

Mechanismen des exzitonischen Transports und deren Dynamik in molekularen Dünnschichten für die organische Photovoltaik

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von:

Anna Katharina Topczak

aus Opole

Würzburg 2015

Eingereicht am: 3.12.2015

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
 2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Engels
 3. Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Schwörer
- der Dissertation

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Wolfgang Kinzel

1. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
 2. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels
 3. Prüfer: Prof. Dr. Peter Jakob
- des Promotionskolloquiums

Tag des Promotionskolloquiums: 24.03.2016

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Organische molekulare Festkörper | 5 |
| 2.2 | Elektronische Anregungszustände im Kristall | 7 |
| 2.3 | Exzitonen | 13 |
| 2.3.1 | Exzitonen-Typen | 14 |
| 2.3.2 | Energie-Transfer | 19 |
| 2.3.3 | Exziton-Phonon Wechselwirkung | 24 |
| 2.3.4 | Exzitonen-Transport | 26 |
| 2.4 | Exzitonen-Diffusion | 30 |
| 2.5 | Theorie des Photolumineszenz-Quenching-Experiments | 31 |
| 2.6 | Oberflächenplasmonen | 39 |
| 2.7 | Wachstum organischer Dünnschichten | 41 |
| 2.7.1 | Wachstum organischer Moleküle in dünnen Schichten | 41 |
| 2.7.2 | Wachstumsverhalten und Skalensexponent | 44 |
| 3 | Verwendete Materialien | 47 |
| 3.1 | Diindenoperylen (DIP) | 47 |
| 3.2 | Buckminsterfulleren (C_{60}) | 49 |
| 3.3 | Kupferphthalocyanin (CuPc) | 51 |
| 3.4 | Silber (Ag) | 52 |
| 3.5 | Bathophenanthrolin (BPhen) | 52 |
| 4 | Experimenteller Aufbau | 55 |
| 4.1 | Molekularstrahldeposition | 55 |
| 4.2 | Morphologische Charakterisierungsmethoden | 57 |
| 4.2.1 | Röntgenstrukturanalyse | 57 |
| 4.2.2 | Rasterkraftmikroskopie | 60 |
| 4.3 | Optische Messmethoden | 62 |
| 4.3.1 | UV-VIS-Spektroskopie | 62 |
| 4.3.2 | PL-Quenching | 63 |
| 4.4 | Zeitabhängige optische Untersuchungsverfahren | 65 |
| 4.4.1 | Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung | 65 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.4.2 | Femtosekunden-Transiente-Absorptions-Spektroskopie | 66 |
| 5 | Exzitonen-Transport in polykristallinen Diindenoperylen-Schichten | 69 |
| 5.1 | Exzitonen-Transport in Diindenoperylen bei Raumtemperatur | 69 |
| 5.1.1 | Morphologiesche Untersuchungen | 69 |
| 5.1.2 | Optische Untersuchungen | 74 |
| 5.1.3 | Schichtdickenabhängige Photolumineszenz | 75 |
| 5.1.4 | PL-Quenching Experimente | 77 |
| 5.1.5 | Einfluss der Substrattemperatur auf die Kristallinität und L_D | 82 |
| 5.2 | Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport in Diindenoperylen-Dünnschichten | 88 |
| 5.3 | Zusammenfassung des Exzitonen-Transportes in polykristallinen DIP-Filmen | 94 |
| 6 | Exzitonen-Transport in amorphen organischen Schichten | 97 |
| 6.1 | PL-Quenching Untersuchungen in amorphen Schichten aus C_{60} | 97 |
| 6.1.1 | Exzitonen-Transport bei Raumtemperatur | 98 |
| 6.1.2 | Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport | 100 |
| 6.2 | Untersuchung des Exzitonen-Transports in amorphen DIP-Schichten | 106 |
| 6.2.1 | Röntgendiffraktometrie (XRD) | 106 |
| 6.2.2 | Rasterkraftmikroskopie (AFM) | 107 |
| 6.2.3 | UV-VIS Spektroskopie | 109 |
| 6.2.4 | PL-Quenching-Untersuchungen | 110 |
| 6.2.5 | Untersuchung der Photolumineszenz-Spektren | 112 |
| 6.2.6 | Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport | 114 |
| 6.3 | Exzitonen-Transport in Diindenoperylen-Derivaten | 116 |
| 6.4 | Zusammenfassung | 117 |
| 7 | Laterale Exzitonen-Diffusion in polykristallinen Diindenoperylen-Schichten | 119 |
| 7.1 | Herstellung und Charakterisierung von DIP-Nanosäulen | 120 |
| 7.2 | PL-Quenching Untersuchungen an DIP-Nanosäulen | 124 |
| 8 | Dynamische Exzitonen-Prozesse | 129 |
| 8.1 | Femtosekunden-Transiente-Absorptionsspektroskopie | 129 |
| 8.1.1 | DIP-Schichten unterschiedlichen Ordnungsgrades | 129 |
| 8.1.2 | DIP-Einkristall | 140 |
| 8.2 | Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung | 143 |
| 8.2.1 | Morphologisch unterschiedliche DIP-Proben | 144 |
| 8.2.2 | Einfluss der Quencher-Schicht auf die Exzitonen-Lebensdauer | 146 |
| 9 | Zusammenfassung | 149 |
| 10 | Summary | 155 |
| | Abbildungsverzeichnis | 161 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| Tabellenverzeichnis | 165 |
| Literaturverzeichnis | 167 |

Abkürzungsverzeichnis

Materialien

| | | |
|-----------------|---|---------------------|
| α -6T | = | Sexithiophen |
| Ag | = | Silber |
| BPhen | = | Bathophenanthrolin |
| C ₆₀ | = | Buckminsterfulleren |
| CuPc | = | Kupferphthalocyanin |
| DIP | = | Diindenoperylen |

Experimentelle Techniken

| | | |
|--------------|---|---|
| AFM | = | Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“) |
| PL-Quenching | = | Photolumineszenz-Quenching |
| XRD | = | Röntgendiffraktometrie („X-ray diffraction“) |
| TCSPC | = | zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung („time correlated single photon counting“) |

Physikalische Größen

| | | |
|-----------------------|---|--------------------------------------|
| α | = | Absorptionskoeffizient |
| β | = | Wachstumsexponent |
| γ | = | Grenzflächenenergie |
| ε | = | Dielektrizitätskonstante |
| κ | = | Orientierungsfaktor |
| λ | = | Wellenlänge, Reorganisationsenergie |
| μ | = | reduzierte Masse |
| σ | = | Rauigkeit |
| τ_{ex} | = | Exzitonen-Lebensdauer |
| τ_k | = | Kohärenzzeit |
| ψ | = | Wellenfunktion |
| ω_{OP} | = | Oberflächenplasmonen-Frequenz |
| ω_P | = | Plasmafrequenz |
| $C(r)$ | = | Coulomb-Anziehungsenergie |
| D | = | Diffusionskonstante |
| $D(E)$ | = | Zustandsdichte |
| E | = | Energie |
| E_A | = | Elektronenaffinität |
| \vec{E}, \mathbf{E} | = | elektrischer Feldvektor |
| f | = | Oszillatorstärke |
| $F(hkl)$ | = | Strukturfaktor |
| $g(R)$ | = | mittlere quadratische Höhendifferenz |
| G | = | Gibbs Freie Energie |
| $G(z, t)$ | = | Exzitonen-Generationsterm |
| \hat{H} | = | Hamilton-Operator |

| | | |
|-----------------------|---|---|
| \hbar | = | reduziertes Plancksches Wirkungsquantum |
| I_D | = | Ionisationspotential des Donators |
| I_{PL} | = | Photolumineszenz-Intensität |
| j_{ex} | = | Exzitonenfluss |
| \vec{k}, \mathbf{k} | = | reziproker Wellenvektor |
| k_B | = | Boltzmann-Konstante |
| k_F | = | Förster-Transferrate |
| l_k | = | Kohärenzlänge |
| m_e | = | Masse des Elektrons |
| m_h | = | Masse des Lochs |
| \mathbf{M} | = | Übergangsdipolmoment |
| n | = | Brechungsindex |
| N_A | = | Avogadrokonstante |
| n_{ex} | = | Exzitonendichte |
| OD | = | optische Dichte |
| $P_{eh}(r)$ | = | Polarisationsenergie |
| \vec{p}, \mathbf{p} | = | elektrisches Dipolmoment |
| R_0 | = | Förster-Radius |
| T | = | Temperatur |
| Γ | = | Übergangswahrscheinlichkeit |

Abkürzungen

| | | |
|-------|---|--|
| APD | = | Avalanche Photodiode |
| CT | = | Charge Transfer |
| ESA | = | „ <i>excited state absorption</i> “ |
| FRET | = | Förster resonanter Energietransfer |
| GSB | = | „ <i>ground state bleaching</i> “ |
| L_D | = | Exzitonen-Diffusionslänge |
| PL | = | Photolumineszenz |
| Q | = | relatives Quenching |
| S_1 | = | erster elektronischer Singulett-Anregungszustand |
| T_1 | = | erster elektronischer Triplett-Anregungszustand |
| V | = | Quenching-Qualität |

1 Einleitung

Gegenwärtige Forschungsaktivitäten zeigen, dass organische halbleitende Materialien ein enormes Potential in einer Vielzahl von elektronischen und optoelektronischen Anwendungen besitzen. Auf Basis organischer Halbleiter konnten bereits Leuchtdioden (OLEDs) [CRM⁺03], Feldeffekttransistoren (OFETs) [Sir14] und Solarzellen [SWL⁺12] realisiert werden. Insbesondere die OLED-Technologie hat sich in der kommerziellen Anwendung in hochauflösenden Displays der Elektronikindustrie etabliert [Sam14]. Die Vorteile organischer Halbleiter liegen neben der kostengünstigen, niederenergetischen großflächigen Prozessierung, infolge von Druck- bzw. Aufdampfverfahren, in der Reduzierung des Bauteilgewichts aufgrund einer geringen Dichte und Dicke, welche wegen eines hohen Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Wellenlängenbereich in der Größenordnung von 5 - 20 μm^{-1} [DN55] realisierbar ist, sowie in der Vielzahl synthetisierbarer Moleküle, welche ein gezieltes zweckoptimiertes Moleküldesign ermöglichen. Zudem besitzen organische Materialien eine hohe Umweltverträglichkeit und eine hohe Formanpassung, sowie Flexibilität, welche den Einsatz von transparenten Glassubstraten bis hin zu flexiblen Folien erlaubt.

Auf dem Gebiet der Photovoltaik dominieren derzeit Solarzellen auf Basis anorganischer Halbleiter mit Wirkungsgraden von bis zu 25 % den Markt [GEH⁺14]. Infolge intensiver Forschungsanstrengungen auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik konnte in den letzten Jahren eine bemerkenswerte Steigerung des Wirkungsgrades mit Rekordwerten bis zu 12 % für Solarzellen bestehend aus organischen kleinen Molekülen verzeichnet werden [Hel14, GEH⁺14]. Mit diesen Werten nähert sich die organische Photovoltaik kommerziell erhältlichen Solarmodulen aus amorphem bzw. polykristallinem Silizium mit Wirkungsgraden von 14 % bis 18 % [GEH⁺14] an und demonstriert die zunehmende Bedeutung organischer Solarzellen im internationalen Wettbewerb.

Um eine gezielte Leistungsoptimierung organischer Bauelemente zu erzielen, ist deshalb ein grundlegendes Verständnis der photo-physikalischen Prozesse in organischen Halbleitern notwendig. Dieses Verständnis ist aufgrund der räumlichen Anisotropie der Moleküle, welche in einer räumlichen Anisotropie der Absorption, des komplexen Brechungsindex und der Übergangsdipolmomente, sowie in einem anisotropen Ladungs- [Kar03, TP06] und Exzitonentransport [SEDF14, SFE⁺14] mündet, geringer als bei anorganischen Halbleitern. Hinzu kommt prägen die schwache Van-der-Waals-Bindung und morphologische Eigenschaften, wie Korngröße, Kristallinität, strukturelle Molekülanordnung und Defekte die elektronischen Eigenschaften organischer Materialien maßgebender als in hochgeordneten anorganischen Halbleitern. Desweiteren bewirkt die schwache Van der Waals Wechselwirkung die Ausbil-

dung schmaler Energiebänder mit einer Bandbreite unterhalb von 0,5 eV [BK12, CCdSF⁺07], im Vergleich zu kovalent gebundenen anorganischen Festkörpern, deren Leitungsbänder eine Breite von einigen eV besitzen [Kit06].

Aufgrund der starken energetischen Bindung angeregter Zustände in organischen Halbleitern, welche durch eine geringe Dielektrizitätskonstante ϵ hervorgerufen wird, basieren organische Solarzellen, im Gegensatz zu anorganischen, auf dem Prinzip einer ladungstrennenden Donator/Akzeptor-Grenzfläche aus zwei unterschiedlichen molekularen Materialien. Dabei werden zwei Konzepte verfolgt. Zum einen wird auf der Grundlage einer Mischschicht eine maximale Grenzfläche zwischen Donator- und Akzeptormolekülen realisiert, welche eine erhöhte Erzeugung und Trennung von Exzitonen verspricht [HCR09, RD04]. Der Nachteil dieses Konzepts liegt in der Erhöhung der Verlustprozesse durch Rekombination [CHA⁺11, KKW⁺11], sowohl angeregter Zustände als auch freier Ladungsträger. Alternativ wird das Prinzip der planaren Heterostruktur verfolgt, bei welcher die beiden Halbleiter-Komponenten räumlich getrennt aufeinander abgeschieden werden. Dieser Ansatz hat zudem den Vorteil der morphologischen Kontrolle der aufgetragenen molekularen Filme. Jedoch erfordert dieser Ansatz ausreichend große Diffusionslängen der optisch angeregten Energiezustände (Exzitonen), um effizient an die ladungstrennende Donator/Akzeptor-Grenzfläche zu gelangen. Hierbei wird die zentrale Rolle der Exzitonen-Diffusion, welche in dieser Arbeit untersucht wird, für den Wirkungsgrad organischer Solarzellen deutlich.

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des exzitonischen Transportes, sowie der Dynamik exzitonischer Zustände in organischen Halbleitern. Organische Halbleiter besitzen in der Regel eine geringe Diffusionslänge der angeregten Zustände nach Photoabsorption. Diese wird aufgrund der extrinsischen Lokalisierung, durch Korngrenzen und Verunreinigungen, als auch durch intrinsische Lokalisierungsprozesse, welche materialspezifisch sind und u. a. auf der Relaxation in sog. „*self-trapping*“-Zustände beruhen [SLP⁺12, Set12], stark eingeschränkt. Dem Zusammenhang zwischen der strukturellen Ordnung molekularer Schichten und ihren exzitonischen Transporteigenschaften wurde in der Vergangenheit nur ansatzweise Bedeutung geschenkt. Zwar gibt es Messungen an organischen Einkristallen, in denen die elektronischen und vibronischen Eigenschaften optischer Anregungen im Detail diskutiert und in Beziehung zu der vorliegenden Kristallsymmetrie interpretiert werden. Jedoch beschränken sich Untersuchungen des dynamischen Verhaltens häufig auf die reinen Lebensdauern der exzitonischen Zustände und nicht auf deren Bewegung innerhalb der molekularen Stapel [OBTK83]. Die Untersuchung des Exzitonen-Transports eines molekularen Halbleitermaterials in Verbindung mit dessen strukturellen Eigenschaften ist demnach ein entscheidender Zugang, um ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse zu entwickeln und den Einsatz dieser Substanzklasse in opto-elektronischen Dünnschicht-Anwendungen weiter zu optimieren. Der Exzitonen-Transport wird in Zusammenhang mit der strukturellen Filmbeschaffenheit anhand der beiden archetypischen, morphologisch unterschiedlichen organischen Halbleiter Diindenoperylen (DIP) und C₆₀ untersucht.

Das Perylen-Derivat DIP zeichnet sich als Kandidat für die organische Photovoltaik insbesondere aufgrund seiner hohen Stabilität gegenüber Oxidation [Tri08] und thermischer Dekom-

position [SGS⁺04] aus. Zudem besitzt es hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher [OHM⁺12, TP06], sowie eine Absorption im sichtbaren, grünen Wellenlängenbereich. Die Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften mit Hilfe der Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses zeichnet DIP als Modell-System aus, um den Einfluss der Morphologie auf den Exzitonen-Transport und auf dynamische Exzitonen-Prozesse zu untersuchen.

In gleicherweise ist das organische Molekül C₆₀ ein geeignetes Modell-System für optoelektronische Eigenschaften polyaromatischer Kohlenwasserstoffe mit nahezu sphärischer Symmetrie. Es stellt den prominentesten Akzeptor-Bestandteil organischer Photovoltaik Bauelemente dar [WGW⁺12]. Die sphärische Symmetrie der Übergangsdipol-Orientierung resultiert in exzellenten optischen Eigenschaften, welche durch einen isotropen Absorptionskoeffizienten von 10⁻⁵ cm⁻¹ im UV-VIS-Bereich verdeutlicht werden [SBTP12].

Diese Arbeit gliedert sich im Folgenden in vier Kapitel.

Als Erstes befasst sich diese Arbeit mit dem Exzitonen-Transport polykristalliner DIP-Schichten, welche auf einem Substrat bei Raumtemperatur und bei 100 °C deponiert wurden. Um Informationen über die Exzitonen-Diffusion und die damit einhergehende Exzitonen-Diffusionslänge L_D zu erhalten, wurde die Methode des Photolumineszenz (PL)-Quenchings gewählt. In diesem Experiment wird das relative Verhältnis der PL-Intensitäten einer Organi-schicht mit und ohne bedeckende Quencherschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Aufgrund der hochgeordneten polykristallinen Beschaffenheit der DIP-Filme wird das bestehende Exzitonen-Diffusionsmodell zur korrekten Bestimmung von L_D erweitert. Um zusätzliche Informationen über eine mögliche thermische Aktivierung der Exzitonen-Diffusion und somit über die zugrundeliegenden Transportmechanismen zu erhalten, wurde das relative Quenching in Abhängigkeit der Temperatur in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K untersucht. Die anhand der temperaturabhängigen Messungen gemachten Aussagen werden durch zusätzliche temperaturabhängige Messungen an Sexithiophen (α -6T) -Filmen, als weiteres Beispiel eines hochgeordneten polykristallinen molekularen Halbleiters, gestützt. Im sechsten Kapitel werden die exzitonischen Transporteigenschaften röntgenamorpher Schichten aus C₆₀ und DIP, welches bei einer Substrattemperatur von -180 °C aufgebracht wurde, untersucht. In Analogie zu polykristallinen DIP-Schichten, wird auch hier zunächst der exzitonische Transport und L_D mittels PL-Quenching bei Raumtemperatur und anschließend in Abhängigkeit der Temperatur untersucht.

Anschließend wird die Methode der winkelkontrollierten, kollodialen Nanolithografie, welche es ermöglicht DIP-Nanosäulen definierter Ausdehnung herzustellen, zur Untersuchung der lateralen Exzitonen-Diffusionslänge in DIP mittels PL-Quenching motiviert.

Abschließend befasst sich diese Arbeit mit der Dynamik exzitonischer Prozesse in drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Filmen und einem DIP-Volumenkristall als Referenz. Um Zugang in die Dynamik angeregter Energiezustände und deren jeweiliger Lebensdauer zu erhalten, wurde sowohl die Methode der Femtosekunden-Spektroskopie als auch der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung verwendet.

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden exzitonische Transportprozesse in organischen molekularen Halbleitern untersucht. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, in welchen eine etablierte Theorie des Ladungsträger- und Exzitonen-Transportes basierend auf dem Modell ausgedehnter Transportbänder existiert [Kit06], ist das Verständnis der Transportprozesse in organischen Festkörpern zu großen Teilen unvollständig. Folglich werden im nächsten Abschnitt die Merkmale organischer Halbleiter beschrieben, welche die Problematik der Beschreibung eines einheitlichen Exzitonen-Transportes darlegen. In diesem Zusammenhang werden die fundamentalen Eigenschaften exzitonischer Anregungen in organischen Materialien, sowie ihr Energietransport und ihre Diffusion beschrieben. Da die verwendete Messmethode das Photolumineszenz-Quenching zum Teil auf Prozessen an der Grenzfläche zwischen Organik und Metall beruht, müssen zudem Oberflächenplasmonen in Betracht gezogen werden.

2.1 Organische molekulare Festkörper

Zur Klasse der organischen Festkörper zählen Materialien die hauptsächlich aus Verbindungen mit Kohlenstoffatomen als Strukturelement aufgebaut sind und deren Bindung durch schwache inter-molekulare Van-der-Waals Wechselwirkungskräfte bewirkt wird. Van-der-Waals-Bindungen gründen auf schwachen Dipol-Kräften, verursacht durch zeitliche Fluktuationen der Ladungsverteilung neutraler Moleküle mit vollbesetzten Molekülorbitalen [SW07]. Ihre Energie liegt im Bereich von 1-10 meV und ist im Vergleich zur kovalenten Bindung ($E_{kov} = 2 - 4$ eV), welche vorrangig in anorganischen Festkörpern vorherrscht, sehr viel geringer. Kovalente Bindungen herrschen in den meisten organischen Materialien in intra-molekularen Bindungen vor [Hun11]. Die schwache inter-molekulare Van-der-Waals-Bindung hat zur Folge, dass die elektronische Struktur der individuellen Moleküle bei der Formation eines Festkörpers größtenteils erhalten bleibt und zentrale physikalische Eigenschaften, wie etwa die charakteristischen intra-molekularen Schwingungsfrequenzen, gegenüber dem freien Molekül kaum variiert werden. Aus diesem Grund sind organische Molekülkristalle eher vergleichbar mit einem „orientiertem molekularem Gas“ als mit kovalent/ionisch gebundenen Festkörpern, welche auf kovalenten oder ionischen Bindungen beruhen. Jedoch bestimmen die intra-molekularen Kräfte die Eigenschaften des Energie- und Ladungstransportes in organischen Molekülkristallen [Sv94]. Eine wichtige Größe der inter-molekularen Kräfte bilden dabei Gitterschwingungen, welche in organischen Molekülkristallen eine Debye-Frequenz in

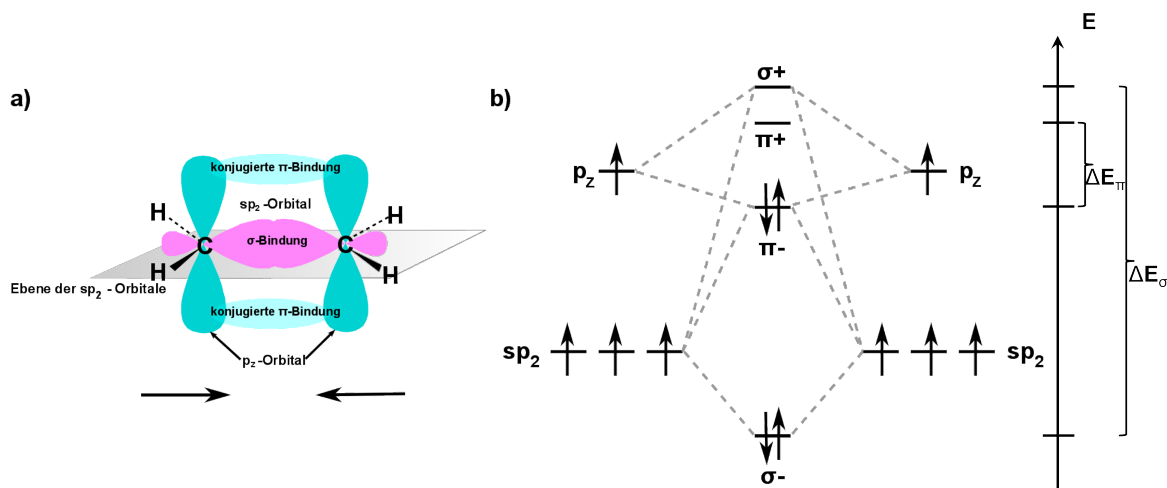


Abbildung 2.1.1: a) Darstellung der Orbitale für zwei sp_2 -hybridisierte Kohlenstoffatome anhand eines Ethen-Moleküls. b) Schema der Bindungen eines Ethen-Moleküls [HW03].

der Größenordnung von 3,5 THz, im Vergleich zu Si von 14 THz, besitzen [SW07]. Dies hat zur Folge dass die thermische Besetzung von Phononenzuständen bei organischen Molekülkristallen bereits bei Raumtemperatur und selbst bei tiefen Temperaturen sehr groß ist im Vergleich zu anorganischen Festkörpern.

Das Grundmotiv der meisten organischen Verbindungen bildet ein sp_2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom, bei welchem die sp_2 -Orbitale einen Winkel von 120° in der Ebene bilden und das p_z -Orbital senkrecht zu dieser Ebene orientiert ist. Eine lokalisierte σ -Bindung kann zwischen zwei C-Atomen durch den Überlapp von zwei sp_2 -Orbitalen gebildet werden. Die Energiedifferenz zwischen den besetzten bindenden und dem unbesetzten antibindenden Molekülorbital ist hierbei recht groß und außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs (siehe Abb. 2.1.1 b). Verantwortlich für das rege Interesse an organischen Halbleitern im Bereichen der Optoelektronik, wie Photovoltaik oder der organischen lichtemittierenden Dioden, ist, dass organische molekulare Festkörper als wesentliches Merkmal ein delokalisiertes π -Elektronensystem durch die Bindung der delokalisierten π -Orbitale auf dem molekularen Gerüst besitzen, siehe Abb. 2.1.1 a). Diese Bindungen haben eine viel kleinere Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital HOMO („*highest occupied molecular orbital*“) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital LUMO („*lowest unoccupied molecular orbital*“), siehe Abb. 2.1.1 b). Dies führt zu einer Absorption im oder in der Nähe des sichtbaren Spektralbereichs und somit zu halbleitenden Eigenschaften.

Organische Halbleiter, z.B. aus polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, welche in dieser Arbeit untersucht werden, besitzen als Basiseinheit ihres Molekülgerüsts vorwiegend polyzyklische Verbindungen der C-Atome, wie beispielsweise Benzolringe, siehe Abb. 2.1.2 a). Mit zunehmender Delokalisation des π -Elektronensystems, bei Ausbildung größerer Molekülgerüste mit mehr Elektronen, wird die Energielücke zwischen ihren besetzten (LUMO) und unbesetzten (HOMO) Molekülzuständen zunehmend kleiner, was zu einer Absorption und

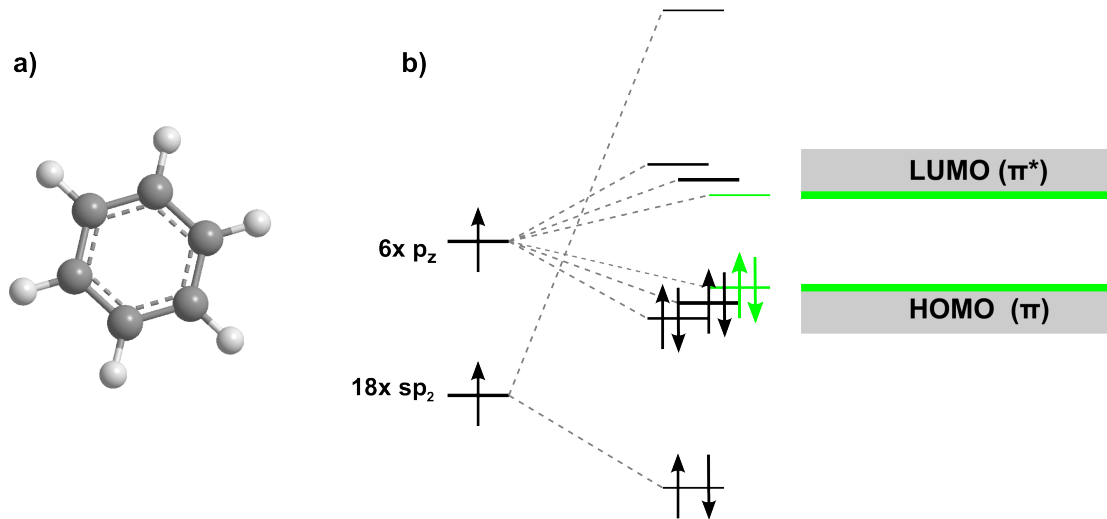


Abbildung 2.1.2: a) Schematische Darstellung eines Benzolrings. b) Energetische Aufspaltung der π - und σ -Bindungen in das niedrigste und höchstbesetzte Molekülorbital.

Fluoreszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich führt. Eine dichte Packung des π -Systems bestimmt das Transportverhalten in organischen Materialien. So deutet der Transport in organischen Einkristallen bei tiefen Temperaturen ($<$ Raumtemperatur) auf einen Bandtransport mit Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $\sim 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 10 K hin [Kar03, WK85]. Aber auch polykristalline Schichten weisen Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von mehreren cm^2/Vs [HZK⁺13] und amorphe Systeme im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur auf [CCdSF⁺07]. Hierbei liegt der sogenannte „Hüpftransport“ („*hopping transport*“) dem Ladungsträgertransport zugrunde, welcher im Verlauf dieses Kapitels genauer erklärt wird.

2.2 Elektronische Anregungszustände im Kristall

Die elektronischen Anregungszustände im Kristall sind aufgrund der relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen vergleichbar mit denen der einzelnen Moleküle. Die Anregung in ein höher liegendes energetisches Niveau findet durch die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Übergangsdipolmoment des Moleküls statt [SA85]. Dabei ist ein elektronischer Übergang in einem Molekül verbunden mit einer Änderung des elektronischen Dipolmoments. Mit Hilfe der Störungstheorie werden diese Übergänge in einem System aus N Elektronen mit dem Störoperator $\hat{\mathbf{H}}$ beschrieben [HW03, Jac83, Sak95]:

$$\hat{\mathbf{H}} \propto \sum_{j=1}^N \vec{e} \cdot \vec{p}_j \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}_j). \quad (2.2.1)$$

Hierbei bezeichnet \vec{e} den Polarisationsvektor des elektrischen Feldes, \vec{p}_j und \vec{r}_j jeweils den Impuls- und Ortsoperator und \vec{k} ist der Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung.

Aufgrund der im Allgemeinen kleinen Ausdehnung des Elektronensystems gegenüber der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung gilt $\vec{k} \cdot \vec{r}_j \ll 1$. Zudem besteht zwischen Impuls- und Ortsoperator der Zusammenhang $\vec{p} \propto \vec{r} \propto \vec{r}$ [Sak95], weshalb sich der Störoperator $\hat{\mathbf{H}}$ vereinfachen lässt zum Dipoloperator $\hat{\Theta}$:

$$\hat{\mathbf{H}} \propto \sum_{j=1}^N \vec{e} \cdot \vec{r}_j = \hat{\Theta}. \quad (2.2.2)$$

Mit diesem lassen sich die elektronischen Übergänge durch das Übergangsdipolmoment $\hat{\mathbf{M}}_{fi}$ wie folgt beschreiben:

$$\hat{\mathbf{M}}_{fi} \propto \langle \psi_f(\vec{R}, \vec{r}) | \hat{\Theta} | \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \rangle, \quad (2.2.3)$$

mit den Koordinaten der M Atomkerne $\vec{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ und den Koordinaten der N Elektronen $\vec{r} = (r_1, \dots, r_N)$. Die Gesamtwellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes sind gegeben durch ψ_i und ψ_f und hängen jeweils vom Spin der Elektronen, sowie von den Ortskoordinaten der Elektronen \vec{r}_j und den Kernkoordinaten \vec{R}_j ab. Ein Maß für die Intensität eines optischen Übergangs sind die Übergangswahrscheinlichkeiten p_{fi} bzw. die Oszillatorstärke f , welche proportional zu $|\hat{\mathbf{M}}_{fi}|^2$ sind. Aufgrund der viel schnelleren Bewegung der Elektronen beim optischen Übergang im Vergleich zur Bewegung der Kerne, wird im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung angenommen, dass Kerne bei Anregung der Elektronen im Gleichgewichtszustand \vec{R}_0 ruhen [HW03]. Somit lässt sich die Ortswellenfunktion als Produkt aus Kernwellenfunktion $\chi^{Kern}(\vec{R})$ und Elektronenwellenfunktion $\psi^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0)$ schreiben. Zumal der Dipoloperator nur auf die Elektronenwellenfunktion wirkt, vereinfacht sich das Übergangsdipolmoment aus Gl. 2.2.3 zu:

$$\hat{\mathbf{M}} \propto \langle \Psi_f^{Spin} | \Psi_i^{Spin} \rangle \langle \psi_f^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) | \hat{\Theta} | \psi_i^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle \langle \chi_f^{Kern}(\vec{R}) | \chi_i^{Kern}(\vec{R}) \rangle. \quad (2.2.4)$$

Aus Gl. 2.2.4 lassen sich nun die Auswahlregeln optischer Übergänge herleiten. Aus dem ersten Term $\hat{\mathbf{M}}_1 = \langle \Psi_f^{Spin} | \Psi_i^{Spin} \rangle$ ergibt sich die Erhaltung des Elektronenspins, sodass nur Übergänge erlaubt sind, bei denen sich der Gesamtspin nicht ändert ($\Delta S = 0$). Der zweite Term $\hat{\mathbf{M}}_2 = \langle \psi_f^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) | \hat{\Theta} | \psi_i^{El}(\vec{r}, \vec{R}_0) \rangle$ aus Gl. 2.2.4 bestimmt die Polarisationsrichtung des optischen Übergangs. In diesem Fall sind Übergänge nur erlaubt, wenn das Integral $\hat{\mathbf{M}}_2$ ungleich Null ist. Der dritte Term $\hat{\mathbf{M}}_3 = \langle \chi_f^{Kern}(\vec{R}) | \chi_i^{Kern}(\vec{R}) \rangle$ ist verantwortlich für die Form der optischen Spektren, aufgrund der in diesen Term einhergehenden Schwingungskopplung beim elektronischen Übergang. Da die Elektronenbewegung aufgrund der kleineren Masse des Elektrons schnell im Vergleich zur Kernbewegung erfolgt und sich somit während des elektronischen Übergangs die Lage der Atomkerne kaum ändert, finden Übergänge im Energiediagramm senkrecht statt. Somit finden Schwingungsübergänge bevorzugt statt, bei welchen die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes den größten Überlapp besitzen. Dies beschreibt die Grundlage des Franck-Condon-Prinzips (Abb. 2.2.1).

Die Absorptionswahrscheinlichkeit ist basierend auf Fermi's Goldener Regel proportional zu $\sqrt{\vec{p} \cdot \vec{E}}$, der Wurzel des permanenten Dipolmomentes \vec{p} des Moleküls und dem elektrischen

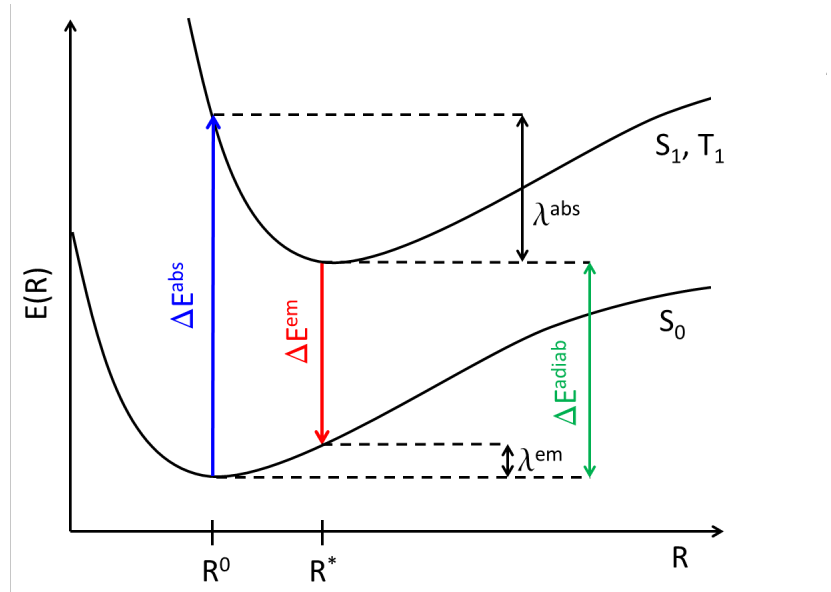


Abbildung 2.2.1: Skizze zur Erläuterung des Franck-Condon-Prinzips, sowie der inneren Reorganisationsenergie. Die Kernpositionen sind mit R^0 , der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands, und R^* , der Gleichgewichtsstruktur des entsprechenden angeregten Zustands des Moleküls, beschrieben. Zusätzlich ist die adiabatische Übergangsenergie eingetragen. Bei unterschiedlichen Molekülen wird λ^{abs} aus der Potentialfläche des Akzeptors und λ^{em} aus der des Donors bestimmt.

Feldvektor \vec{E} des eingestrahlt Lichtes. Fermi's Goldene Regel, welche auf der zeitabhängigen Störungstheorie beruht, beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit Γ eines Zustandes der Energie E_i in den Zustand der Energie E_f unter Berücksichtigung des Transferintegrals V_{ec} wie folgt [Sak95]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ec}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.2.5)$$

Häufig ist die elektronische Anregung mit einer Änderung des molekularen Schwingungszustands verbunden, da in den angeregten elektronischen Zuständen der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne, aufgrund der schwächeren Abschirmung und der Anregung aus einem bindenden in ein anti-bindendes Orbital, größer ist. Der Kernrelaxation wird die innere Reorganisationsenergie λ zugeordnet. Diese setzt sich jeweils aus den beiden Relaxationsenergien der Kerne beim Absorptions- λ^{abs} und Emissionsprozess λ^{em} zusammen (Abb. 2.2.1), somit gilt [BBCC04, Rei01]

$$\lambda = \lambda^{abs} + \lambda^{em}. \quad (2.2.6)$$

Aus Abb. 2.2.1 ist erkennbar, dass die innere Reorganisationsenergie mit der Stokesschen Verschiebung übereinstimmt, sodass sich

$$\lambda = \Delta E^{abs} - \Delta E^{em}, \quad (2.2.7)$$

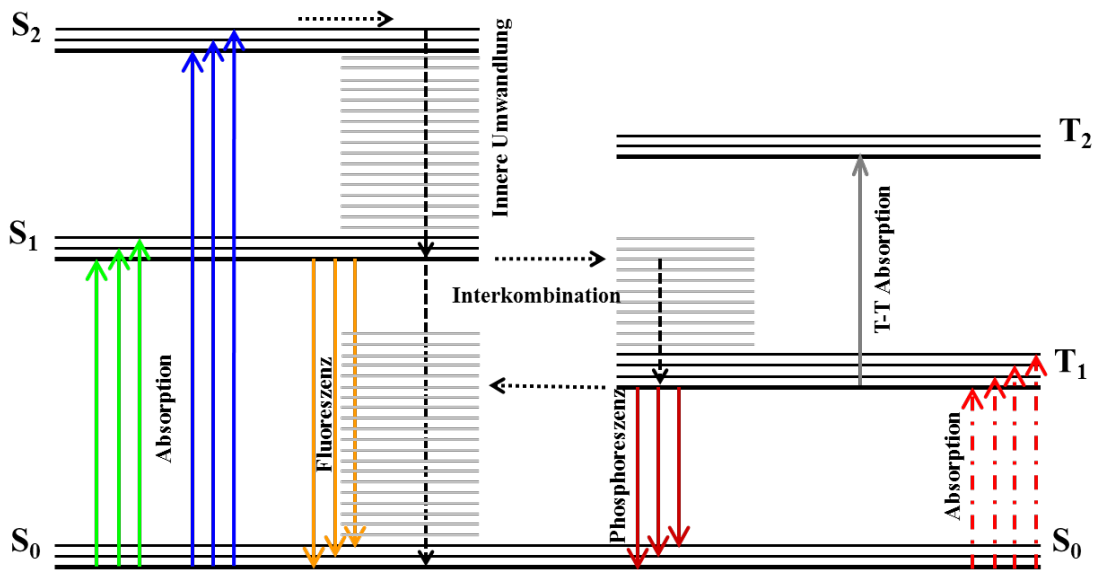


Abbildung 2.2.2: Jablonski-Diagramm eines Molekülkristalls. Schematisch eingetragen sind der Singulett-Grundzustand S_0 und die elektronischen Anregungszustände des Singulett- (S_1 , S_2) und Triplett- (T_1 , T_2) Termsystems. Mögliche Übergänge der Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und die Interkombination werden mit Pfeilen verdeutlicht.

der Energiedifferenz zwischen der Absorption- ΔE^{abs} und der Emissionsenergie ΔE^{em} , ergibt. Unter Berücksichtigung des Franck-Condon Prinzips lassen sich Aussagen über die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen vibronischen Übergänge, sowie ihrer Intensitäten im Bandspektrum, treffen. In der Regel ist der elektronische Grundzustand der meisten organischen Halbleiter ladungsneutral und hat die Gesamtspinquantenzahl 0, der sogenannte Singulett- S_0 -Zustand. Die elektronisch angeregten Zustände sind in ein Singulett- und ein Triplett-Termschema gegliedert. Singulett-Terme besitzen die Gesamtspinquantenzahl $S = 0$. Der Kristall ist in allen Singulett-Zuständen diamagnetisch, wohingegen die Triplett-Zustände eine Gesamtspinquantenzahl $S = 1$ und somit einen paramagnetischen Anteil in ihrer Suszeptibilität besitzen. Diese Klassifizierung nach Gesamtspinquantenzahlen ist im Falle einer verschwindenden Spin-Bahn-Kopplung, welche mit der Kernladungszahl Z wie Z^4 ansteigt, erlaubt und somit bei kleinen Kernladungszahlen weitestgehend erfüllt [SW07, HW03]. Das Jablonski-Diagramm in Abb. 2.2.2 verdeutlicht die möglichen elektronischen Anregungszustände eines Moleküls bzw. eines Molekülkristalls. Die Erweiterung des Jablonski-Diagramms, welches für ein isoliertes Molekül gilt, auf einen Molekülkristall ist aufgrund der schwachen inter-molekularen Wechselwirkung, wie bereits in Abschnitt 1.1.1 erwähnt, erlaubt. Die tiefsten Anregungszustände des Singulett- und Triplett-systems S_1 und T_1 besitzen gegenüber den höheren lange Lebensdauern von 10^{-9} bis 10^{-6} s für Singulett- und 10^{-4} bis 20 s für Triplett-Zustände [SW07]. Normalerweise sind Übergänge, sogenannte Interkombinations-Übergänge („*intersystem crossing*“), zwischem dem reinen Singulett- und dem reinen Triplett-System dipolverboten. Aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Kopplung wird dieses Übergangsverbot

aber zum Teil aufgehoben. Mit stärkerer Spin-Bahn-Wechselwirkung, dies ist der Fall in Molekülen, welche schwerere Atome besitzen, steigt die Interkombinationsrate um mehrere Größenordnungen, so dass die Singulett-Triplett-Absorption zunimmt. Für den Vergleich besitzt beispielsweise $Pd(thpy)_2$ eine Interkombinations-Übergangs-Rate von $8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [YF07] und Naphthalin eine von 10^6 s^{-1} [Tur91], welche größer ist als die strahlende Zerfallszeit des S_1 -Zustands.

