Auf der Ordinate sind über die entsprechenden Energiebereiche integrierte Intensitäten aufgetragen (graue Balken in den Einlagespektren). Die Unterkante stellt jeweils den Nullpunkt dar. Man erkennt einen zusätzlichen, langlebigen und niederenergetischen Zustand bei der C_{60} -haltigen Probe (s. Text).

- Die Lebensdauer des Dotierzustandes ist deutlich länger als 1 ns.

Wie in Kapitel 2.4 gezeigt, hat C_{60} bei der verwendeten Anregungsenergie von 3,15 eV eine deutliche Absorption. Damit besteht die Möglichkeit, daß dieser Zustand auf eine direkte Anregung von C_{60} -Molekülen zurückzuführen ist. Die dabei erwarteten Energien der angeregten Zustände und deren Zeitkonstanten sind ausführlich in Ref. [47] untersucht worden.

Die Emission aus dem molekularen Exziton erwartet man bei einer Energie von 1,85 eV relativ zum Maximum des C_{60} -HOMO, was einer Energie relativ zum HOMO des Phthalocyanins von etwa 0,45 eV entspricht. Dieser Zustand hat eine Lebensdauer von etwa 1 ns. Der Vergleich mit der Energie und der Lebensdauer des Dotierungszustandes zeigt, das zwar in den Zeitkonstanten eine Ähnlichkeit vorhanden ist, jedoch die energetische Position um grob 0,6 eV falsch liegt. Damit scheidet eine direkte Bevölkung des Singulett-Exzitons durch Anregung des C_{60} als Ursache für den Dotierzustand aus. Der nächsthöhere Zustand, der bei reinem C_{60} beobachtet wurde, liegt bei 2,3 eV und entspricht einem freien Elektron im LUMO, welches keine Coulomb-Wechselwirkung mehr zum verbleibenden Loch aufweist². Energetisch liegt dieser Zustand 0,9 eV über dem HOMO des Phthalocyanins, damit könnte der Dotierzustand der hochenergetische Ausläufer dieses Peaks sein, jedoch müßte dann die Lebensdauer etwa 130 ps betragen, dieses steht im Widerspruch zu der beobachteten langen Lebensdauer. Die relativen Lagen von den HOMO's des Phthalocyanins und des C_{60} zu den gemessenen Strukturen in der zeitaufgelösten Photoemission lassen sich in Abb. 4.19 erkennen.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt die Bevölkung des beobachteten Dotierzustandes also nicht direkt, sondern über eine Absorption auf dem Phthalocyanin. Bevor die Herkunft dieses Zustandes genauer besprochen wird, sollen hier noch kurz die Ergebnisse an Mischproben vorgestellt werden, die ein ähnliches Verhalten wie die 2-Schicht-Systeme zeigen.

Mischschichten

Fast alle Ergebnisse in dieser Arbeit sind an koverdampften H_2 -Pc/ C_{60} -Mischschichten gewonnen worden. Entsprechende Proben sind auch mit der 2-Photonen Photoemission untersucht worden. Im Vergleich mit dem oben betrachteten Doppelschichtsystemen hat man es hier durch die unterschiedliche Herstellungsmethode auch mit unterschiedlichen Materialsystemen zu tun:

- Die koverdampften Schichten sind in einem etwa drei Größenordnungen schlechterem Vakuum hergestellt worden (10^{-6} anstatt 10^{-9} mBar). Daher ist zu vermuten, daß dieses Material verunreinigter ist.

²In Kapitel 2.4 wurde gezeigt, daß mit dieser Energie auch der freie Ladungstransferzustand abgeschätzt werden kann

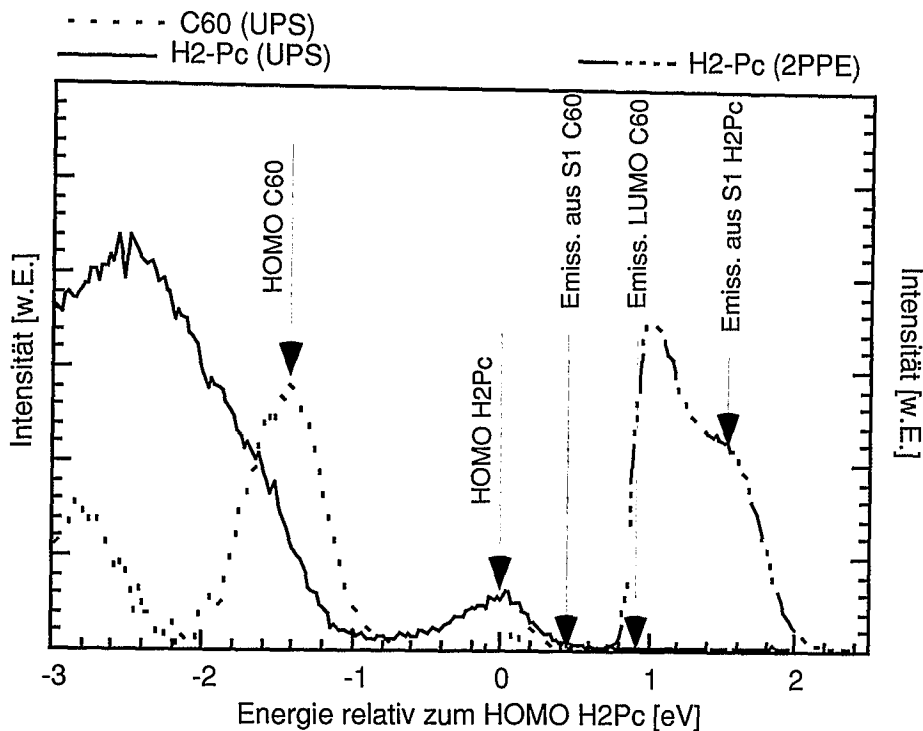


Abbildung 4.19: Relative Lagen der besetzten und unbesetzten Zustände. Aus den UPS-Spektren der bedampften Proben lassen sich die relativen Lagen der HOMOs von Pc und C₆₀ ermitteln, auf der gleichen Energieskala ist ein 2-Photonen Photoemissionsspektrum aufgetragen. S1 bezeichnet hier den niedrigsten angeregten exzitonischen Singulett-Zustand.