Im folgendem sind Punkte aufgelistet, welche zu einer Änderung der Energiespektren im Vergleich zu einem isolierten Molekül führen:

- Die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Moleküle mit ihren Nachbar-Molekülen im Kristall bewirkt eine Verschiebung der Energieterme (Polarisations-Verschiebung), bevorzugt zu kleineren Energien.
- Die Ausbildung von sogenannten Exzitonen-Bändern im Kristall bewirkt eine Verbreiterung der Energieniveaus.
- Die zusätzliche Symmetrie des Kristalls kann zu einer vollständigen oder teilweisen Aufhebung der Entartungen zwischen angeregten Molekülzuständen und einer Verletzung von Dipol-Auswahlregeln führen, so dass optischverbotene Übergänge im Kristall erlaubt sein können.
- Im Kristall bewirkt die Anzahl Z der Moleküle in einer Einheitszelle eine Z -fache Aufspaltung der molekularen Energieniveaus, die sogenannte Davydov-Aufspaltung. Diese beruht auf einer Resonanz-Wechselwirkung (Austausch-Wechselwirkung) zwischen den nicht translations-äquivalenten Untergittern. Diese wird im nachfolgenden Unterabschnitt erläutert.

Davydov-Aufspaltung

In der Exzitonen-Theorie, kann ein molekulares Energieniveau in so viele Subniveaus aufspalten, wie translations-inäquivalente Moleküle pro Einheitszelle vorhanden sind. Diese Aufspaltung wird als Davydov-Aufspaltung bezeichnet und ist eine zusätzliche Aufspaltung zu der durch die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten Molekülen hervorgerufenen. In einem Kristall mit zwei translations-inäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle besitzt das Kristallspektrum zwei ausgeprägte Bänder. Die Verschiebung der Energieniveaus hängt von der Wechselwirkung zwischen den orts-äquivalenten Molekülen ab, die Breite des Davydov-Bandes von beiden Arten der inter-molekularen Wechselwirkung. Bei Singulett-Exzitonen kann diese Aufspaltung einige hundert bis hin zu einigen tausend Wellenzahlen, bei hochangeregten Singulett-Zuständen, betragen. Als Beispiel nimmt die Davydov-Aufspaltung des 0-0 Bandes in Pentacene Werte von $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ in quasi-amorphen Filmen und bis zu 1100 cm^{-1} im Einkristall an [OSC⁺05, HHB80]. In Anthracen beträgt diese für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang 200 cm^{-1} und für den $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang 16000 cm^{-1} [SW07]. Aus Symmetriebetrachtungen

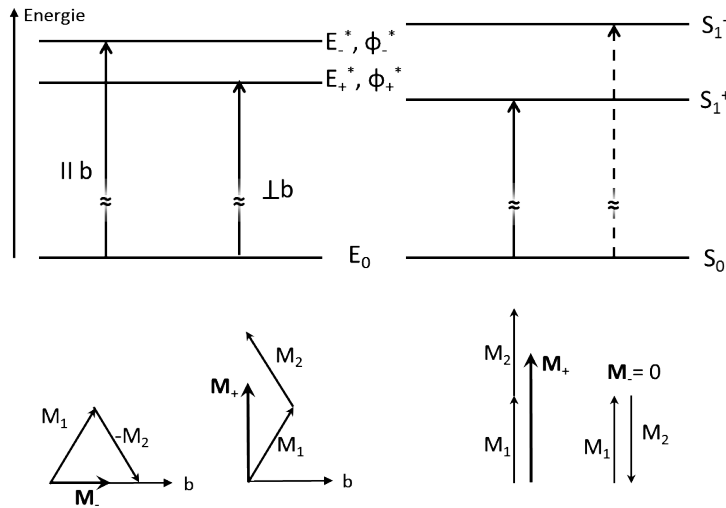


Abbildung 2.2.3: Orientierung der Dipolmomente bei Davydov-Aufspaltung im Falle eines Dimers (nach [SW07]).

bzw. der Diagonalisierung des Hamilton-Operators im Falle eines monoklinischen Kristalls mit zwei inäquivalenten Molekülen (1 und 2) in der Einheitszelle, ergeben sich die Eigenzustände der Davydov Bänder entlang der Symmetrieachse im k -Raum zu [PS99]:

$$\phi_-(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k^1 - \phi_k^2), \quad (2.2.8)$$

$$\phi_+(k) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k^1 + \phi_k^2). \quad (2.2.9)$$

Die elektronischen Übergänge in die unterschiedlichen Exzitonen-Bänder sind zueinander senkrecht polarisiert. Die Polarisation wird bei erlaubten Dipol-Übergängen durch die Übergangsdipolmomente \mathbf{M} bestimmt. Für ein Dimer ergeben sich diese zu [AB03]:

$$\mathbf{M}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathbf{M}_2 \pm \mathbf{M}_1]. \quad (2.2.10)$$

Eine Veranschaulichung der Übergangsdipolmomente \mathbf{M}_i für unterschiedliche Geometrien der einzelnen Dipolorientierungen ist in Abb. 2.2.3 gegeben. Bei Parallelität der Übergangsmomente ist nur einer der beiden optischen Übergänge des Dimers erlaubt. Im Falle verkippter schräger Orientierung zueinander gibt es zwei optisch erlaubte Übergänge [SW07]. Die in dieser Arbeit untersuchten DIP-Dünnschichten besitzen jeweils zwei DIP-Moleküle in der Einheitszelle, was zu einer Verdopplung der Anzahl der Übergänge durch die Davydov-Aufspaltung führt. Jedoch führt die nahezu parallele Ausrichtung der langen Molekülachse beider Moleküle innerhalb der Einheitszellen zu einer sehr schwachen Dipolkopplungsstärke der einen Davydov-Komponente [HSG⁺08].

2.3 Exzitonen

Ein Exziton ist ein Quasiteilchen, welches der Bose-Einstein-Statistik unterliegt. Aufgrund seines Zwei-Teilchen Elektron-Loch-Charakters ist es elektrisch neutral, weshalb seine Bewegung als Transport von Energie, jedoch nicht von Ladung, beschrieben wird. Das Konzept der Exzitonen von Frenkel 1931 [Fre31] und Peierls 1932 [Pei32] basiert auf einer „Anregungswelle“ durch Lichtabsorption, welche im Festkörper in Wärme überführt wird. Frenkel betrachtete hierbei Festkörper, in welchen die Wechselwirkung zwischen benachbarten Elektronen klein ist im Vergleich zu den Coulomb-Kräften, welche das Elektron an das individuelle Atom binden. Wird eines dieser Atome durch die Absorption eines Lichtquants angeregt, ist die minimale Anregungsenergie die, welche in einem gebundenen Zustand des Elektrons und seines Atoms resultiert. Dieses Elektron bewegt sich in einer von dem positiven Ladungsfeld des hinterlassenen Defektelektrons (Lochs) beeinflussten Umgebung. Die gebundenen stationären Zustände eines Elektron-Loch-Paares sind nicht auf einem Atom lokalisiert, sondern können sich von Atom zu Atom bewegen, was von Frenkel als „Anregungswelle“ oder Exziton bezeichnet wird. Die Ursache eines stationär gebundenen Zustands zwischen Elektron und Loch liegt in der attraktiven Coulomb-Potentialenergie $-e^2/\epsilon r$, mit dem Abstand r zwischen Elektron und Loch und der dielektrischen Konstante ϵ . Dabei erfasst ϵ den Beitrag der Polarisierung der Umgebung zur potentiellen Energie und spielt eine wichtige Rolle für die Eigenschaften der Exzitonen [Lia70]. Somit bewirkt die Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit den umgebenden Molekülen im Kristall eine Reorganisation der inter-molekularen Abstände (externe Reorganisationsenergie) und eine teilweise Polarisierung der elektronischen Konfiguration der Umgebung. Außerdem führt diese Wechselwirkung unter Berücksichtigung eines periodischen Gitterpotentials zu einem mehr oder weniger breiten Band an Energieniveaus, dem sogenannten Exzitonen-Band des Molekülkristalls. Die Antwort des Systems auf einen angeregten Zustand wird als Exziton bezeichnet. Die Exzitonen-Zustände liegen innerhalb der Bandlücke mit Energien, welche gegeben sind durch

$$E_{Ex} = I_D - E_A - P_{eh}(r) - C(r). \quad (2.3.1)$$

I_D beschreibt das Ionisationspotential des Donators (am Ort des Loches), E_A die Elektronenaffinität des Akzeptors (am Ort des Elektrons), $P_{eh}(r)$ den Polarisationsenergiebeitrag des Gitters durch das Elektron-Loch-Paar im Abstand r und $C(r)$ die Coulomb-Anziehungsenergie zwischen Elektron und Loch im Abstand r .

Der nachfolgende Unterabschnitt befasst sich mit den Eigenschaften und der Charakterisierung der sogenannten Exzitonen.

2.3.1 Exzitonen-Typen

Wannier-Mott-Exzitonen

Wannier und Mott betrachteten 1936 [Wan37] Festkörper, bei welchen der Radius des Exzitons mehrere Größenordnungen größer ist als der inter-atomare Gitterabstand ($\approx 40\text{-}100 \text{ \AA}$) und die Valenzelektronen nicht länger auf einem Atom lokalisiert sind. Zu diesen Festkörpern zählen insbesondere die kovalent-gebundenen Festkörper wie Germanium (Ge), Silizium (Si) und Galliumarsenid (GaAs), aus der Klasse der anorganischen Halbleiter. Diese Festkörper weisen eine starke Wechselwirkung mit den Nachbaratomen auf, welche dazu führt, dass die Valenzelektronen zur Ausbildung einer Bindung, von mehreren Atomen geteilt werden, was in einer großen dielektrischen Konstante ε resultiert. Exzitonen in solchen Materialien erstrecken sich somit über ein großes räumliches Volumen, in welchem sie gebunden sind. Somit besitzen Wannier-Mott-Exzitonen eine geringe Bindungsenergie von einigen meV. Mit Hilfe von Bohrs Beschreibung der diskreten atomaren Anregungszustände lassen sich die Energieniveaus und die korrespondierenden Absorptionsbänder der Wannier-Mott-Zustände berechnen. Hierbei liegt die Annahme einer effektiven Dielektrizitätskonstante ε , aufgrund der Näherung, dass das Medium zwischen Elektron und Loch als ein dielektrisches Kontinuum betrachtet wird, zugrunde. Die Exzitonen-Niveaus sind vergleichbar mit denen des Wasserstoffatoms. Diese modifizierten Rydberg-Niveaus formen eine Serie von Zuständen, deren Energieeigenwerte beschrieben werden durch

$$E = E_G - \frac{G}{n^2}. \quad (2.3.2)$$

Die Energie, welche benötigt wird das Molekül im Festkörper einfach zu ionisieren, wird mit E_G bezeichnet, und G beschreibt die Bindungsenergie des Exzitons. In Einheiten von eV ist $G = 13,6 \mu / m_e \varepsilon$, mit der reduzierten Masse $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, wobei m_e und m_h jeweils die Masse des Elektrons und des Lochs bezeichnet, und der dielektrischen Konstante ε . Bei dieser Herangehensweise wurde jedoch der Einfluss von Gitterschwingungen auf Exzitonen vernachlässigt. Dieser Einfluss führt zu einer Aufspaltung der exzitonenischen Zustände in ein Band erlaubter Zustände, siehe Abb. 2.3.1. Aufgrund der geringen Exzitonen-Bindungsenergie und der kleinen Störung des Festkörpers ist die Betrachtungsweise im Einteilchenbild, bezüglich der Bandstruktur und Dispersionsrelation, legitim. Die Breite der Aufspaltung nimmt mit steigender Temperatur zu, welche in einer Verbreiterung der Absorptionslinien sichtbar wird. Diese Exzitonen werden Wannier oder Wannier-Mott-Exzitonen genannt [Lia70, PS99].

Frenkel-Exzitonen

Die Frenkel Beschreibung eines angeregten Zwei-Teilchen-Zustands von molekularen Aggregaten oder isolierenden periodischen Festkörpern ist die Lösung des Hamiltonians des Systems, wenn die inter-molekularen Wechselwirkungen (beschrieben durch J) viel stärker sind, als die Exziton-Phonon-Wechselwirkung α . Für den Fall $\alpha/J \rightarrow 0$ werden angeregte Zustände als

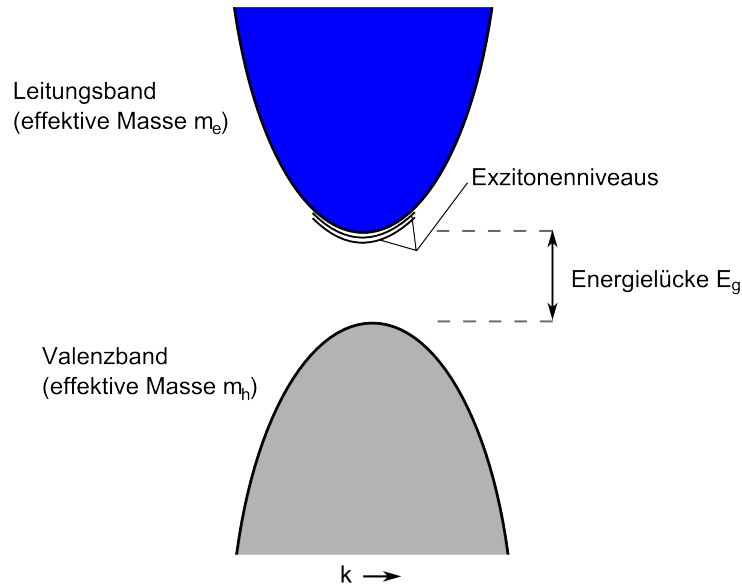


Abbildung 2.3.1: Lage der Exzitonen-Niveaus für eine einfache Bandstruktur quasifreier Elektronen eines direkten Halbleiters, bei dem Valenz- und Leitungsband bei $k = 0$ liegen, relativ zur Kante des Leitungsbandes.

Frenkel-Exzitonen bezeichnet [PS99]. Ein Frenkel-Exziton ist ein stark gebundenes Exziton mit Bindungsenergien bis zu 1 eV in organischen Festkörpern. Im Wesentlichen handelt es sich um den angeregten Zustand eines einzelnen Atoms, welcher aufgrund der Kopplung zu den Nachbaratomen in der Lage ist, sich von einem Atom zum anderen zu bewegen. Wie alle Anregungen in einer periodischen Struktur haben die Translationszustände der Frenkel-Exzitonen eine fortschreitende Wellenform, und auch die Verteilung der Eigenwerte besitzt eine wellenähnliche Form. Der Grundzustand des Kristalls aus N Atomen, vereinfacht dargestellt ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Atomen, ist gegeben durch

$$\psi_G = u_1 u_2 \cdots u_{N-1} u_N. \quad (2.3.3)$$

Dabei bezeichnet u_j den Grundzustand des j -ten Atoms. Betrachten wir ein einzelnes angeregtes Atom j in einem angeregten Zustand v_j , so erhalten wir folgende Beschreibung für das angeregte Gesamtsystem

$$\varphi_j = u_1 u_2 \cdots u_{j-1} v_j u_{j+1} \cdots u_N. \quad (2.3.4)$$

Diese Funktion φ_j beschreibt jedoch nicht die Wechselwirkung zwischen dem angeregten Atom und seinen Nachbarn. Der Einfachheit halber betrachten wir ein Atom/Molekül pro Einheitszelle, weshalb es aufgrund der Translationsäquivalenz zu keiner Davydov-Aufspaltung kommt. Die Wechselwirkung zwischen einem angeregten Atom und dem benachbarten, nicht angeregten Atom, welche dazu führt, dass die Anregungsenergie von Atom zu Atom übertra-

gen wird, wird durch die Anwendung des Hamilton-Operators auf die Funktion φ_j beschrieben

$$\mathcal{H}\varphi_j = \epsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1}). \quad (2.3.5)$$

Dabei bezeichnet ϵ die Anregungsenergie des freien Atoms, und T ist ein Maß für die Übertragungsrate der Anregung von j zu seinen nächsten Nachbarn $j - 1$ und $j + 1$. In dieser Darstellung des Hamiltonians wurde die dynamische Exziton-Exziton-Wechselwirkung vernachlässigt [AB03]. Da die Wechselwirkungsenergie mit den Nachbarn als kurzreichweitig angenommen wird, werden nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt. Die Lösungen von Gl. 2.3.5 sind Blochwellen der Form:

$$\psi_k = \sum_j (-1)^j \exp(ika) \varphi_j. \quad (2.3.6)$$

Die Eigenwerte des Problems ergeben sich, indem man \mathcal{H} auf ψ_k anwendet, zu

$$E_k = \epsilon + 2T \cos ka. \quad (2.3.7)$$

k bezeichnet den Wellenvektor, der durch die Anwendung periodischer Randbedingungen $k = 2\pi s/Na$ mit $s = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N - 1, \dots, \frac{1}{2}N$, festgelegt ist, und a beschreibt die Gitterkonstante. Abhängig von der Orientierung der Übergangsdipolmomente ist der Verlauf der Funktion der Eigenwerte E_k unterschiedlich. Für den Fall eines H-Aggregats (parallele Ausrichtung der Übergangsdipole) weist der Verlauf der Funktion der Eigenwerte E_k ein um $2T$ tiefer liegendes Exzitonen-Band als die Anregungsenergie ϵ am Rand der Brillouinzone auf. Für den Fall eines J-Aggregates (verkippte bzw. senkrechte Anordnung der Übergangsdipolmomente) besitzt die Funktion E_k ein um $2T$ höher liegendes Exzitonen-Band am Rand der Brillouinzone. In Abbildung 2.3.2 sind die Orientierung und Polarisation der Übergangsdipolmomente als eindimensionale lineare Kette in x -Richtung für ein H- und J-Aggregat dargestellt. In der Mitte der Brillouinzone ($k = 0$) sind die Dipole parallel ausgerichtet, wohingegen diese am Rand der Brillouinzone eine antiparallele Orientierung besitzen. Sind die Übergangsdipole senkrecht zur Ausbreitungsrichtung x orientiert (H-Aggregat), ist anhand der Polarisation erkennbar, dass eine antiparallele Orientierung energetisch günstiger ist. Somit befindet sich das energetische Minimum des Exzitonen-Bandes am Rand der Brillouinzone, siehe Abb. 2.3.2. Da die elektronische Anregung immer am Γ -Punkt ($k = 0$) der Brillouinzone stattfindet, jedoch am Rand der Brillouinzone die Zustände energetisch tiefer liegen, erfährt ein Exziton, welches Zustände nahe dem Rand der Brillouinzone einnimmt, eine Dephasierung der Übergangsdipolmomente. Am Rand der Brillouinzone sind die Übergangsdipolmomente gegenphasig. In J-Aggregaten ist die parallele Orientierung energetisch am günstigsten, weshalb das energetische Minimum am Γ -Punkt der Brillouinzone liegt, siehe Abb. 2.3.2. Die Breite der Exzitonen-Bänder ist im Allgemeinen durch die Wechselwirkung mit den translations-äquivalenten und den translations-inäquivalenten Molekülen im Kristall gegeben [SW07, Kit06]. Abbildung 2.3.3 veranschaulicht die Aufspaltung der Exzitonen-

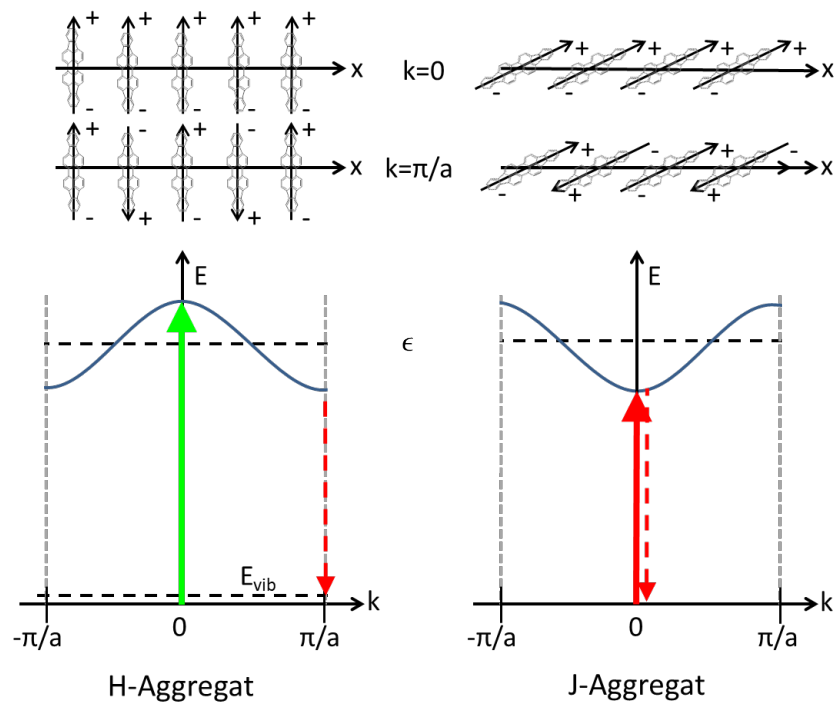


Abbildung 2.3.2: Exzitonen-Bandverlauf und Dipolorientierung für ein lineares H- und J-Aggregat (nach [Lan05]). Schematisch mit Pfeilen und +/- als Polarisation dargestellt sind die Übergangsdipolmomente für ein H- und J-Aggregat in der Mitte ($k = 0$) und am Rand der Brillouinzone ($k = \pi/a$), im oberen Bild skizziert. Im unteren Bild ist der Verlauf des Exzitonen-Bands innerhalb der 1. Brillouinzone gezeigt. Die dicken Pfeile in der Mitte der Brillouinzone deuten die Anregung, die gestrichelten Pfeile hingegen die Relaxation eines Exzitons an.

Bänder beim Übergang eines Dimers zu einem Kristall mit zwei Molekülen in der Einheitszelle, unter Berücksichtigung der Davydov-Aufspaltung. Die um den Beitrag $2I_{12}$ aufgespaltenen Dimer-Niveaus werden durch die Wechselwirkung mit den translations-inequivalenten Nachbarn energetisch verschoben. I_{12} ist die Resonanz-Wechselwirkungsenergie, welche den Austausch der Anregungsenergie zwischen Molekül 1 und 2 beschreibt. In einem Kristall mit zwei Molekülen pro Einheitszelle spaltet ein molekularer Zustand in zwei Davydov-Bänder auf. Bei vier nächsten translations-inequivalenten Nachbarn beträgt die Aufspaltung $4 \cdot 2I_{12}$. Die Davydov-Aufspaltung Δ_D wird durch die Energiedifferenz der Niveaus beider Bänder bei $k = 0$ gegeben. Optische Übergänge zu den Exzitonen-Bändern sind unterschiedlich polarisiert ($\perp \mathbf{b}$ und $\parallel \mathbf{b}$) [SW07], vergleiche Abb. 2.2.3, und besitzen deshalb im allgemeinen auch unterschiedliche Oszillatorstärken.

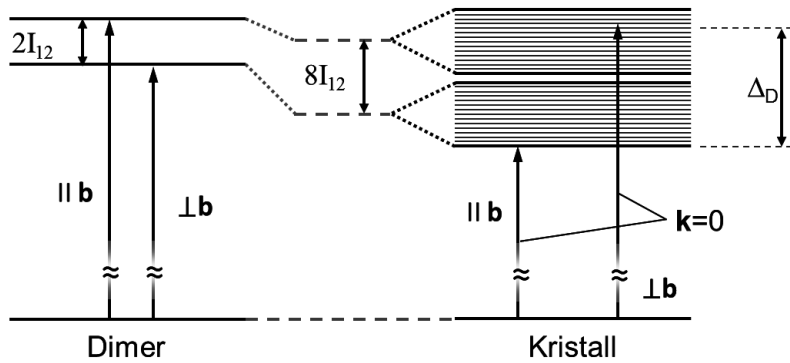


Abbildung 2.3.3: Veranschaulichung der Davydov-Aufspaltung und der Energieniveau-Verschiebung der Exziton-Bänder beim Übergang eines Dimers zu einem Kristall mit zwei Molekülen pro Einheitszelle.

Charge-Transfer-Exzitonen

Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Frenkel-Exzitonen, welche den Grenzfall exzitoni-scher Anregungszustände auf einem Molekül beschreiben, stellen Charge-Transfer (CT) Ex-zitonen elektronische Anregungszustände dar, bei denen der Elektronen-Loch-Abstand sich auf das Nachbar- oder übernächste Nachbarmolekül ausdehnt. Aufgrund ihrer Delokalisierung über ein Molekül hinaus, wurden CT-Exzitonen auch als ionische Zustände beschrieben. Diese Anregungszustände sind neutral aber polar und können sich frei durch den Kristall bewegen (delokalisierte Exzitonen) oder auch lokal immobilisiert (gefangen) sein. Obwohl ein CT-Exziton als Ionen-Paar angesehen werden kann, trägt dieses kein Netto-Dipolmoment, da in Summe ein CT-Exziton genauso viele rechts, als auch links polarisierte Zustände besitzt. Die CT-Exzitonen-Zustände liegen im Allgemeinen innerhalb der Bandlücke mit Energien, welche gegeben sind durch Gl. 2.3.1. Bei aromatischen Molekülkristallen, welche aus nur ei-ner Sorte von Molekülen aufgebaut sind, sind CT-Zustände im optischen Spektrum kaum zu detektieren. Diese besitzen schwache Oszillatorstärken von $f = 10^{-4} - 10^{-2}$, aufgrund ihrer schwachen Polarität und inter-molekularen Kopplung [SWB81]. Die Oszillatorstärke f ist proportional zu

$$f \propto E^{ex} \mathbf{M}^2, \quad (2.3.8)$$

dem Quadrat des induzierten Übergangsdipolmoments \mathbf{M} und der Anregungsenergie E^{ex} [NJT09, Hil82]. Zum Vergleich besitzt der HOMO-LUMO-Übergang des DIP bei 528 nm eine Oszillatorstärke von $f = 0,764$ [HSG⁺08]. Zudem liegen ihre Anregungsenergien hö-her als die von Frenkel-Exzitonen. Im Gegensatz dazu sind CT-Anregungen in Kristallen, welche aus zwei verschiedenen Molekülen aufgebaut sind, häufig die dominanten niedrigsten Anregungszustände [SW07, PS99]. Aus quantenmechanischer Sicht müssen CT-Zustände in das komplette Basissystem der Wellenfunktionen angeregter Zustände im Kristall eingebun-den und mit den Frenkel-Zuständen superpositioniert werden. Damit beeinflussen sie sowohl

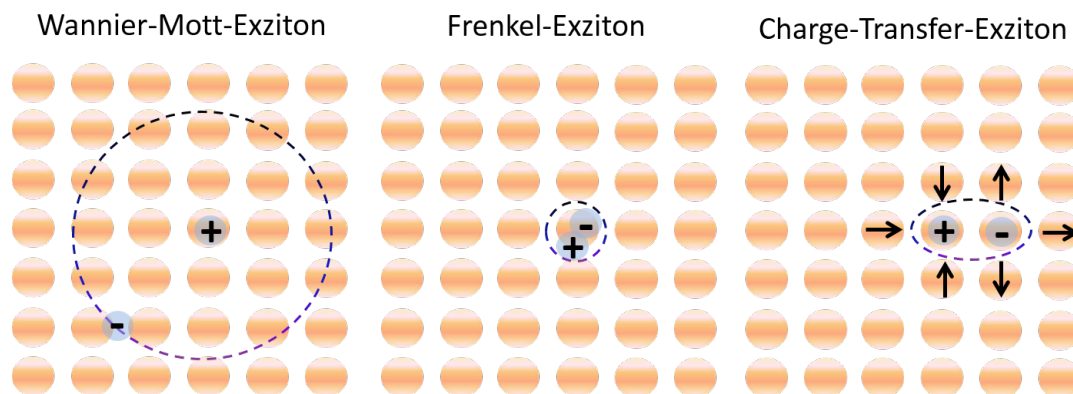


Abbildung 2.3.4: Darstellung der unterschiedlichen exzitonischen Spezies: Wannier-Mott-Exziton, Frenkel-Exziton und Charge-Transfer-Exziton mit elektrostatischer Abschirmung durch die Umgebung.

die Davydov-Aufspaltung, als auch die vorhergesagten Polarisationsverhältnisse. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem polyaromatischen Molekül Diindenoperylen, dessen experimentell gemessenes Absorptionsspektrum bzw. die dielektrische Funktion in dünnen Schichten theoretisch unter Einbeziehung von CT- und Frenkel-Exzitonen angemessen wiedergegeben werden kann [HSG⁺08].

In Abbildung 2.3.4 ist eine Übersicht der zuvor charakterisierten Exzitonen-Arten gegeben.

Oberflächen-Exzitonen

Oberflächen-Exzitonen beschreiben Anregungszustände im Kristall, welche von den Molekülen an der Oberfläche herrühren. Anders als im Volumen des Kristalls, sind Moleküle an der Oberfläche aufgrund des Bruchs der Translationssymmetrie nicht von allen Seiten von anderen Molekülen umgeben. Diese geringere Anzahl von Nachbarmolekülen führt zu einer geringeren und anisotropen Verschiebungsenergie D und einer stark anisotropen Exzitonen-Transfer-Wechselwirkung J . Somit sind die Energieniveaus der Oberflächen-Exzitonen gegenüber denen des freien Moleküls verschoben und liegen höher als die der entsprechenden Volumen-Exzitonen. Die Oszillatorstärke der Oberflächen-Exzitonen ist mehrere Größenordnungen kleiner, als die der Volumen-Frenkel-Exzitonen, und die Spektren von Oberflächen- und Volumen-Exzitonen liegen bei Raumtemperatur im verbreiterten Absorptionsspektrum im gleichen Energiebereich, weshalb Oberflächen-Exzitonen schwierig zu detektieren sind [PS99, SW07, OBG⁺81].

2.3.2 Energie-Transfer

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Bewegung von Exzitonen durch einen Molekülkristall als reiner Energietransport beschrieben. Dieser Energie-Transfer kann im Allgemei-

nen entweder strahlend oder nicht strahlend stattfinden. Hierbei gibt es drei Mechanismen des Energietransports, welche die Bewegung von Exzitonen beschreiben. Dazu gehören der Kaskaden-Energie-Transfer, der Förster-Transfer und der Dexter-Transfer. Der Kaskaden-Energie-Transfer beinhaltet die Emission und anschließende Absorption eines Photons zwischen zwei Molekülen. Dieser Transfer-Mechanismus findet über weite Längenskalen im Bereich der Absorptionstiefe statt und wird auch häufig Reabsorptions- oder strahlender Energie-Transfer genannt. Voraussetzung für diesen Transfer-Mechanismus ist ein vorhandener Überlapp zwischen dem Absorptions- und Emissionsspektrum des jeweiligen Materials, sowie eine geeignete Ausrichtung der beteiligten Dipolmomente. Der Reabsorptions-Effekt macht sich in einer Verlängerung der Singulett-Exzitonen-Lebensdauer bemerkbar, da die Fluoreszenz im Kristall ein weiteres Exziton erzeugt, anstatt den Kristall zu verlassen. Der damit verbundene Anstieg der Lebensdauer kann bis zu einem Faktor Zwei betragen [PS99]. Jedoch ist dieser Mechanismus vernachlässigbar, wenn die Lebensdauer der Exzitonen ($\sim 10^{-8}$ s) viel länger ist, als die Zeit, die ein Exziton benötigt, um durch andere Mechanismen zwischen den Molekülen zu migrieren [MH14, For59].

Der nicht-strahlende Energie-Transfer zwischen zwei Molekülen in einem Kristall wird quantenmechanisch als Resonanz-Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Multipol-Strahlungsfeldern der beiden Moleküle in Form des Austausches eines virtuellen Photons ausgedrückt [Pow75]. Bei Singulett-Singulett-Übergängen bei einem Singulett-Grundzustand dominiert der Wechselwirkungsmechanismus zwischen zwei Dipolen (Förster-Transfer), wohingegen für Triplett-Triplett-Übergänge mit einem Singulett-Grundzustand die quantenmechanische Austausch-Wechselwirkung die dominierende Rolle spielt (Dexter-Transfer). Aufgrund der Dipolwahlregel ist der Förster-Transfer für Triplett-Übergänge bei einem Triplett-Grundzustand erlaubt.

Förster-Energie-Transfer

Der Förster-Transfer ist ein nicht-strahlender Energie-Transfer, der aufgrund der dipolaren Kopplung des elektromagnetischen Feldes zwischen einem Donator- und Akzeptor-Molekül stattfindet. Desweiteren ist ein spektraler Überlapp zwischen dem Emissions-Spektrum des Donators und dem Absorptions-Spektrum des Akzeptors entscheidend für einen effektiven Energie-Transfer. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung elektromagnetischer Felder beim Förster-Energie-Transfer gegenüber dem direkten Austausch von Elektronen dominiert, erfolgt dieser Energie-Transfer strahlungslos im leeren Raum bzw. Kristallvolumen. Die Raten-gleichung für einen spektroskopischen Übergang wird mit Fermi's Goldener Regel beschrieben durch:

$$k_r = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_i | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_f \rangle \right|^2 \rho(E), \quad (2.3.9)$$

mit $\rho(E)$ der Dichte der finalen Donator- und Akzeptorzustände, Φ_i der Wellenfunktion des Anfangszustandes, Φ_f der Wellenfunktion des Endzustandes und $\hat{\mathbf{H}}$ dem Wechselwirkungsoperator. Die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs zwischen einem angeregten

Zustand und dem Grundzustand wird durch das Übergangsdipolmoment M

$$M = \int \varphi_1^* \cdot e\vec{r} \cdot \varphi_2 dV \quad (2.3.10)$$

gegeben. Dabei bezeichnet φ_1^* die konjugiert komplexe Wellenfunktion des Moleküls im Grundzustand, φ_2 die Wellenfunktion des Moleküls im angeregten Zustand, e ist die Elementarladung und \vec{r} die Abstandscoordinate. Klassisch gesehen, wird die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Punktdipolen beschrieben durch:

$$E_{dipol-dipol} = \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p_D p_A}{d_{DA}^3}. \quad (2.3.11)$$

Hierbei bezeichnet κ den Geometriefaktor, welcher von der Orientierung der beiden Punktdipole zueinander abhängt, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante, p_D ist der Wert des elektrischen Dipolmoments des Donators, p_A ist der Wert des elektrischen Dipolmoments des Akzeptors und d_{DA} ist der mittlere Abstand zwischen den Dipolen. Somit erhält man für das Matrixelement aus Gl. 2.3.9:

$$\left| \langle \Phi_i | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_f \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_{D^*} \varphi_A \left| \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p_D p_A}{d^3} \right| \varphi_D \varphi_{A^*} \right|^2 = \frac{\kappa^2}{16\pi^2\epsilon_0^2} \cdot \frac{R_D^2 R_A^2}{d^6}. \quad (2.3.12)$$

Mit R_A und R_D den Übergangsdipolmomenten für die Übergänge $D^* \rightarrow D$ und $A \rightarrow A^*$. Aufgrund der Unschärferelation muss Gl. 2.3.9 zunächst differenziell geschrieben werden, bevor diese integriert wird. Damit ergibt sich folgende differentielle Ratengleichung:

$$dk_r = \frac{\kappa^2}{4\hbar\epsilon_0^2} \cdot \frac{\rho(E)}{d^6} dR_A^2 dR_D^2. \quad (2.3.13)$$

Die Zustandsdichte $\rho(E)$ kann experimentell durch das Überlappintegral $\int \epsilon_A(\lambda) F_D(\lambda) \lambda^4 d\lambda$, mit der normierten Fluoreszenz-Intensität $F_D(\lambda)$ des Donators und dem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_A(\lambda)$, bestimmt werden. Somit ergibt sich die Ratengleichung k_F des Förster-Transfers für zwei Punktdipole zu:

$$k_F = \frac{9000 \cdot \ln(10) \kappa^2}{128\pi^5 n^4 N_A \tau} \cdot \frac{\eta_{PL}}{d^6} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) d\lambda. \quad (2.3.14)$$

Hierbei bezeichnet η_{PL} die Photolumineszenz (PL) - Effizienz des angeregten Zustands, n ist der Brechungsindex bei der Wellenlänge λ , des maximalen spektralen Überlapps und N_A die Avogadro-Konstante. Desweiteren kann die Ratengleichung des Förster-Transfers für zwei Punktdipole durch den inter-molekularen Abstand d , die Exzitonen-Lebensdauer τ und den Förster-Radius für den Energie-Transfer R_0 beschrieben werden durch:

$$k_F(d) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{d} \right)^6. \quad (2.3.15)$$

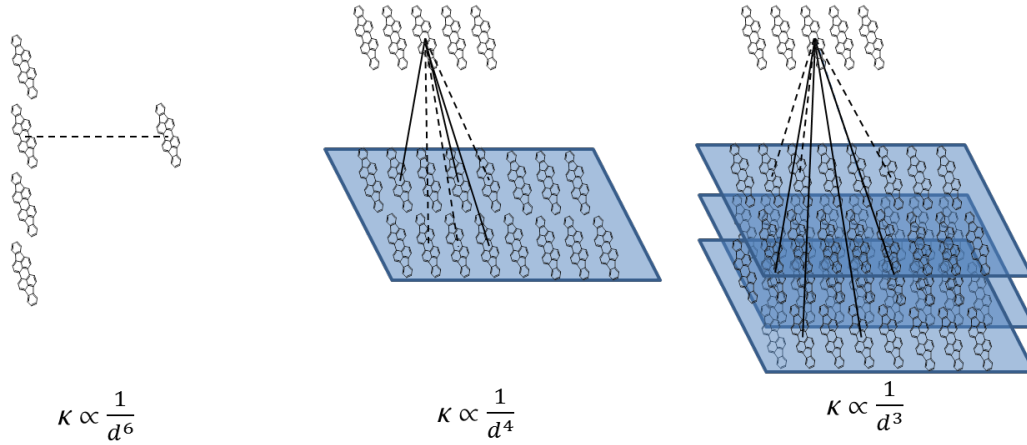


Abbildung 2.3.5: Darstellung von drei unterschiedlichen Geometrien zur Bestimmung der Abhängigkeit des inter-molekularen Abstands beim Förster-Energie-Transfer: Punkt-zu-Punkt (links), Punkt-zu-Fläche (mitte), Punkt-zu-Ebenen (rechts).

Am Abstand $d = R_0$ ist die Rate des Förster-Energie-Transfers gleich der Summe aller anderen Raten für die Exzitonen-Relaxation. Die Abhängigkeit der Ratengleichung vom inter-molekularen Abstand von $1/d^6$ im Fall von einzelnen, punktförmigen Molekülen, ändert sich zu $1/d^4$ im Fall einer zweidimensionalen Monolage und zu $1/d^3$ für den dreidimensionalen Fall einer semi-infiniten Schichtfolge, wie in Abbildung 2.3.5 dargestellt. Anzumerken ist, dass die Abhängigkeit des inter-molekularen Abstandes in allen drei Fällen Punktdipole betrachtet. [SM06, SPBE⁺07, LH10].

Der Förster-Radius R_0 berechnet sich über Gl. 2.3.14 zu [HHA⁺09, For59]:

$$R_0^6 = \frac{9000 \cdot \ln(10) \eta_{PL} \kappa^2}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda. \quad (2.3.16)$$

Der Dipol-Orientierungsfaktor κ^2 trägt in amorphen Systemen den Wert $0,845\sqrt{2/3}$ und lässt sich für geordnete, kristalline Molekülanordnungen aus der Gleichung

$$\kappa^2 = (\cos(\theta_{AD}) - 3 \cos(\theta_A) \cos(\theta_D))^2 \quad (2.3.17)$$

berechnen. Der Orientierungsfaktor κ , welcher Werte zwischen Null und Vier annehmen kann, wird beschrieben durch den Winkel θ_{AD} zwischen dem Donator- und Akzeptor-Dipol, und den Winkeln θ_A und θ_D zwischen dem jeweiligen Akzeptor- und Donator-Dipol und der molekularen Stapelrichtung [Pow75, PS99, For59, MH14]. Abbildung 2.3.6 verdeutlicht die Winkelabhängigkeit des Orientierungsfaktors κ^2 für drei ausgewählte Dipolorientierungen. Der Förster-Energie-Transfer erfolgt typischerweise über eine Längenskala von $R_0 = 1-10$ nm, die groß ist im Vergleich zum inter-molekularen Abstand (≈ 1 nm) [Sch03a, SM06, SPBE⁺07, LH10, HHA⁺09].

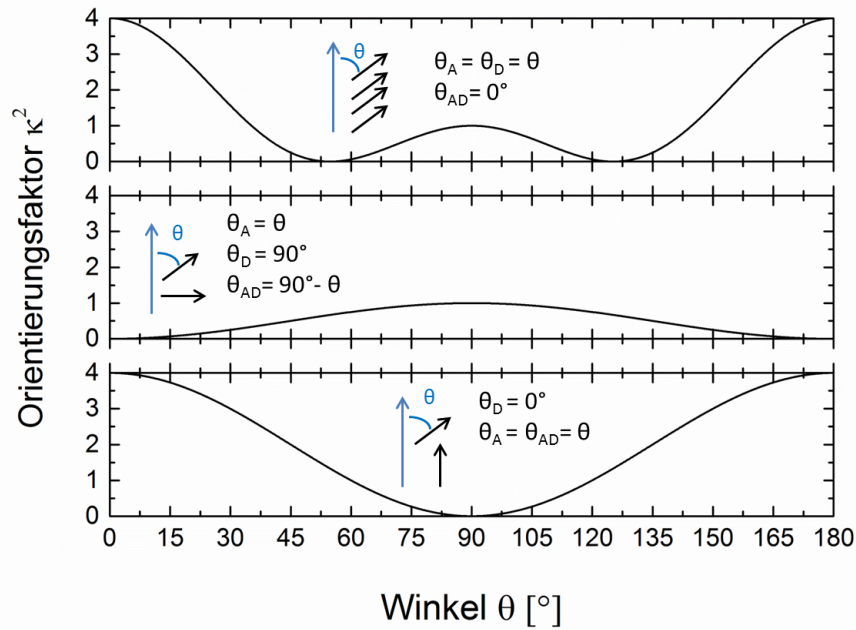


Abbildung 2.3.6: Winkelabhängigkeit des Dipol-Orientierungsfaktors κ als Funktion der Dipol-Ausrichtung in der Ebene („*in-plane*“).

Dexter-Energie-Transfer

Der resonante Förster-Energie-Transfer wurde von Dexter [Dex53] zusätzlich um die Austausch- und höhere Multipol-Wechselwirkungen, welche auf kleinen Abständen zum Tragen kommen, erweitert. In diesem Regime bestimmt die Form der Moleküle und deren lokale Elektronendichte, auf welche Weise die Coulomb-Wechselwirkung korrekt dargestellt wird, da sich diese wesentlich auf die kurzreichweitigen Transfermatrixelemente auswirkt. Schließlich sollte ein direkter Ladungsaustausch auftreten, wenn sich die Elektronendichte des Donators mit der des Akzeptors überlagert. Die Transfer-Theorie nach Dexter beschreibt effektiv die Orbital-Wechselwirkung, welche den Elektronen-Austausch bewirkt. Dieser Mechanismus erfordert den Überlapp der Elektronendichten des angeregten Donatormoleküls mit dem benachbarten Grundzustand des Akzeptormoleküls unter der Annahme sphärischer Orbitale. Die Raten-gleichung für den Dexter-Energie-Transfer ergibt sich daraus zu

$$\kappa_D(d) = KJ \exp\left(-\frac{2d}{L}\right). \quad (2.3.18)$$

Dabei bezieht sich K auf die spezifische Orbital-Wechselwirkung, J ist das spektrale Überlapp-Integral, normiert auf den Extinktionskoeffizienten des Grundzustand-Moleküls und L ist der Van-der-Waals Radius. Im Gegensatz zum Förster-Transfer hängt der Dexter-Transfer nicht von der Größenordnung des Extinktionskoeffizienten des Akzeptor-Moleküls ab [MH14]. Der Dexter-Transfer ist ein kurzreichweitiger nächste-Nachbarn-Prozess mit typischen Längenskalen von 0,1 - 1 nm [Sch03a]. Da der Dexter-Energie-Transfer auf dem phy-

sikalischen Austausch von Elektronen basiert, kann dieser auch zwischen nicht-strahlenden Zuständen (z.B. zwischen einem Singulett und einem Triplett-Zustand) erfolgen.

2.3.3 Exziton-Phonon Wechselwirkung

In realen Festkörpern sind den elektronischen Anregungszuständen, wie z.B. den Exzitonen, zusätzliche Energiebeiträge durch Gitteranregungen in Form von Phononen überlagert. Obwohl diese Anregungen nicht direkt durch elektromagnetische Felder optischer Frequenzen angeregt werden, spielen sie dennoch eine wichtige Rolle für die optischen Eigenschaften organischer Halbleiter, da sie an Exzitonen koppeln können und somit deren Besetzungsdichte und Dynamik beeinflussen. Dieser Einfluss macht sich beispielsweise in einer homogenen Aufweitung der exzitonischen Absorptionsbänder, durch die thermisch bedingte, starke Besetzung von niederenergetischen Phononenmoden, bemerkbar. Die Ursache der Exziton-Phonon-Kopplung liegt in der Abhängigkeit des Hamilton-Operators für Frenkel-Exzitonen vom Molekülabstand. Durch das Auftreten von Phononen wird der molekulare Abstand periodisch moduliert und führt somit zu einer dynamischen Kopplung zwischen Exziton und Phonon [AB03]. Die Exziton-Phonon-Kopplungsenergie für lokale Phononen liegt dabei im Bereich der exzitonischen Bandbreite (einige hundert meV) [Hei09]. Im Gegensatz dazu ist die Exziton-Phonon-Kopplungsenergie mit nicht-lokalen Phononen sehr viel geringer und liegt in der Größenordnung von meV [CCdSF⁺07].

Die Streuung von Exzitonen an Phononen ist von enormer Bedeutung für deren Relaxations- und Transportprozesse. In Analogie zur Elektron-Phonon-Streuung zwischen stark gebundenen Elektronen, welche mit lokalen (Holstein-Modell) und nicht lokalen Phononen (Peierls-Modell) wechselwirken, kann für die Exziton-Phonon-Streuung der Hamiltonian im Holstein-Peierls-Modell, welcher sich aus einem exzitonischen Term, einem Phononen-Term, sowie einem Exzitonen-Phononen-Kopplungsterm zusammensetzt, wie folgt geschrieben werden [HSS⁺04, OBH10]:

$$H = \sum_{mn} \varepsilon_{mn} a_m^\dagger a_n + \sum_{Q=q\lambda} \hbar\omega_Q \left(b_Q^\dagger b_Q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{mnQ} \hbar\omega_Q g_{Qmn} \left(b_Q^\dagger + b_{-Q} \right) a_m^\dagger a_n. \quad (2.3.19)$$

Dabei bezeichnen $a_m^{(\dagger)}$ und $b_Q^{(\dagger)}$ die Vernichtung (Erzeugung) eines Exzitons auf der Seite \mathbf{R}_m im Realraum mit der Energie ε_{mn} und die eines Phonons mit dem Wellenvektor q in der Mode λ [OBH09, HSS⁺04]. Für den nicht-wechselwirkenden Fall ist $g_{Qmn} = 0$ und die exzitonischen Bandbreiten werden über das Transfer-Integral ε_{mn} bestimmt. In Gl. 2.3.19 wird sowohl die Kopplung von Exzitonen mit lokalen ($m = n$, Holstein-Modell), als auch nicht-lokalen ($m \neq n$, Peierls-Modell) berücksichtigt. Die Exzitonen-Phononen-Streuung hat in organischen Halbleitern, welche üblicherweise eine starke Exziton-Phonon-Kopplung aufweisen, zur Folge, dass Exzitonen im Extremfall „getrappt“ (aus dem Englischen von „to trap“ = einfangen) und damit immobilisiert werden. Diese „*self-trapping*“ Mechanismen werden auch Exziton-Polaron-Bildung genannt [Mat95, RSBT13, AB03]. Die energetische Tiefe der „*self-trapping*“

Zustände steht in guter Übereinstimmung mit der Exziton-Phonon-Kopplungskonstante g . Die Kopplungskonstante g ist definiert über

$$g \equiv E_R/B. \quad (2.3.20)$$

Mit E_R der Relaxationsenergie eines lokalisierten Exzitons und B der Energiedifferenz zwischen dem Zentrum des Exzitonbands und der Bandunterkante bei $\mathbf{k} = 0$ [Toy03]. Die Beziehung zwischen der „*self-trapping*“-Tiefe und g suggeriert, dass bei einer starken Exziton-Phonon-Kopplung die Exzitonen stark „selbst-getrappt“ werden. Desweiteren ist die Annahme gerechtfertigt, dass die Kopplungskonstante g in Abhängigkeit vom Abstand zu den nächsten-Nachbar-Molekülen steht [Mat95]. Der Fall $g > 1$ beschreibt eine starke Exziton-Gitter-Wechselwirkung, welche in einer Lokalisierung des Exzitons an einem Gitterplatz resultiert. Das Exziton verhält sich wie ein klassisches Teilchen, welches thermisch aktiviert von Molekül zu Molekül hüpfen kann. Dieser exzitonische Zustand verliert aufgrund der Wechselwirkung mit dem Phononenbad seine Phasenbeziehung auf einer kürzeren Zeitskala, als er für den Übergang zwischen benachbarten Molekülen benötigt. Die photogenerierten Exzitonen unter dem Einfluss einer starken Exziton-Phonon-Kopplung können sowohl auf direktem Weg, als auch auf indirektem Weg, in die „*self-trapped*“ exzitonischen Zustände relaxieren. Der indirekte Weg beschreibt hierbei die Relaxation über den niedrigsten Zustand freier Exzitonen, gefolgt von einem Tunnelprozess in den getrappten Zustand. Der direkte „*self-trapping*“-Prozess hingegen erfolgt direkt in den „*self-trapped*“ Exziton-Zustand [Mat95]. Aufgrund einer starken Exziton-Phonon-Wechselwirkung können Exzitonen zudem in nicht-strahlende sog. „*dark states*“ (Dunkelzustände) relaxieren.

Im Gegensatz dazu ist für $g < 1$ die Exziton-Phonon-Kopplung schwach, und dem Exziton wird ein freier, räumlich ausgedehnter Charakter zugeschrieben. Die Exzitonen propagieren zwischen den einzelnen Streuprozessen als ein Wellenpaket mit einer wohldefinierten Gruppengeschwindigkeit. Die kinetischen Eigenschaften dieser kohärenten Exzitonen unter dem Einfluss einer schwachen Exziton-Phonon-Wechselwirkung werden mit der Boltzmann-Gleichung beschrieben.

In der allgemeinen theoretischen Beschreibung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung kann der Hamilton-Operator in folgender Weise geschrieben werden [Gro70]:

$$H = H_{ex} + H_{ph} + H_{int}. \quad (2.3.21)$$

H_{ex} beschreibt den Hamiltonian für ein Frenkel-Exziton-Band in einem perfekten, starren Kristall (bei $T = 0$ K). H_{ph} ist der Hamiltonian eines freien Phonons und H_{int} ist der Wechselwirkungs-Hamiltonian zwischen Exziton und Phonon. H_{int} kann in zwei Terme aufgespalten werden, wobei der erste Term die Wechselwirkung eines angeregten Zustands an der Gitterposition n mit einem optischen Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q} beschreibt. Der zweite Term bezieht sich auf die durch ein Phonon induzierte Wechselwirkung mit Exzitonen an unterschiedlichen Gitterplätzen. Eine genauere theoretische Betrachtung und Herleitung

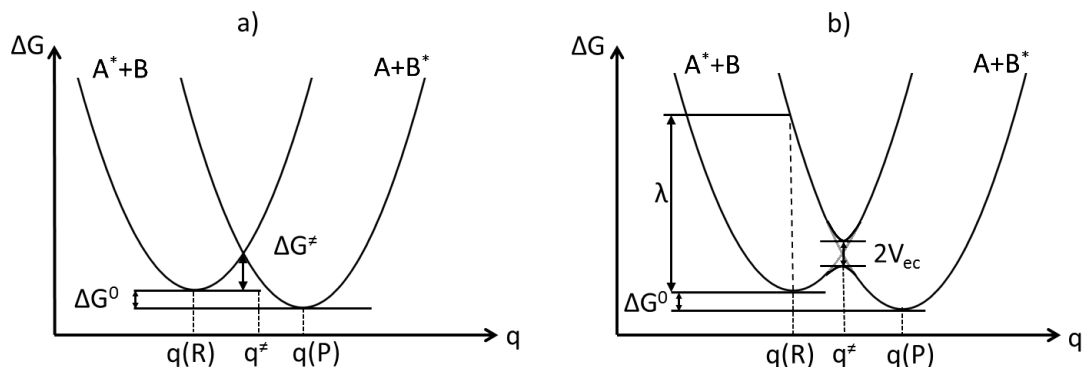


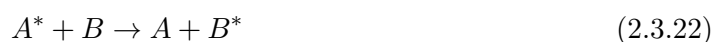
Abbildung 2.3.7: Beschreibung eines Exzitonentransfers zwischen zwei Molekülen A und B im diabatischen a) und adiabatischen Bild b). Die y -Achse repräsentiert die Freie Energie ΔG und die x -Achse die generalisierte Koordinate dargestellt durch der Kernkoordinate q .

dieser Interaktion ist im Rahmen dieser Arbeit zu ausführlich, weshalb an dieser Stelle auf die Fachliteratur [Toy03, Gro70, AB03, Toy58] verwiesen.

2.3.4 Exzitonentransport

Exzitonischer Hüpftransport (Marcus-Hush Theorie)

Die ursprüngliche Theorie des Elektronentransfers wurde von R. A. Marcus im Jahr 1956 entwickelt [Mar56b, Mar56a, Mar57a, Mar57b, Mar65] (Nobelpreis 1992 [Mar93]). Diese beruht zunächst auf nicht-adiabatischen Zuständen und bezog sich auf den Transfer in der „äußeren Schale“ („*outer-sphere*“), in welcher die Wechselwirkung zwischen den relevanten Orbitalen der Reaktanten gering ist. Diese Beschreibung wurde von Hush [Hus58] auf Reaktionen der „inneren Schale“ (*inner-sphere*), für z. B. kovalente Bindungen, erweitert. Diese Theorie kann nicht nur für den Elektronentransfer, als auch für den Exzitonentransport angewendet werden. Der Exzitonentransfer wird in diesem Modell durch einen Art „Hüpftransport“ beschrieben, bei welchem das auf einem Molekül lokalisierte Exziton mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einem anderen Molekül hüpfert. Dieser Transport ist inkohärent. Zur Beschreibung der Marcus Theorie betrachten wir die allgemeine Exzitonentransfer Reaktion



relativ zur generalisierten Konfigurationskoordinate q , siehe Abb. 2.3.7. Hierbei bezeichnen A und B zwei unterschiedliche Atome oder Moleküle, $A^* + B$ und $A + B^*$ die diabatischen (nicht interagierenden) Zustände und $*$ beschreibt den jeweiligen angeregten Zustand [Cra04]. Um die finalen Zustände zu erreichen, muss die Barriere ΔG^\ddagger , welcher der Aktivierungsenergie

entspricht, an der Übergangsstruktur, dem Schnittpunkt beider Parabeln, überwunden werden. ΔG^0 ist die Differenz der Gibbschen Freien Energie vor und nach dem Hüpfprozess. Der zentrale Gedanke im Marcus Verfahren ist, dass die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger aufgespalten werden kann in eine intrinsische Aktivierungsenergie ΔG_0^\ddagger , welche charakteristisch für den Reaktionstyp ist, und eine thermodynamische Korrektur aufgrund unterschiedlichen Energien von Reaktanten und Produkten [Jen07, Pfi11]. Um das Interagieren der Zustände mit zu berücksichtigen, wechselt die Beschreibung ins adiabatische Bild. Diese Wechselwirkung wird durch das elektronische Kopplungselement V_{ec} , auch bekannt als Transferintegral, beschrieben, siehe Abb. 2.3.7 b). Hierbei bezeichnet $A^* + B$ den ursprünglichen Reaktanten-Zustand und $A + B^*$ den Produktzustand. Die Relaxation der Struktur nach einem vertikalen Übergang von Anfangs- in den Endzustand beschreibt die Reorganisations-Energie λ . Die Hüpftrate k wird in der semi-klassischen Marcus Theorie beschrieben durch:

$$k = \frac{|V_{ec}|}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (2.3.23)$$

Hierbei bezeichnen k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Herleitung der Hüpftrate k erfolgt aus Fermi's Goldener Regel. Für eine detaillierte Beschreibung sei an dieser Stelle auf ergänzende Fachliteratur [Cra04, Jen07, KP95a, Mar56b, Mar56a, Mar57a, Mar57b, Mar65, Hus58] verwiesen. Eine alternative Herangehensweise zur Beschreibung des „Hüpfmechanismus“, welcher die inkohärente Bewegung von Exzitonen charakterisiert, beruht auf der zeitabhängigen Störungstheorie und Fermi's Goldener Regel. Hierbei wird die „Hüpftrate“ von der Stelle i nach j ausgedrückt durch

$$\nu_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{ji}^2 J. \quad (2.3.24)$$

Dabei bezeichnet V_{ji} den elektronischen Kopplungs-Parameter, \hbar ist das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und J ist die Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte (FCDW), welche gegeben ist durch

$$J = \int D^{abs}(E) D^{em}(E) dE. \quad (2.3.25)$$

Diese bezieht die Molekülschwingungen ein und wird durch den spektralen Überlapp der Zustandsdichte der Donator Emission $D^{em}(E)$ und der Akzeptor Absorption $D^{abs}(E)$, genähert [SEDF14, FPS⁺08, SFE⁺14]. Inkohärenter Exzitonen-Transport (Hüpftransport) kommt zum Tragen, wenn die Exziton-Phonon-Kopplung stark und die Zustandsdichte schmal ist. Der Diffusionskonstanten-Tensor folgt in diesem Fall einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit, welche gegeben ist durch

$$D_{ij}(\bar{T}) \approx D_{ij}^0 \exp(-U_a/k_B \bar{T}). \quad (2.3.26)$$

Mit U_a der Aktivierungsenergie des Hüpftransportes, k_B der Boltzmann-Konstante, und \bar{T} als Konstante für $\bar{T} \ll T_D$ (mit T_D der Debye-Temperatur) bzw. $\bar{T} = T$ für $\bar{T} \gg T_D$ [AB03].

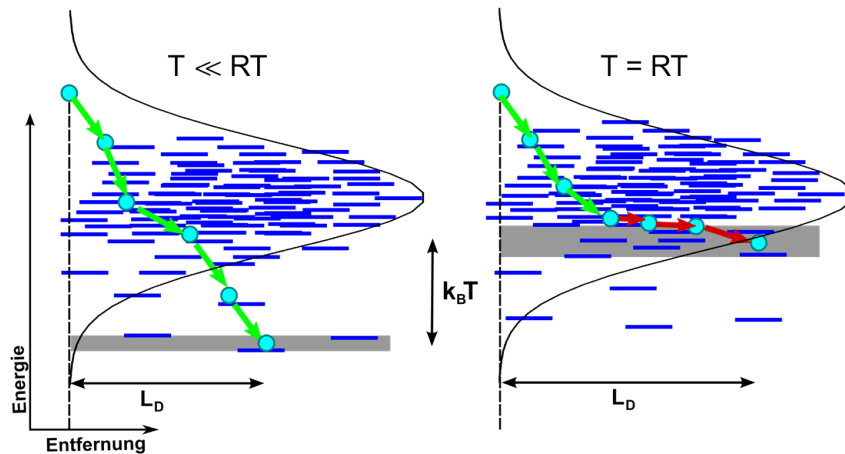


Abbildung 2.3.8: Schematische Darstellung des Exziton-Hüpftransportes bei tiefen Temperaturen ($T \ll RT$) und bei Raumtemperatur (RT) nach [Mik12]. Die gaußförmige Exziton-Zustandsdichte ist durch die Verteilung der möglichen Exziton-Energien (blaue Striche) dargestellt. Grau unterlegt ist die Zustandsenergie der Exziton-Zustände mit der höchsten Besetzungswahrscheinlichkeit nach der Abwärts-Relaxation der Anregung. Die Exziton-Phonon-Kopplung bestimmt die Lage des effektiven Transportniveaus, welches bei tiefen Temperaturen energetisch tiefer liegt und die exzitonischen Zustände dadurch stärker lokalisiert. Bei Raumtemperatur besitzen die Exziton mehr thermische Energie und können somit in Bereichen mit höherer Zustandsdichte diffundieren, was in einer größeren effektiven Diffusionslänge L_D resultiert.

Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Exziton-Diffusionskonstante für den Fall einer starken Exziton-Phonon-Wechselwirkung mit zunehmender Temperatur steigt, im Gegensatz zu dem Fall einer schwachen Exziton-Phonon-Kopplung. Die Temperaturabhängigkeit des exzitonischen Hüpftransportes bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur ist in Abbildung 2.3.8 schematisch im Energiebild einer gaußförmigen Exziton-Zustandsdichte-Verteilung dargestellt. Mit zunehmender Temperatur besitzen die Exziton im Anschluss an ihre Abwärtsbewegung nach der Anregung (grüne Pfeile in Abb. 2.3.8) mehr thermische Energie und können sich im höherenergetischen und mit mehr Zuständen bevölkerten Bereich der gaußförmigen Zustandsdichte bewegen (rote Pfeile in Abb. 2.3.8). Bei tiefen Temperaturen besitzen die Exziton nach ihrer Abwärtsrelaxation keine oder nur eine sehr geringe thermische Energie, um in höhere Zustände zu hüpfen und sind somit in den wenigen energetisch tief liegenden Zuständen lokalisiert.

Kohärenter Exziton-Transport

Kohärenter und inkohärenter Exziton-Transport können über die mittlere freie Weglänge der Exziton voneinander unterschieden werden. Ist die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung des Gitterabstandes, „hüpft“ das Exziton inkohärent durch das Gitter und

wird an jedem Molekül gestreut. Der Diffusionskoeffizient wird in diesem Fall durch die Gitterkonstante und die „Hüpf“-Zeit ausgedrückt. Im Gegensatz dazu, wenn die mittlere freie Weglänge größer ist als der molekulare Abstand, bewegt sich das Exziton kohärent über mehrere Gitterplätze, bevor es gestreut wird und eine Beschreibung der Exzitonen-Bewegung in einem bandartigen Schema ist angebracht [Pow75]. Für den Fall eines physikalischen Dimers besitzen die stationären Zustände $\psi_{E(+)}$ und $\psi_{E(-)}$ wohldefinierte, zeitunabhängige Phasen in Abwesenheit von Wechselwirkungen mit der Umgebung, d. h. beide Zustände besitzen eine infinite Kohärenzzeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Anregungsenergie des zum Zeitpunkt $t = 0$ alleinig angeregten Moleküls (1) auf das Molekül (2) zur Zeit t transferiert wird, ist gegeben durch

$$P_2(t) = \frac{\beta^2}{\beta^2 + \Delta^2} \sin^2 \left(\frac{t\sqrt{\Delta^2 + \beta^2}}{\hbar} \right). \quad (2.3.27)$$

Dabei beschreibt β die inter-molekulare Wechselwirkungsenergie, und $\Delta = E_1 - E_2$ ist die Differenz in den Anregungsenergien der Moleküle. Für identische Moleküle gilt $\Delta = 0$. In Abwesenheit einer Kopplung an das Gitter oszilliert die Anregung kohärent zwischen den Molekülen 1 und 2. Unter Berücksichtigung einer Kopplung an das Gitter ist die Kohärenz der Dimer-Zustände über die relative Lebensdauer der Zustände $\psi_{E(+)}$ und $\psi_{E(-)}$ im Vergleich zu deren Resonanzperiode gegeben. Quantenmechanisch wird die Kohärenzzeit τ_α als die maximale Zeit beschrieben, in der eine Zustandsvariable α unverändert bleibt, sozusagen eine gute Variable für die Zeit $t < \tau_\alpha$ ist. Andere Systemkomponenten, wie beispielsweise Spinkomponenten, können sich ändern. Die, dem exzitonischen Zustand entsprechenden Wellenpakete werden durch einen Quasi-Impuls \mathbf{k} beschrieben. Somit ist die räumliche Kohärenzzeit τ_k die Zeit, für welche das Exziton durch den Quasi-Impuls \mathbf{k} charakterisiert ist. Als Konsequenz der Unschärferelation impliziert ein wohldefinierter Quasi-Impuls \mathbf{k} für die Zeit $t < \tau_k$ eine Delokalisierung in der räumlichen Koordinate \mathbf{R} [PS99]. Wellenfunktionen der Exzitonen mit einem bestimmten \mathbf{k} -Wert sind kohärent, bis ein Impulsaustausch mit einem Phonon oder einem stationären Gitterdefekt stattfindet. Die Kohärenzzeit τ_k ist im idealen kohärenten Fall gegeben durch die inverse Linienbreite der PL. Die Kohärenzlänge l_k beschreibt den Weg, den das Exziton mit dem Impulszustand \mathbf{k} während der Kohärenzzeit τ_k zurücklegt. Im Grenzfall $l_k = a$ (Gitterkonstante) bewegt sich das Exziton durch inkohärentes Hüpfen von Molekül zu Molekül. Aufgrund der zunehmenden Phonondichte mit steigender Temperatur nimmt die Kohärenzzeit und damit die Kohärenzlänge stark ab.

In organischen Halbleitern stellt die Beschreibung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung aufgrund der schmalen Breite exzitonischer Bänder ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ für Singulett- und 10 cm^{-1} für Triplett-Exzitonen) und der vergleichsweise gleich großen Exziton-Phonon-Wechselwirkung gegenwärtig eine große Herausforderung dar. Die adiabatische Näherung, der die Separation der Exziton-Bewegung von der Phonon-Bewegung zugrundeliegt, ist im Fall organischer Halbleiter nicht gültig. Im Gegensatz dazu sind in anorganischen Halbleitern die Gitterschwingungsenergien viel kleiner als die Exzitonen-Bandbreite, und die Exziton-Phonon-Wechselwirkung kann adiabatisch betrachtet werden. Im Grenzfall ausreichend niedriger oder hoher Temperaturen kann die Exzitonen-Bewegung als rein kohärent bzw. inkohärent be-

schrieben werden. Im allgemeinen Fall ist der Transport exzitonischer Zustände jedoch ein gekoppelter Prozess aus kohärenten und inkohärenten Beiträgen [SW07]. In der Theorie von Haken und Strobl [HS73] wird die Elektronen-Gitter-Kopplung in einer stochastischen Herangehensweise betrachtet, in welcher die Grenzfälle einer kohärenten und inkohärenten Bewegung durch die relativen Werte der statischen Wechselwirkungsenergie β und der Stärke der lokalen bzw. nicht-lokalen Fluktuationen γ_0 bzw. γ_l beschrieben werden. Im Fall $\gamma_0 < 2\beta$ ist die Exzitonen-Bewegung kohärent, wohingegen der Fall $\gamma_0 > 2\beta$ das inkohärente Limit beschreibt. In dieser Theorie wird die Exzitonen-Bewegung stochastisch verteilten Hüpfprozessen zugeschrieben [PS99]. Delokalisierte Exzitonen bewegen sich über einen kohärenten Mechanismus [Har74, OBH09], d. h. einen bandartigen Transport welcher durch die Boltzmann-Transport-Gleichung beschrieben wird [Kit06]. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D bei kohärentem Transport ist $D \approx T^{-1/2}$ und wird durch die Streuung an Phononen bestimmt [LGG⁺09].

Dieser Abschnitt diente der Definition der Begriffe „kohärenter“ und „inkohärenter“ Exzitonen-Transport und sollte die gegenwärtige Problemstellung bei dessen Beschreibung für organische Halbleiter erläutern. In der Literatur findet man hauptsächlich eine quantenmechanische Beschreibung des inkohärenten und kohärenten Transports von freien Ladungsträgern, jedoch selten von Exzitonen. In der quantenmechanischen Beschreibung wird der Transport mit Hilfe eines Separationsansatzes des kohärenten Transports, unter Ausschluss von Phononen-Streuung, und des inkohärenten Transports, mit Berücksichtigung der Phononen-Streuung, dargestellt. Hierbei wird nur dem inkohärenten Transport eine Phononen-Wechselwirkung zugeschrieben, welche jedoch hauptsächlich im Fall einer starken Phononen-Streuung zur Lokalisierung des elektronischen Zustands führt [Pow75, PS99, OBH09, Har74, vM81, AG82, AB03].

2.4 Exzitonen-Diffusion

In den Kapiteln zuvor wurde gezeigt, dass das Transferintegral ein Wandern des angeregten Zustandes zwischen den Molekülen ermöglicht. Die Mobilität der Exzitonen führt zu einem Transport der Anregungsenergie durch den Halbleiter ohne dabei Nettoladung zu verschieben. Unabhängig davon, ob die Bewegung kohärent, inkohärent oder ein gekoppelter Prozess aus kohärenten und inkohärenten Beiträgen ist, ist der Transport der Exzitonen über Entfernungen, welche größer als die mittlere freie Weglänge sind, immer diffusiv. Anders ausgedrückt, auf einer Zeitskala, welche größer ist als die typische Streuzzeit, wird der Exzitonen-Transport durch eine Diffusionsgleichung beschrieben. Innerhalb seiner Lebensdauer können mehrere Streueignisse stattfinden, bevor das Exziton durch spontane Emission, interne Umwandlung, oder Einfang durch Störstellen zerfällt. Der diffusive Exzitonen-Transport wird somit durch eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, welche sich aus der eindimensionalen Kontinuitätsgleichung unter Einbeziehung des 1. Fick'schen Gesetzes ergibt, beschrieben

$$\frac{\partial n_{ex}(z, t)}{\partial t} = D_{ex} \frac{\partial^2 n_{ex}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_{ex}(z, t)}{\tau_{ex}} + G(z, t). \quad (2.4.1)$$

Die Diffusionsgleichung beinhaltet die Exzitonen-Konzentration $n_{ex}(z, t)$ am Ort z zur Zeit t , die Exzitonen-Lebensdauer τ_{ex} , die Exzitonen-Diffusionskonstante D_{ex} und einen orts- und zeitabhängigen Exzitonen-Generationsterm $G(z, t)$. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung repräsentiert die Exzitonen-Bewegung durch Diffusion, der zweite Term die Exzitonen-Rekombination und der dritte die Exzitonen-Erzeugung durch Absorption. Die Exzitonen-Generationsrate $G(z, t)$ ist direkt proportional zur Intensität des optischen Feldes im Material, welches über das Absorptionsgesetz nach Lambert-Beer und optische Interferenz-Modelle im Detail bestimmt werden kann. Im Gleichgewichtszustand, welcher in den Experimenten dieser Arbeit aufgrund der kontinuierlichen Beleuchtung, d.h. Exzitonen-Erzeugung, immer gewährleistet ist, fällt der zeitabhängige Beitrag in der Diffusionsgleichung weg, und $\partial n_{ex}(z, t)/\partial t$ kann gleich Null gesetzt werden. Die charakteristische Längenskala der Diffusion ist die Exzitonen-Diffusionslänge L_D :

$$L_D = \sqrt{D_{ex}\tau_{ex}} \quad (\text{für 1D}). \quad (2.4.2)$$

Die Diffusionslänge L_D ist ein kritischer Parameter für organische Dünnschichtbauteile, da sie die charakteristische Weglänge festlegt, welche ein Exziton im Mittel zurücklegen kann, bevor es zerfällt [AB03, PYF03]. Die zugrundeliegende Dimensionalität des untersuchten Systems wird manchmal durch Hinzufügen eines Koeffizienten $\sqrt{1}$, $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{3}$ auf der rechten Seite von Gl. 2.4.2 für die Diffusion in ein, zwei oder drei Dimensionen, gekennzeichnet [MH14].

2.5 Theorie des Photolumineszenz-Quenching-Experiments

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Exzitonen-Diffusion in polyaromatischen organischen Materialien und der damit verbundenen Exzitonen-Diffusionslänge L_D . Eine geeignete Herangehensweise, um quantitative Informationen über den Exzitonen-Transport und L_D zu erhalten, ist die spektroskopische Methode des Photolumineszenz- (PL)- Quenchings, deren theoretische Grundlagen der Inhalt dieses Abschnitts sind. Im Experiment wird das PL-Signal dünner Schichten in Anwesenheit einer Quenching-Lage gemessen und mit dem PL-Signal der unbedeckten Organik-Schicht verglichen. Abbildung 2.5.1 demonstriert die möglichen exzitonischen Prozesse innerhalb der organischen Schicht in Gegenwart eines Quenchers. Der Anteil der Exzitonen, welcher innerhalb der Lebensdauer τ den Quencher erreicht, wird ausgelöscht und trägt nicht zum PL-Signal bei. Exzitonen, die innerhalb der Diffusionslänge L_D und ihrer Lebensdauer τ nicht in der Lage sind, den Quencher zu erreichen, rekombinieren strahlend in der Organikschicht. In der reinen Organikschicht ohne Quencher-Grenzfläche findet nur das zweite Szenario statt. Durch Variation der Schichtdicke der zu untersuchenden aktiven Schicht lassen sich Schlussfolgerungen auf die Exzitonen-Bewegung und L_D treffen. Die Bestimmung von L_D erfordert das Lösen der Diffusionsgleichung 2.4.1 unter Berücksichtigung geeigneter Randbedingungen und einer korrekten Beschreibung des Erzeugungsterms G_{ex} . Desweiteren ist die Wahl idealer Quenching-Materialien von essentieller Bedeutung. Ein ge-

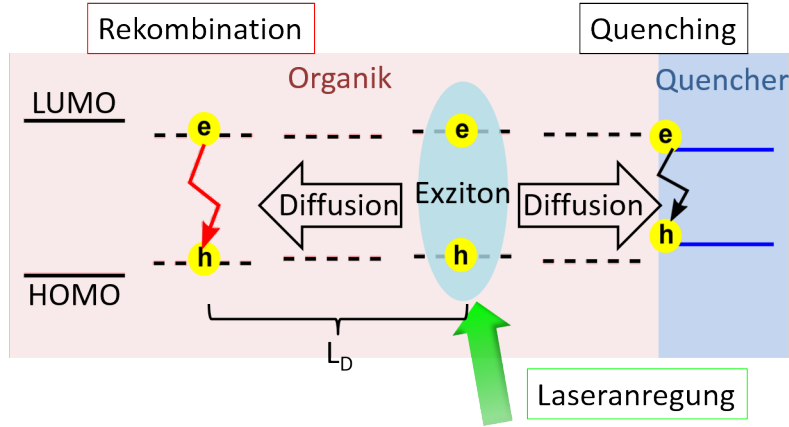


Abbildung 2.5.1: Schematische Darstellung des PL-Quenching Prinzips. Exzitonen, welche innerhalb ihrer Lebensdauer τ_{ex} die Quencher-Grenzfläche erreichen, werden nicht strahlend ausgelöscht, wohingegen Exzitonen, welche die Quencher-Grenzfläche nicht erreichen oder in der reinen Organikschicht ohne Quencher erzeugt werden, strahlend rekombinieren.

eignetes Quenching Material sollte ein ausreichend großes Energielevel-Offset im Vergleich zum aktiven Material besitzen, um Exzitonen auszulöschen. Diese Auslöschung kann über Exzitonen-Dissoziation oder Energietransfer stattfinden. Im letzteren Fall ist es wichtig, ein Material mit einer geringen Quantenausbeute zu wählen, um Überlagerungen beider Materialien (aktives Material und Quencher) im PL-Signal zu vermeiden. Desweiteren ist bei Überlapp des Photolumineszenz-Spektrums des aktiven Materials mit dem Absorptionsspektrum des Quenchers der langreichweitige Förster-Energie-Transfer als zusätzlicher Transfer- bzw. Quenchingprozess relevant. Dieser trägt bei Materialien mit einer geringen Diffusionslänge bis ~ 20 nm entscheidend zum PL-Quenching bei und führt bei einer Vernachlässigung in der Diffusionsgleichung zu einer zu hohen Abschätzung der Diffusionslänge L_D [SM06]. Die, um den Beitrag des Förster-Transfers modifizierte Diffusionsgleichung im Gleichgewichtszustand ist gegeben durch:

$$D_{ex} \frac{\partial^2 n_{ex}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_{ex}(z, t)}{\tau_{ex}} - k_F n_{ex} + G(z, t) = 0. \quad (2.5.1)$$

Die Förster-Transferrate der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für den Fall dicker Quencher-Schichten (> 1 Monolage, siehe Abschnitt 1.4.2) wird beschrieben durch:

$$k_F = \frac{\rho_A \pi R_0}{\tau_{ex} 6 d^3}. \quad (2.5.2)$$

Diese Gleichung setzt sich zusammen aus der molekularen Dichte des Akzeptors (Quencher) ρ_A , der Exzitonen-Lebensdauer τ_{ex} , der Schichtdicke d der aktiven Schicht und dem Försterradius R_0 , der den Energie-Transfer zwischen Molekülen der aktiven Schicht und des Quenchers quantitativ beschreibt [LH10, SM06, SPBE⁺07].