- Die Proben waren während des Transfers etwa 5 min an Luft. Da die Schicht relativ dünn sind, kann man von einer relevanten Diffusion von Sauerstoff durch die Schicht ausgehen.
- In den koverdampften Proben liegt eine wesentlich homogenere Verteilung des C₆₀ vor. Die Konzentration an C₆₀ betrug 7,5 %.

Die Messung der nichtzeitaufgelösten UPS-Spektren bestätigt die Annahme einer größeren Verunreinigung der in der Koverdampfungsanlage hergestellten Schichten (Abb. 4.20). Man erkennt deutlich, daß bei den in situ produzierten Schichten ausgeprägtere Valenzbandstrukturen auftreten. Bei den transferierten Proben zeigt sich hingegen ein verunreinigungsbedingter Untergrund bei kleineren kinetischen Energien. Eine Messung der angeregten Zustände einer koverdampften Probe zeigen ebenfalls eine zeitlich veränderliche Struktur oberhalb des Sekundärelektronenpeak (Abb. 4.21). Diese weist in etwa dasselbe Zeitverhalten

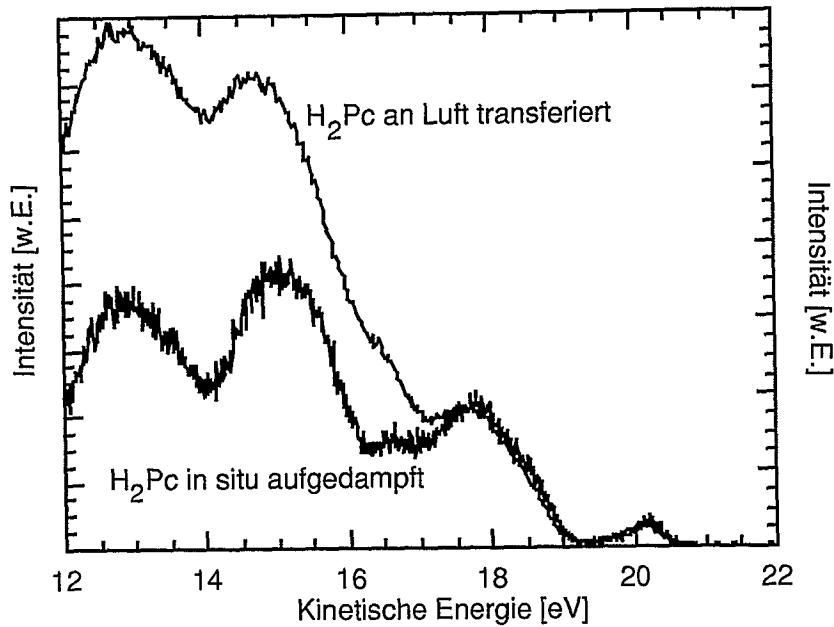


Abbildung 4.20: Die beiden Präparationsmethoden im Vergleich. Die in situ gedampften H₂-Pc Schichten zeigen einen wesentlich geringeren Untergrund und schärfere Strukturen als die aus der Koverdampfungsanlage transferierten Proben. Zum Vergleich sind die Spektren auf die obersten Valenzbandzustände normiert, der Untergrund macht sich so als ein starker Anstieg zu kleineren kinetischen Energien hin bemerkbar.

auf, wie das Singulett-Exziton in den Messungen des 2-Schicht-Systems. Auch für die koverdampften Proben kann damit eine Zuordnung erfolgen.

Die Energie von 1,3 eV entspricht einer Wellenlänge von etwa 950 nm, also der energetischen Position der in Kapitel 4.1.2 gemessenen Fluoreszenz aus dem Singulett-Exziton. Auffällig ist, daß dieser Zustand etwa 200 meV unter der entsprechenden Struktur in den in situ präparierten Proben liegt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Verschiebung mit der größeren Verunreinigung der koverdampften Schicht durch den Transfer an Luft und den schlechteren Aufdampfkonditionen zusammenhängt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß in photoelektrischen Messungen sich die Aktivierungsenergien von reinem, O₂-freiem Phthalocyanin und sauerstoffverunreinigtem Pc um etwa 0,2 eV unterscheiden [58], [59]. Die für die Zuordnung der Fluoreszenzbande genutzten Messungen von Menzel und Jordan [12] wurden ebenfalls an Luft durchgeführt. Es ist daher zu vermuten, daß die hier beobachtete Struktur und die in den Fluoreszenzmessungen gemessene Bande auf einen O₂-beeinflussten exzitonischen Zustand zurückzuführen ist und man im reinen Zustand eine andere Fluoreszenzenergie messen würde.

In Abb. 4.21 ist die Entwicklung der angeregten Zustände der koverdampften Proben für kurze Zeiten aufgetragen.

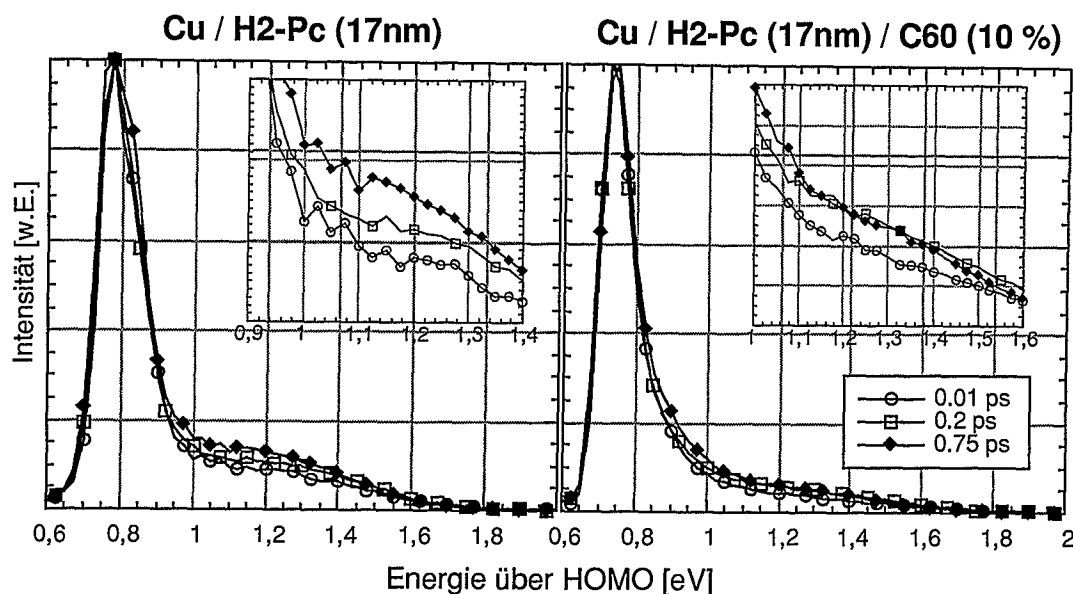


Abbildung 4.21: 2PPE-Spektren von undotiertem und dotiertem koverdampften H₂-Pc-Schichten. Die Struktur, die der Emission aus dem Singulett-Exziton entspricht, ist im Vergleich mit dem 2-Schicht-Systemen schwächer ausgeprägt und zu kleineren Energien hin verschoben.

Wie bei den 2-Schicht-Systemen sind aus den spektralen Darstellungen keine Unterschiede im Zeitverhalten zwischen dotierter und undotierter Probe zu erkennen. Trägt man jedoch die über ein bestimmtes Energieintervall summierten Intensitäten gegen die Zeit auf, so erkennt man ein ähnliches Verhalten wie bei den Doppelschichtsystemen (Abb. 4.22).

Auch hier liegt unterhalb von 1,5 eV ein langlebiger Dotierzustand vor. Der Zustand bei 1,3 eV, der der Emission aus dem Singulett-Exziton zugeordnet wird, weist eine Halbwertszeit von 20 ps auf. Die Lebensdauer des Dotierzustandes ist wesentlich größer als der beobachtbare Bereich von einer Nanosekunde. In dem Energiebereich von 1,8 eV stellt man deutliche Unterschiede in der Zeitentwicklung im Vergleich mit den Doppelschichtsystemen fest (vergl. Abb. 4.18). Der Grund dafür ist, daß man bei den Doppelschichtsystemen in diesem Energiebereich aufgrund der höheren energetischen Position des Singulett-Exzitons noch dessen hochenergetischen Ausläufer beobachtet. Bei den koverdampften Proben liegt die Emission aus dem Singulett-Exziton energetisch tiefer, sodaß von diesem Zustand kein Beitrag mehr bei 1,8 eV vorliegt, man mißt dadurch in diesem

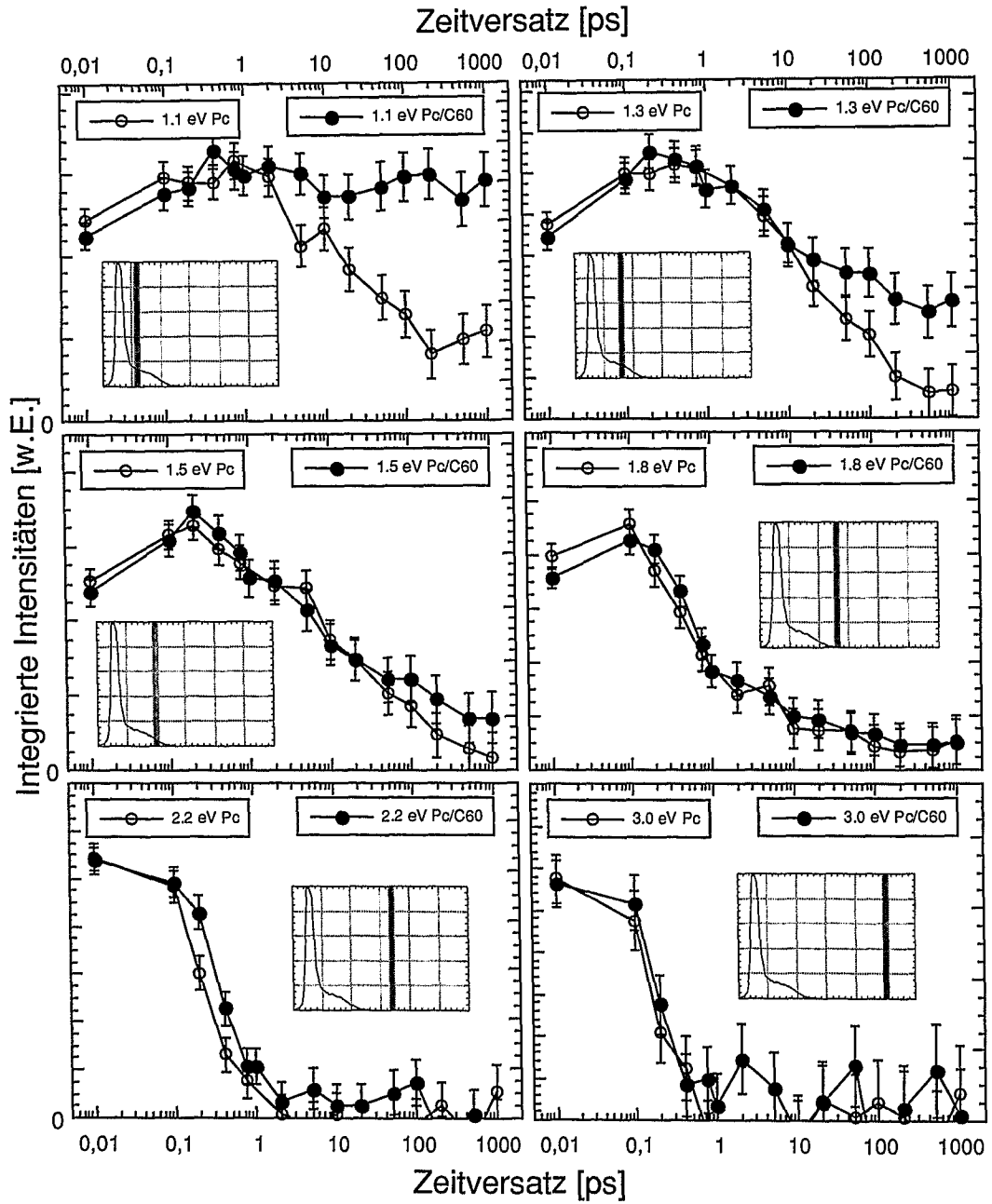


Abbildung 4.22: Zeitentwicklung in koverdampften H_2 -Pc/ C_{60} -Proben. Analog zu den Doppelschichtsystemen kann ein langlebiger Zustand bei kleinen Energien unterhalb von 1,5 eV beobachtet werden.

Energiebereich eine kürzere Halbwertszeit.