Exzitonen-Generationsterm $G_{ex}(z)$

Um Aussagen über die Exzitonen-Diffusion und L_D aus den PL-Quenching Experimenten treffen zu können, ist es zunächst wichtig, die Lösung der Exzitonen-Diffusionsgleichung 2.4.1 zu kennen. Hierbei spielt die Kenntnis über den Verlauf des Exzitonen-Generationsterms $G_{ex}(z)$ innerhalb der Organikschicht eine wichtige Rolle. $G_{ex}(z)$ ist proportional zum eingestrahlenen Lichtintensitätsverlauf $I(z)$ innerhalb der Organikschicht. Im durchgeführten Experiment werden Exzitonen bei einer definierten Laserwellenlänge λ erzeugt. Daraus ergibt sich ein konstanter wellenlängenunabhängiger Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda) = \alpha$ für die Lösung der zeitunabhängigen Diffusionsgleichung 2.4.1.

Desweiteren werden im Experiment Glassubstrate verwendet, auf welchen die organischen Schichten aufgebracht werden. Die Beleuchtung findet aufgrund der hohen Transmission von $\sim 92\%$ durch das Glassubstrat statt, siehe Abb. 2.5.2 Diese Probengeometrie hat den Vorteil, dass eine vergleichbare Morphologie der zu untersuchenden organischen Lagen gewährleistet wird. Eine invertierte Probengeometrie, bei welcher zuerst auf eine Hälfte des Glassubstrats der Quencher aufgebracht wird und danach die aktive Schicht, würde Interferenzeffekte innerhalb der organischen Schicht minimieren, hätte jedoch ein unterschiedliches Wachstum der aktiven Schicht zur Folge, welches sich wiederum stark auf den Exzitonen-Transport auswirkt [LBF10]. In Abhängigkeit der gewählten organischen Materialien und der geometrischen Anordnung der zu untersuchenden Probe sind drei mögliche Intensitätsverläufe zu berücksichtigen.

- Konstantes Intensitätsprofil

In sehr dünnen organischen Schichten mit Schichtdicken $d \ll \alpha^{-1}$, wobei α^{-1} der Absorptionstiefe entspricht, ist die Annahme einer konstanten Intensitätsverteilung innerhalb der Organikschicht erfüllt. Der Intensitätsverlauf kann somit geschrieben werden als

$$I(z) = I_0 = \textit{konstant}. \quad (2.5.3)$$

- Exponentieller Intensitätsverlauf nach Lambert-Beer

Sobald die organische Schicht eine gewisse Schichtdicke überschreitet, muss im Intensitätsprofil die Absorption innerhalb der aktiven Schicht berücksichtigt werden. Dieses Absorptionsprofil ist nach dem bekannten Gesetz von Lambert-Beer gegeben durch

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha z). \quad (2.5.4)$$

Für eine Probengeometrie, in welcher das Auftreten von Interferenzeffekten an der Grenzfläche begünstigt wird, gilt dieser Intensitätsverlauf in der Näherung für $d \gg \alpha^{-1}$ [RP08].

- Intensitätsverlauf unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten

Zusätzlich zur Absorption in der organischen Schicht können Interferenzeffekte durch teilweise Reflexion an den jeweiligen Grenzschichten zwischen Organik/Luft und Organik/Quencher aufgrund eines unterschiedlichen Brechungsindex n und aufgrund stark reflektierender Schichten, wie z.B. Silber oder anderen Metallen, zum Tragen kommen. Unter Berücksichtigung der Reflexion an derartigen Grenzflächen und der Vernachlässigung von Mehrfachreflexionen aufgrund der hohen Transmission des verwendeten Glassubstrates ergibt sich folgender Intensitätsverlauf in der organischen Schicht [TYZ⁺00, PRI99]:

$$I(z) = I_0 \cdot \left(\exp(-\alpha z) + \rho^2 \exp(-\alpha(2d - z)) + 2\rho \exp(-\alpha z) \cos(-2k(d - z) - \delta) \right). \quad (2.5.5)$$

Dieser Intensitätsverlauf wird beschrieben durch den Reflexionskoeffizienten ρ an der Grenzschicht, der Organik-Schichtdicke d , dem Absorptionskoeffizienten α der organischen Lage, der Wellenzahl $k = 2\pi n/\lambda_0$, mit λ_0 als eingestrahelter Wellenlänge, und einer möglichen Phasenverschiebung δ aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes von aktiver Schicht und Quencher. Ist die Exzitonen-Diffusionslänge L_D von der Größenordnung der einfallenden Wellenlänge λ_0 und die Schichtdicken größer als $\lambda_0/2n$ für symmetrische und $\lambda/4n$ für unsymmetrische Randbedingungen, führt dies zu einer deutlichen Modulation des Intensitätsprofils innerhalb der Organikschicht aufgrund von Interferenzeffekten.

Randbedingungen

Da eine korrekte Modellierung der PL-Quenching-Untersuchungen die Lösung der Exzitonen-Differentialgleichung 2.4.1 erfordert, müssen im nächsten Schritt geeignete Randbedingungen festgelegt werden. Hierbei wird sowohl an der Organik/Glas-Grenzfläche ($z = 0$), als auch an der Organik/Luft-Grenzfläche ($z = d$) kein Quenching angenommen. Exzitonen, welche diese Grenzfläche erreichen, werden in die Organik zurückreflektiert und können in der Schicht strahlend rekombinieren. Mögliche Oberflächenzustände, welche ein Quenching der Exzitonen verursachen könnten, werden nicht berücksichtigt. Eigene experimentelle Untersuchungen einer Organik/Luft-Grenzfläche im Vergleich zu einer Organik/Spacer-Grenzfläche haben gezeigt, dass diese nur einen kleinen Korrekturterm ausmachen, welcher bei der Auswertung nicht ins Gewicht fällt. An diesen Grenzflächen ist der Exzitonen-Fluss $j_{ex}(z) = -D_{ex} \cdot \partial n_{ex}(z)/\partial z = 0$. Da die Diffusionskonstante D_{ex} nicht verschwindet, ergibt sich folgende Randbedingung an den Grenzflächen ohne Quencher

$$\frac{\partial n(z)}{\partial z} \Big|_{z=0,d} = 0 \quad (\text{Kein Quenching}). \quad (2.5.6)$$

Wird im nächsten Schritt das Quenching an der Organik/Quencher-Grenzfläche betrachtet, so ergibt sich für den Fall eines idealen Quenchings eine Exzitonen-Konzentration von Null an besagter Grenzfläche. Die Randbedingung dafür kann geschrieben werden als

$$n(z) \Big|_{z=d} = 0 \quad (\text{Ideales Quenching}). \quad (2.5.7)$$

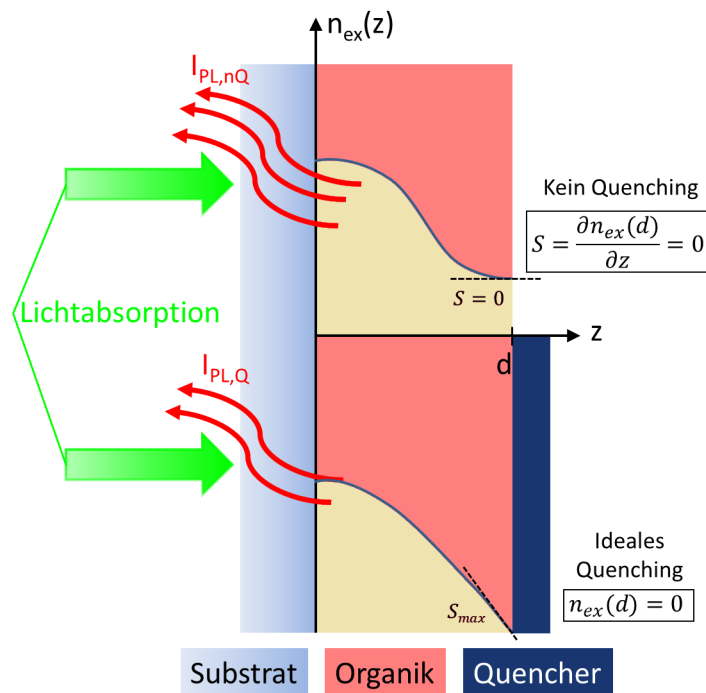


Abbildung 2.5.2: Schematische Darstellung des PL-Quenching Prinzips mit den korrespondierenden Randbedingungen für die Fälle kein Quenching (oben) und ideales Quenching (unten). Innerhalb der Organikschicht ist der Verlauf der Exzitonenzkonzentration $n_{ex}(z)$ (blaue Kurve), sowie die Fläche darunter (beige), welche proportional zur Intensität der PL ist, dargestellt.

In realen Schichtstrukturen liegt die Wahrscheinlichkeit eines Quenchings an der Quencher-grenzfläche nicht bei 100 %. Ursachen dafür liegen in der nicht ideal planaren Grenzfläche Organik/Quencher, sowie in der Orientierung der Übergangsdipole relativ zueinander und im Symmetriebruch an der Organik/Quencher-Grenzfläche, begründet. Zur Berücksichtigung des Verhaltens realer Quencher-Schichten wird die Quenching Qualität V eingeführt. Die Quenching-Qualität beschreibt das Verhältnis der realen Steigung $S(d) = \partial n_{ex}(z)/\partial z$ an der Quencher-Grenzfläche bezogen auf die maximale Steigung $S_{max}(d)$, welche die Exzitonenzkonzentration im Falle eines idealen Quenchings an dieser Grenzfläche erreichen würde. Damit ist die Quenching-Qualität V definiert über

$$V = \frac{S(d)}{S_{max}(d)}. \quad (2.5.8)$$

Aufgrund dieser Definition liegt V zwischen 0 und 1. $V = 0$ bedeutet kein Quenching an der Quencher-Schicht (0 %) und $V = 1$ ideales Quenching durch den Quencher (100 %). Somit ist V ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Exziton an der Quencher-Schicht auszulöschen. In Grafik 2.5.2 sind schematisch das Prinzip des PL-Quenchings mit den korrespondierenden Randbedingungen für kein Quenching (oben) und ideales Quenching (unten), sowie der Exzitonenzkonzentrationsverlauf innerhalb der Organikschicht skizziert.

Lösung der Exzitonen-Diffusionsgleichung

Unter Berücksichtigung der bereits definierten Exzitonen-Generationsprofile $G_{ex}(z)$ und Randbedingungen kann im nächsten Schritt die Exzitonen-Diffusionsgleichung 2.4.1 gelöst werden. Die Exzitonen-Differentialgleichung ist für ein konstantes und exponentielles Erzeugungsprofil analytisch lösbar. Schwieriger wird es, wenn Interferenzeffekte innerhalb der Organikschicht berücksichtigt werden müssen. In diesem Fall ist die Diffusionsgleichung 2.4.1 nicht mehr analytisch lösbar. Mit Hilfe eines Superpositionsansatzes wird zur Lösung des Problems zunächst ein Dirac- δ -förmiger Erzeugungsterm

$$G_{\delta}(z, z_0) = \frac{1}{\tau} \cdot \delta(z - z_0) \quad (2.5.9)$$

verwendet, mit welchem sich Gl. 2.4.1 zu

$$n_{\delta}(z, z_0) = \frac{\beta\tau}{2} \left[\frac{\cosh(z + z_0 - d)}{\sinh(d)} + \frac{\cosh(z + z_0 - d)}{\tanh(d)} - \sinh(|z - z_0|) - \frac{2V \cosh(z_0) \sinh(z)}{\cosh(d) \sinh(d)} \right]$$

umformen lässt. Dabei wurde der Parameter $\beta = 1/L_D$ eingeführt. Schließlich führt eine Faltung der Exzitonen-Konzentration $n_{\delta}(z, z_0)$ mit dem Interferenz-Effekte berücksichtigenden Erzeugungsprofil 2.5.5 zur tatsächlichen Exzitonen-Dichte $n(z)$ in der Organikschicht. Diese ist damit gegeben durch

$$n(z) = \int_0^d \Theta \cdot I(z_0) n_{\delta}(z, z_0) dz_0. \quad (2.5.10)$$

Θ ist die Quanteneffizienz der Absorption und beschreibt den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Lichtintensitäts- und Exzitonen-Generationsprofil.

Relatives Quenching Q

Bei den experimentellen Untersuchungen wird jeweils das PL-Signal der Organikschicht mit und ohne Quencher-Schicht gemessen und miteinander in Relation gesetzt. Die PL-Intensität aus der Organikschicht ist proportional zur Fläche, die durch das Exzitonen-Konzentrationsprofil entlang der Schichttiefe eingeschlossen wird (s. Abb. 2.5.2) und ist daher durch das Integral

$$I_{PL} = \Theta \cdot \int_0^d n_{ex}(z) dz \quad (2.5.11)$$

gegeben. I_{PL} ist ein Maß für die Exzitonen, die in der Organikschicht nicht gequenchet werden, sondern strahlend rekombinieren. Die Kenntnis von I_{PL} für die jeweilige Schichtdicke d ermöglicht die Definition des relativen Quenchings Q , welches durch den Quotienten der PL-Intensität der Organikschicht mit Quencher $I_{PL,Q}$ und der unbedeckten Organiklage $I_{PL,nQ}$ gegeben ist durch:

$$Q = \frac{I_{PL,Q}}{I_{PL,nQ}} = \frac{\int_0^d n_{ex}^Q(z) dz}{\int_0^d n_{ex}^{nQ}(z) dz}. \quad (2.5.12)$$

Diese Definition hat den Vorteil, dass sie unabhängig von der Exzitonen-Lebensdauer ist und somit einen direkten Zugang zur Exzitonen-Diffusionslänge L_D liefert. An Gleichung 2.5.12 ist erkennbar, dass Q Werte zwischen 0 (ideales Quenching) und 1 (kein Quenching) annehmen kann. Werte, die größer sind als 1, können durch Interferenzeffekte entstehen, wenn die Exzitonen-Dichte $n_{ex}(z)$ in der Quencher bedeckten Schicht größer ist als in der reinen Organikschiicht. Im Folgenden sind die Lösungen des relativen Quenchings Q für die zuvor definierten drei Erzeugungsprofile aufgelistet:

- Konstantes Generationsprofil nach Gl. 2.5.3

$$Q = 1 - \frac{V}{\beta d} \tanh(\beta d). \quad (2.5.13)$$

- Exponentielles Erzeugungsprofil nach Lambert-Beer Gl. 2.5.4

$$Q = 1 - \frac{V\alpha \left[\beta \sin(\beta d) + \alpha(\cosh(\beta d) - e^{\alpha d}) \right]}{(\alpha^2 - \beta^2)(1 - e^{\alpha d}) \cosh(\beta d)}. \quad (2.5.14)$$

- Erzeugungsprofil unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten nach Gl. 2.5.5

$$Q = \Phi(\delta^{nQ}, \rho^{nQ})^{-1} \cdot [\Phi(\delta^Q, \rho^Q) + A\pi nV \cdot \left(-\frac{A \cosh(D) \left((\rho^Q)^2 - 1 \right) - \sinh(D) \left((\rho^Q)^2 + 1 \right) + A(e^{AD} - (\rho^Q)e^{-AD})}{(A^2 - 1) \cosh(D)} + 2\Lambda\rho^Q \cdot \frac{4\pi n \left[\cosh(D) \sin(\delta^Q) - \sin(\delta^Q + 4\varsigma) \right] - \Lambda \sinh(D) \cos(\delta^Q)}{(\Lambda^2 + 16\pi^2 n^2) \cosh(D)} \right)]. \quad (2.5.15)$$

Hierbei wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\alpha}{\beta}, \\ \Lambda &= \beta\lambda, \\ D &= \beta d, \\ \varsigma &= \pi n d, \\ \Phi(\delta, \rho) &= A\rho\Lambda \left[\sin(\delta + 2\varsigma) \cos(2\varsigma) - \sin(\delta) \right] + \pi n \left(1 + \rho^2 e^{-AD} \right) \left(e^{AD} - 1 \right). \end{aligned}$$

Zusätzlich zu den bekannten Parametern, welche in diesem Abschnitt eingeführt wurden, bezeichnet λ die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts, das hochgestellte Q bzw. nQ bezieht sich auf die Organik-Schicht mit Quencher bzw. ohne Quencher und n ist der Brechungsindex bei der eingestrahnten Wellenlänge. Eine grafische Simulation der relativen Quenching-Verläufe für die drei unterschiedlichen Exzitonen-Erzeugungsprofile bei drei Diffusionslängen $L_D = 10$ nm, 100 nm, 1000 nm und den Quenching-Qualitäten

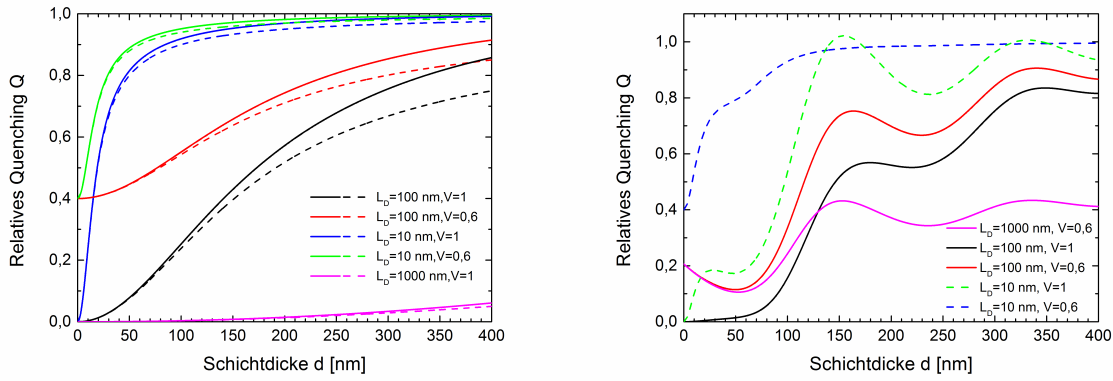


Abbildung 2.5.3: Simulation des relativen Quenching Q -Verlaufs für ein konstantes (durchgezogene Linie) und ein exponentielles Erzeugungsprofil (gestrichelte Linie) (links) und für den Fall von Interferenzeffekten innerhalb der Organik-Schicht (rechts). Zur Verdeutlichung des Einflusses der Quenching Qualität V und der Diffusionslänge L_D wurden jeweils $V = 1$ und $V = 0,6$, sowie $L_D = 10$ nm, 100 nm, 1000 nm gewählt. Im rechten Graphen wurde außer für die blaue Kurve (gleiche Phasendifferenzen) eine Phasendifferenz von $\pi/2$, an der Quencher-Grenzfläche und eine Phasendifferenz von Null an der Organik/Luft Grenzfläche angenommen. Zusätzlich ist anzumerken, dass sich die Einzelprofile der jeweiligen PL-Intensitäten für die unterschiedlichen Exzitonen-Generationsprofile stark unterscheiden, dieser Unterschied jedoch im abgebildeten relativen Quenching $I_{PL,Q}/I_{PL,nQ}$ nicht stark zum tragen kommt (mit Ausnahme des Auftretens von Interferenzeffekten).

$V = 1$ und $0,6$ sind zur Veranschaulichung in Abbildung 2.5.3 dargestellt. In Anlehnung an die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurde ein Absorptionskoeffizient α von $5 \mu\text{m}^{-1}$ und eine Anregungswellenlänge λ von 532 nm angenommen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Einzelprofile der jeweiligen PL-Intensitäten stark unterschiedlich verlaufen. Der Einfluss der Quenching Qualität V und insbesondere der auftretenden Interferenzeffekte innerhalb der Organik-Schicht sind in Grafik 2.5.3 sehr deutlich erkennbar. Der rechte Graph zeigt Q unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten. Die verwendeten optischen Fitparameter sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Zur

| ρ | δ^{nQ} | δ^Q | L_D | V | Farbe |
|--------|---------------|------------|---------|-----|---------|
| 0,7 | 0 | $\pi/2$ | 100 nm | 1 | schwarz |
| 0,7 | 0 | $\pi/2$ | 100 nm | 0,6 | rot |
| 0,7 | 0 | $\pi/2$ | 10 nm | 1 | grün |
| 0,7 | $\pi/2$ | $\pi/2$ | 10 nm | 0,6 | blau |
| 0,7 | 0 | $\pi/2$ | 1000 nm | 0,6 | magenta |

Tabelle 2.1: Verwendete Fitparameter für die Simulation des relativen Quenchings mit Interferenzen in Abb. 2.5.3 (rechts).

Darstellung des Einflusses durch die Phasendifferenzen wurde der Fall eines Knoten-

punktes, d.h. einer Phasendifferenz von $\pi/2$, an der Quencher-Grenzfläche und eine Phasendifferenz von Null an der Organik/Luft Grenzfläche angenommen. Der Verlauf der blauen Kurve in Abb. 2.5.3 (rechts) zeigt deutlich, dass eine gleiche Phasendifferenz an beiden Grenzflächen das starke oszillatorische Verhalten unterdrückt. Desweiteren demonstriert Abb. 2.5.3 (rechts) den Einfluss von L_D auf die Ausprägung der Oszillationen im schichtdickenabhängigen Verlauf von Q . Je kleiner L_D ist, desto stärker wird die Modulation des relativen Quenchings Q von der Interferenz geprägt. Der Vergleich beider Graphen für ein konstantes und ein exponentielles $G_{ex}(z)$ Abb. 2.5.3 (links) mit dem, von Interferenzen beeinflussten Verlauf Abb. 2.5.3 (rechts), macht deutlich, dass eine Außerachtlassung der Interferenzeffekte tendenziell zu einer Überschätzung von L_D führt [RP08, SM06, TYZ⁺00, PRI99, LH10].

2.6 Oberflächenplasmonen

In den später aufgeführten Experimenten wurden zum Teil dünne Silber-Schichten als Quencher verwendet. Metallische Dünnschichten, mit Schichtdicken kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge, begünstigen Oberflächenplasmonen-Resonanzen. Bei Silber, sowie auch bei Gold, liegen diese Resonanzen im optischen Wellenlängenbereich, und können somit zu einer Verstärkung des elektromagnetischen Feldes in der Organik-Schicht bzw. zu einem Verlust durch Kopplung der PL-Emission an Oberflächenplasmonen führen. Daher ist es wichtig, die Effekte von Oberflächenplasmonen in den späteren Untersuchungen zu berücksichtigen [Ben11].

Aus diesem Grund befasst sich dieser Abschnitt mit den theoretischen Grundlagen der Oberflächenplasmonen. Im Bild des Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet ein Plasmon eine durch ein Plasma fortlaufende Ladungsträgerdichtewelle. Diese entsteht durch Ladungsträgerdichteschwankungen der positiven und negativen Ladungsträger in einem, nach außen hin neutralen Plasma, die sich wellenartig ausbreiten. Die Leitungselektronen in einem Metall können als Plasma betrachtet werden, da diese im Drude-Modell keine rückstellende Kraft, außer einer Art Reibungskraft durch inelastische Stöße, spüren und sich frei im Metall bewegen können. Als Oberflächenplasmonen werden fortlaufende longitudinale Elektronendichteschwankungen an der Oberfläche eines Metalls bezeichnet, welche ein \mathbf{E} -Feld mit einer senkrechten Komponente E_z zum Wellenvektor \mathbf{k} erzeugen. Im Gegensatz zu Volumenplasmonen lassen sich Oberflächenplasmonen daher mit transversalen elektromagnetischen Wellen (TM-Wellen) anregen. Oberflächenplasmonen zählen zur Klasse der Polaritonen, den elementaren Anregungen eines Festkörpers, welche mit Licht koppeln, und werden auch als Plasmon-Polariton bezeichnet. Diese räumlich eingeschränkten p- (TM)- polarisierten Wellen besitzen ein Intensitätsmaximum an der Oberfläche mit einem exponentiellen Abfall senkrecht zur Oberfläche (evaneszentes Feld) in die beiden angrenzenden Materialien. Abbildung 2.6.1 (links) illustriert die Ausbildung eines Oberflächenplasmons an einer Metall/Isolator-Grenzfläche. Die Indizes 1 und 2 be-

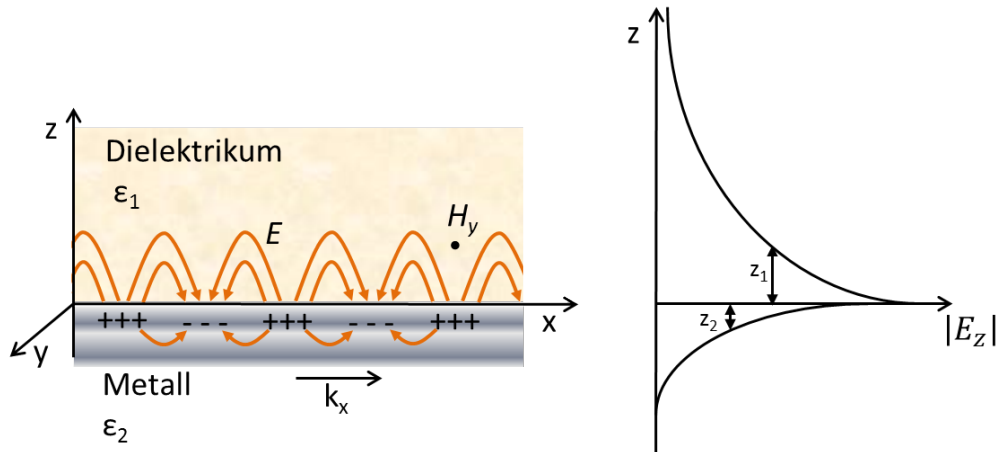


Abbildung 2.6.1: Illustration eines Oberflächenplasmons an einer Metall/Isolator-Grenzfläche (links) mit der Wellenausbreitung in x-Richtung. Das durch die Elektrodichteschwankungen resultierende \mathbf{E} -Feld (skizziert in der x,z-Ebene), sowie das magnetische Feld \mathbf{H} (ingezeichnet in y-Richtung) hat jeweils eine senkrechtstehende Komponente auf den Wellenvektor \mathbf{k}_x , weshalb eine Lichtanpassung ermöglicht wird. Rechts ist die Verteilung des auf \mathbf{k}_x senkrechten elektrischen Feldes $|E_z|$ eines Oberflächenplasmons dargestellt. Das Maximum befindet sich an der Grenzfläche und das evaneszente Feld fällt exponentiell mit dem Abstand von der Grenzfläche ab. Der Abfall des elektrischen Feldes ist im Metall schneller als im Isolator, was in einer kleineren Skintiefe z_2 resultiert.

ziehen sich jeweils auf Eigenschaften des Dielektrikums (Organik) und des Metalls. Aus Abb. 2.6.1 wird deutlich, dass Oberflächenplasmonen eine an der Oberfläche lokalisierte gebundene elektromagnetische Welle erzeugen, welche zu einer 10- bis 100- fachen Feldintensitäts-Verstärkung in z-Richtung führen kann [Van04, SBY91, JWW⁺11, WWG⁺11]. Der Abfall des evaneszenten elektrischen Feldes erfolgt im Metall auf kürzeren Längen als im Dielektrikum. Die Abstandsabhängigkeit des elektrischen Feldes der Oberflächenplasmonen ist in Abbildung 2.6.1 (rechts) gezeigt. Die Parameter z_1 und z_2 , mit den Indizes 1 für das Dielektrikum und 2 für das Metall, beschreiben die Skintiefe, d.h. die Tiefe, bei der das \mathbf{E} -Feld auf $1/e$ abgefallen ist.

Die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen wird beschrieben durch

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c_0} \cdot \left(\frac{\varepsilon_1(\omega) \cdot \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)} \right)^{1/2}. \quad (2.6.1)$$

Da die Permittivitäten $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ frequenzabhängig sind, ist eine einfache Lösung nach $\omega(k_x)$ nicht möglich. Gleichung 2.6.1 ist streng genommen nur für semi-infinite Metalle und Dielektrika gültig. Da die Permittivität des Metalls $\varepsilon_2(\omega)$ negativ ist, muss die Bedingung $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$ für das reale k_x einer propagierenden Mode erfüllt sein. Für große k_x , im Fall $\varepsilon_2 \rightarrow -\varepsilon_1$, nähert sich ω der Oberflächenplasmonen-Frequenz ω_{OP} an, welche gegeben ist

durch

$$\omega_{OP} = \frac{\omega_P}{(1 + \epsilon_1)^{1/2}}, \quad (2.6.2)$$

mit ω_P der Plasmafrequenz des Metalls.

Da der Beitrag der Oberflächenplasmonen nur als Korrekturterm bei der Auswertung der PL-Quenching Experimente eingeht und der Bestandteil dieser Arbeit sich mit der Exzitonen-Diffusion in organischen, molekularen Dünnschichten befasst, sei für eine ausführliche theoretische Behandlung von Oberflächenplasmonen auf die zugehörige Fachliteratur verwiesen [SBY91, Rae88, Mai07].

Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit allgemeinen Konzepten, welche das Wachstum organischer dünner Schichten beschreiben.

2.7 Wachstum organischer Dünnschichten

Im Allgemeinen sind Festkörper aus organischen Molekülen, aufgrund eines um eine Größenordnung kleineren Elastizitätsmoduls, sowie einer um eine Größenordnung geringeren Härte, im Vergleich zu anorganischen Halbleitern [TC11], eher weich und fragil. Dies führt dazu, dass das Wachstum und die Handhabung organischer Einkristalle recht schwierig ist. Zwar ist es möglich organische Einkristalle zu wachsen, jedoch ist ihr Einsatz in der organischen Elektronik, aufgrund ihrer reproduzierbaren Form und Größe, sowie aufgrund von Schwierigkeiten bei der Kontaktierung, problematisch. Aus diesem Grund spielen organische Dünnschichten eine dominierende Rolle bezüglich kommerzieller elektronischer Bauelemente. Organische Dünnschichten besitzen eine gute Absorption, sind auf großflächigen und flexiblen Substraten prozessierbar und ermöglichen komplexere Schichtaufbauten. Die Definition von organischen Dünnschichten reicht von Schichten bestehend aus einer oder wenigen Moleküllagen bis hin zu Multilagen aus unterschiedlichen organischen Materialien. Zu den etablierten Herstellungsverfahren zählen hierbei das Aufdampfen bzw. die Molekularstrahl-Abscheidung und das Aufbringen aus Lösung.

2.7.1 Wachstum organischer Moleküle in dünnen Schichten

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Wachstumsprozesse organischer Halbleiter und ihre Unterschiede zu konventionellen Halbleitern, sowie der damit einhergehenden Schwierigkeit, diese einheitlich für organische Materialien zu beschreiben oder auch vorherzusagen, eingegangen. Für eine ausführlichere Darstellung der Wachstumsprozesse sei an dieser Stelle auf detaillierte Abhandlungen verwiesen [ALBS95, PV98, MK04, Lüt95].

Im Gegensatz zu anorganischen Festkörpern ist das Wachstum organischer molekularer Schichten, aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekü-

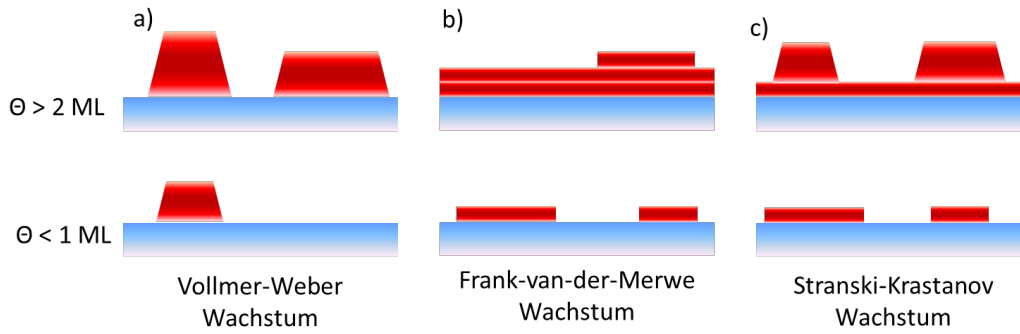


Abbildung 2.7.1: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Wachstumsmoden organischer Festkörper.

len und dem Substrat, auf technologisch relevanten Substraten, wie SiO_2 , ITO oder Glas, nicht an eine gute Gitteranpassung zum Substrat gebunden. Für eine vollständige Betrachtungsweise ist an dieser Stelle jedoch zu erwähnen, dass auch epitaktisches Wachstum organischer Dünnschichten existiert. Beispiele hierfür sind das wohl-definierte epitaktische Wachstum von PTCDA(102) in einer Fischgräten charakteristischen 2D-Struktur auf $\text{Ag}(111)$ [USF96, SSS⁺98, KDR⁺02, KBD⁺01], sowie atomar dünne Einzeldomänen-Graphen-Filme auf hexagonalem Bornitrit (h-BN) [YCS⁺13]. Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich schwach-wechselwirkende Substrate wie Glas verwendet wurden, kann epitaktisches Wachstum organischer Dünnschichten ausgeschlossen werden. Folglich können organische Moleküle durch eine Reduktion der Wechselwirkung des Adsorbenten zum Substrat ein hochgeordnetes, kristallines Wachstum, auch bei Gitterfehlanspassungen $\Delta a/a$ von einigen Prozent aufweisen [For97]. Eine Möglichkeit die relevanten Wechselwirkungen für das Wachstum organischer Dünnschichten makroskopisch zu beschreiben, basiert auf dem Konzept der klassischen Benetzungs-Theorie („*wetting theory*“) nahe des thermodynamischen Gleichgewichts. Hierbei kann die Entstehung unterschiedlichen Wachstumsverhaltens auf die Balance zwischen der freien Oberflächen- und Grenzflächenenergie γ zurückgeführt werden. Die freie Oberflächenenergie ist definiert als Energie pro Flächeneinheit, welche aufgebracht werden muss um die Oberfläche um eine Flächeneinheit zu vergrößern [VRSK98]. So führt das jeweilige Verhältnis der freien Grenzflächenenergien, der Substratoberfläche γ_s , der Schichtoberfläche γ_f und der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht γ_i , zu unterschiedlichen Wachstumsmoden [Sch04]. Für den Fall

$$\gamma_s < \gamma_f + \gamma_i \quad (2.7.1)$$

benötigt die Energie-Balance einer Minimierung der Fläche, welche vom abgelagerten Material bedeckt ist, auf der Substratoberfläche. Dies resultiert in einem drei-dimensionalen Inselwachstum des abgelagerten Materials auf dem Substrat, siehe Abb. 2.7.1 a). Diese Wachstumsmode wird als Vollmer-Weber-Wachstum bezeichnet. In dieser Wachstumsmode nukleieren zunächst kleine Cluster direkt auf der Substratoberfläche, welche zu Inseln heranwachsen bevor die erste Moleküllage geschlossen wird. Dieses Wachstumsverhalten resultiert, wenn die

Moleküle untereinander stärker gebunden sind als zum Substrat. Auf der anderen Seite, für den Fall

$$\gamma_s > \gamma_f + \gamma_i \quad (2.7.2)$$

bedarf die Energie-Balance einer Maximierung der Fläche, welche von dem deponierten Material bedeckt ist, und die abgelagerte Schicht wächst glatt in Lagen. Dieses Lagenwachstum wird Frank-van-der-Merwe-Wachstum genannt, siehe Abb. 2.7.1 b). Dieses Wachstum findet statt, wenn die Moleküle stärker an das Substrat, als miteinander gebunden sind. Somit kondensieren die ersten Moleküle zu einer geschlossenen Monolage auf der Oberfläche, welche folgend von einer schwächer gebundenen Lage bedeckt wird. Ist die Abnahme der Bindungsenergie monoton gegenüber der inter-molekularen Wechselwirkung, so resultiert das Schichtwachstum in Lagen. Im Allgemeinen wird im Anfangszustand des Wachstums das deponierte Material verspannt und speichert somit elastische Energie. Mit zunehmender Anzahl an Schichtlagen nimmt der Einfluss der Substrat induzierten Verspannungen auf das deponierte Material ab, so dass nach einer gewissen Anzahl von Lagen dieser Zustand zusammenbrechen muss. Betrachten wir die n -te Lage als neues Substrat, so wird der wechselwirkende Einfluss des ursprünglichen Substrates weitestgehend abgeschirmt und die beiden freien Oberflächenenergien γ_s und γ_f sind nahezu identisch. Jedoch bewirkt der elastische Einfluss des ursprünglichen Substrates eine Verspannung der n -ten Lage, was zu einer positive Grenzflächenenergie γ_i zwischen den Lagen n und $n+1$ führt und somit der Fall in Gl. 2.7.1 wieder erfüllt ist. Demzufolge beginnt eine Ablagerung ab der $(n+1)$ -ten-Lage in Form von drei-dimensionalen Inseln auf der glatten n -ten Lage. Dieses Szenario definiert die Stranski-Krastanov-Wachstumsmode, siehe Abb.2.7.1 c). Diese Wachstumsmode bezeichnet ein intermediäres Wachstumsverhalten. Hierbei können mehrere Faktoren die monotone Abnahme der effektiven Bindungsenergie pro Molekül, welche für das Lagenwachstum ausschlaggebend ist, verursachen. Dazu gehören beispielsweise die Gitteranpassung, sowie die Symmetrie oder die molekulare Orientierung der Zwischenlage verbunden mit einer kontinuierlichen Zunahme der elastischen Energie. Dies führt zu einer höheren freien Energie an der Grenzfläche der intermediären Phase auf dem Substrat zu den abgeschiedenen Molekülen, welche ein Inselwachstum begünstigt [VSH84].

Der Grenzfall

$$\gamma_s = \gamma_f + \gamma_i \quad (2.7.3)$$

kann nur für homoepitaktische Wachstumssysteme erfüllt werden, in welchen $\gamma_i = 0$ per Definition gilt. Das korrespondierende Frank-van-der-Merwe-Wachstum wird durch ein Lagenwachstum von unbegrenzter Dauer beschrieben [MK04].

An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass das Wachstumsverhalten organischer Dünnschichten sehr viel komplizierter ist. Im Gegensatz zu Metallen oder anorganischen Halbleitern, welche aus atomaren Bausteinen mit nahezu sphärischer Gestalt aufgebaut sind, besitzen Moleküle aufgrund ihrer Form eine ausgeprägte Anisotropie, welche zu einem deutlich komplexeren Schichtwachstum führt. Somit müssen zusätzlich die molekularen Frei-

heitsgrade, welche die Orientierung des Moleküls beschreiben, in die Beschreibung integriert werden [WW04]. Zudem bezeichnet Wachstum immer einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand, und daher können energetische Betrachtungen der reinen Gleichgewichtszustände nicht alle Wachstums-Szenarien erfassen. Aus diesem Grund wurden theoretische Konzepte entwickelt, welche das Wachstumsverhalten auf einen Satz von Skalensexponenten zurückführen und in der Lage sind, die Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der Schichtdicke und der lateralen Längenausdehnung universell zu beschreiben.

Der nachfolgende Unterabschnitt gibt einen Einblick in die Skalentheorie der Wachstums-induzierten Oberflächenbeschaffenheit.