Zusammenfassung der 2PPE-Ergebnisse

In Kapitel 2.3 wurde gezeigt, daß eine chemische Dotierung zur Ausbildung von Zwischenzuständen führt, an denen eine bevorzugte Exzitonenrekombination oder -trennung erfolgen kann. Diese sollten in der Energielücke zwischen HOMO und LUMO des Pc's liegen. In dem nicht bedampften Material sollte die Konzentration an Verunreinigungen gering sein, da die Proben sich über die ganze Zeit im UHV befanden. Durch die Bedampfung mit einer Monolage C₆₀ erzeugt man hingegen eine hohe Konzentration von chemischen Defektzentren.

In Kapitel 2.4 ist die Energie eines Ladungstransferzustands abgeschätzt worden. Für den Grenzfall eines sehr schwach gebundenen Exzitons sollte dieser Zustand bei der Energie der Emission aus dem LUMO des C₆₀ auftauchen, also 0,85 eV über dem HOMO des Phthalocyanins. Mit sinkendem räumlichen Abstand von Elektron und Loch, d.h. steigender Coulombenergie, ergibt sich eine niedrigere Energie für ein aus diesem Zustand emittiertes Elektron. Betrachtet man den anderen Grenzfall eines stark gebundenen Exzitons, so erfolgt die Emission aus diesem Zustand näherungsweise 0,5 eV tiefer, d.h. bei etwa 0,35 eV. Eine Emission aus einem solchen stark gebundenen exzitonenischen Zustand ist bei einer Energie von 1,3 eV unwahrscheinlich. Der oben gesehene langlebige Dotierzustand wird daher der Emission aus der oberen Flanke eines schwach gebundenen bimolekularen Ladungstransferzustand zwischen dem H₂-Pc und dem C₆₀ zugeordnet.

Emission aus	in situ präpariert		koverdampft	
	Halbwertszeit	Energie	Halbwertszeit	Energie
S ₁ -Exziton	(20±2) ps	(1.5±0.05) eV	(20±2) ps	(1.3±0.1) eV
Dotierzustand	>> 1 ns	etwa 1 eV	>> 1 ns	etwa 1 eV

Tabelle 4.5: Lebensdauern und Energien angeregter Zustände ermittelt aus der Messung der zeitaufgelösten Photoemission

Aus den zeitaufgelösten Photoemissionsmessungen konnten die energetischen Positionen und die Lebensdauern angeregter Zustände des H₂-Pc/C₆₀-Mischsystems bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt. Als charakteristisches Maß für die Lebensdauern der angeregten Ein-Elektronenzustände wurde die Halbwertszeit angegeben, d.h. die Zeit, in der die Intensität auf die Hälfte der Maximalintensität gesunken ist.

4.3 Diskussion

Bevor die in den verschiedenen Methoden gemachten Beobachtungen in einem gemeinsamen Modell beschrieben werden, sollen hier noch einmal die wesentlichen Unterschiede der verwendeten Spektroskopiemethoden aufgezeigt werden.

In der optischen Absorptionsspektroskopie mißt man die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons aus einem besetzten in einen unbesetzten Zustand. Dieser Prozeß muß den Auswahlregeln für optische Übergänge genügen. In einem Gesamtenergieschema entspricht die Differenzenergie des Anfangs- und Endzustandes der absorbierten Photonenenergie.

In der Fluoreszenzspektroskopie tritt die in einem angeregten Zustand gespeicherte Energie in Form eines emittierten Photons zu Tage. Die energetische Differenz zu den korrespondierenden Absorptionsbanden wird durch die vibronischen Relaxationen zwischen der Anregung und der Emission verursacht. Die Unterschiede in der Intensität, d.h. in dem Verhältnis von absorbierten zu emittierten Photonen, sind durch nichtstrahlende Relaxationskanäle bedingt.

In der Photoelektronenspektroskopie mißt man Bindungsenergien einzelner Elektronen bei gleichzeitig im Material zurückbleibendem Loch. Speziell in der 2-Photonen-Photoemission können angeregte Zustände energetisch nur dadurch charakterisiert werden, bei welcher Energie ein aus diesem Zustand emittiertes Elektron im Spektrum erscheint. Im vorliegenden Fall erfolgt eine Absorption in die Soret-Bande bei 3,15 eV. Dadurch wird das Elektron in das LUMO des Pc angeregt und bildet mit dem verbleibenden Loch im HOMO-1 einen exzitonen Zustand aus. Aus diesem Zustand kann es ausgelöst und detektiert werden. Sowohl die Bindungsenergie als auch die Relaxation des "hochangeregten" verbleibenden Loches vom HOMO-1 ins HOMO läßt sich nicht beobachten.

Wichtige Unterschiede ergeben sich auch zwischen den beiden zeitaufgelösten Meßmethoden. In der zeitaufgelösten Fluoreszenz mißt man die Besetzung $N(E,t)$ *fluoreszierender* Zustände bei einer bestimmten Energie E . Dieses entspricht *nicht* der Messung der Zeitkonstanten der Fluoreszenz, da auch nichtstrahlende Relaxationsprozesse zu einer Verringerung der Population des angeregten Zustandes führen (vergl. auch Gleichung 4.18). Man betrachtet die Zeitentwicklung eines Elektron-Loch-Paares, also eines Gesamtzustandes.

In der 2PPE wird ebenfalls die Zeitentwicklung angeregter Zustände sichtbar. Hier ist man nicht darauf beschränkt, daß der Zustand strahlend rekombiniert, sondern man mißt die Anzahl bei einer bestimmten Energie ausgelösten Elektronen, die sich in einem angeregten Zustand befanden. Der wesentliche Unterschied zur zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ist, daß man in der 2PPE die Zeitentwicklung *aller* angeregten Zustände in dem jeweiligen betrachteten Energiebereich verfolgt.

Im Falle des Singulett-Exzitons, welches in beiden Methoden detektiert wurde, erwartet man daher unterschiedliche Zeitverläufe der angeregten Zustände, wie im folgenden erläutert werden soll:

Ob ein betrachtetes Elektron sich noch im exzitonischen Singulettzustand befindet, ob es in einem niederenergetischen Defektzustand sitzt oder vielleicht sogar auf einen benachbarten Akzeptor gewandert ist, es sollte auf jeden Fall im Photoemissionssignal auftauchen, es sei denn, es ist energetisch so tief abgesunken, daß die Energie des Detektionslasers nicht mehr ausreicht, um das Elektron auszulösen. Damit unterscheidet sich die Methode entscheidend von der Fluoreszenzspektroskopie. Damit kann ein Zustand nur detektiert werden, wenn er strahlend rekombiniert und das auch nur dann, wenn die Energie der Lumineszenz noch groß genug ist und in den Empfindlichkeitsbereich des Detektors passt. In diesem Fall entspricht das einer Mindestenergie von etwa 1,3 eV. Der Bereich, in der mit der 2PPE noch Zustände detektiert werden können, d.h. zwischen 0,8 und 1,3 eV steht bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung nicht zu Verfügung.

Erfolgt nun ein photoinduzierter Ladungstransfer vom Phthalocyanin zum C_{60} , so erfolgt mit der Zustandsänderung des Donor-Akzeptor-Komplexes gleichzeitig eine Änderung der Charakteristik des betrachteten Zustandes. War vor dem Transfer noch eine strahlende Rekombination möglich, so ist diese nach dem Transfer mehr oder weniger eingeschränkt. Die Konsequenz ist, daß die Besetzung, die in der Fluoreszenz zu sehen ist, durch den Ladungstransfer schneller abnimmt, d.h. man mißt eine *kürzere* effektive Lebensdauer. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung im gleichen Energiebereich aus Sicht der 2-Photonen Photoemission, so macht sich der Wechsel der Charakteristik genau umgekehrt bemerkbar. Dadurch, daß der Zustand nicht mehr strahlend rekombiniert, fehlt ihm ein wichtiger Relaxationskanal. Dadurch wird seine Lebensdauer länger, in der Zeitentwicklung des Photoemissionssignals mißt man also eine effektiv *verlängerte* Zeitkonstante.

Genau dieses Verhalten ist in den Messungen von C_{60} -dotiertem H_2 -Phthalocyanin zu beobachten. In den zeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenz wird die effektive Lebensdauer des Singulett-Exzitons verkürzt. Unterhalb der Energie der Fluoreszenz stellt man in der 2PPE eine Besetzung mit längerer Lebensdauer im Vergleich zu dem undotierten Material fest.

Das Vorliegen eines langlebigen Zustandes unterhalb der Energie des Singulett-Exzitons von etwa 1.3-1.5 eV hat aber noch weitere wichtige Konsequenzen.

In Kap. 4.1.2 tauchte die Frage auf, ob der durch das C_{60} eingebrachte Defekt- oder Dotierzustand zu einer erhöhten Rekombination führt oder die Exzitonentrennung fördert. Eine erhöhte Rekombination (strahlend oder thermisch) bedeutet jedoch eine im Vergleich mit dem Singulett-Exziton verringerte Gesamtlebensdauer, ein Widerspruch zu der bestimmten Lebensdauer des Dotierzustandes (> 1 ns). Damit kann eine erhöhte Rekombination über durch das C_{60} induzierte Zwischenniveaus praktisch ausgeschlossen werden. Viel wahrscheinlicher ist es

dagegen, daß ein Ladungsübertrag auf das C_{60} stattgefunden hat. Dieses Elektron befindet sich dann im tiefsten unbesetzten Zustand des C_{60} und hat durch das Fehlen geeigneter Rekombinationspartner eine relativ hohe Lebensdauer.

Der Dotierzustand, der in der 2PPE beobachtet wurde, wird einem schwach gebundenen bimolekularen, exzitonischen Zustand zugeordnet. Eine lange Lebensdauer bedeutet in diesem Zusammenhang insbesondere, daß keine thermische Relaxation in einen stark gebundenen bimolekularen Zustand erfolgt.

Ein Ladungstransfer in einen nur leicht gebundenen bimolekularen Zustand zwischen Phthalocyanin und C_{60} ist auch in tendenzieller Übereinstimmung mit den photoelektrischen Messungen aus Kap. 4.1.3. Dort wurde festgestellt, daß die Dotierung die Generation freier Ladungsträger unterstützt. Die Ursache ist eine schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch in diesem Ladungstransferzustand und eine weitgehende Unterdrückung der strahlenden Rekombination. Damit ist nur geringe Energie erforderlich, um das Loch aus seiner Lokalisation zu lösen und einen freien Ladungsträger zu schaffen. Weiterhin ist durch die lange Lebensdauer die Konzentration dieser angeregten LT-Zustände im Mittel groß.

Aus den gemachten Beobachtungen kann folgendes Modell für die dotierungsunterstützte Ladungsträgergeneration aufgestellt werden:

Nach der Anregung formiert sich ein exzitonischer Singulettzustand auf dem Phthalocyanin. Gleichzeitig beginnt die Besetzung eines Ladungstransferzustandes, der die Vorstufe der Ladungsträgergeneration bildet. Die Wahrscheinlichkeit $\Omega(r)$ der Ladungsträgererzeugung ist analog zum Autoionisationsmodell durch einen "Wechselwirkungsradius" r zwischen Phthalocyanin und Akzeptormolekül bestimmt. Im Gegensatz zum Autoionisationsmodell ist dieser Wechselwirkungsradius nicht durch die Anregungsenergie, sondern durch die elektronische und geometrische Struktur des Donor-Akzeptor-Komplexes gegeben. Im Falle des C_{60} konnte gezeigt werden, daß aufgrund der beobachteten energetischen Position des Ladungstransferzustandes dieser nur einen geringen Anteil an Coulombwechselwirkung aufweist, dies entspricht einem großen Wechselwirkungsradius. Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines LT-Zustandes ist dadurch bestimmt, ob und wieviel Energie das Donor-Akzeptor-System durch den Transfer gewinnt.

Das Noolandi-Hong Modell geht von einer vollständigen internen Relaxation in den untersten Singulettzustand aus, bevor sich ein gebundener Elektron-Loch-Zustand als Vorstufe der Exzitonentrennung formiert. Die vollständige Relaxation des angeregten Zustandes trägt der Tatsache Rechnung, daß die Erzeugung freier Ladungsträger in Phthalocyaninen unabhängig von der Anregungsenergie ist. Der Einfluß von chemischen Verunreinigungen auf die Effizienz der Ladungsträgergeneration bleibt in diesem Modell offen.