2.7.2 Wachstumsverhalten und Skalensexponent

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Korrelation der Strukturmerkmale organischer Schichten mit dem Transportverhalten exzitonischer Zustände in diesen. Um die morphologischen Eigenschaften mit der Exzitonen-Diffusion zu korrelieren, bedarf es einer schicht-dickenabhängigen Beschreibung der Filmtopographie. Hierzu wurde in den letzten Jahrzehnten basierend auf dem Konzept einer ballistischen Deposition der atomaren und molekularen Konstituenten eine statistische Beschreibung des Wachstumsverhaltens mit Hilfe von Kontinuumsmodellen entwickelt [PV98]. Dieses wird demnach durch die Höhen-Differenz-Korrelations-Funktion HDCF („*height difference correlation function*“) eindeutig definiert, welche das Verhalten der mittleren quadratischen Höhendifferenz („*mean squared height difference*“)

$$g(R) = \langle [h(x, y) - h(x', y')]^2 \rangle \quad (2.7.4)$$

an zwei Punkten die den lateralen Abstand

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2} \quad (2.7.5)$$

zueinander besitzen, beschrieben. Das Wachstumsverhalten wird dabei durch die Korrelationslänge ξ beeinflusst, welche eine charakteristische Distanz darstellt, über welche die Schicht-höhen noch miteinander in Beziehung stehen. Zur Verdeutlichung ist ξ in Abb. 2.7.2 a) für den einfachen Fall einer zwei-dimensionalen Schichtfolge dargestellt. Für $R \gg \xi$ werden die Höhen im Abstand R unkorreliert und $g(R)$ sättigt bei $g(R \gg \xi) = 2\sigma^2$, mit der RMS („*root mean square*“)- Rauigkeit $\sigma = \sqrt{\langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle}$, als Maß für die Standardabweichung der Schichthöhe [KP95a].

Für den Fall $R \ll \xi$ beschreibt ein Potenzgesetz die Zunahme von $g(R) \approx a^2 R^{2\alpha}$, wobei α den statistischen Rauigkeitsexponenten darstellt und a ein Maß für die typische Oberflächensteigung ist. Der Verlauf der Höhen-Differenz-Korrelations-Funktion HDCF ist in Abb. 2.7.2 b) gezeigt. Diese drei Parameter hängen wiederum über Potenzgesetze mit der Schichtdicke d zusammen:

$$\sigma \sim d^\beta, \quad (2.7.6)$$

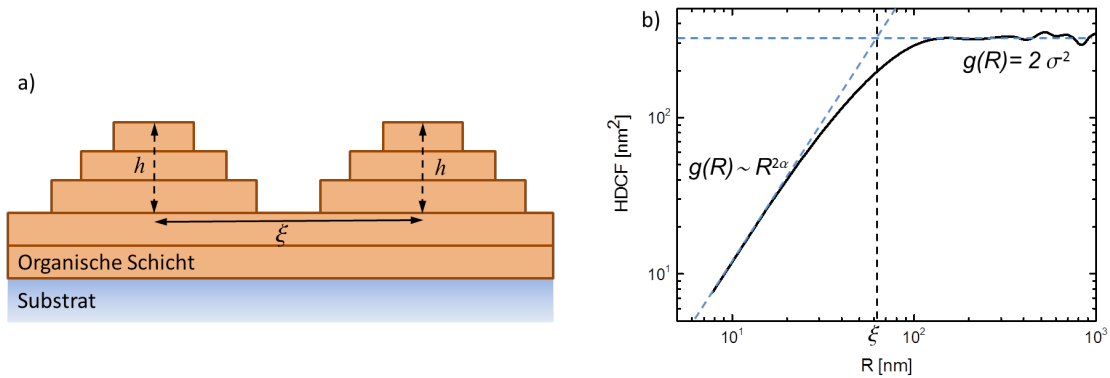


Abbildung 2.7.2: a) Illustration der Korrelationslänge ξ als Distanz, über welche die Schichthöhen noch miteinander in Beziehung stehen. b) Darstellung der Skalierung der Höhen-Differenz-Korrelations-Funktion einer realen 200 nm dicken DIP-Schicht gemessen mittels AFM.

$$\xi \sim d^{1/z}, \quad (2.7.7)$$

$$a \sim d^\lambda, \quad (2.7.8)$$

Damit werden der Wachstumsexponent β , der dynamische Exponent z und der Steigungsexponent λ definiert. Ein Satz universeller Skalensexponenten, welche das selbstaffine Wachstumsverhalten¹ realer Oberflächen charakterisiert, wird durch die Annahme eines stetigen Übergangs zwischen den Bereichen $R \ll \xi$ und $R \gg \xi$ über folgende Skalierung $g(R) = 2\sigma^2\tilde{g}(R/\xi)$ erreicht. Damit sind die Skalensexponenten im einfachsten Fall definiert über $\beta = \alpha/z + \lambda$ [Sch04]. Für $\lambda = 0$, dies ist der Fall, wenn keine Steilausbildung stattfindet, ergibt sich die Beziehung $\beta = \alpha/z$. Der Fall $\lambda > 0$ wird einer „anomalen“ Skalierung zugeordnet [Kru97]. Auf dieser Grundlage kann die Oberflächenrauigkeit σ als Funktion der lateralen Längenskala L und der Schichtdicke D durch die Beziehung

$$\sigma(L, D) = \begin{cases} cL^\alpha & \text{für } d \gg aL^{\alpha/\beta} \\ cD^\beta & \text{für } d < aL^{\alpha/\beta} \end{cases}, \quad (2.7.9)$$

mit c und a als Proportionalitätskonstanten, definiert werden [DSR⁺03]. Dabei liegt das theoretische Limit einer ballistischen Depositon bei $\beta \leq 0,5$.

Eine Zielsetzung dieser Arbeit besteht in der Bestimmung des Wachstumsexponenten β , welcher die Rauigkeitszunahme mit zunehmender Schichtdicke beschreibt und somit einen zen-

¹Bei selbst-affinem Wachstum besitzt die Morphologie eine willkürliche Verteilung, in welcher Fluktuationen in der Schichtdicke über eine weite Längenskala vorherrschen. Diese Oberflächen sind selbst-affin, was impliziert, dass die Morphologie bei Vergrößerung statistisch selbstähnlich ist. Eine „dynamische Skalierung“ bezeichnet hierbei, dass die Morphologie zu einem späteren Wachstumszeitpunkt vergleichbar ist mit der Morphologie zu einem früheren Zeitpunkt, für den Fall das laterale und vertikale Dimensionen über geeignete Faktoren skalieren [MK04].

2. Theoretische Grundlagen

tralen Beitrag zur korrekten Beschreibung der Exzitonen-Diffusion polykristalliner Schichten liefert.

Für eine detaillierte Ausarbeitung dieses Themas sei auf [DSR⁺03, BSGZ97, PV98, ALBS95, KP95a, MK04] verwiesen.

3 Verwendete Materialien

Dieses Kapitel befasst sich mit den Materialien, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Zu Beginn werden die beiden organischen Halbleiter Diindenoperylen und das Buckminsterfulleren C_{60} , auf welchen das Augenmerk in den Exzitonen-Transportstudien dieser Arbeit lag, charakterisiert. Anschließend folgt eine Beschreibung der verwendeten Quencher-Materialien Kupferphthalocyanin (CuPc) und Silber. Abschließend wird auf das organische Material Bathophenanthrolin (BPhen), welches als Exzitonen-Blockingmaterial zum Einsatz kam, eingegangen.

3.1 Diindenoperylen (DIP)

Das Molekül Diindeno(1,2,3,-cd,18,28,38-lm)perylene ($C_{32}H_{16}$), kurz DIP, ist ein planarer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, welcher aus einem Perylenkern aufgebaut ist, an dessen gegenüberliegenden Enden zwei Indeno-Gruppen konjugiert sind, siehe Abbildung 3.1.1 a). Das Molekulargewicht beträgt 400,48 g/mol und die Raumdichte liegt bei $1,35 \text{ g/cm}^3$.

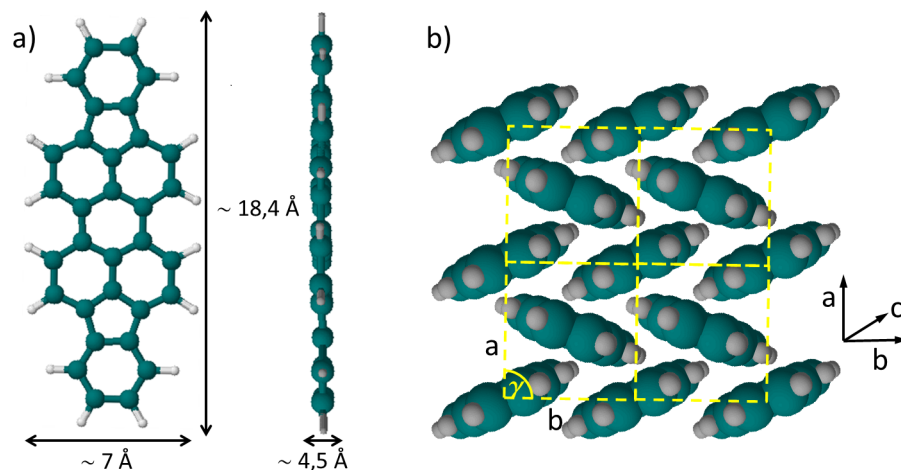


Abbildung 3.1.1: a) DIP Molekülstruktur. b) Schematische Darstellung der Fischgrätenstruktur der σ -Phase mit $a = 7,09 \text{ \AA}$, $b = 8,67 \text{ \AA}$ und $\gamma = 90^\circ$.

Der Sublimationspunkt von DIP liegt bei $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum. Die Beschreibung der Synthese von DIP wurde als erstes von Braun [vBuGM34] und später auch von Clar [Cla64, Cla52] zusammengefasst. Die optische Band- und Transportlücke von DIP liegt jeweils bei $2,3 \text{ eV}$

| | α -Phase (298 K) | β -Phase (423 K) | Dünnschicht |
|---------------------|-------------------------|------------------------|-------------|
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin |
| a [Å] | 11,5848 | 7,1709 | 7,09 |
| b [Å] | 12,9624 | 8,5496 | 8,67 |
| c [Å] | 14,8847 | 16,798 | 16,9 |
| α [°] | 98,136 | 90,0 | 90,0 |
| β [°] | 98,089 | 92,42 | 92,2 |
| γ [°] | 114,531 | 90,0 | 90,0 |
| V [Å ³] | 1963,0 | 1028,9 | 1020,0 |

Tabelle 3.1: Gitterparameter der α -Phase und β -Phase von DIP-Einkristallen [HPT⁺07], sowie der DIP-Dünnschicht-Phase [KGS⁺09].

und 2,55 eV - 2,6 eV [WEH⁺12, KSU13], wonach die Exzitonen-Bindungsenergie auf $\sim 0,3$ eV abgeschätzt werden kann. Die Ionisationsenergie von DIP beträgt 5,8 eV [DKK⁺03], wodurch sich eine Elektronenaffinität von 3,1 eV ergibt. Desweiteren ist DIP resistent gegen Polymerisation und Degradation [Tri08] und besitzt eine hohe thermische Stabilität [SGS⁺04], was DIP als geeigneten Kandidaten für organische Dünnschicht-Bauelemente, wie organische Solarzellen und Transistoren, auszeichnet.

Morphologische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Volumenstruktur von DIP-Einkristallen zwei unterschiedliche Phasen, mit einem temperaturabhängigen reversiblen Phasenübergang bei 403 K, besitzt [TP06, HPT⁺07]. Die trikline Tieftemperaturphase, α -Phase, bei Temperaturen < 403 K, besitzt vier Moleküle pro Einheitszelle, wovon je zwei Moleküle konformativ unterschiedlich sind. Die monokline Hochtemperaturphase, β -Phase, die bei Temperaturen > 403 K auftritt, weist dagegen zwei nahezu planare Moleküle in der Einheitszelle auf. Beide DIP-Phasen kristallisieren in der sog. Fischgrätenstruktur („*herringbone structure*“), diese ist in Abbildung 3.1.1 b) als Aufsicht verdeutlicht. Die kristalline Ordnung in DIP Dünnschichten entspricht der Hochtemperaturphase. Die Gitterparameter der Einheitszelle in dünnen DIP-Schichten weichen nur geringfügig von der β -Phase im Einkristall ab. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der Gitterparameter der Einkristallphasen, sowie der Dünnschichtphase, gegeben. Das Wachstumsverhalten von DIP auf SiO₂ ist weitestgehend erforscht [KGS⁺09, DNS⁺06, DSM⁺02, Dür02] und zeigt bei entsprechenden Wachstumsbedingungen, beispielsweise bei einer Substrattemperatur von 400 K, ein ausgeprägtes Lagenwachstum bestehend aus hochgeordneten polykristallinen Schichten mit der (*ab*) - Einheitsfläche planparallel zum Substrat orientiert. Diese nahezu senkrechte Orientierung der DIP-Moleküle zur Substratebene, mit einem Verkipfungswinkel von $\sim 17^\circ$ auf Gold [DKK⁺03] und dem π -Orbitalüberlapp senkrecht zum Substrat, wird als σ -Phase bezeichnet (siehe Abb. 3.1.2). In der σ -Phase beträgt der Netzebenenabstand entlang der *c'*-Richtung 16,6 Å [DKK⁺03]. Auf schwach-wechselwirkenden Substraten (z.B. SiO₂, Glas) bei tiefen Temperaturen und auf stark-wechselwirkenden Substraten (z.B. Metallen) bereits bei Raumtemperatur treten zusätzlich zur σ -Phase Domänen auf, in welchen die lange Molekülachse parallel zum Substrat orientiert ist, die sog. λ -Phase [DNS⁺06, DKK⁺03, KGS⁺09, KGS⁺06]. Diese als λ -

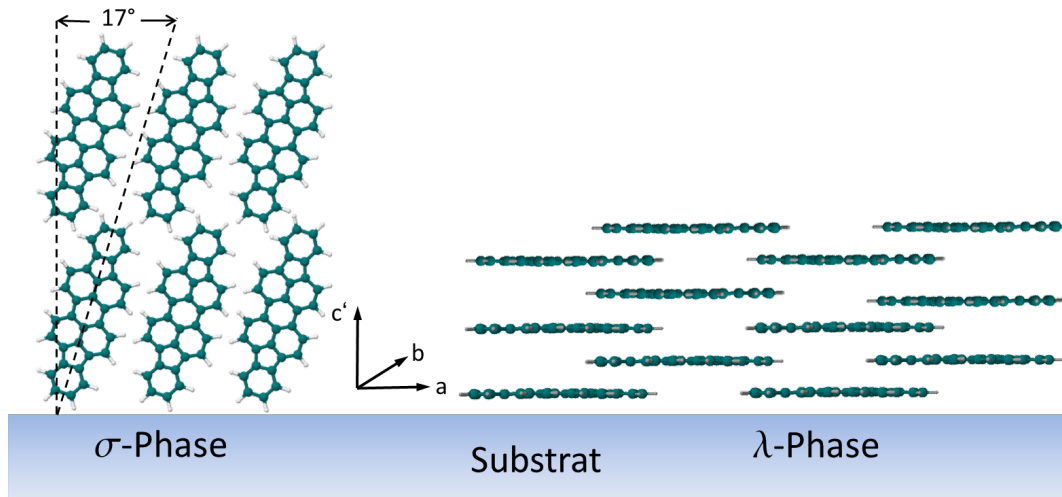


Abbildung 3.1.2: Molekülorientierungen von DIP-Dünnschichten in der σ - und λ -Phase.

Phase bezeichnete Struktur ist in Abb. 3.1.2 zu sehen. Diese unterschiedliche Orientierung der DIP Moleküle bewirkt einen Unterschied im Ionisationspotential, welches in der λ -Phase um 0,4 eV größer ist als in der σ -Phase [HHY⁺12, HCH⁺09]. Die hohe strukturelle Ordnung von dünnen DIP-Schichten begünstigt einen langreichweitigen Exzitonen-Transport, für welchen eine Exzitonen-Diffusionslänge von ~ 100 nm bestimmt wurde [KP08]. Jedoch ist anzumerken, dass diese Diffusionslänge in Schottky-Zellen-Geometrie bestimmt wurde, welche zumeist eine geringere effektive Schichtdicke als angegeben besitzt. Jedoch wird die Exzitonen-Diffusionslänge stark von den morphologischen Gegebenheiten der Dünnschicht beeinflusst. Diesem Sachverhalt wird in dieser Arbeit im Detail nachgegangen.

Zusätzlich zu seinen morphologischen Eigenschaften besitzt DIP einen nahezu balancierten ambipolaren Ladungstransport. Transistormessungen an DIP Dünnschichten zeigten Elektronenbeweglichkeiten von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Löcherbeweglichkeiten von $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [OHM⁺12], welche eine Größenordnung über der gemessenen Elektronenbeweglichkeit von $\sim 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Löcherbeweglichkeit von $\sim 0,003 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entlang der c' -Richtung in DIP-Kristallen [TP06] liegen.

3.2 Buckminsterfulleren (C_{60})

Das Buckminsterfulleren C_{60} wurde erstmals 1985 synthetisiert [KHO⁺85]. C_{60} bildet eine käfigartige Struktur in Form eines Ikosaederstumpfes und setzt sich aus 12 Pentagonen und 20 Hexagonen, jeweils bestehend aus Kohlenstoffatomen, zusammen, siehe Abb. 3.2.1. Der sphärische Durchmesser des C_{60} -Moleküls besträgt $7,1 \text{ \AA}$ [HFM⁺91], und sein Molekulargewicht liegt bei $720,64 \text{ g/mol}$. Kristallines C_{60} besitzt eine Dichte von $1,65 \text{ g/cm}^3$ [BPO⁺92] und eine Sublimationstemperatur im Vakuum von $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Die aus UPS („*ultraviolet photoelectron spectroscopy*“) -Messungen bestimmte Transport-Bandlücke beträgt $2 - 2,3 \text{ eV}$

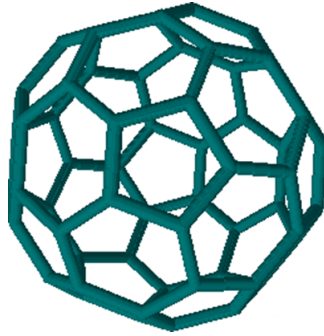


Abbildung 3.2.1: C_{60} -Molekülstruktur. Der spärliche Durchmesser beträgt 7,1 Å.

[YPC⁺87, BSW93], wobei die optische Bandlücke 1,6 eV beträgt [LvVK⁺92]. Daraus lässt sich eine Exzitonen-Bindungsenergie im Bereich von 0,4 - 0,7 eV abschätzen. Das HOMO-Niveau von C_{60} liegt bei $\sim 6,2$ eV und das LUMO-Niveau bei $\sim 4,5$ eV [MAI⁺98, YDK04, PF01]. C_{60} kristallisiert bei Raumtemperatur in einer hochsymmetrischen fcc („*face centered cubic*“) -Struktur. Zusätzlich wurden in C_{60} -Einkristallen zwei temperaturabhängige Phasenübergänge beobachtet [KFI⁺03, DIM⁺91, DID⁺92, KTHN93]. Der erste Phasenübergang findet bei 260 K statt und kann einem Phasenübergang erster Ordnung zugewiesen werden. Dieser resultiert in einem Übergang von der hochsymmetrischen fcc-Kristallstruktur, bei höheren Temperaturen, in eine sc („*simple cubic*“) -Kristallstruktur. Beide Kristallkonfigurationen ermöglichen eine freie und unabhängige Rotation der individuellen C_{60} -Moleküle. Mit kleiner werdender Temperatur wird diese freie Rotation zunehmend unterdrückt, bis schließlich bei 90 K der kontinuierliche Phasenübergang zweiter Ordnung eintritt. Dieser Phasenübergang ist charakterisiert durch ein Ausfrieren der rotierenden Bewegung, begleitet von einem Einrasten der Moleküle in eine energetisch begünstigte Konfiguration. Dabei bleibt ein geringer Anteil an molekularer Unordnung bestehen, welcher mit kleiner werdender Temperatur zunehmend verschwindet. Diese energetisch begünstigte Konfiguration ist charakterisiert durch ein Anordnen der kurzen elektronenreichen Inter-Pentagon-Bindungen mit den elektronenärmeren Bereichen der Pentagon-Bindung der Nachbarmoleküle. Die drei temperaturabhängigen Kristallkonfigurationen des C_{60} sind in Abbildung 3.2.2 zur Verdeutlichung dargestellt. In dünnen Schichten besitzt C_{60} ein tendenziell amorphes Wachstum. Für die Anwendung in organischen Bauelementen zeichnet sich C_{60} durch seine hohen Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten von ~ 1 cm^2/Vs und $\sim 0,1$ cm^2/Vs aus. Aufgrund des amorphen Wachstums in dünnen Schichten wird C_{60} eine kleine Exzitonen-Diffusionslänge von 7,7 nm zugeschrieben [PRI99]. Abweichend davon wird in der Literatur auch von Diffusionslängen um 40 nm berichtet [PYF03]. In beiden Quellen wurden die Exzitonen-Diffusionslängen aus photovoltaischen Messungen bestimmt, jedoch wurde nicht explizit auf die morphologische Struktur der verwendeten Schichten eingegangen.

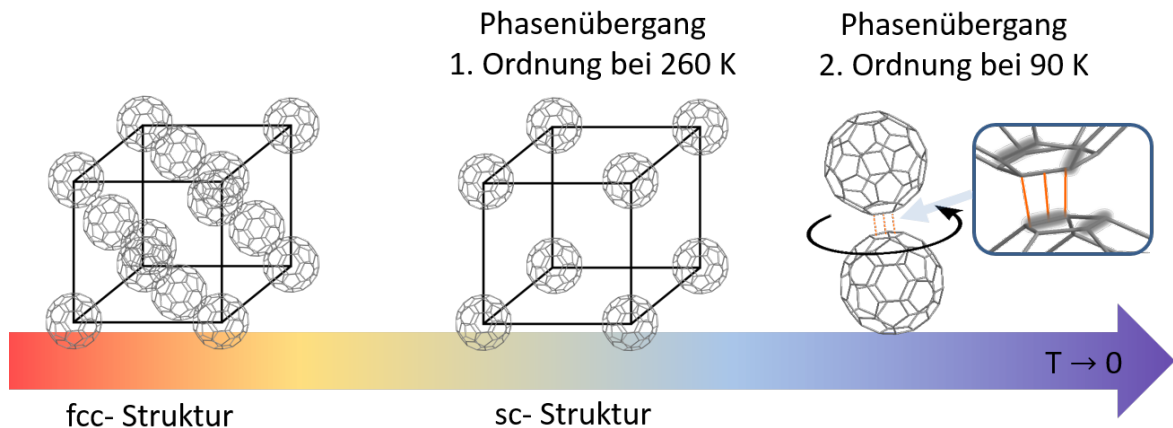


Abbildung 3.2.2: Kristallkonfiguration in C_{60} -Kristallen in Abhängigkeit der Temperatur zur Darstellung der beiden bekannten Phasenübergänge. Im rechten Bild ist zudem das Einrasten der Moleküle an den elektronenreichen Pentagonenbindungen (schattierte Bindungen) mit den elektronenarmen Pentagonenbindungen des Nachbarmoleküls gezeigt.

3.3 Kupferphthalocyanin (CuPc)

Das Kupferphthalocyanin (CuPc) gehört zu der Gruppe der Phthalocyanine ($C_{16}H_{32}N_8$), welche sich aus vier Benzo-Pyrrol-Gruppen zusammensetzen, die durch Stickstoffbrücken miteinander verbunden sind. Genauer gesagt ist das Kupferphthalocyanin eine chemische Komplex-Verbindung zwischen Kupfer und dem Phthalocyanin. Im Molekülzentrum besitzt das Phthalocyanin ein Kupferatom mit dem Ladungszustand $+2$, welches eine konjugierte Bindung mit zwei Stickstoffatomen eingeht. In Abbildung 3.3.1 ist die chemische Struktur des CuPc dargestellt. Das Molekulargewicht beträgt 576 g/mol und die Vakuum-Sublimationstemperatur liegt bei $\sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$. CuPc weist eine Ionisationsenergie von $5,2 \text{ eV}$ [KKG03, CQH⁺09, HK99] in stehender Molekülorientierung relativ zum Substrat und von $4,8 \text{ eV}$ in liegender Molekülorientierung [CQH⁺09, Iva12] auf. Die Elektronenaffinität beträgt $3,6 \text{ eV}$ [HK99] und die optische Bandlücke $\sim 1,7 \text{ eV}$ [PYF03]. Somit liegen die HOMO- und LUMO-Niveaus des CuPc innerhalb der Bandlücke von DIP und können effektiv zu einem Quenching der DIP-Exzitonen durch Exzitonen-Übertrag oder Exzitonen-Trennung führen. Für den Fall eines Exzitonen-Übertrags besitzt CuPc den Vorteil, dass es kaum luminesziert [PYF03] und demzufolge die PL des DIP nicht überlagert. CuPc werden stark voneinander abweichende Exzitonen-Diffusionslängen von 8 nm [PYF03] und 68 nm [SB01], beide aus photovoltaischen Messungen, zugeordnet. Eine weitere positive Eigenschaft von CuPc ist seine hohe thermische als auch chemische Stabilität [BG02, GB90], sowie seine Resistenz gegen Oxidation [PS99].

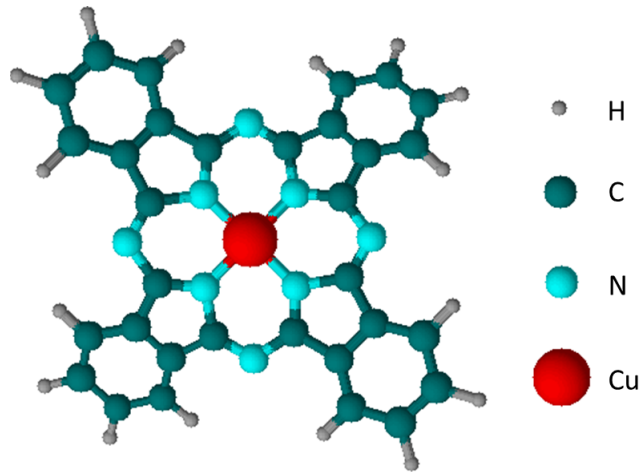


Abbildung 3.3.1: Chemische Struktur von CuPc.

3.4 Silber (Ag)

Zusätzlich zu CuPc dient auch Silber (Ag) im Rahmen dieser Arbeit als Quencher-Material. Im Allgemeinen sind Metalle sehr gute Kandidaten zur Auslöschung von Exzitonen, aufgrund ihrer starken Dipol-Ankopplung und dem großem Orbital-Überlapp mit dem Elektronensystem des organischen Halbleiters. Die Annihilation der angeregten Zustände im organischen Halbleiter erfolgt zum einen durch Ausbildung von Spiegeldipolen an der Metallgrenzfläche, zum anderen kann eine hohe Dichte von Oberflächenzuständen an der Organik/Metall-Grenzfläche eine strahlungslose Relaxation von Exzitonen fördern [RHK98, AM76]. Silber besitzt eine Dichte von 10,49 g/mol bei Raumtemperatur und eine Sublimationstemperatur von ~ 960 °C. Die Austrittsarbeit von Silber ist abhängig von der vorliegenden Kristallstruktur und der spezifischen Wechselwirkung mit dem jeweiligen organischen Material, welche zur Ausbildung eines Grenzflächendipols führen kann. Als Richtwerte dienen $\Phi_{(100)} = 4,64$ eV, $\Phi_{(110)} = 4,52$ eV, $\Phi_{(111)} = 4,74$ eV für die jeweils indizierten Oberflächen und $\Phi_{polykristallin} = 4,26$ eV [ISIS99, KKG03, Lid09]. Auf organischen Materialien lagert sich Silber vorwiegend polykristallin an.

3.5 Bathophenanthrolin (BPhen)

Das polyzyklische Molekül Bathophenanthrolin (Strukturformel siehe Abb. 3.5.1) wurde im Rahmen dieser Arbeit als Blockadeschicht, sowohl zur Vermeidung der Rekombination von Exzitonen am Quencher als auch zur Verhinderung der Eindiffusion von Silberatomen in die Organik, verwendet [SBTP12]. Aufgrund seiner großen Bandlücke von 3,5 eV, der damit einhergehenden Absorption im nahen UV-Bereich, einer der Ionisationsenergie bei 6,4 eV und der Elektronenaffinität bei 2,9 eV [CLL⁺06] eignet sich BPhen ideal als Exzitonen blockierendes Material für DIP und C₆₀ [SBTP12]. Die Sublimationstemperatur im Vakuum für BPhen

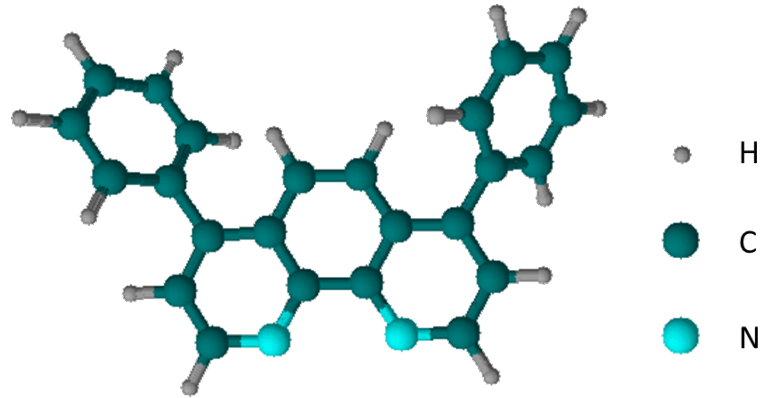


Abbildung 3.5.1: Strukturformel von BPhen.

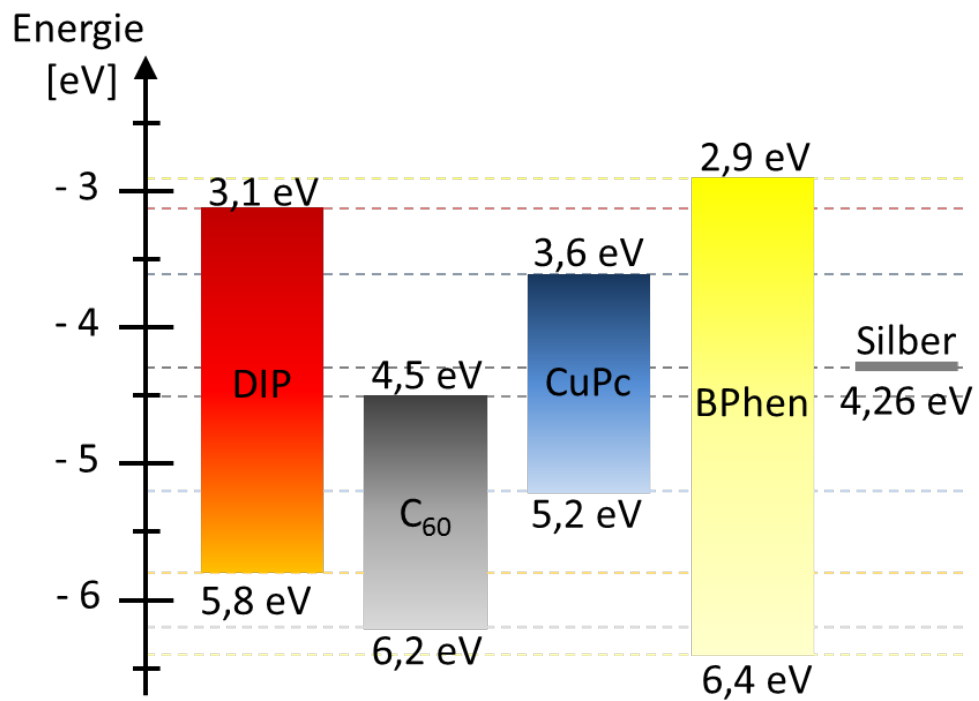


Abbildung 3.5.2: Energiediagramm der verwendeten Materialien.

liegt bei 220 °C, und die Dichte beträgt 1,24 g/cm³.

Für eine bessere Übersicht, sind in Abbildung 3.5.2 die Energieniveaus der verwendeten Materialien gegenübergestellt.

4 Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel befasst sich mit den experimentellen Herstellungs- und Messmethoden, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Zunächst wird auf das Herstellungsverfahren der verwendeten Proben mittels Molekularstrahldeposition eingegangen. Dem folgend werden die Messmethoden zur morphologischen Charakterisierung der hergestellten Proben vorgestellt. Anschließend wird auf die optischen Untersuchungsverfahren, der UV-VIS-Spektroskopie sowie des PL-Quenchings, eingegangen. Abschließend werden zeitabhängige experimentelle optische Messverfahren erläutert, welche Einblick in die Dynamik der auftretenden exzitonischen Prozesse gewähren.

4.1 Molekularstrahldeposition

Für die Probenherstellung wurden handelsübliche Objektglaträger sowie, bei C_{60} spezielle, dünne Deckgläser der Stärken 1 (0,13 - 0,16 mm) und 2 (0,19 - 0,23 mm) zur Minimierung der Photolumineszenz als Substrate, verwendet. Diese wurden in den folgenden Schritten gereinigt: 10 min in Aceton im Ultraschallbad, anschließend mit zweifach destilliertem Wasser abgespült, danach 10 min in Isopropanol im Ultraschallbad, nachfolgend mit Isopropanol abgespült und abschließend in einem Stickstoffstrom getrocknet. Die gereinigten Glassubstrate werden darauf folgend in eine Vakuumkammer eingebaut, in welcher sie mittels Molekularstrahldeposition bei einem Basisdruck von ca. 10^{-7} mbar mit den jeweiligen organischen Materialien bedampft werden. Eine schematische Skizze der Vakuumverdampferkammer ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt. In den Evaporationstiegeln (Knudsen-Zellen) wird das organische Material mit einer Heizwendel auf seine Sublimationstemperatur erhitzt. Die Ausrichtung der Verdampfertiegel in Richtung des Probenhalters bewirkt die Anlagerung des organischen Materials auf dem Substrat, siehe Abb. 4.1.1 rechtes Bild. Über ein Thermoelement, bestehend aus einem Chromel- und Alumeldraht Kontakt, fixiert auf einem Wolframblech, wird die Temperatur im Evaporationstiegel gemessen. Mit Kenntnis der Temperatur lässt sich die Aufdampfrate reproduzierbar steuern und konstant halten. Für die Probenherstellung der organischen Schichten wurden Aufdampfraten im Bereich von 10 - 30 $\text{Å}/\text{min}$ verwendet. Der Schwingquarz, welcher auf Höhe des Substrates montiert ist, dient zur genauen Bestimmung der aufgedampften Materialmenge. Die Anlagerung des Materials auf dem Schwingquarz bewirkt aufgrund der Massenzunahme eine Änderung seiner Eigenfrequenz, welche mit einem externen Controller registriert und unter Vorgabe der Dichte des aufgedampften Materials in

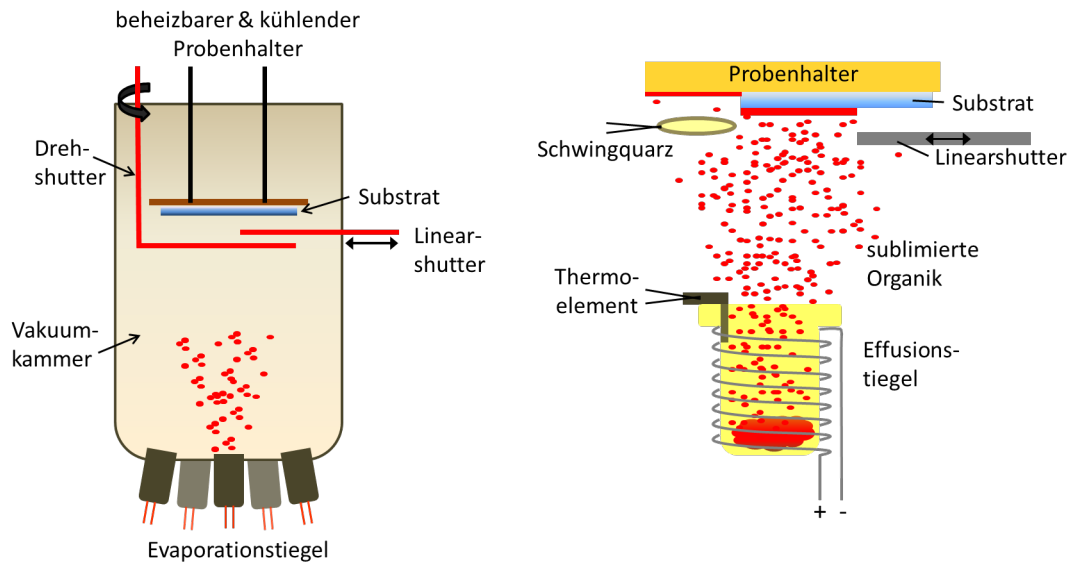


Abbildung 4.1.1: Schematische Darstellung der Vakuumverdampferkammer (links) und des Aufdampfprozesses (rechts).

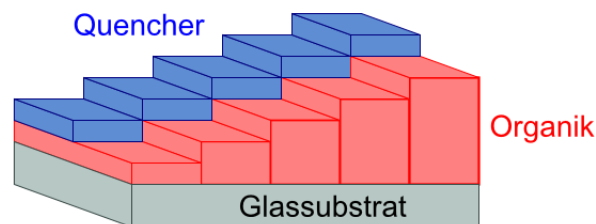


Abbildung 4.1.2: Stufenförmige Probengeometrie für die schichtdickenabhängigen PL-Quenching-Messungen.

die Schichtdicke umgerechnet wird. Von essentieller Bedeutung ist die Vorgabe des Tooling-Faktors im Controller, der die relative Lage des Schwingquarzes zum Substrat berücksichtigt. Der Tooling-Faktor für die einzelnen Evaporationstiegel und deren geometrische Anordnung wurde durch Abgleichen der mit dem Controller bestimmten nominellen und aus Röntgenmessungen bestimmten Schichtdicke angepasst.

Die beiden in der Vakuumkammer vorhandenen Shutter (Linear- und Drehshutter) ermöglichen einerseits das Substrat während des Aufheizvorgangs der Verdampferzellen von dem sublimierenden Material abzuschatten, etwaige Verschmutzungen zu verhindern und die erwünschte Verdampferate der organischen Substanzen einzustellen. Auf der anderen Seite bietet die Kombination der beiden Shutter die Möglichkeit der Realisierung einer stufenförmigen Probengeometrie mit halbseitig aufgedampften Quencher (siehe Abb. 4.1.2), welche später für die effektive Durchführung der PL-Quenching-Experimente in Abhängigkeit der Schichtdicke von großem Vorteil ist.

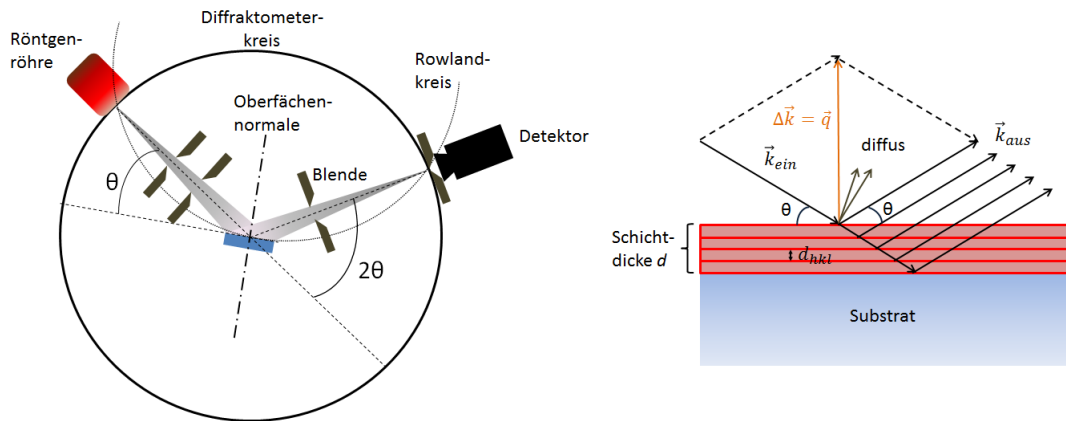


Abbildung 4.2.1: Bragg-Brentano Anordnung des Strahlengangs im Röntgendiffraktometer (links). Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an Netzebenen (rechts).