Das oben aufgestellte Modell ist konsistent mit der Beobachtung einer anre-

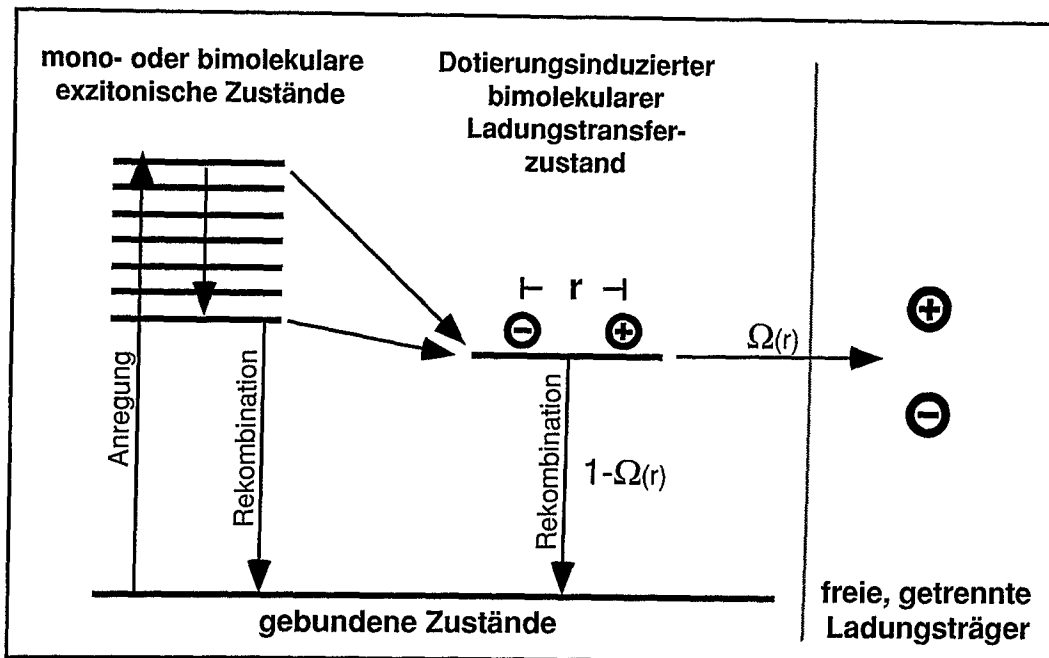


Abbildung 4.23: Modell für die dotierungsunterstützte Ladungsträgergeneration. Ein bimolekularer Ladungstransferzustand bildet den Ausgangspunkt für die Exzitonentrennung. Die Generationseffizienz $\Omega(r)$ ist durch die Coulombwechselwirkung des Elektron-Loch Paares gegeben.

gungsunabhängigen Quantenausbeute in Phthalocyaninen. Damit ist die dem Noolandi-Hong-Modell zugrundeliegende Voraussetzung einer kompletten internen Relaxation nicht mehr zwingend erforderlich. Weiterhin berücksichtigt es die Wirkungsweise von Fremddotierungen auf die Effizienz der Generation freier Ladungsträger.

Betrachtet man die Bevölkerung des Ladungstransferzustandes (Abb. 4.17), so stellt man fest, daß diese gleichzeitig mit der Bevölkerung des Singulett-Exzitons erfolgt. Sollte das Singulettexziton den Ausgangszustand für den Ladungstransfer bilden, so bedeutet dies einen sehr schnellen Ladungstransferprozeß. Dieser sollte jedoch auch zu einer entsprechend schnellen Depopulation des exzitonischen Singulett-Zustandes führen, die nicht beobachtet wurde. Die wahrscheinlichere Möglichkeit ist eine direkte Bevölkerung aus höheren angeregten Zuständen des Phthalocyanins parallel zur Bevölkerung des Singulettexzitons. Diese Beobachtung widerspricht den Ausgangsvoraussetzung des Noolandi-Hong-Modells, ist jedoch konsistent mit dem oben entwickelten Modell einer dotierungsunterstützten Ladungsträgergeneration. Eine direkte optische Absorption in den Ladungstransferzustand kann aufgrund der Messungen in Kap. 4.1.1 ausgeschlossen werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluß einer Dotierung von H_2 -Phthalocyaninen mit C_{60} . Es wurde eine Verbesserung der Photoleitfähigkeit durch das C_{60} gefunden, welches auf den Mechanismus eines photoinduzierten Ladungstransfer zurückgeführt werden konnte.

Die elektrischen Messungen zeigen, daß C_{60} die Ladungsträgergeneration unter Beleuchtung in H_2 -Phthalocyanin deutlich erhöht, ohne dabei die Dunkelleitfähigkeitseigenschaften in gleichem Maße zu beeinflussen. Dieses führt zu einem wesentlich verbesserten Kontrast der dotierten Proben. Unter Umgebungsluft wurde eine drastische Verschlechterung der Kontrasteigenschaften aller Proben festgestellt, was auf den Einfluß von in die Schicht eindiffundiertem molekularem Sauerstoff zurückgeführt wird.

Die Absorptionsmessungen zeigen einen geringen Einfluß des C_{60} auf die optischen Übergänge des Phthalocyanins. Dieses deutet darauf hin, daß nur eine geringe Störung der Kristallstruktur durch den Einbau des C_{60} erfolgt. Eine Clusterung der Pc- und C_{60} -Moleküle ist wahrscheinlich.

Die Lumineszenzmessungen zeigen eine Auslöschung der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Dotierkonzentration. Durch Messung des Zeitverhaltens der Fluoreszenz, konnte das Vorliegen eines C_{60} -induzierten Defektzustandes nachgewiesen werden. Im Zusammenhang mit den elektrischen Messungen konnte gezeigt werden, daß dieser Zustand vornehmlich die Generation freier Ladungsträger fördert.

In den zeitaufgelösten Photoemissionsmessungen konnte dieser Zustand direkt beobachtet werden. Durch die Bestimmung der Energie und des Zeitverhaltens dieses Dotierzustandes konnte eine Zuordnung erfolgen. Demnach liegt in den dotierten Proben ein langlebiger, bimolekularer Elektron-Loch-Zustand vor, der sich durch eine schwache interne Coulombwechselwirkung auszeichnet. Die dadurch erhöhte Trennungswahrscheinlichkeit des Elektron-Loch-Paares kann als

Ursache für die in den photoelektrischen Messungen beobachtete verbesserte Generationseffizienz freier Ladungsträger angesehen werden.

Aus den gewonnenen Informationen konnte ein Modell entwickelt werden, welches in Erweiterung des Onsager- und Noolandi-Hong Modells die dotierungsunterstützte Ladungsträgergeneration beschreibt.