4.2 Morphologische Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Röntgenstrukturanalyse

Um Aufschluss über die morphologische Beschaffenheit der Schichten, in Hinblick auf Schichtdicke, Rauigkeit und die zugrundeliegende strukturelle Ordnung zu erhalten, wurden Methoden der Röntgenstrukturanalyse verwendet. Die Röntgenbeugung beschreibt die kohärente Streuung an der periodischen Elektronendichteverteilung eines Kristalls bzw. einer polykristallinen Schicht. Für diese Untersuchungen wurde ein Röntgendiffraktometer des Typs *XRD 3003 T/T* der Firma *GE Inspection* in der Bragg-Brentano-Geometrie, wie sie schematisch in Abbildung 4.2.1 dargestellt ist, verwendet. In dieser Geometrie lassen sich nur die Netzebenen detektieren, welche senkrecht zur Probennormalen der jeweiligen $\theta - 2\theta$ -Position orientiert sind, vgl. Abb. 4.2.1. Der Wellenvektor \vec{k}_{ein} der einfallenden Röntgenwelle und der zugehörige gebeugte Wellenvektor \vec{k}_{aus} der ausgehenden Welle sind im rechten Bild der Abb. 4.2.1 skizziert. Der resultierende Streuvektor $\Delta\vec{k}$ entspricht der Impulsdifferenz zwischen dem einfallenden und dem gebeugten Strahl und wird durch einen reziproken Gittervektor \vec{q} beschrieben. In der gezeigten Bragg-Brentano-Geometrie hat der Impulsübertrag \vec{q} nur entlang der Oberflächennormalen eine von Null verschiedene Komponente. Daher kann in dieser Anordnung die Beugungsbedingung $\Delta\vec{k} = \vec{q}$ eindimensional betrachtet und durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$|\vec{q}| = q_z = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (4.2.1)$$

Die Wellenlänge λ ist in diesem Fall die $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Linie der verwendeten Röntgenquelle und liegt bei $\lambda = 1,54066 \text{ \AA}$. Die Röntgenbeugung stellt eine selektive Reflexion an einer bestimmten Netzebenenschar dar. Die energiereichen Röntgenstrahlen dringen in die polykristalline Schicht ein und können mit den an tieferliegenden Netzebenen reflektierten Teilstrahlen in-

terferieren. Aufgrund ihres Wegunterschieds sind die Teilstrahlen phasenverschoben. Konstruktive Interferenz ergibt sich, wenn der Wegunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Diese Bedingung beschreibt die Bragg'sche Gleichung

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (4.2.2)$$

Dabei beschreibt d_{hkl} den Netzebenenabstand der Gitterebenen (hkl) und θ den Glanzwinkel bei konstruktiver Interferenz. Die auftretenden Beugungsintensitäten lassen sich durch den Strukturfaktor $F(hkl)$ beschreiben. Der Strukturfaktor gibt die Fourier-Transformierte der Elektronendichteverteilung $F(\vec{r})$ wieder und ist somit von der Art und Lage der Atome in der Elementarzelle abhängig. Für eine ausführlichere Beschreibung dieses Sachverhaltes sei auf [LSG05] verwiesen.

Laue-Oszillationen

Die nachfolgende Abhandlung wurde in Anlehnung an [Top10] verfasst. Analog zur optischen Beugung am Mehrfachspalt entstehen neben den Hauptmaxima der konstruktiven Interferenz auch Nebenmaxima und -minima. Diese werden als Laue-Oszillationen bezeichnet. Vergleichbar zum Mehrfachspalt nimmt die Intensität mit höherer Anzahl N der Netzebenen zu. Sowohl die Breite der Hauptmaxima als auch der Abstand der Nebenmaxima ist proportional zu $1/N$, weshalb bei dicken kristallinen Schichten, welche einer großen Anzahl von Netzebenen entsprechen, die Nebenmaxima nicht mehr aufgelöst werden können. Im einfachen Fall lässt sich die Intensität der Laue-Oszillationen beschreiben durch

$$I \propto \frac{\sin^2\left(\frac{Nqd}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{qd}{2}\right)}. \quad (4.2.3)$$

Im Allgemeinen ist jedoch die Höhe der Kristallite statistisch verteilt. Dies führt zu einer Varianz der Anzahl N der planparallelen Netzebenen, welche durch eine gaußförmige Verteilung der Netzebenenanzahl unter Berücksichtigung der Rauigkeit einer realen Schicht erfasst wird. Die Intensitätsverteilung resultiert demnach aus einer Faltung von Gl. 4.2.3 mit einer Gauß-Verteilung zu

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta N}} \cdot \sum_{N=0}^{2N_0} \frac{\sin^2\left(\frac{Nqd}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{qd}{2}\right)} \cdot e^{-\frac{(N-N_0)^2}{2\Delta N^2}}. \quad (4.2.4)$$

Die mittlere Anzahl an Netzebenen wird durch N_0 repräsentiert, und ΔN beschreibt die Standardabweichung der Gauß-Verteilung. Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 4.2.2 eine Simulation der Laue-Oszillationen einer Schicht ohne Rauigkeit, d. h. $\Delta N = 0$, nach Gleichung 4.2.3 (schwarz) in Gegenüberstellung zu einer Simulation der Laue-Oszillationen einer Schicht mit Rauigkeit, in diesem Fall einer Schicht mit Rauigkeit, d. h. $\Delta N = 5$, nach Gleichung 4.2.4 (rot).

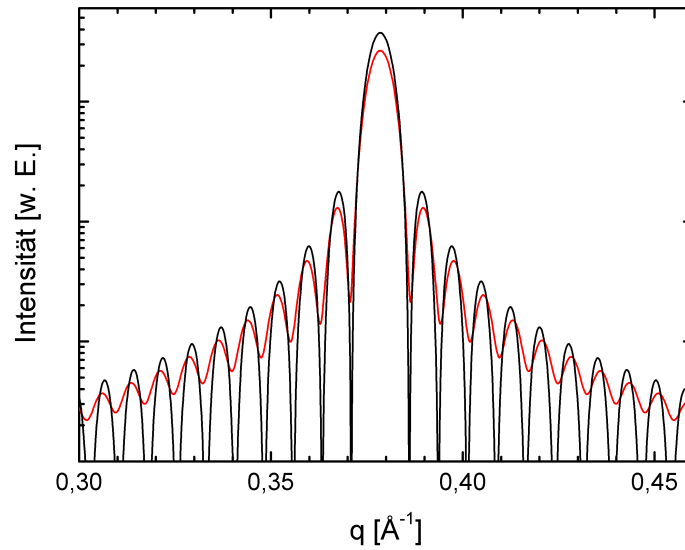


Abbildung 4.2.2: Gegenüberstellung der Laue-Oszillationen für $N = 50$ mit $\Delta N = 0$ (schwarz) und $N = 50$ mit $\Delta N = 5$ (rot) [Top10].

Aus dem Abstand benachbarter Nebenmaxima lässt sich die Schichtdicke d über

$$d = \frac{2\pi}{q_i - q_{i-1}} \quad (4.2.5)$$

berechnen. Desweiteren lässt sich aus N_0 und ΔN die mittlere Kristallithöhe und ihre Verteilung bzw. die Rauigkeit der Lage abschätzen.

Ist die Schicht zu dick oder zu rau, um Laue-Oszillationen auflösen zu können und ist nur noch das Hauptmaximum erkennbar, kann die mittlere Kristallithöhe h senkrecht zur Substratebene mit der Scherrer-Formel aus der Breite des jeweiligen Bragg-Reflexes ermittelt werden über

$$h = \frac{0,9\lambda}{\cos \frac{2\theta}{2} \cdot \sqrt{\Delta^2 - b^2}} \quad (4.2.6)$$

Δ bezeichnet die Halbwertsbreite des Bragg-Peaks an der Position 2θ . Peak-verbreitende Faktoren, zu denen u. a. die instrumentelle Verbreiterung b ($\sim 0,04^\circ$) des Röntgendiffraktometers zählt, führen zu einer Beschränkung der maximal detektierbaren Kristallithöhe von 160 nm für das verwendete Gerät bzw. dessen Blendenschutz.

Rocking-Messung

Für die Rocking-Messung wird der Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor auf einen festen 2θ -Wert, unter dem ein Bragg-Reflex auftritt, eingestellt. Der Winkel α zwischen der Substratnormalen und Impulsübertragungsvektor \vec{q} , wird zwischen $-\theta$ und $+\theta$ unter Beibe-

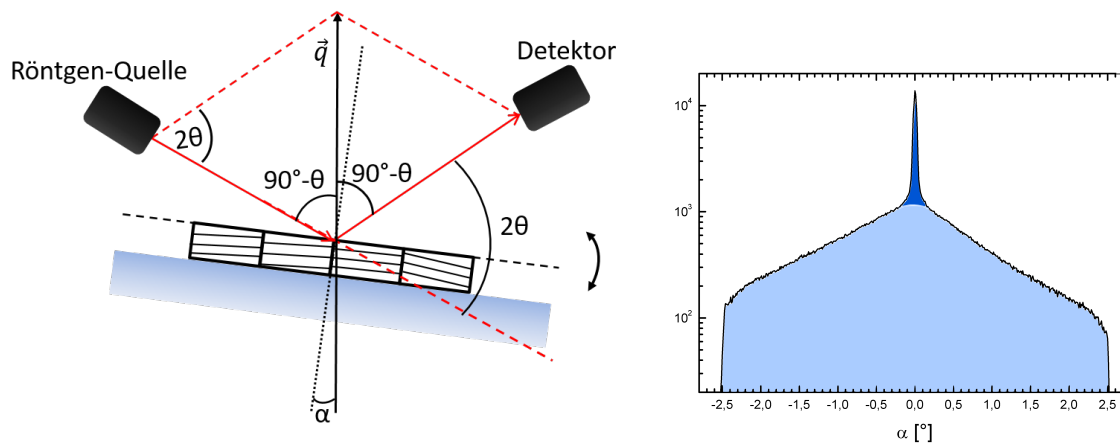


Abbildung 4.2.3: Links: Schematische Skizze der Geometrie einer Rocking Messung. Rechts: Exemplarisches Rocking-Spektrum, bestehend aus einem spekulären (dunkelblau) und diffusen Anteil (hellblau), einer 120 nm DIP-Schicht.

haltung der Reflexionsbedingung variiert. In Abbildung 4.2.3 ist die Skizze einer Rocking-Messung dargestellt. Die Verteilung des Rockingwinkels α gibt Aufschluss über die mittlere Verkippung der Kristallite relativ zur Oberflächennormalen bei einem festen Netzebenenabstand. Bei einer idealen, parallelen Orientierung aller Netzebenen zur Oberfläche wird die Halbwertsbreite des Rocking-Peaks (Rocking-Breite) bei $\alpha = 0$ unendlich schmal (δ -Funktion).

Eine Verkippung der Netzebenen relativ zur Substratoberfläche äußert sich in einer Verbreiterung des Rocking-Peaks, siehe Abb. 4.2.3 rechts, dunkelblau hinterlegt. Besitzt die untersuchte Schicht eine hohe Mosaizität, weist die Rocking-Messung eine breite Intensitätsverteilung auf. Die Intensität des Rocking-Peaks ist durch den Anteil der spekulären Streuung gegeben. Zusätzlich dazu kann eine Rocking-Messung einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Untergrund aufweisen, welcher durch diffuse Streuung an Fehlstellen, Gitterversetzungen, Korngrenzen, Verunreinigungen und der Rauigkeit der Schicht entsteht [NBR⁺04]. Der Beitrag der diffusen Streuung ist in Abb. 4.2.3 rechts durch die hellblaue Füllung dargestellt.

4.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie („*atomic force microscopy*“, AFM) gibt im Vergleich zur Röntgenbeugung, welche eine integrale Analyseverfahren ist, lokale Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe wieder. Aus diesen Informationen lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtmorphologie, Netzebenenabstände, Oberflächenrauigkeit, Kristallitgröße und die Höhenkorrelationsfunktion erzielen [DSR⁺03, ZBDD07]. Die Messungen wurden an einem AFM der Firma Veeco vom Typ *Dimension Icon* durchgeführt und mit der Freeware-Software *Gwyddion* ausgewertet. Das Messprinzip des AFM beruht auf dem Abrastern einer Probenoberfläche mit einer Siliziumnitridspitze (Tip), welche einen Radius von ~ 50 nm besitzt und an einem Hebelarm (Cantilever) fixiert ist. Eine Skizze dieses Messprinzips ist in Abbildung

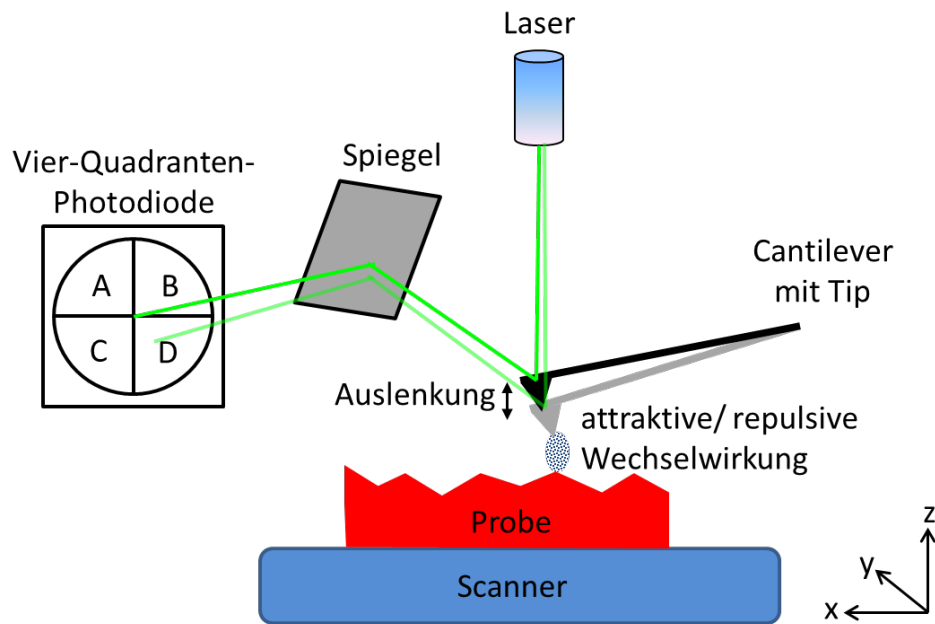


Abbildung 4.2.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops (AFM).

4.2.4 dargestellt. Dabei ist der Laserstrahl so auf die Rückseite des Cantilevers zu fokussieren, dass dieser auf die Mitte einer Vier-Quadranten-Photodiode reflektiert wird. Die Atome der Spitze erfahren beim Abrastern der Probenoberfläche sowohl eine attraktive, als auch repulsive Wechselwirkung mit den Atomen bzw. Molekülen der Probe. Zunächst dominieren die langreichweitigen, anziehenden Van-der-Waals-Kräfte, welche bei zunehmender Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche bei Abständen unterhalb einiger Ångström von den repulsiven Kräften zwischen den Atomen der Spitze und denen der Probenoberfläche, aufgrund des Pauli-Prinzips, dominiert werden. In Folge der lokalen Wechselwirkungen ergibt sich eine Veränderung der Position des Laserstrahls auf der Vier-Quadranten-Photodiode. Die resultierende Spannung ist ein Maß für die Höhenvariation und damit für die Topografie der Proben [BQG86].

Die in dieser Arbeit durchgeführten AFM-Messungen wurden alle im „*tapping-mode*“ durchgeführt. Im „*tapping-mode*“ wird der Cantilever über ein Piezoelement zu einer konstanten vertikalen Schwingung mit einer Frequenz zwischen 70 - 90 kHz, bei einer Federkonstante von 3 N/m für die verwendeten RFESP-Spitzen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Eine Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche bewirkt eine Dämpfung der Schwingungsamplitude in Abhängigkeit des Spitze-Probe-Abstands und somit der vorliegenden Topografie. Die z-Position des Cantilevers wird zur Wiederherstellung der ursprünglichen Schwingungsamplitude nachgeregelt und aus der Regelspannung des Piezoelements als Funktion der x,y-Position lässt sich das AFM-Bild reproduzieren. Der Vorteil des „*tapping-modes*“ liegt darin, dass die Probenoberfläche nicht berührt wird und somit die Organikschicht nicht beschädigt werden kann.

4.3 Optische Messmethoden

Dieser Abschnitt beschreibt zwei optische Messmethoden, welche in dieser Arbeit angewendet wurden (vgl. [Top10]). Zur Charakterisierung des spektralen Absorptionsvermögens der Organikschichten, wurde die UV-VIS-Spektroskopie in Zusammenarbeit mit der Gruppe von J. Manara am ZAE Bayern in Würzburg durchgeführt. Die zweite optische Messmethode umfasst die experimentelle Vorgehensweise bei den PL-Quenching Studien, welche Einblicke in die mikroskopischen Prozesse der Exzitonen-Diffusion in den organischen Schichten gewährt.

4.3.1 UV-VIS-Spektroskopie

Bei der UV-VIS-Spektroskopie wird die Transmission und Reflexion einer Probe in einem Wellenlängenbereich vom ultravioletten (UV) bis in den sichtbaren, visuellen (VIS) Bereich spektral aufgelöst gemessen. Aus Kenntnis der Transmission T und Reflexion R einer Schicht lässt sich die Absorption A über

$$A = 1 - T - R \quad (4.3.1)$$

bestimmen. Die Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* vom Typ *Lambda 950* im sichtbaren Spektralbereich von 300 nm bis 800 nm durchgeführt. Das Absorptionsspektrum der verwendeten Organiken ist sowohl für die Wahl der richtigen Laser-Anregungswellenlänge im PL-Quenching Experiment wichtig als auch aufschlussreich, bei der Detektion möglicher morphologischer Veränderungen in der Schicht. Die Absorption eines Materials wird durch das Lambert-Beer-Gesetz

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (4.3.2)$$

beschrieben, welches die exponentielle Abnahme der eingestrahlen Intensität I_0 in Abhängigkeit des wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Schichtdicke d der Probe wiedergibt. Die gemessene, transmittierte Intensität der Schicht wird auf einen Referenzstrahl, welcher die Gasabsorption der Umgebungsluft einbezieht, normiert. Da die organischen Schichten stets auf ein Glassubstrat aufgedampft wurden, wurde dieses als Referenz vermessen, und sein Beitrag anschließend von der Absorption der Organik/Substrat-Messung subtrahiert. Aus den durchgeführten Transmission-Messungen der Organik und des Glases (Referenz) lässt sich die optische Dichte OD über

$$OD = -\log\left(\frac{I_{Probe}}{I_{Referenz}}\right) \quad (4.3.3)$$

berechnen. Zusätzlich zur optischen Dichte kann der Absorptionskoeffizient α der organischen Schicht aus

$$\frac{I_{Probe}}{I_{Referenz}} = 10^{-OD} = e^{-\alpha d} \Rightarrow \alpha = -\frac{\ln\left(\frac{I_{Probe}}{I_{Referenz}}\right)}{d} \quad (4.3.4)$$

bestimmt werden. Diese Näherung setzt nahezu gleiche, geringe Transmissionsverluste durch die Reflexion an der Organikschicht und am Glassubstrat voraus.

Infolge der hohen Absorption des Glassubstrates im UV-Bereich sind UV-VIS-Messungen erst oberhalb einer Wellenlänge von 350 nm möglich.

4.3.2 PL-Quenching

In den PL-Quenching Untersuchungen wird simultan mit zwei Laserstrahlen (cw-Laser) gleicher Intensität sowohl die unbedeckte Organikschicht als auch die mit einem Quencher bedeckte Organikschicht bei gleicher Schichtdicke kontinuierlich angeregt. Durch Absorption der Laserstrahlen in den Organikschichten werden Exzitonen erzeugt, welche innerhalb ihrer Lebensdauer strahlend rekombinieren und dementsprechend ein Photolumineszenz- (PL) Signal in der jeweiligen Schicht erzeugen. Die PL-Intensitäten der freien und der mit einem Quencher bedeckten Organikschicht werden gleichzeitig mit einer CCD-Kamera detektiert und anschließend miteinander verglichen. Das Verhältnis beider PL-Intensitäten, das sog. relative Quenching $Q = I_{PL,Q}/I_{PL,nQ}$ (vgl. Abschnitt 1.6), in Abhängigkeit der Schichtdicke gibt Aufschluss über die Exzitonen-Diffusionslänge L_D in der vorliegenden Organiklage. In Abbildung 4.3.1 ist der experimentelle Aufbau des PL-Quenchings skizziert. Für die optische Anregung wird ein Nd:YAG-Laser (cw) mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Diese Laserwellenlänge stimmt gut mit dem Absorptionsspektrum sowohl der DIP- als auch der C₆₀-Schichten überein. Der Laserstrahl passiert zunächst einen 532 nm Laserline-Filter, um höhere harmonische Lasermoden zu unterdrücken, und trifft anschließend auf einen 50/50 Strahlteilerwürfel. Je nach Bedarf wurden in den Strahlengang zwischen Laserline-Filter und 50/50-Strahlteiler Graufilter der optischen Dichte 20, 10 und 3 eingesetzt, um die Laserintensität zu schwächen und einer möglichen Degradation der Organikschicht entgegenzuwirken. Im Experiment hat sich jedoch gezeigt, dass sowohl DIP als auch C₆₀ sehr stabil gegenüber der Beleuchtung mit einer hohen Laserintensität sind. Deshalb konnte in den meisten Fällen auf Graufilter verzichtet werden, um ein möglichst starkes PL-Signal zu erzielen. Der 50/50 Strahlteilerwürfel dient der Aufspaltung des Laserstrahls in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität. Ein Teilstrahl wird direkt am Strahlteilerwürfel in Richtung 92/8-Strahlteiler reflektiert, der zweite Teilstrahl wird mittels zweier Umlenkspiegel aus der Strahlebene heraus reflektiert und planparallel über dem Strahlteilerwürfel und dem ersten Teilstrahl auf den 92/8-Strahlteiler geführt (Abbildung 4.3.1 rechter unterer Bereich). Der 92/8-Strahlteiler mit 8 % Reflexion und 92 % Transmission dient der Fokussierung der beiden Teilstrahlen auf die zu untersuchende Probe. Die Probe wird mit 8 % der Laserintensität der jeweiligen Teilstrahlen (4 % absolute Intensität) angeregt. Dieser Wert wurde gewählt, um eine möglichst hohe Transmission von 92 % zur Detektion des erzeugten PL-Signals mit der CCD-Kamera zu ermöglichen. Die Dünnschicht-Proben sind für Raumtemperaturmessungen in einer Box unter Stickstoffatmosphäre befestigt. Für die Tieftemperaturmessungen wurden diese in einem Kryostaten der Firma *Oxford Instruments* eingebaut und mittels Heliumkontaktgas auf

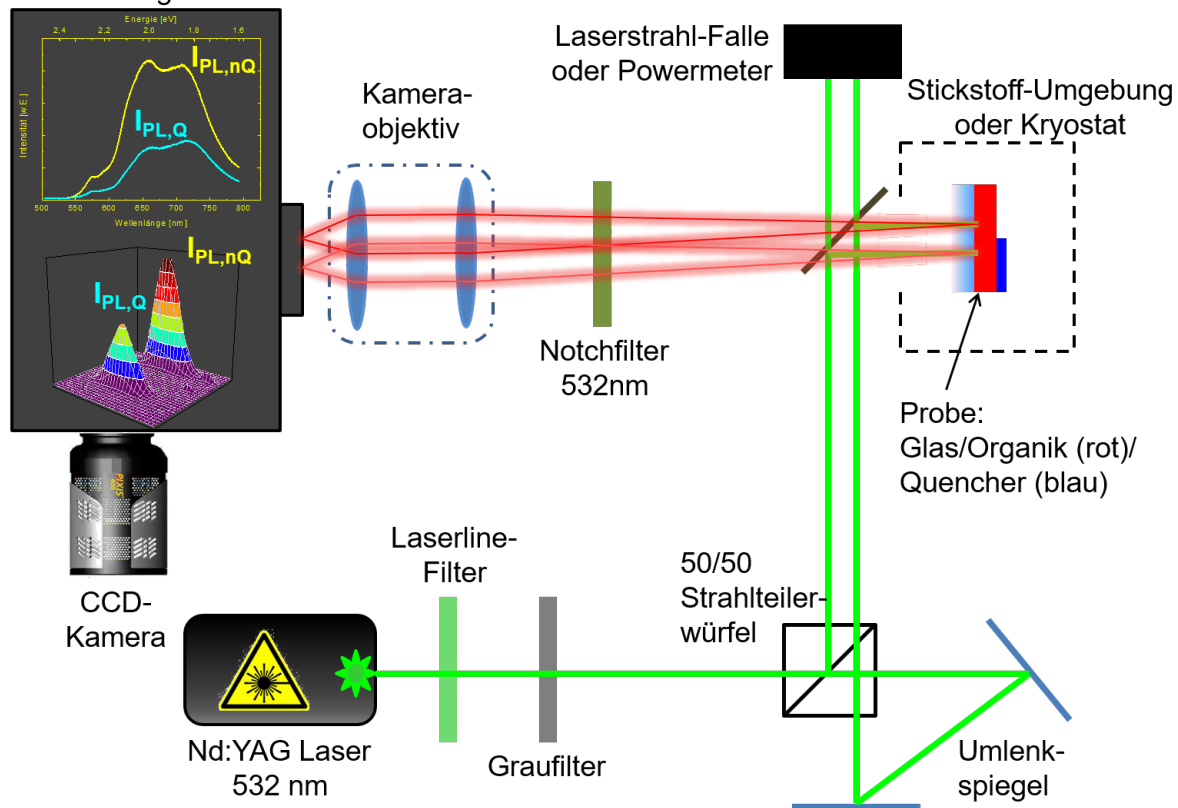
Spektrometer
mit PL- Spektrum
und Image

Abbildung 4.3.1: Schematische Übersicht des PL-Quenching-Messaufbaus. Zur Veranschaulichung sind im Spektrometer exemplarisch ein PL-Spektrum und ein PL-Image der reinen Organik Schicht ($I_{PL,nQ}$) und der Quencher-bedeckten Schicht ($I_{PL,Q}$) dargestellt. Die einzelnen Komponenten des Aufbaus werden im Text erklärt.

5 K heruntergekühlt. Im nächsten Schritt wird das in der Organikschicht erzeugte PL-Signal durch den 92/8-Strahlteiler transmittiert und über ein Kameraobjektiv auf die CCD-Kamera der Firma *Princeton Instruments*, Typ *Pixis 400 B*, mit einer Quantenausbeute von $> 90\%$ im sichtbaren Wellenlängenbereich, fokussiert. Die CCD-Kamera ist zusätzlich an ein Spektrometer der Firma *Princeton Instruments*, Typ *Acton 2300*, montiert, welches es ermöglicht simultan die Spektren der PL aus beiden angeregten Probenbereichen aufzunehmen. Als weiteres optisches Element ist vor dem Kameraobjektiv ein 532 nm Notchfilter angebracht, welches das Streulicht des Laser unterdrückt. Für die Auswertung des relativen Quenchings wurde das Programm *Origin 9.0* verwendet. Die PL-Intensitäten beider Probenbereiche wurden sowohl als Realbild im Image-Mode, als auch spektral aufgelöst aufgenommen. Die im Image-Mode detektierten Peaks wurden anschließend in *Origin* jeweils mit einem 2D Gaußprofil (elliptischen Querschnitts) angefitet und die Volumen-Integrale der beiden Gauß-Fits einer Schichtdicke zueinander in Relation gesetzt. Das gleiche Prozedere wurde für die PL-

Spektren durchgeführt, dabei wurde die Fläche der PL-Spektren miteinander verglichen. Ein großer Vorteil dieser Messungen liegt darin, dass es sich um Relativ-Messungen handelt, so dass mögliche Schwankungen der Laserintensität keine Auswirkungen auf die Messergebnisse haben. Jedoch wurde, um mögliche absolute Intensitätsunterschiede der beiden Teilstrahlen auszuschließen, die Probe ein zweites Mal nach Drehung um 180° vermessen.

4.4 Zeitabhängige optische Untersuchungsverfahren

Dynamische Prozesse, zu denen der strahlende und nicht-strahlende Zerfall angeregter Zustände gehört, sind von großer Bedeutung bei der Untersuchung des Exzitonentransports in organischen Halbleitern. Zeitabhängige Untersuchungsverfahren, wie zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung und die Femtosekunden-Transiente-Absorptions-Spektroskopie (TAS) gewähren Einblicke in die exzitonische Dynamik auf sehr kurzen Zeitskalen vom Piko- bis in den Nanosekundenbereich. Im Folgenden wird das Prinzip dieser beiden Messmethoden erläutert.

4.4.1 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung („*time correlated single photon counting*“, TCSPC) ist ein Werkzeug zur Messung zeitlich schnell variierender Lichtintensitäten. Diese Methode wird vorwiegend zur Untersuchung von Fluoreszenz-Lebensdauern auf der Piko- bis Nanosekunderskala angewendet. Aufgrund der Unschärferelation ist es jedoch nicht möglich den Ort und Impuls eines Teilchens gleichzeitig mit unbegrenzter Genauigkeit zu messen. Dieses Problem wird durch eine Entkopplung von Messzeit und Detektion (Ort) umgangen, mit der Grundidee, dass eine Vielzahl identischer, voneinander unabhängiger Moleküle sich statistisch genauso verhalten, wie ein einzelnes Molekül. Mittels einer gepulsten Lichtquelle (Laser, Blitzröhre) wird die zu untersuchende Schicht angeregt. Ein Teil dieses Lichtpulses trifft auf eine Referenzdiode, welche die Zeitmessung startet. Der andere Teil, der auf die Probe trifft wird abgeschwächt, um die Wahrscheinlichkeit, ein Photon zu detektieren, klein zu halten. Die Messung wird somit beim ersten Anregungspuls gestartet und beim ersten Photon, welches beim Übergang aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand des Materials emittiert und anschließend detektiert wird, gestoppt. Beim Detektor handelt es sich meistens um einen Photomultiplier. Die einzelnen detektierten, in Bezug auf das Anregungssignal korrelierten Photonen werden entsprechend ihrer Laufzeit in einem TCSPC-Histogramm aufgetragen. Das Prinzip einer solchen Messung ist in Abbildung 4.4.1 schematisch dargestellt. Durch das Modellieren der Histogramm-Verteilung mittels eines einfachen oder mehrfachen Zerfallskanals, d. h. einer einfachen oder vielfachen Exponentialfunktion, können eine oder mehrere Lebensdauern, sowohl strahlender als auch nicht strahlender (Singulett-Fission) Übergänge, bestimmt werden. Die TCSPC-Messungen wurden in Kooperation mit der Firma *Picoquant*

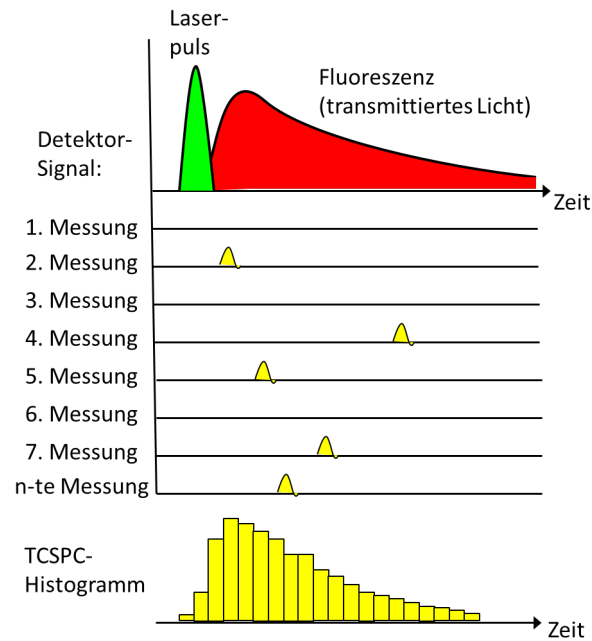


Abbildung 4.4.1: Messprinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung-Messung.

in Berlin durchgeführt.

4.4.2 Femtosekunden-Transiente-Absorptions-Spektroskopie

Die Femtosekunden-Spektroskopie gewährt Einblicke in ultraschnelle exzitoniche Prozesse und ermöglicht es, diese spektral- und zeitaufgelöst zu messen, indem die Absorption der angeregten Zustände beobachtet wird. Dabei hat sich die sog. Anregungs-Abfrage-Spektroskopie („*pump-probe-spectroscopy*“) etabliert. Die Probe wird mittels eines Femtosekundenpulses angeregt, auf welchen nach einer kurzen Verzögerungszeit der Abfragepuls folgt. Die Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls wird dadurch bewerkstelligt und kontrolliert variiert, dass der Abfragepuls einen geometrisch längeren Weg (sog. „*delay time*“) durchläuft. In dieser Arbeit bestand der Abfragepuls aus einem Weißlichtkontinuum, welches den Vorteil hat, dass mit einem Puls das gesamte Spektrum der angeregten Zustände gemessen werden kann. Ist die Zeitverzögerung negativ ($t < 0$), d. h. trifft der Abfragepuls vor dem Anregungspuls auf die Probe, kann mit dem Probe-Puls kein höheres Energie-Niveau erreicht werden, da die Probe zuvor nicht mit dem Pump-Puls angeregt wurde. Bei einer positiven Zeitverzögerung ($t > 0$) kann der Abfragepuls das System in energetisch höherliegende Zustände anregen, und aus der Zeitentwicklung $\Delta t > 0$ ist die Dynamik dieses Zustands bestimmbar. Dieses Messprinzip ist in Abbildung 4.4.2 veranschaulicht. Dabei ist die charakteristische Zeitkonstante τ jene Zeit, nach der der Zustand auf die Intensität I_0/e abgesunken ist. Als wichtige Messgröße wird in der Femtosekunden-Spektroskopie die Änderung der op-

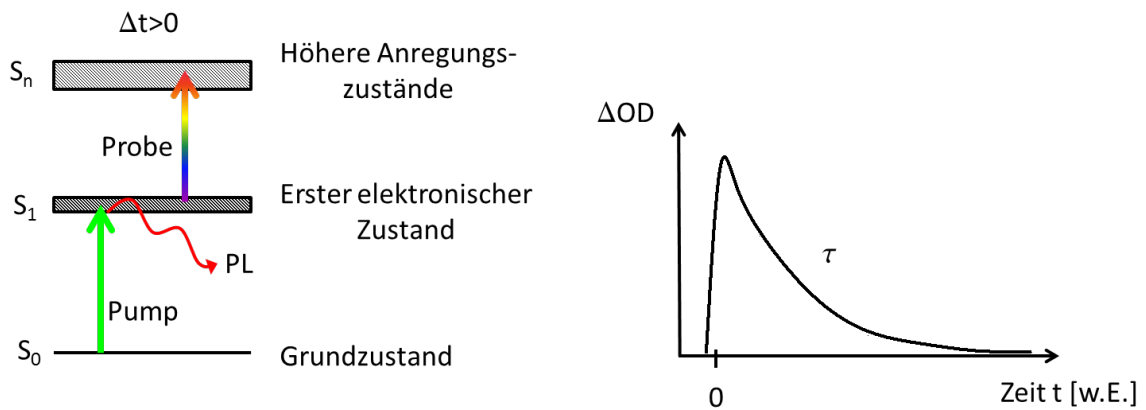


Abbildung 4.4.2: Messprinzip eines Pump-Probe-Experiments.

Linkes Bild: Energieschema einer Pump-Probe-Messung. Der Pump-Puls regt die Probe in den ersten elektronischen Zustand an. Der Probe-Puls kann ausgehend vom ersten angeregten Zustand in ein höheres Energieniveau anregen.

Rechtes Bild: Zeitlicher Verlauf der Änderung der optischen Dichte ΔOD bei Absorption in ein höherliegendes Energieniveau.

tischen Dichte

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -\log\left(\frac{I^*(\lambda, \Delta t)}{I_0(\lambda)}\right) \quad (4.4.1)$$

bestimmt. Eine negative $\Delta OD < 0$ bedeutet die Detektion eines Fluoreszenz-Signals, wobei es sich um spontante oder stimulierte Emission handeln kann. Ein positiver Wert von $\Delta OD > 0$ beschreibt einen Absorptionsvorgang in ein höherliegendes Energieniveau. Der Messaufbau der Femtosekunden-Transienten-Absorptions-Spektroskopie setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen. Die Femtosekunden Laserpuls-Quelle besteht aus einem regenerativen Ti:Sa-Laser (CPA2101, ClarkMXR, Pulslänge 150 fs, Wiederholrate 1 kHz), einem nicht-kollinearen optischen parametrischen Verstärker (NOPA) und einem Weißlicht-Superkontinuum. Die Pulse des NOPA werden mit Hilfe eines Prismenkompressors zu einer nahezu Fourier-Transformations-limitierten Dauer von 30 ± 5 fs komprimiert. Die Spotgröße beträgt 150 - 200 μm . Für den Abfragepuls wurde ein Weißlicht Superkontinuum verwendet, welches durch den fundamentalen Femtosekunden-Laserpuls mit Hilfe eines 3 mm dicken Sapphirs oder CaF_2 -Kristalls erzeugt wird und einen Wellenlängenbereich von 430 nm bis 720 nm oder 330 nm bis 720 nm abdeckt. Sowohl Pump- als auch Probe-Puls sind linear polarisiert und parallel zueinander ausgerichtet. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls kann zwischen 0 und 660 ps mittels einer Computer-gesteuerten Verzögerungsstrecke variiert werden. Das transmittierte Weißlicht-Kontinuum wird mittels eines *Andor* Spektrometers der Brennweite 25 cm in Kombination mit einem 1024 Pixel Dioden-Array bei einer Wiederholrate von 1 kHz detektiert. Um das Einbrennen von Löchern („*photobleaching*“) in die Probe zu verhindern, werden die Proben auf einer rotierenden Kreisscheibe mit einer Frequenz von 0,5 Hz durch den Laserstrahlfokus bewegt. Zusätzlich werden die Proben

durch Verwendung eines optischen Choppers nur bei jedem zweiten Probe-Puls gepumpt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der transienten Spektren einer gepumpten mit einer ungepumpten Probe nach einer Dauer von 1 ms. Diese Methode limitiert Einflüsse der Instabilität des Weißlicht-Kontinuums. Der Quotient aus gepumpten zu ungepumpten Spektrum ermöglicht es, Abweichungen vom stationären Spektrum, verursacht z. B. durch die Pump-Puls-Anregung, zu identifizieren. Typischerweise werden transiente Absorptionsspektren über 2000 bis 4000 Einzelmessungen gemittelt, abhängig von der Signalstärke und der Systemstabilität. Die zeitliche Auflösung des verwendeten Setups liegt bei ~ 120 fs [MPS⁺09, RRH⁺13]. Diese Messungen wurden am Laser Research Institute der University of Stellenbosch in Südafrika in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. H. Schwörer durchgeführt.

5 Exzitonen-Transport in polykristallinen Diindenoperylen-Schichten

Dieses Kapitel beinhaltet die experimentellen Ergebnisse und Interpretation des exzitonen-Transport, welcher an polykristallinen Diindenoperylen-Schichten untersucht wurde. Ungeordnete Polymer-Schichten besitzen oft kleine Exzitonen-Diffusionslängen im Bereich von einigen Nanometern, da die schnelle Exzitonen-Relaxation auf den konjugierten Segmenten den langreichweitigen Exzitonen-Transfer durch Hüpfen zwischen den einzelnen Polymerketten übertrifft [PYF03, TMO⁺14, BRNH13]. Aus diesem Grund stellen dünne molekulare Schichten mit einem hohen Grad an struktureller Ordnung vielversprechende Kandidaten dar, einen verbesserten Exzitonen-Transport innerhalb der kristallinen Domänen zu erzielen. Untersuchungen an organischen Einkristallen haben die Existenz einer bandartigen Exzitonen-Bewegung [OBTK83] bis hin zu Raumtemperaturen [KKH⁺13] angedeutet und zeigen, dass die Morphologie einen signifikanten Einfluss auf den Transport angeregter Zustände in organischen Halbleitern besitzt. Demzufolge sind molekulare Schichten, welche einen kohärenten Exzitonen-Transport aufweisen, von besonderem Interesse für die Effizienzsteigerung optoelektronischer Bauelemente [LBF10, KP08].