Ausblick

Obwohl einige Fragen der Ladungsträgergeneration in Phthalocyaninen durch die hier vorgestellten Ergebnisse beantwortet werden konnten, bietet dieses System noch viele interessante Möglichkeiten zukünftiger Arbeiten. Insbesondere der Einfluß von Fremddotierungen auf den Leitfähigkeitsmechanismus bleibt ein spannendes Forschungsfeld. Das Fulleren C_{60} ist durch seine chemische Stabilität und die gut bekannte elektronische Struktur der besetzten und unbesetzten Zustände ein idealer Kandidat um die bimolekulare Wechselwirkung mit organischen p-leitenden Materialien zu untersuchen. Insbesondere die zeitaufgelösten spektroskopischen Meßmethoden bieten ein großes Potential zur weiteren Aufklärung der elementaren Prozesse, die die Ladungsträgererzeugung in organischen Photoleitern bestimmen.

Ein wesentliche Schritt sollte die Untersuchung hochreiner, wohldefinierter Schichten im Vergleich mit gezielt dotierten Proben sein. Dabei ist besonders die Wirkung von Verunreinigungen auf die Energetik und die zeitliche Entwicklung angeregter Zustände interessant.

In den zeitaufgelösten Photoemissionsmessungen zeigte sich eine Verschiebung der Bande, die der Emission aus dem niedrigsten angeregten Singulettexziton entspricht, in Abhängigkeit der unterschiedlichen Herstellungsmethoden. Die Untersuchung mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden in Abhängigkeit gezielt eingebrachter Dotierungen sollte Aufschluß über die Ursache dieser Verschiebung geben.

Die prinzipielle Verbesserung der Ladungsträgergenerationseigenschaften von Phthalocyaninen durch die Dotierung mit C_{60} konnte in dieser Arbeit gezeigt werden. Für die Anwendung insbesondere in der Elektrophotographie kommt es darauf an, Phthalocyanine zu finden, die auch unter Umgebungslufteinfluß die hohen durch die Dotierung mit C_{60} erreichten Kontrastwerte behalten. Dazu bieten sich insbesondere die Modifikationen an, die in der industriellen Anwendung schon heute eingesetzt werden, wie z.B. H_2 -Pc in der τ -Modifikation oder TiO-Pc.

Literaturverzeichnis

- [1] Kirk, Othmer, "*The Encyclopedia of Chemical Technology*", **18**, John Wiley & Sons, New York (1990).
- [2] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss, "*Organic Photoreceptors for Xerography*", Marcel Dekker, New York (1998).
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] P.S. Bechthold, "*Fullerene, Fullerite ...*" in 25. IFF Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich, W. Zimmermann, K. Sturm, K. Kremer, G. Eilenberger (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH (1994).
- [5] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffman, L.D. Lamb, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203 (1991).
- [6] P.J. Benning, J.L. Martin, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, *Science* **252**, 1417 (1991).
- [7] A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch Bunsenges.* **40**, 2709 (1907).
- [8] R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1016 und 1031 (1934).
- [9] J.H. Sharp, M. Lardon, *J. Phys. Chem.* **72**, 3230 (1968).
- [10] S. Takano, T. Enokida, A. Kakuta, Y. Mori, *Chem. Lett.*, 2037 (1984).
- [11] K.Z. Ogorodnik, *Opt. Spectr.* **39** (2), 223-4 (1975).
- [12] E.R. Menzel, K.J. Jordan, *Chem. Phys.*, **32**, 223-9 (1978).
- [13] N.N. Usov, V.A. Benderskii, *Phys. Status Solidi B* **37**, 535 (1970).
- [14] J.C. Harrison, *J. Chem. Phys.* **50** (11), 4739-42 (1969).
- [15] S. Guenster, "*Herstellung und Untersuchung von p/n-Heterosolarzellen aus den organischen Farbstoffen Phthalocyanin und Perylen*", FB Physik der Universität Oldenburg (1993).

- [16] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [17] M. Biermann, "*Experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur der Fullerene C₆₀ und C₇₀ im Festkörper und in der Gasphase*", Dissertation, Universität zu Köln (1994).
- [18] B. Miller, J.M. Rosamilia, G. Dabbagh, R. Tycko, R.C. Haddon, A.J. Muller, W. Wilson, D.W. Murphy, A.F. Hebbard, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6291 (1991).
- [19] N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, *Int. J. of Mod. Phys. B*, **8**, 237-74 (1994) .
- [20] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37** (17), 1276 (1931).
- [21] B. Kessler, *Appl. Phys. A* **67**, 125-33 (1998).
- [22] W.X. Chen, Z.D. Xu, W.Z. Li, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **88**, 179-82, (1995).
- [23] K. Narushima, M. Takeuchi, M. Masui, H. Mase, in " Proceedings of the Twelfth International conference on Digital Printing Technologies", M. Hopper (Hrsg.), ISI'T, Springfield, 436-9 (1996).
- [24] K. Murata, S. Ito, K. Takahashi, B.H. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.* **68** (3), 427-29 (1996).
- [25] H. Yonehara, C. Pac, *Thin Solid Films* **278**, 108-13 (1995).
- [26] A.D. Xia, S.J. Fu, H.B. Pan, X.Y. Zhang, Z. Xu, Q. Liu, R.K. Yuan, *Solid State Communications* **95** (10), 713-6 (1995).
- [27] J. Rostalski, "*Der photovoltaisch aktive Bereich in molekularen organischen Solarzellen*", Dissertation, Fachbereich Physik, Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen (1999).
- [28] T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mat. and Solar cells*, accepted 6/99.
- [29] T. Nojiri, M.M. Alam, H. Konami, A. Watanabe, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7943-7 (1997).
- [30] J. Simon, J.J. Andre, *Molekular Semiconductors*, Springer, Berlin (1985).
- [31] P.S. Vincett, E.M. Voigt, R.E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.* **55** (8), 4131-40 (1971).
- [32] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**, 554-7 (1938).