Der molekulare Halbleiter DIP, welcher ein polykristallines Wachstum hoher struktureller Ordnung in dünnen Schichten aufweist, stellt ein geeignetes Modellsystem dar, um diese Aspekte genauer zu untersuchen. Im Folgenden wird zunächst auf die morphologischen, sowie optischen Eigenschaften der hergestellten DIP-Schichten bei Raumtemperatur eingegangen. Anschließend werden Merkmale der Exzitonen-Diffusion in diesen Schichten beleuchtet und der Einfluss der Substrattemperatur sowohl auf die Kristallinität als auch auf den Exzitonen-Transport aufgezeigt. Abschließend wird mittels temperaturabhängiger PL-Quenching-Messungen der Einfluss der Temperatur auf den Exzitonen-Transport und damit dessen Natur analysiert.

5.1 Exzitonen-Transport in Diindenoperylen bei Raumtemperatur

5.1.1 Morphologiesche Untersuchungen

Die auf Glassubstraten hergestellten DIP-Schichten wurden zunächst auf ihre morphologischen Eigenschaften mittels Rasterkraftmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht.

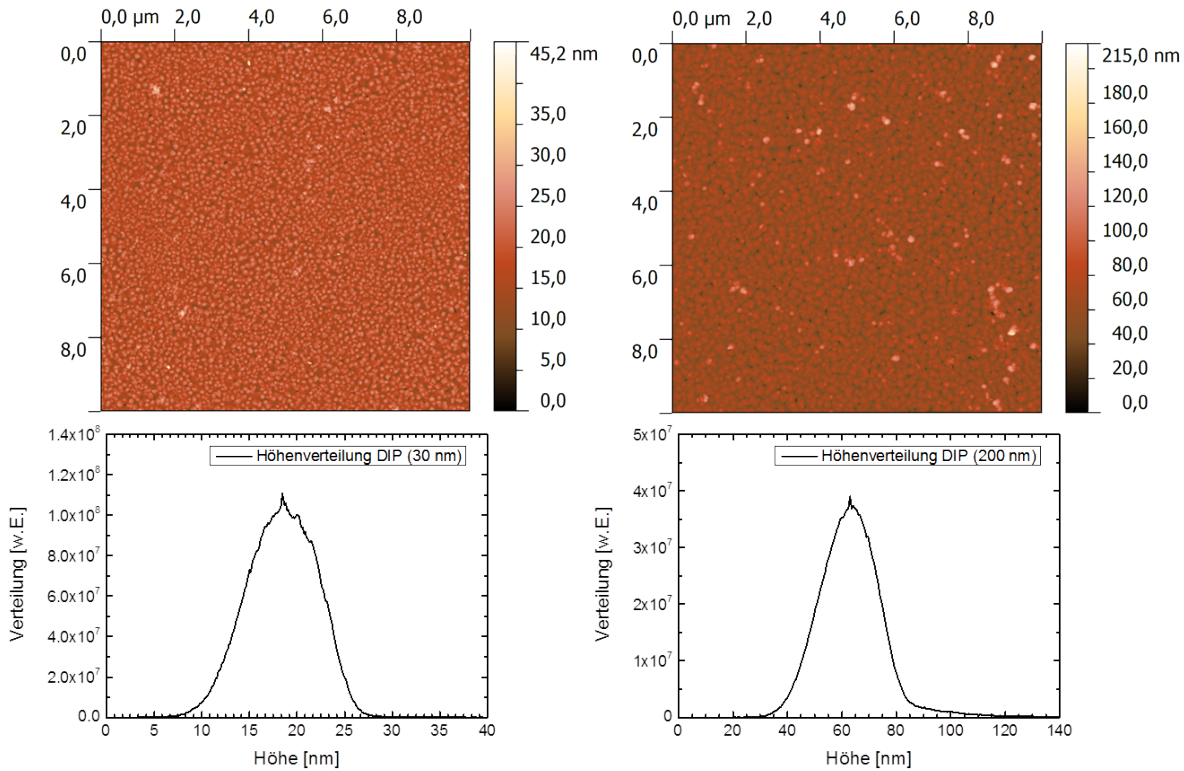


Abbildung 5.1.1: AFM-Aufnahmen (Scangröße $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) einer 30 nm dünnen (links) und 200 nm dicken (rechts) DIP-Schicht. Die Höhenverteilung der jeweiligen DIP-Schicht ist im unteren Bild dargestellt.

Rasterkraftmikroskopie

Zur Untersuchung der topografischen Eigenschaften der DIP-Schichten wurden Rasterkraftmikroskopie (AFM) -Analysen durchgeführt. Der Scan-Bereich wurde möglichst groß ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) gewählt, um den Einfluss statistischer Schwankungen auf die Rauigkeit der Schichten zu minimieren. In Abbildung 5.1.1 sind exemplarisch zwei AFM-Aufnahmen von einer 30 nm und 200 nm dicken DIP-Schicht dargestellt. Zusätzlich zeigen die beiden unteren Bilder die Höhenverteilung der jeweiligen DIP-Schichtdicke. Die Maxima der Höhenverteilung entsprechen nicht der Schichtdicke, da die unteren DIP-Lagen im AFM nicht aufgelöst werden können, weshalb ein Offset bezogen auf das Substrat entsteht. Die 200 nm dicke DIP-Schicht zeigt eine breitere Höhenverteilung, mit einer Halbwertsbreite von 24,7 nm, im Vergleich zur 30 nm DIP-Schicht, mit einer Halbwertsbreite von 9,6 nm. Dieses Ergebnis deutet auf ein zunehmendes Aufrauen mit wachsender DIP-Schichtdicke hin. Anhand der AFM-Bilder wurde die RMS („root mean square”) -Oberflächenrauigkeit σ der einzelnen DIP-Lagen als Funktion der Schichtdicke bestimmt. Anhand einer doppelt-logarithmischen Auftragung (siehe Abb. 5.1.2) wird eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit der Schichtdicke gemäß Gleichung 2.7.9 deutlich. Aus dieser Auftragung lassen sich der Vorfaktor c zu 0,30 und der Skalenexponent β zu 0,70 bestimmen. Der Wachstumsexponent β ist im Rah-

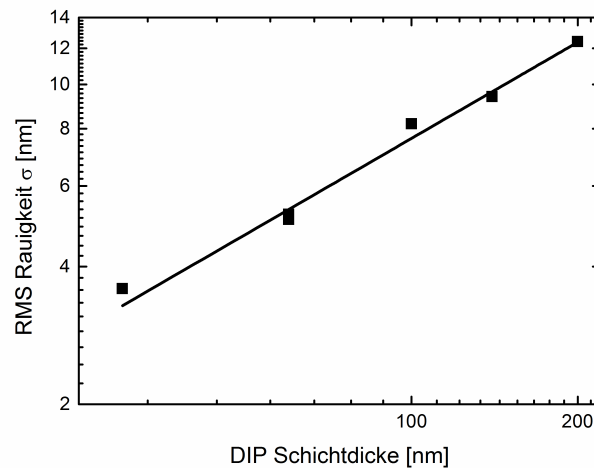


Abbildung 5.1.2: Oberflächenrauigkeit als Funktion der DIP-Schichtdicke. Die Daten wurden gemäß dem Skalensexponent-Gesetz $\sigma(d) = c \cdot d^\beta$ angefitet.

men des Fehlers mit dem publizierten $\beta = 0,745 \pm 0,050$ von A. Dürr [DSR⁺03] vergleichbar. Der gemessene Wachstumsexponent ist größer als $\beta_{rd} = 0,5$, was dem Fall einer zufälligen („*random*“) Deposition entspräche. Der beobachtete, schnelle Anstieg der Rauigkeit („*rapid roughening*“) als Funktion der Schichtdicke, d. h. $\beta > \beta_{rd}$ tritt auf, wenn die auftreffenden Moleküle nicht in der gleichen Höhenlage eingebaut werden, sondern zuvor in höherliegenden Ebenen transportiert werden, was einen senkrechten Transport in c' -Richtung beschreibt [Kru97]. Während des DIP-Wachstums bilden sich in der ersten Monolage zweidimensionale Inseln, welche aus parallel zur Oberflächennormalen orientierten Molekülen aufgebaut und in gleicherweise relativ zur Substratoberfläche verkippt sind. Die kristallographische Orientierung in der Ebene variiert jedoch zwischen den einzelnen Inseln, was zu einer Ausbildung von Rotations-Domänen und Korngrenzen führt. Die stärkere Bindung zwischen den einzelnen Molekülen im Volumen als zum Substrat sowie die Bindung an den Korngrenzen und das Vorhandensein einer Aktivierungsbarriere (Ehrlich-Schwöbel Barriere) für die Diffusion von den Insel- oder Stufenrändern [EH66, Sch69], kann das schnelle Aufrauen der DIP-Schichten erklären [DSR⁺03].

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse ermöglicht es, Aussagen über die Wachstumsphasen, Kristallit-höhen und Netzebenenabstände zu treffen. In Abbildung 5.1.3 ist ein an einer 200 nm dicken DIP-Schicht gemessenes Bragg-Spektrum gezeigt. Die zugehörigen Kristall-Phasen, sowie ihre höheren Beugungsordnungen sind im Graphen markiert. Im Spektrum sind die Bragg-Reflexe der σ -Phase bis zur siebten Ordnung aufgelöst, was auf eine hohe Kristallinität der zugrundeliegenden Schicht zurückzuführen ist. Desweiteren ist zusätzlich ein kleiner Beitrag der

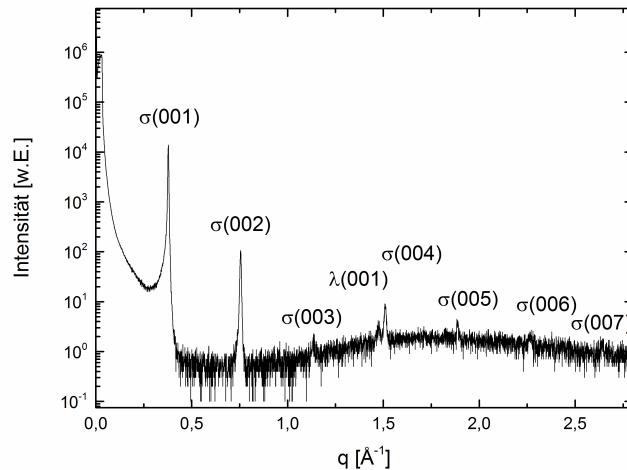


Abbildung 5.1.3: Bragg-Spektrum einer 200 nm dicken DIP-Schicht. Im Graphen zugeordnet sind die Bragg-Peaks der σ - und λ -Phase.

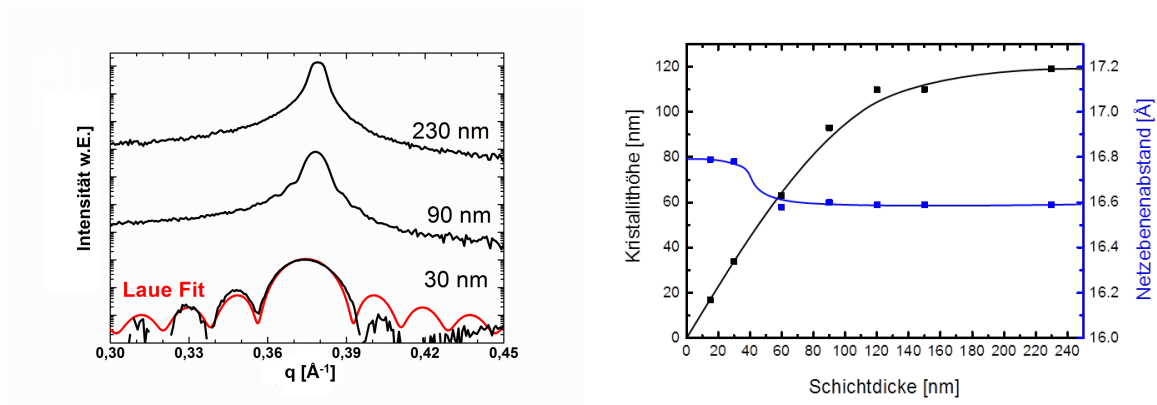


Abbildung 5.1.4: Bragg-Peaks unterschiedlicher DIP-Schichtdicke (links) und graphische Auftragung der Kristallhöhe und des Netzebenenabstandes in Abhängigkeit der DIP-Schichtdicke (rechts).

λ -Phase (liegende Orientierung der DIP-Moleküle) detektierbar. Aus der genauen Lage der Bragg-Peaks und deren Halbwertsbreite lassen sich der Netzebenenabstand, sowie die Kristallhöhe der Schicht bestimmen. Im linken Bild der Abbildung 5.1.4 sind exemplarisch die ersten Bragg-Reflexe für drei unterschiedliche Schichtdicken dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bis zu einer Schichtdicke von 90 nm stark ausgeprägte Laue-Oszillationen detektierbar sind. Das Auftreten von Laue-Oszillationen ist ein weiteres Indiz für eine langreichweitige Kohärenz der Gitterebenen in der DIP-Schicht. Der Netzebenenabstand beträgt bei Schichten dicker als 30 nm ($16,6 \pm 0,05$) Å und entspricht einer nahezu senkrechten Orientierung der DIP-Moleküle auf dem Substrat [LBF10]. Dünnere DIP-Schichten unterhalb von 30 nm weisen einen größeren Netzebenenabstand von ($16,8 \pm 0,05$) Å auf, entsprechend einer um 1 % geringeren Verkippung der Moleküle in der Schicht. Die Ursache dieser geringen

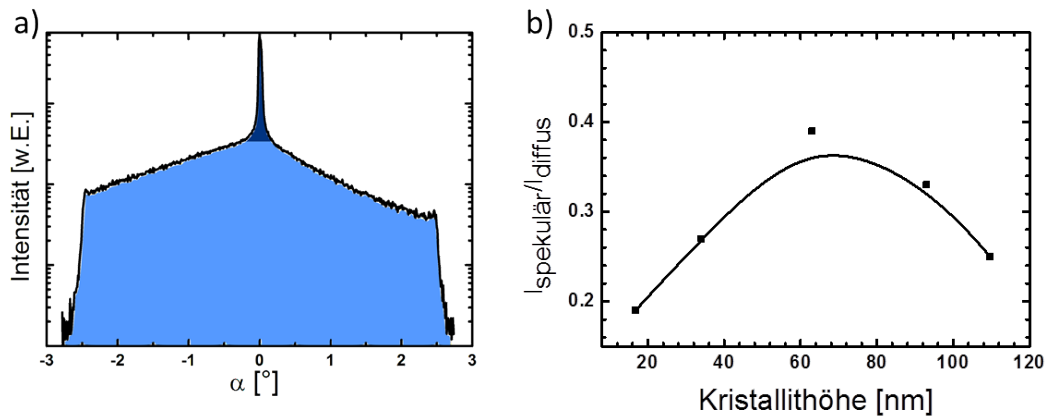


Abbildung 5.1.5: a) Exemplarische Rocking-Messung einer 60 nm DIP-Schicht. b) Verhältnis der spekulären Intensität (dunkelblaue Fläche im Rocking-Scan) zur diffusen Intensität (hellblaue Fläche im Rocking-Scan) in Abhängigkeit der DIP-Kristallithöhe.

Abweichung von $0,2 \text{ \AA}$ kann in der hohen Rauigkeit des Glassubstrats von 3 nm liegen. Die Kristallithöhen lassen sich, falls Laue-Oszillationen auflösbar sind, mit Hilfe der Laue-Formel bestimmen, andernfalls mit der Scherrer-Methode (vgl. Abschnitt 3.2.1). Eine Zusammenstellung der gemessenen Netzebenenabstände in Abhängigkeit von der DIP-Schichtdicke ist in Abbildung 5.1.4 (rechts) aufgeführt. Bis zu einer Schichtdicke von 90 nm konnte die Kristallithöhe mittels der Laue-Oszillationen nach Gleichung 4.2.4 bestimmt werden und deckt sich sehr gut mit der zugehörigen Schichtdicke des DIP-Films. Diese Beobachtung lässt auf ein vertikales, einkristallines Wachstum der DIP-Schicht schließen. Ab einer Schichtdicke von 120 nm wurde die Methode von Scherrer nach Gleichung 4.2.6 zur Kristallithöhen-Bestimmung verwendet. Hierbei ist eine Sättigung der Kristallithöhe bei $\sim 120 \text{ nm}$ erkennbar (siehe Abb. 5.1.4 rechts). Die Sättigung bei einer geringeren Kristallithöhe als der Schichtdicke lässt auf die Ausbildung von Korngrenzen in der Vertikalen (c' -Richtung) schließen, auf welchen die Nukleation eines neuen Kornes beginnt. Die Geräteauflösung mit $0,04^\circ$ resultiert in einer auflösbaren Kristallithöhe von 160 nm und kann somit als Grund für die Sättigung ausgeschlossen werden. Die hohe strukturelle Ordnung innerhalb der dünnen DIP-Schichten lässt erwarten, dass diese einen langreichweitigen Exzitonen-Transport begünstigt, welcher in den nachfolgenden Abschnitten genauer untersucht wird.

An den gemessenen (001)-Bragg-Peaks wurden zusätzlich Rocking-Messungen durchgeführt. Eine exemplarische Rocking-Messung ist in Abbildung 5.1.5 (links) dargestellt. Die Film mosaizität ist angesichts dieser Messungen durch eine mittlere Kristallitverkipfung von $\pm 0,02^\circ$ entlang der c' -Richtung charakterisiert, welche der dominanten Transportrichtung der Exzitonen entspricht. Um ein Maß für die Filmqualität zu definieren, betrachten wir das Verhältnis der spekulären zur diffusen Intensität $I_{\text{spek}}/I_{\text{diff}}$ (dunkelblaue verglichen mit hellblauer Fläche unter der Rockingkurve, siehe Abb. 5.1.5 a). Die Intensität der diffusen Streuung wird durch strukturelle Inhomogenitäten in der Schicht beeinflusst. In Abbildung 5.1.5 b) ist die-

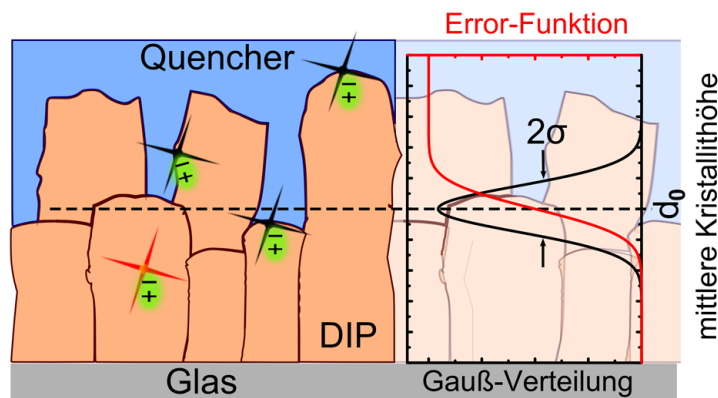


Abbildung 5.1.6: Modell der DIP Filmstruktur mit möglichen strahlenden (rote Kreuze) und nicht-strahlenden (schwarze Kreuze) Exzitonen-Rekombinationsprozessen. Die Integration der Gauß-verteiltern DIP Kristallite (schwarze Kurve) resultiert in der Error-Funktion (rote Kurve).

ses Verhältnis als Funktion der Kristallithöhe dargestellt, mit einem Maximum bei einer Kristallithöhe von ~ 70 nm, welches für eine besonders gute morphologische Qualität der DIP-Schicht bei dieser Kristallithöhe bzw. der zugehörigen Schichtdicke spricht. Basierend auf diesen Daten wurde ein Modell der mikroskopischen Filmstruktur entwickelt, welchem eine Error-Funktion zugrundeliegt, die die integrierte Gauß-Verteilung der DIP Kristallitgrößen beschreibt. Das Modell ist in Abbildung 5.1.6 veranschaulicht. In Zusammenhang mit der ausgeprägten Oberflächenaufrauung illustriert Abb. 5.1.6 die Möglichkeit des Anlagerns der bedeckenden Quencher-Moleküle in die DIP-Schicht an deren Korngrenzen.

5.1.2 Optische Untersuchungen

Das gemessene Absorptionsspektrum von DIP ist in Abbildung 5.1.7 für vier unterschiedliche Schichtdicken dargestellt. DIP-Dünnschichten besitzen aufgrund der vorliegenden σ -Konfiguration einen kleinen Absorptionskoeffizienten α von $\sim 5 \mu\text{m}^{-1}$ im sichtbaren Wellenlängenbereich. Dieser geht mit der Tatsache einher, dass bei $\pi - \pi^*$ -Übergängen in polyaromatischen Kohlenwasserstoffen das Übergangsdipolmoment \mathbf{p} entlang der langen Molekülachse (c' -Richtung) liegt [CWD⁺10]. In DIP-Dünnschichten besitzt das DIP-Übergangsdipolmoment \mathbf{p} eine senkrechte Orientierung zum elektrischen Feldvektor \mathbf{E} der einfallenden elektromagnetischen Welle. Da die Absorptionswahrscheinlichkeit proportional zu $\sqrt{\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}}$ ist, wird ein Maximum nur bei paralleler Orientierung von \mathbf{p} und \mathbf{E} erreicht. Der schwache Absorptionskoeffizient von DIP-Dünnschichten stellt deshalb einen limitierenden Faktor in der Effizienz organischer Solarzellen dar. Dieser Sachverhalt verdeutlicht umso mehr den Stellenwert einer großen Exzitonen-Diffusionslänge L_D für opto-elektronische Anwendungen in dieser Materialklasse. Die Absorptionstiefe α^{-1} von DIP-Lagen in der σ -Konfiguration im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt bei ~ 200 nm. Somit ist in diesem Material eine L_D

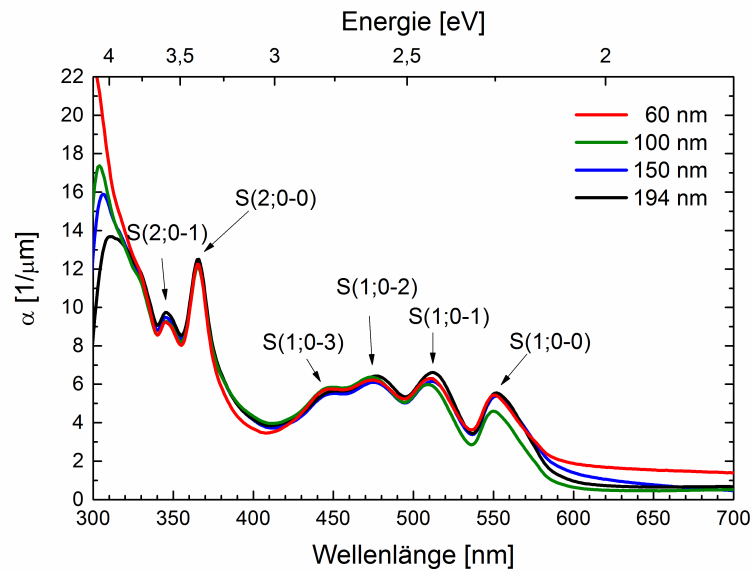


Abbildung 5.1.7: Absorptionskoeffizient α von DIP. Im Graphen eingetragen sind die beiden elektronischen Übergänge S_1 und S_2 mit ihren vibronischen Progressionen.

im Bereich von mehreren 10 bis 100 nm erstrebenswert. Die Exzitonen-Diffusion wird in den nachfolgenden Abschnitten genauer untersucht.

5.1.3 Schichtdickenabhängige Photolumineszenz

Im Hinblick auf die folgenden PL-Quenching Experimente wird zunächst das PL-Spektrum von DIP schichtdickenabhängig untersucht. In Abbildung 5.1.8 ist das PL-Spektrum für unterschiedliche DIP-Schichtdicken gezeigt. Bei der DIP-PL handelt es sich um die prompte Fluoreszenz, da die PL-Intensität linear von der Anregungsintensität abhängt im Vergleich zur verzögerten Fluoreszenz, welche eine sublineare Abhängigkeit aufweisen würde. Eine genaue Zuordnung der einzelnen PL-Übergänge ist bisher in der Literatur nicht bekannt. Mit Hilfe zeitaufgelöster Untersuchungsverfahren wird in Kapitel 8 die Natur der einzelnen Übergänge genauer untersucht. Bei Betrachtung der PL-Spektren ist ein klarer Unterschied zwischen dicken DIP-Filmen (> 80 nm) und dünnen DIP-Schichten (< 50 nm) erkennbar. Mit zunehmender DIP-Schichtdicke tritt der Peak bei 623 nm (1,99 eV) immer deutlicher hervor und besitzt ab 120 nm eine höhere Intensität als der spektral breitere Peak bei ~ 670 nm. Dieser niederenergetische Peak bei ~ 670 nm (1,85 eV) ist zudem mit abnehmender DIP-Schichtdicke rotverschoben. In Abbildung 5.1.9 sind repräsentativ für eine dicke (200 nm) und dünne (15 nm) DIP-Schicht die zugehörigen PL-Spektren mit Hilfe mehrerer gaußförmiger Peaks angefitet. Eine gaußförmige Peak-Anpassung ist aufgrund des verbreiterten PL-Signals, wegen mehrerer emittierender Moleküle, gerechtfertigt. Eine polykristalline Schicht besitzt eine statistische Größenverteilung und somit eine statistische Verteilung emittierender Photonen. Aus der gaußförmigen Modellierung der PL-Spektren ist erkennbar, dass erst bei

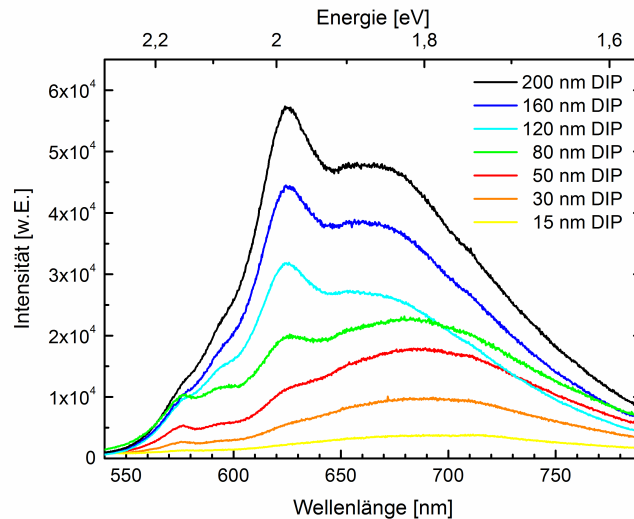


Abbildung 5.1.8: PL-Spektren von DIP bei unterschiedliche Schichtdicken.

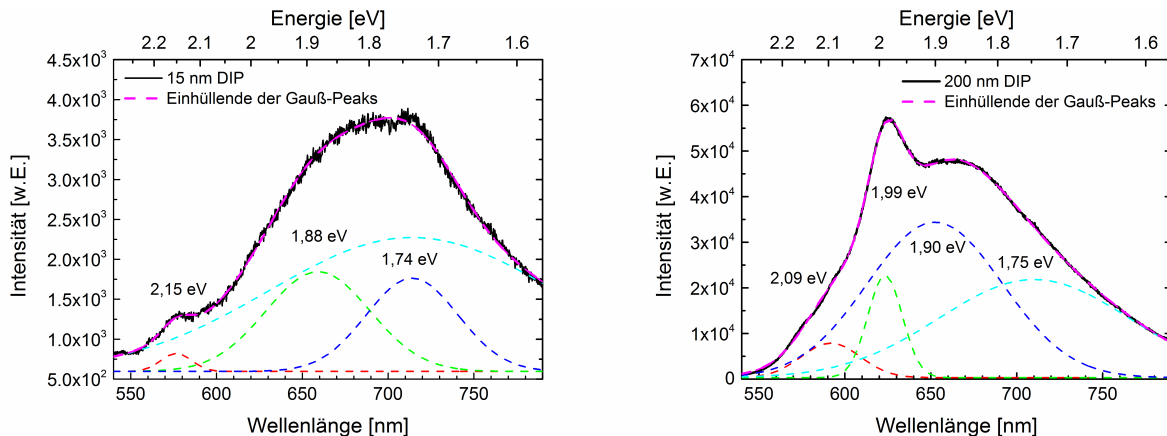


Abbildung 5.1.9: Gaußförmige Signalmodulierung der PL-Spektren einer dünnen (15 nm) und dicken (200 nm) DIP-Schicht.

dicken DIP-Schichten (> 80 nm) der ausgeprägte Peak bei 623 nm (1,99 eV) auftritt. Die anderen drei Intensitätsmaxima sind von der Lage der Intensitätsmaxima vergleichbar. Jedoch ist der hochenergetische Peak bei 592 nm (2,09 eV) der dicken DIP-Schichten bei dünnen DIP-Schichten um 0,06 eV hin zu 577 nm (2,15 eV) blauverschoben, wohingegen die beiden niederenergetischen Maxima um 0,01 - 0,02 eV rotverschoben sind.

Theoretische Berechnungen des Absorptionsspektrums von molekularen Aggregaten bestehend aus bis zu $N = 9$ Monomeren des Farbstoff PBI, welches ein anderes Perylenderivat ist, zeigen die Zunahme der höherenergetischen vibronischen Anregungen mit zunehmender Anzahl an Monomeren [SWR⁺09]. Zudem zeigt das temperaturabhängige experimentell bestimmte Absorptionsspektrum von PBI in Lösung, welches mit sinkender Temperatur einer zunehmenden Anzahl an Monomeren entspricht, eine energetische Rotverschiebung mit sinkender Temperatur. Da das Absorptionsspektrum spiegelsymmetrisch dem PL-Spektrum entspricht, kann mit

Hilfe der Messungen von Seibt et al. [SWR⁺09] der signifikant ausgeprägte PL-Peak bei 622 nm im Fall dicker DIP-Schichten (Zunahme der höherenergetischen vibronischen Anregungen) erklärt werden. Mit zunehmender DIP-Schichtdicke nimmt die Anzahl wechselwirkender Monomere zu, weshalb es in Anlehnung an Seibt et al. [SWR⁺09] sowohl zu einer geringen energetischen Blauverschiebung der PL-Maxima, als auch zu einer Umverteilung der Intensität innerhalb des PL-Spektrums kommt.

Eine dicke DIP-Schicht besitzt einen geringeren Einfluss der Schichtoberfläche, aufgrund des Aspektverhältnisses der Schichtdicke zur Oberfläche, im Vergleich zu dünnen DIP-Schichten. Daher kann einer dicken DIP-Schicht eher ein unendlich ausgedehntes Gitter zugeschrieben werden, welches mit einer höheren Anzahl wechselwirkender Monomere in der DIP-Schicht gleichzusetzen ist. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass diese Beobachtungen im Absorptionsspektrum von DIP nicht zu sehen sind. Die Ursache der Unterschiede in beiden Spektren (Absorption und Photolumineszenz) können in einer Delokalisierung der Zustände, als auch in einer differierenden Elektronendichte-Verteilung und der damit verbundenen unterschiedlichen Symmetrie der jeweiligen elektronischen Zustände liegen [SGS⁺11]. Diese Unterschiede können Differenzen im PL-Spektrum ohne Beeinträchtigung des Absorptionsspektrums bewirken.

5.1.4 PL-Quenching Experimente

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die morphologischen Eigenschaften sowie optische Daten der polykristallinen DIP-Schichten präsentiert. Im Folgenden wird der Exzitonen-Transport und die korrelierte Exzitonen-Diffusionslänge L_D mittels PL-Quenching-Untersuchungen bei Raumtemperatur studiert. Zur Untersuchung des PL-Quenchings an DIP-Schichten wurden 15 nm des Materials CuPc als Quencherlage verwendet. Die gemessenen Daten des relativen Quenchings Q (s. Gl. 2.5.12) sind in Abbildung 5.1.10 als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Zur Verdeutlichung des Quenching-Einflusses ist im unteren Graphen exemplarisch das Spektrum einer 120 nm dicken DIP-Schicht mit und ohne Quencher dargestellt. Anhand des Verlaufs der relativen Quenching-Messpunkte treten zunächst drei Merkmale in den Vordergrund. Als Erstes fällt auf, dass sich selbst für sehr geringe Schichtdicken $d \rightarrow 0$ der Wert des relativen Quenchings Q nicht Null annähert, was für ein unvollständiges Quenching der Exzitonen an der DIP/Quencher-Grenzfläche spricht. Desweiteren weist das oszillatorische Verhalten der Messdaten auf die Existenz von Interferenz-Effekten innerhalb der DIP-Schicht hin. Als dritter Punkt fällt auf, dass selbst bei sehr dicken DIP-Schichten von mehr als 300 nm Dicke, Q einen Wert von unter 0,6 besitzt. Diese Tatsache weist auf das Vorhandensein eines signifikanten, nahezu Schichtdicken-unabhängigen, Quenchingbeitrags hin. Die morphologischen Untersuchungen an DIP-Schichten zeigen, dass die Filme die beste kristalline Schichtqualität bei ~ 70 nm besitzen, welche mit einem dreidimensionalen Inselwachstum (Vollmer-Weber-Wachstum) korreliert ist und von einer verstärkten Oberflächenaufräumung begleitet wird. Wie zuvor in Abbildung 5.1.6 dargestellt, begünstigt eine solche

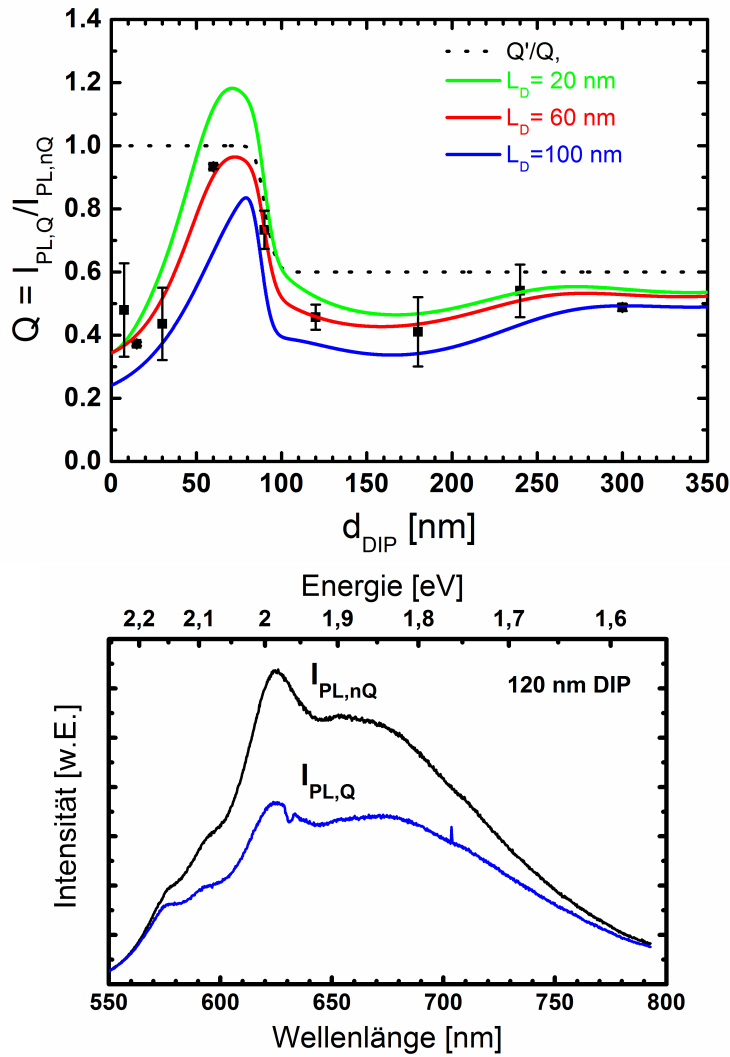


Abbildung 5.1.10: Relatives Quenching Q (s. Gl. 5.1.1) in Abhängigkeit der nominellen DIP Schichtdicke bei Raumtemperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem erweiterten Exzitonen-Diffusionsmodell unter Einbeziehung von Interferenzeffekten und der Morphologie der DIP/Quencher-Grenzfläche. Der Fit resultiert in $L_D = 60$ nm (Fitgüte $\chi^2: 0,051$). Die grüne und blaue Linie sind Simulationen unter der Annahme einer kleineren Diffusionslänge $L_D = 20$ nm (Fitgüte $\chi^2: 0,194$) und einer größeren Diffusionslänge $L_D = 100$ nm (Fitgüte $\chi^2: 0,293$), in Anlehnung an publizierte Werte aus der Literatur [LGB⁺09, KP08]. Das untere Bild repräsentiert das Spektrum einer 120 nm dicken DIP-Schicht mit und ohne Quencher.

Topographie eine Anlagerung in die darunterliegenden DIP-Schicht durch die bedeckenden Quencher-Moleküle entlang von Korngrenzen und somit mehr Kontaktfläche an den Seiten der DIP-Domänen. Dieser Sachverhalt führt zu einem zusätzlichen Quenching-Beitrag von 50 %, welcher auf Quenchingbeiträge an Korngrenzen und die laterale Auslöschung der diffundierenden Exzitonen in der vorhandenen DIP-Schicht zurückzuführen ist. Dies liefert eine

Erklärung für den geringen Wert des relativen Quenchings Q bei dicken DIP-Schichten. Die räumliche Anisotropie der Exzitonen-Diffusion in DIP-Schichten setzt sich zum einen aus dem Beitrag der Lage der Übergangsdipolmomente, H-Aggregate in der (ab)-Ebene, J-Aggregate in der c' -Richtung, und zum anderen aus dem Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen zusammen. Dieser Überlapp ist in der lateralen (ab)-Ebene höher und kann somit zur Folge haben, dass die lateralen Komponenten des tensoriellen Diffusionskoeffizienten D größer sind als in der c' -Orientierung [KKG03, HSG⁺08]. Wiederum begünstigt eine bessere Dipol-Dipol-Kopplung im J-Aggregat den Förster resonanten Energie-Transfer (s. Kapitel 2.3.2) und somit die Exzitonen-Diffusion in c' -Richtung [SFE⁺14]. Der Einfluss des lateralen Quenchings auf die PL-Quenching-Untersuchungen an DIP-Dünnschichten wird später ausführlich in Kapitel 7 untersucht. Um diese Ergebnisse zusammenzufassen, wird das in Abschnitt 2.5.15 eingeführte Exzitonen-Diffusionsmodell um den Einfluss der morphologischen Eigenschaften realer Quencher-Grenzflächen auf die Exzitonen-Prozesse erweitert, indem diese durch eine Error-Funktion

$$Q' = Q \left[\frac{1+R}{2} - \left(\frac{1-R}{2} \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{d-d_0}{\sigma(d)} \right) \right] \quad (5.1.1)$$

beschrieben werden. Die mittlere Kristallithöhe und die schichtdickenabhängige Rauigkeit werden durch d_0 und $\sigma(d) = c \cdot d^\beta$ beschrieben, wobei die in Abschnitt 4.1.1 gemessenen Werte für den Skalenexponenten $\beta = 0,70$ und den Proportionalitätsfaktor $c = 0,3$, berücksichtigt werden. Der empirische Parameter R beinhaltet alle Effekte für den Fall dicker DIP-Schichten ($d > d_0$). Die Anwendung dieses erweiterten Diffusionsmodells unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten und der realen Quencher-Grenzschichtmorphologie, resultiert in einem Verlauf, welcher in Abb. 5.1.10 (rote Linie) für eine Exzitonen-Diffusionslänge L_D von 60 nm dargestellt ist. Alle sich aus dem Fit ergebenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die

| L_D [nm] | V | ρ^Q | ρ^{nQ} | δ^Q [rad] | δ^{nQ} [rad] | R | d_0 [nm] |
|------------|-----|----------|-------------|------------------|---------------------|-----|------------|
| 60 | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 1.8 | 1.6 | 0,6 | 90 |

Tabelle 5.1: Fitparameter aus der Datenanpassung im Graphen 5.1.10 mit Hilfe des erweiterten Diffusionsmodells 5.1.1.