- [33] Z.D. Popovic, Chem. Phys. **86**, 311-21 (1984).
- [34] R.R. Chance, C.L. Braun, J. Chem. Phys. **64**, 3573 (1976).
- [35] J. Noolandi, K.M. Hong, J.Chem.Phys. **70**, 3230-6 (1978).
- [36] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, J. Phys. Chem. **97**, 8026 (1993).
- [37] M. Gouterman, L. Edwards, J. Mol. Spectr. **33**, 292-310 (1970).
- [38] B.H. Schechtman, W.E. Spicer, J. Mol. Spectr. **33**, 28-48 (1970).
- [39] A.T. Davidson J. Chem. Phys. **77** (1), 168-72 (1982).
- [40] Davydov, A.S.: Theory of Molecular Excitons (Engl. Translation) Kasha, M., Oppenheimer Jr. M. (ed.), New York McGraw Hill 1962.
- [41] T. Rabenau, A. Simon, R.K. Kremer, E.Sohmen Z. Phys. B **90**, 69-72 (1993).
- [42] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*", Academic Press, San Diego (1994).
- [43] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **71**, 133 (1993).
- [44] A.A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, P. Lambin, W. Krätschmer, Phys. Rev. B **45**, 13694 (1992).
- [45] P.W. Stephens, L. Mihaly, P.L. Lee, R.L. Whetten, S.M. Huang, R. Kaner, F. diederich, K. Holczer, Nature **351**, 632 (1991).
- [46] A.K. Hassan, R.D. Gould, J. Phys.: Cond. Matter, **1**, 6679-84 (1989).
- [47] R. Jacquemin, "*Fsec Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie an den Fullerenen C₆₀ und C₇₀*" Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [48] J.C. de Vos, Physica **XX**, 690-714 (1954).
- [49] "*Tech Note, Time-Correlated Photon Counting*", Picoquant GmbH, Berlin (1998).
- [50] S.M. Sze, "*Physics of semiconductor devices*", Wiley, New York (1981).
- [51] T. Haueisen, "*Untersuchung von Gaseinflüssen auf organische Solarzellen*", Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität-Gesamthochschule Siegen (1999).
- [52] F.R. Fan, L.R. Faulkner, J. Chem. Phys. **69** (7), 3334-49 (1978).

- [53] M. Pope, C.E. Swenberg, “*Electronic processes in organic crystals*“, Oxford University Press, New York (1982).
- [54] S. Siebentritt, “*Untersuchung der Mechanismen von Ladungsträgererzeugung und Ladungsträgertransport in Zink-Phthalocyanin-Dünnschichten*“, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [55] H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, E.E. van Faassen, Chem. Phys. Lett. **298**, 302-8 (1998).
- [56] V. Gulbinas, R. Jakubenas, S. Pakalnis, A. Undzenas, J. Chem. Phys. **107** (13), 4927-33 (1997)
- [57] C. Schlebusch, “*Organische Photoleiter und C₆₀ für die Elektrophotographie*“, Dissertation, Universität zu Köln (1998).
- [58] K. Gamo, K. Masuda, J. Yamaguchi, J. Phys. soc. Jpn. **25**, 431 (1968).
- [59] G.A. Cox, P.C. Knight, J. Phys. C **7**, 146 (1974).

Teilpublikationen

- C. Schlebusch, J. Morenzin, B. Kessler, W. Eberhardt, Carbon **37**, 717-20 (1999).
- J. Morenzin, C. Schlebusch, B. Kessler, W. Eberhardt, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 1765-7 (1999)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei:

PROF. DR. WOLFGANG EBERHARDT für die Möglichkeit in seinem Institut mitzuarbeiten, die Betreuung dieser Arbeit, für die vielen Anregungen und Diskussionen und das Vertrauen, daß er in mich gesetzt hat.

PROF. DR. RUDOLF GROSS für seine Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen.

PROF. DR. BARBARA KESSLER für ihre Betreuung und Hilfe, für die immerwährende Bereitschaft in spontane Diskussionen einzusteigen, ihre Kekse und insbesondere für die freundschaftliche Atmosphäre, die die Zusammenarbeit mit Ihr auszeichnet.

DR. CLAUDIA SCHLEBUSCH für viele gemeinsam durchlebte Stunden am Synchrotron, noch mehr Diskussionen, ihre Hilfe und Trost in schweren gemeinsamen DoktorandInnenstunden und ihren fester Glauben daran, daß alles was wir tun auch irgendwo vielleicht doch gar nicht so furchtbar wichtig ist.

SVEN LINK für seine Unterstützung an der 2PPE-Anlage. Ohne ihn wären die hier gezeigten Ergebnisse nicht zustande gekommen.

KIARESCH MUSSAWISADE für den vielen Tee und die damit verbundenen Nachhilfestunden in Mathematik und theoretischer Physik und natürlich für die kurzfristige, spontane Hilfe bei numerischen Problemen.

Meinem Vorzeige- und Lieblingsdiplomanden DANIEL SCHONDELMAIER für seine Hilfe und das ewige Verständnis für den engen Terminplan eines dienstältesten Institutsdoktoranden.

HEINZ PFEIFER und JÜRGEN LAUER. Was würden wir wohl alle ohne Euch anfangen?

Allen anderen MitarbeiterInnen des Instituts "Elektronische Eigenschaften", den vielen anderen Kollegen des Forschungszentrums, die mir im Laufe meiner Doktorarbeit geholfen haben, insbesondere DR. DIETER MEISSNER und JÖRN ROSTALSKI vom IEV, DR. R. CARIUS und Herrn KLOMFASS vom ISI, Herrn WIRTZ und seinem Team aus der IFF-Werkstatt u.v.a..

Weiterhin gilt mein besonderer Dank:

DR. F. DANNENHAUER für die einmalige Chance, einen großen Teil meiner Doktorandenzeit in seiner Abteilung am Forschungszentrum der Daimler-Chrysler AG in Ulm mitarbeiten.

DR. KLAUS ROHWER für seine Betreuung in Ulm, seine Hilfe, die vielen guten Tips und insbesondere die musikalische Betreuung.

Allen Mitarbeitern der Abteilung "Organische Schichtsysteme" der Daimler-Chrysler Forschung in Ulm für Ihre Unterstützung.

DR. M. LUTZ, DR. MARC BIERMANN und DR. DIETER ADAM von der AEG Elektrofotografie GmbH für ihre gute Kooperation in unserem gemeinsamen Projekt.

Mein persönlichster Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben und insbesondere meiner Verlobten MARTINA HESS, die mich durch alle der ungezählten Höhen und Tiefen dieser Doktorarbeit begleitet hat.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3730
Dezember 1999
ISSN 0944-2952