Phasendifferenz δ in den beiden Schichtgeometrien mit und ohne Quencher liegt in der Größenordnung von $\pi/2$ und deutet auf die Ausbildung einer stehenden Welle mit einem festen Ende an der Organik/Luft und Organik/Quencher-Grenzfläche hin. Die Deutung der beiden Reflexionskoeffizienten ρ gestaltet sich dagegen schwierig, da aufgrund der polykristallinen DIP-Schicht ein räumlich anisotroper Reflexionskoeffizient anzunehmen wäre und somit der angefittete Reflexionskoeffizient als effektiv angesehen werden muss. Die resultierende L_D ist im Vergleich zu dem publizierten Wert von 100 nm aus spektralen Photostrom-Messungen nach der Methode von Feng und Ghosh [GF78, KP08] kleiner, was auf eine effektive Schichtdicke aufgrund der Eindiffusion des metallischen Kontaktmaterials [SBTP12] und auf ein unterschiedliches Substrat in den Publikationen zurückgeführt werden kann. Abweichungen zu den veröffentlichten 20 nm Diffusionslänge in DIP aus spektralaufgelösten PL-Quenching Untersuchungen [LGB⁺09] resultieren aus dem Einfluss der jeweils vorherrschenden Film-

Morphologie auf die Diffusionslänge, wie anhand der Unterschiede in den komplementären XRD-Spektren (Polymorphismus in der DIP-Schicht bei Lunt et al. [LGB⁺09]) der entsprechenden DIP-Filme geschlossen werden kann. Zur Illustration des Effekts unterschiedlicher L_D -Werte auf das relative Quenching und um die Güte des durchgeführten Fits zu belegen, zeigt Abb. 5.1.10 den Verlauf für drei unterschiedliche L_D -Werte. Die Werte wurden in Anlehnung an die beiden publizierten Exzitonen-Diffusionslängen in DIP-Schichten gewählt. Anhand dieser Darstellung ist ersichtlich, dass bei kleinen Werten von L_D der schichtdickenabhängige Verlauf des relativen Quenchings von der elektromagnetischen Feldverteilung innerhalb der Organikschicht bestimmt wird. Werte für Q größer als Eins resultieren aus dem Interferenz-Muster innerhalb der Schicht. Für den Fall einer großen L_D , insbesondere wenn diese die Absorptionslänge α^{-1} in der Organikschicht übertrifft, treten Interferenz-Effekte zunehmend in den Hintergrund, und der Verlauf des relativen Quenchings wird überwiegend von der Error-Funktion und dem exponentiellen Absorptionsprofil bestimmt. Je größer L_D ist, desto geringer ist das Maximum bei der Schichtdicke von $\sim \lambda/4 \approx 80$ nm ausgeprägt. Die mittlere Kristallithöhe d_0 ergibt sich aus den Fitparametern zu 90 nm und weist eine gute Übereinstimmung mit der optimalen Kristallithöhe von ~ 70 nm aus dem $I_{\text{spek}}/I_{\text{diff}}$ Verhältnis der spekulären und diffusen Röntgenintensitäten (s. Abb. 5.1.5) auf.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass im Hinblick auf die untersuchten Schichtdicken und die resultierende Diffusionslänge L_D [SM06], Beiträge durch den Förster Resonanten Energie-Transfer (FRET) von geringerer Bedeutung sind und diese bereits in der Quenching Qualität V berücksichtigt werden. Allerdings besteht ein spektraler Überlapp der DIP PL-Emission mit der Absorption des CuPc-Quenchers [TSA07] (siehe Abb. 5.1.11), so dass FRET trotz der energetisch ungünstigen Dipolorientierung von $\Delta\phi = 45^\circ$ in der vertikalen Anordnung zwischen DIP und CuPc einen zusätzlichen Quenching-Beitrag an der DIP/CuPc-Grenzfläche liefern könnte. Aus diesem Grund wird ein möglicher FRET-Beitrag nachfolgend genauer untersucht. Im DIP beträgt der berechnete Försterradius R_0 nach Gleichung 2.3.16 und 2.3.17 in der σ -Phase 2 nm und in der λ -Phase 1,5 nm. Aufgrund der günstigeren Orientierung der Übergangsdipolmomente zwischen den einzelnen DIP-Molekülen ist der Exzitonen-Transport in der σ -Phase langreichweitiger [SFE⁺14]. Der aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen DIP und CuPc resultierende Försterradius R_0 beträgt in c' -Richtung 3,9 nm und in der (ab)-Ebene 3,1 nm, welcher im Falle kleiner Exzitonen-Diffusionslängen im Bereich von einigen Nanometern einen erheblichen Beitrag zum Quenching liefern würde. In den Messungen äußert sich ein möglicher FRET-Beitrag lediglich in einem konstanten Beitrag zu den relativen Quenching-Daten ohne Beeinflussung des durch Interferenzeffekte erzeugten oszillatorischen Verlaufs oder der Steigung der Messpunkte, hervorgerufen durch L_D . Die Korrektur eines möglichen FRET-Beitrags wird deshalb bereits im Quenching-Qualitätsfaktor V berücksichtigt. Aufgrund seiner inversen Abhängigkeit vom Donator-Akzeptor-Abstand x_F^{-6} für eine Punktquelle bzw. x_F^{-3} im Falle der Wechselwirkung von Moleküllagen (s. Abb. 2.3.5 und 5.1.12), liefert der Quenching-Beitrag durch FRET bei großen Exzitonen-Diffusionslängen keinen signifikanten Beitrag zu Q . Dieser Sachverhalt wurde bereits unabhängig von For-

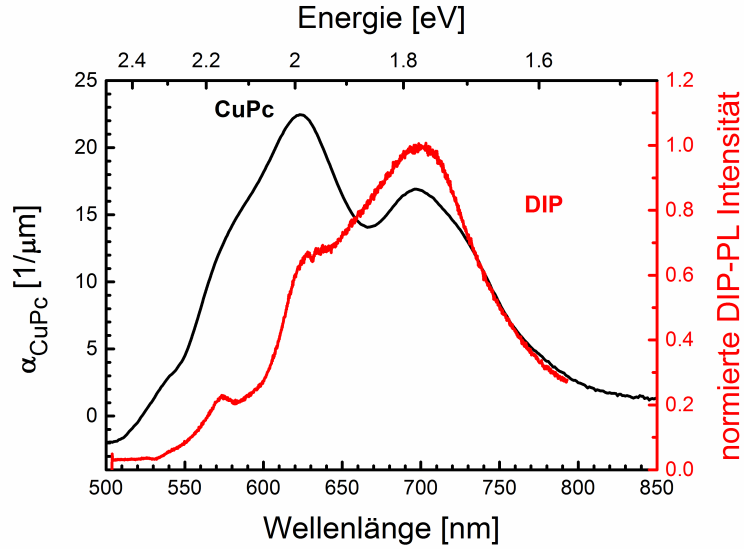


Abbildung 5.1.11: Absorptionsspektrum ohne Reflexionskorrektur von CuPc (schwarz) und PL-Spektrum von DIP (rot) zur Veranschaulichung des spektralen Überlapps, welcher zu einem zusätzlichen Quenching-Beitrag an der DIP/CuPc-Grenzfläche durch den Förster Resonanten Energie-Transfer (FRET) führt.

rest et al. [LGB⁺09] und McGehee et al. [SM06] gezeigt. Zudem ergibt sich basierend auf einem Exzitonen-Transport ausschließlich durch resonante (Selbst-) Absorption mit einer Stokes-Verschiebung von 100 meV und dem spektralen Überlapp der DIP-Absorption und -Emission, eine L_D von 5 nm entlang der c' -Richtung in der DIP-Schicht [LGB⁺09]. Diese Diffusionslänge wird deutlich durch die ermittelten 60 nm übertroffen. Um die Vernachlässigbarkeit des Förster-Resonanten-Energie-Transfers zur Exzitonen-Diffusionslänge L_D zu untermauern, wird die um den FRET-Beitrag an der DIP/Quencher-Grenzfläche modifizierte Diffusionsgleichung

$$D \frac{\partial^2 n(z)}{\partial z^2} - \frac{n(z)}{\tau} - k_F(x) n + G(z) = 0 \quad (5.1.2)$$

analysiert, mit $k_F(x)$ als der räumlich abhängigen Energietransferrate

$$k_F = \frac{C_A \cdot \pi \cdot R_F^6}{\tau \cdot 6 \cdot x_F^n}, \quad (5.1.3)$$

welche den Förster-Radius R_F , die Dichte des molekularen Akzeptors C_A und die jeweilige Ordnung der Abstandsabhängigkeit zwischen DIP und Quencher mit der Potenz n [SM06], beinhaltet. Die Abstandsabhängigkeit skaliert mit $1/x^6$ zwischen den einzelnen Punktdipolen, $1/x^4$, für den Fall einer geschlossenen Quenching-Monolage und $1/x^3$ für den Fall dicker Quenching-Schichten, dicker als eine Monolage. Im nächsten Schritt werden die drei unterschiedlichen Diffusionslängen (20 nm, 60 nm, 100 nm) aus Abb. 5.1.10 betrachtet und die Diffusionsgleichung 5.1.2 gelöst. Anschließend wurde der FRET-Beitrag relativ zu Q ohne FRET gesetzt und die Abweichung der Quenching Verhältnisse Q , wenn FRET berücksichtigt wird, betrachtet. Das Ergebnis dieser Abweichung in Abhängigkeit der Schichtdicke d

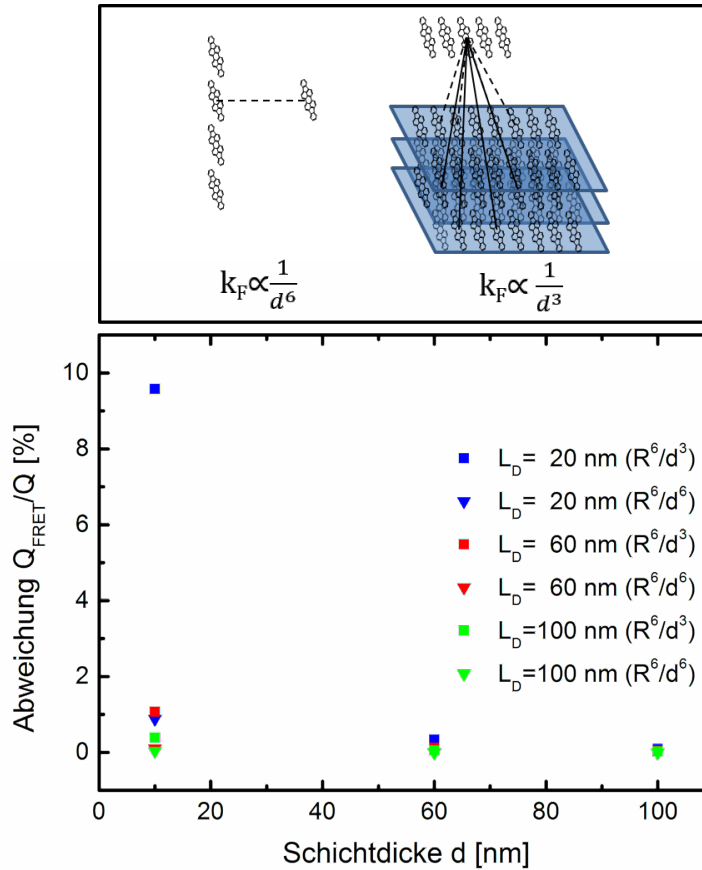


Abbildung 5.1.12: Relative Abweichung der Quenching-Verhältnisse Q_{FRET}/Q bei Berücksichtigung des FRET-Beitrags. Zur Verdeutlichung sind im oberen Bild die jeweiligen Abstandsabhängigkeiten einer Quenching-Monolage (links) und einer Quenching-Schicht (rechts) skizziert.

ist in Abbildung 5.1.12 (unten) für verschiedene L_D -Werte graphisch dargestellt. Die beiden Grenzfälle räumlicher Anordnung von DIP und Quencher, mit den spezifischen Abstandsabhängigkeiten $1/x^3$ und $1/x^6$, zeigen deutlich, dass bei großen Exzitonen-Diffusionslängen $L_D > 20 \text{ nm}$ und großen Schichtdicken, Korrekturen zu L_D aufgrund des FRET-Beitrags vernachlässigbar sind. Nur für den Fall kleiner Diffusionslängen $\leq 20 \text{ nm}$ und dünner Schichten ergibt sich eine Abweichung des relativen Quenching-Wertes in der c' -Richtung von 10 %. Dieses Ergebnis rechtfertigt die Annahme, dass FRET eine untergeordnete Rolle für den Exzitonen-Transport und die Bestimmung der Diffusionslänge für den Fall großer Diffusionslängen $> 20 \text{ nm}$ und dicker Schichten $> 20 \text{ nm}$ in polykristallinen DIP-Filmen spielt.

5.1.5 Einfluss der Substrattemperatur auf die Kristallinität und L_D

Bereits mehrere Arbeiten haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur $T_{Substrat}$ auf $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ während des Aufdampfprozesses von DIP eine positive Auswirkung auf die Kristallinität der Schicht besitzt [WGH⁺10, WGW⁺12, GRW⁺13, SPS⁺13, HHF⁺11, HHY⁺12].

Die Topographie der DIP-Filme verändert sich von einem Wachstum kleiner DIP-Inseln mit einem Durchmesser von 80 nm für ein ungeheiztes Substrat, zu einer kohäsiven Mikrostruktur mit ausgedehnten Kristalliten und einer großen Oberfläche [WGH⁺10]. DIP-Schichten, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 100 °C, bestehen hauptsächlich aus σ -Domänen. Die kohärente *in-plane* Kristallgröße l_s bei einer Substrattemperatur von 100 °C ist für σ - und λ -Domänen gleich und sinkt mit abnehmender Substrattemperatur stärker für λ -Domänen als für die σ -Phase [HHF⁺11]. Diese Daten zeigen, dass das kristalline Wachstum der DIP-Schichten stark von der Substrattemperatur abhängt und mit Hilfe der Substrattemperatur manipulierbar ist. Der nächste Abschnitt untersucht den Einfluss einer erhöhten kristallinen Ordnung auf den Exzitonen-Transport in DIP. Die Fragestellung ist, ob eine höhere kristalline Ausdehnung der DIP-Domänen den Exzitonen-Transport begünstigt und in einer größeren L_D resultiert. Bei einer ausgedehnten kristallinen Struktur wird erwartet, dass die freie Weglänge der Exzitonen erhöht wird, bevor diese an Fehlstellen, Verunreinigungen und Korngrenzen nicht-strahlend rekombinieren. Um diesen Sachverhalt genauer zu verifizieren, wurden DIP-Schichten bei einer Substrattemperatur von 100 °C hergestellt und sowohl morphologisch, als auch bezüglich ihres Exzitonen-Transportes untersucht.

Morphologische Untersuchungen

Die auf einem bei 100 °C geheizten Substrat hergestellten DIP-Schichten wurden zunächst auf ihre morphologischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 5.1.13 zeigt das Röntgenspektrum einer 200 nm dicken DIP-Schicht. Die Peak-Intensitäten sowie die Breite der Bragg-Peaks, sind vergleichbar mit der zuvor gezeigten 200 nm DIP-Schicht, hergestellt bei Raumtemperatur (RT). Auffällig ist jedoch, dass dieses Spektrum keinen Beitrag der λ -Phase aufweist und die DIP-Schicht ausschließlich aus σ -Domänen besteht. Die Auswertung der Kristallitgrößen zeigt um etwa ein Drittel größere Kristallithöhen als die jeweilige Schichtdicke. Diese größere räumliche Ausdehnung der DIP-Kristallite entlang der Oberflächennormalen steht im direkten Zusammenhang mit der gewählten Substrattemperatur. Die während des Aufdampfprozesses bereitgestellte, zusätzliche thermische Energie begünstigt die Oberflächen-Diffusion der DIP-Moleküle, sowohl in lateraler als auch vertikaler Richtung. Folglich kann ein Molekül weitere Strecken bzw. Höhen zurücklegen bevor es an einem bestehenden Kristallit gebunden wird. Im Folgenden wird der Begriff einer „geheizten“ DIP-Lage verwendet, dieser soll implizieren, dass das Substrat während des Aufdampfprozesses auf eine Temperatur von 100 °C geheizt wurde. Die mittlere Rocking-Breite der geheizten DIP-Schichten (s. Abb. 5.1.14), welche der Kristallitverkipfung entlang der c' -Richtung entspricht, beträgt $\pm 0,02^\circ$ und ist damit vergleichbar mit den bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Schichten. Ein direkter Vergleich der Rocking-Spektren der geheizten DIP-Schichten mit einer 120 nm dicken bei Raumtemperatur deponierten DIP-Schicht in Abbildung 5.1.14 zeigt einen stärker ausgeprägten Beitrag des spekulären Anteils und einen weitaus geringeren der diffusen Streuung für die geheizten DIP-Schichten. Demzufolge weisen geheizte DIP-Schichten eine höhere strukturelle Ord-

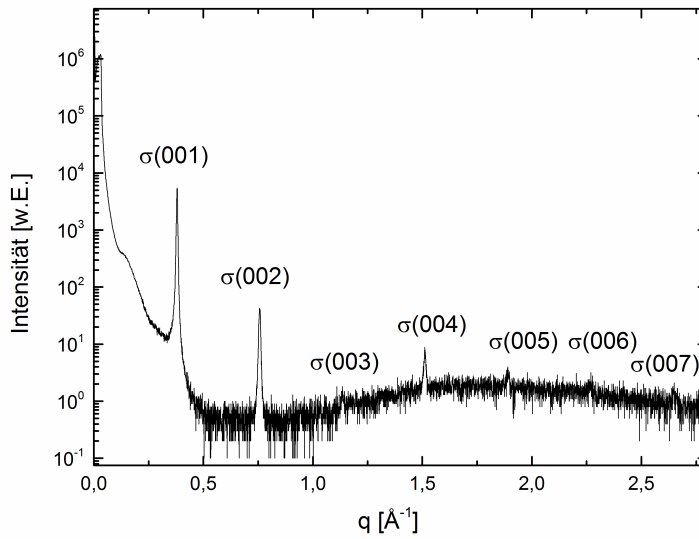


Abbildung 5.1.13: XRD-Spektrum einer 200 nm dicken DIP-Schicht, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 100 °C. Die Zuordnung der einzelnen Bragg-Reflexe zu ihrer zugehörigen Phase und Ordnung ist im Graphen enthalten.

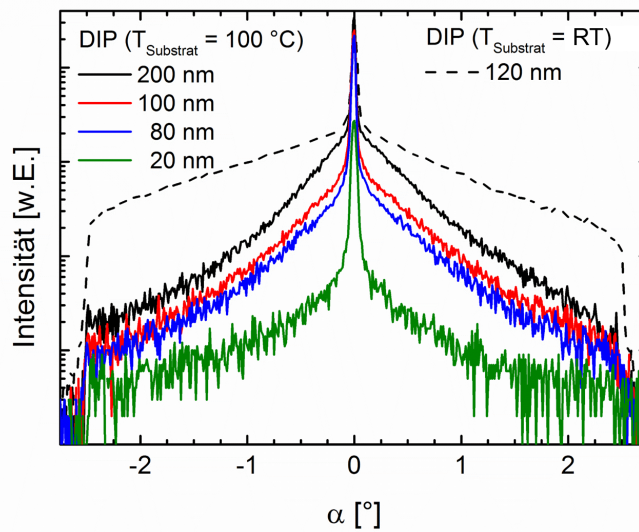


Abbildung 5.1.14: Rocking-Kurven von DIP-Schichten unterschiedlicher Schichtdicke, deponiert auf einem bei 100 °C geheizten Substrat (durchgezogene Linien) und im Vergleich die Rocking-Kurve einer 120 nm dicken, bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Schicht (gestrichelte Linie). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden alle Spektren auf einen gemeinsamen Wert an der Position des Rocking-Winkels $\alpha = 0^\circ$ normiert.

nung mit einem geringeren Anteil an Defekten bzw. Störstellen auf, als DIP-Filme hergestellt bei Raumtemperatur. AFM-Aufnahmen an geheizten Schichten bestätigen die bereits publi-

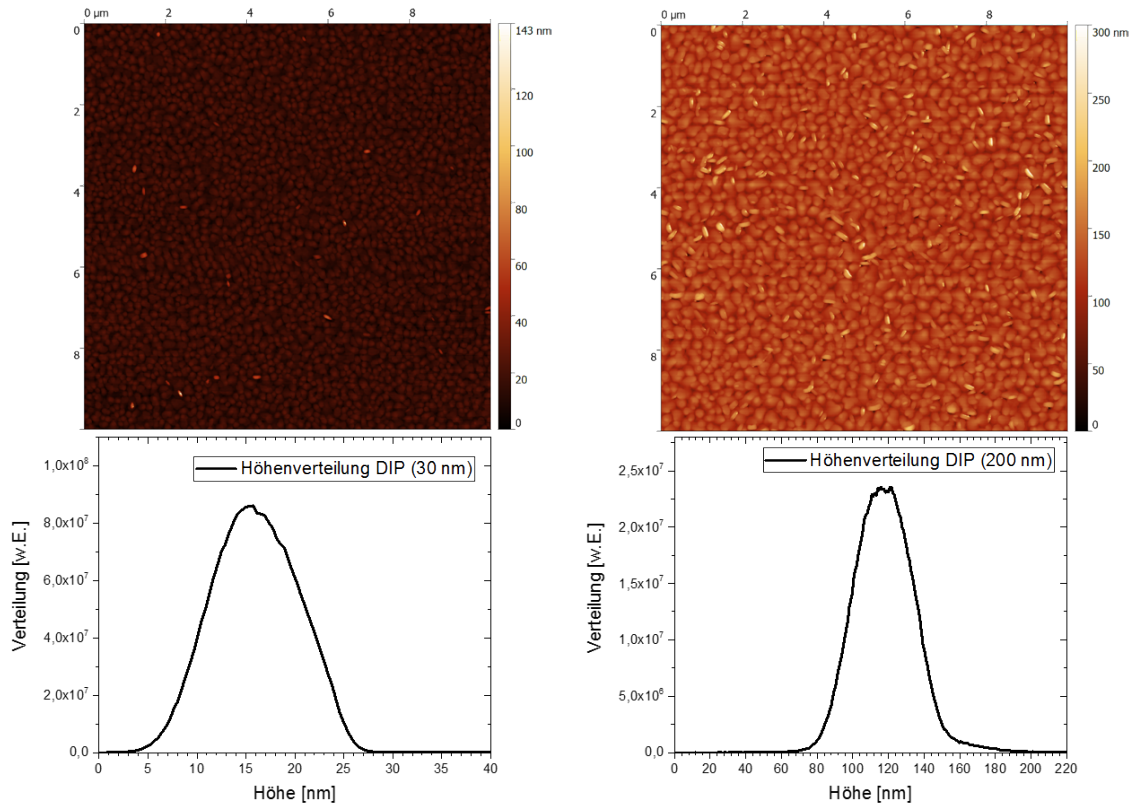


Abbildung 5.1.15: AFM-Aufnahmen (Scangröße $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) einer 30 nm und 200 nm dicken DIP-Schicht, hergestellt auf einem bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Substrat. Die zugehörige Höhenverteilung ist im unteren Bild dargestellt.

zierten Aussagen einer kohäsiven Mikrostruktur mit ausgedehnten Kristalliten [WGH⁺10]. Repräsentativ sind in Abbildung 5.1.15 zwei AFM-Aufnahmen an einer 30 nm und 200 nm dicken, geheizten DIP-Schicht und deren jeweilige Höhenverteilung gezeigt. Analog zu den bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Schichten, wurde auch hier die Topographie der geheizten DIP-Lagen in Bezug auf den Rauigkeitsexponenten β aus den RMS-Oberflächenrauigkeiten der AFM-Bilder untersucht. Abbildung 5.1.16 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Oberflächenrauigkeit σ in Abhängigkeit der Schichtdicke zur Bestimmung des Skalenexponenten β und des Proportionalitätsfaktors c der geheizten DIP-Filme. Auch diese Schichten weisen einen Skalenexponenten β von 0,66 auf, welcher den einer statistischen Deposition von $\beta_{rd} = 0,5$ übersteigt, und zusammen mit einem Proportionalitätsfaktor c von 0,54 ein rasches Aufrauen der DIP-Schichten andeutet. Dieses Wachstumsverhalten ist vergleichbar mit dem bei Raumtemperatur und begünstigt gleichermaßen eine Anlagerung der bedeckenden Quencher-Lage entlang der DIP-Korngrenzen. Bei Auswertung der PL-Quenching-Ergebnisse muss somit ebenfalls, wie bei den Raumtemperatur-DIP-Schichten, das erweiterte Diffusionsmodell 5.1.1 hinzugezogen werden.

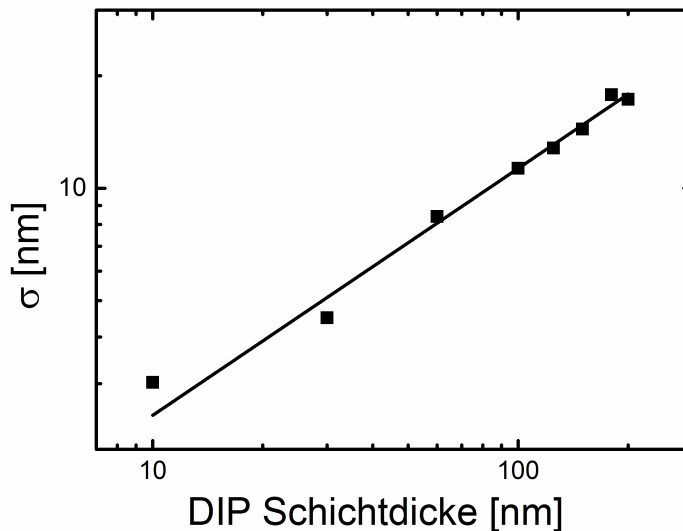


Abbildung 5.1.16: Doppeltlogarithmische Auftragung der RMS-Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der DIP-Schichtdicke. Die durchgezogene Linie zeigt die Modellierung der Messdaten durch ein universelles Wachstumsgesetz (nach Gl. 2.7.6) zur Bestimmung des Skalenexponenten β und des Proportionalitätsfaktors c .

PL-Quenching Untersuchungen

Die morphologischen Untersuchungen zeigen eine sowohl vertikal als auch lateral ausgedehntere strukturelle Ordnung der geheizten DIP-Schichten im Vergleich zu den bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Lagen. Im nächsten Schritt wird der Einfluss dieser erhöhten Kristallinität auf den Exzitonen-Transport mittels PL-Quenching-Untersuchungen erforscht. Die Messergebnisse des PL-Quenchings sind in Abbildung 5.1.17 gezeigt. Es fallen analog zur Raumtemperatur-DIP-Probe drei markante Sachverhalte auf: Auch in diesen Messungen geht das relative Quenching für $d \rightarrow 0$ nicht auf Null zurück und spricht somit für ein unvollständiges Quenching der DIP-Exzitonen an der CuPc-Quencher-Grenzfläche. Ebenfalls ist ein, wenn nicht so stark ausgeprägter, oszillatorischer Verlauf der Messdaten erkennbar, welcher auf das Vorhandensein von Interferenzeffekten innerhalb der DIP-Schichten schließen lässt. Desweiteren zeigen auch diese Messdaten ein bestehendes Quenching von mehr als 40 % bei DIP-Schichtdicken oberhalb von 250 nm. Übereinstimmend mit den PL-Quenching-Daten der Raumtemperatur-Proben ist zur Auswertung und Bestimmung der Exzitonen-Diffusionslänge L_D die Verwendung des erweiterten Diffusionsmodells aus Gleichung 5.1.1 unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten und einem Aufräumen der DIP/Quencher-Grenzfläche notwendig. Eine Modellierung der Messdaten mit diesem Diffusionsmodell resultiert in einer Diffusionslänge L_D von 115 nm, welche nahezu doppelt so groß ist wie die in den bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Lagen. Das hier betrachtete effektive Regime von DIP-Schichten zeigt die Tendenz, dass die intrinsische L_D größer ist. Eine tabellarische Auflistung der verwendete-

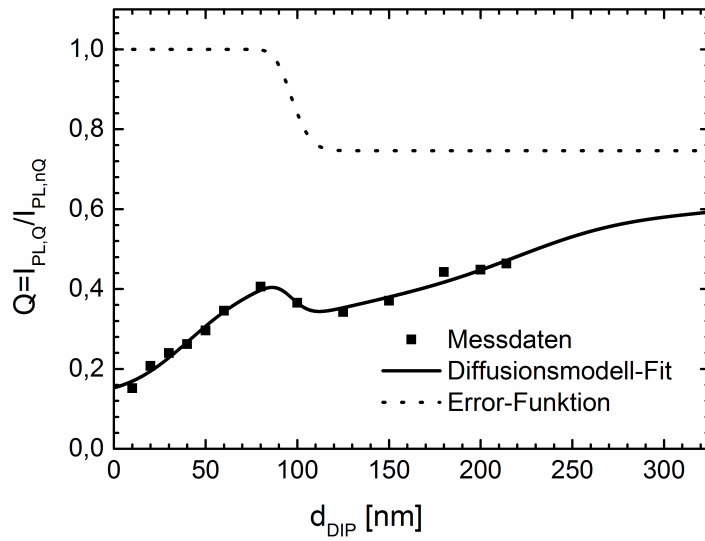


Abbildung 5.1.17: Relatives Quenching Q in Abhängigkeit der Schichtdicke für geheizte DIP-Proben. Die Daten wurden mit Hilfe des erweiterten Diffusionsmodells aus Gl. 5.1.1 unter Berücksichtigung von Interferenz-Effekten und einem Aufrauen der DIP/Quencher-Grenzfläche modelliert.

ten Fitparameter ist Tabelle 5.2 zu entnehmen. Ebenso wie L_D verdoppelt sich auch die

| L_D [nm] | V | ρ^Q | ρ^{nQ} | δ^Q [rad] | δ^{nQ} [rad] | R | d_0 [nm] |
|------------|-----|----------|-------------|------------------|---------------------|------|------------|
| 115 | 0,8 | 0,3 | 0,4 | 2,5 | 2,0 | 0,75 | 97 |

Tabelle 5.2: Fitparameter zu Abb. 5.1.17 aus der Datenanpassung mit Hilfe des erweiterten Diffusionsmodells für DIP-Schichten hergestellt bei einer Substrattemperatur von 100 °C.

Quenching Qualität V auf einen Wert von 80 %, d. h. auch die Effizienz des Quenchings an der CuPc-Grenzfläche steigt für den Fall eines geheizten Substrats an. Die größere laterale Ausdehnung begünstigt durch eine geringere Beeinflussung durch das laterale Quenching die Auslöschung der Exzitonen in vertikaler Transportrichtung. Auch die gefittete mittlere Kristallithöhe d_0 ist 10 nm größer, als bei den bei Raumtemperatur hergestellten DIP-Schichten. Diese Tatsache belegt die verbesserte Kristallinität der geheizten DIP-Filme sowohl in vertikaler als auch lateraler Richtung. Folglich begünstigt eine höhere strukturelle Ordnung den Exzitonen-Transport in DIP signifikant.

5.2 Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport in Diindenoperylen-Dünnschichten

Um detailliertere Aussagen über den Exzitonen-Transport in Diindenoperylen zu treffen, wurde das PL-Quenching an DIP-Schichten ($T_{Substrat} = RT$) in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K untersucht. Aufgrund der Ausmessungen des Probenraums des verwendeten Kryostaten mussten die Glassubstrate auf eine Größe von 10 mm x 20 mm zurechtgeschnitten werden, und es konnte nur eine DIP-Schichtdicke gleichzeitig im Kryostaten vermessen werden. Die PL-Quenching-Messungen an den DIP-Schichten, halbbedampft mit 15 nm CuPc als Quencher fanden, während des Aufheizvorgangs statt, um so eine gleichmäßige Regulierung der Temperatur zu gewährleisten. Mit sinkender Temperatur nimmt die Exziton-Phonon-Streuung, welche für eine strahlungslose Rekombination der Exzitonen durch inelastische Streuung an Phononen und Vibronen verantwortlich ist, aufgrund der Abnahme der mittleren Phononen-Besetzungszahl ab. Im Modell eines bandartigen Exzitonen-Transports führt die Abnahme der Exziton-Phonon-Streuung zu einer Erhöhung der Exzitonen-Lebensdauer τ , der Diffusionskonstante D (vgl. Abschnitt 1.3.4) und dadurch zu einer Erhöhung der Exzitonen-Diffusionslänge L_D . Im PL-Quenching-Experiment macht sich eine effektive Zunahme von L_D in einer Erhöhung des Quenchings mit abnehmender Temperatur bemerkbar, da bei sinkender Temperatur mehr Exzitonen in der Lage sind, die Quencher-Grenzfläche zu erreichen und annihiliert zu werden. Aus diesem Grund ist eine Abnahme des relativen Quenchings Q für tiefe Temperaturen zu erwarten.

In Abbildung 5.2.1 a) sind die PL-Intensitäten einer 30 nm dicken DIP-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur für den Bereich der Quencher-bedeckten DIP-Schicht und der freien DIP-Schicht, normiert auf die PL ohne Quencher, dargestellt. In dieser Darstellung ist ein deutlicher Abfall des PL-Signals aus dem Quencher-bedeckten Probenbereich mit sinkender Temperatur zu erkennen. Somit sind bei tieferer Temperatur mehr Exzitonen in der Lage, die DIP/CuPc-Grenzfläche zu erreichen. Abbildung 5.2.1 b) zeigt das gemessene relative Quenching Q in Abhängigkeit von der Temperatur, welches zur Verdeutlichung auf den jeweiligen relativen Quenching-Wert bei Raumtemperatur normiert wurde. Eine genaue Betrachtung der Messdaten zeigt, dass das temperaturabhängige relative Quenching schichtdickenabhängig ist. Während bei dünnen Schichten < 120 nm das relative Quenching durch einen temperaturabhängigen Abfall, dem ein nicht aktivierter Transportbereich unterhalb 80 K folgt, charakterisiert ist, zeigen dicke DIP-Schichten ≥ 120 nm einen nahezu konstanten Wert von Q über den gesamten Temperaturbereich. Der Verlauf des relativen Quenchings in dünnen DIP-Schichten weist auf ein Ausfrieren lokaler und nicht-lokaler Phononenmoden in ihren Grundzustand hin. Dadurch wird die Bewegung der Exzitonen innerhalb der kristallinen DIP-Domänen unterstützt, indem die inelastische Exziton-Phonon-Streuung minimiert wird.

Anders verhält es sich bei dicken DIP-Schichten. In diesen Schichten finden sowohl strahlungslose als auch strahlende Rekombinationsprozesse hauptsächlich innerhalb der einzelnen

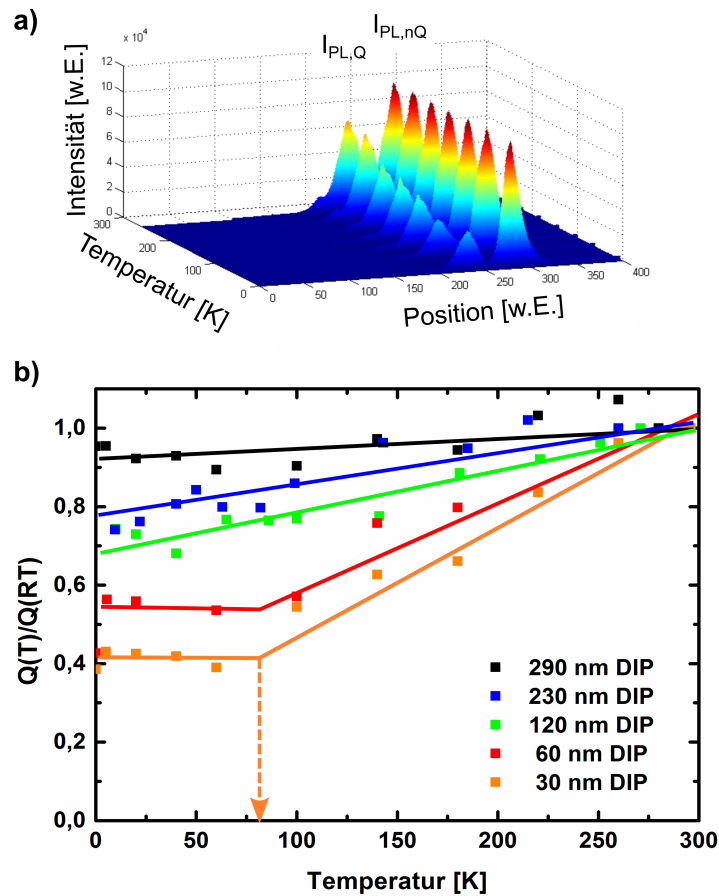


Abbildung 5.2.1: a) PL-Intensitäten einer 30 nm dicken DIP-Schicht mit und ohne Quencher in Abhängigkeit von der Temperatur, normiert auf die PL-Intensität der freien DIP-Schicht. b) Relatives Quenching normiert auf den Raumtemperaturwert in Abhängigkeit von der Temperatur für fünf unterschiedliche DIP-Schichtdicken.

kristallinen Domänen statt, da die Exzitonen aufgrund der durch Korngrenzen entstehenden Energiebarrieren nicht mehr zwischen den Domänen wechseln können. Folglich ist bei dünnen DIP-Schichten die vertikale Ausdehnung der DIP-Kristallite im wesentlichen durch die Schichtdicke bestimmt und somit der Exzitonen-Transport. Entsprechend findet Rekombination hauptsächlich an der CuPc-Quencher Grenzfläche statt. Infolgedessen wird die Temperaturabhängigkeit des relativen Quenchings Q im Wesentlichen durch den Beitrag von $I_{PL,Q}$ bestimmt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass bei dünnen DIP-Filmen der Absolutwert von Q unterhalb von 80 K signifikant kleiner ist als bei dicken DIP-Schichten (Abb. 5.2.1 b). Dieser Sachverhalt entspricht der in Abschnitt 5.1.1 diskutierten morphologischen Gegebenheiten. Die optimale Kristallithöhe, welche durch das Verhältnis I_{spek}/I_{diff} aus den XRD-Messungen zu ~ 70 nm bestimmt wurde stimmt ebenfalls mit der maximalen Schichtdicke von 70 - 100 nm, bis zu welcher nicht-aktivierter Exzitonen-Transport aufgezeigt werden kann, überein. Diese optimale Kristallithöhe korreliert mit einem ausgeprägten 3D In-

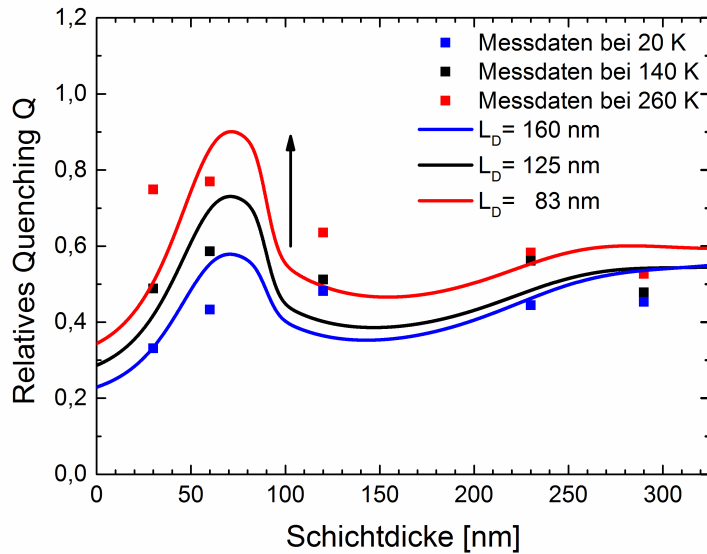


Abbildung 5.2.2: Modellierung der relativen Quenching-Messdaten bei 20 K, 140 K und 260 K nach Gleichung 5.1.1.

selwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) und wird begleitet von einem zunehmenden Aufrauen der DIP-Oberfläche. Demzufolge deuten auch die temperaturabhängigen PL-Quenching-Untersuchungen bei dicken DIP-Filmen auf eine Anlagerung des bedeckenden Quenching-Materials in die darunterliegende DIP-Schicht hin. Die Messdaten des relativen Quenchings werden außer von den optischen Konstanten und der Quenching Qualität V hauptsächlich von der Exzitonen-Diffusionslänge L_D bestimmt. Daher weist eine Abnahme des relativen Quenchings mit sinkender Temperatur, was gleichbedeutend mit einer Zunahme des Quenchings an der CuPc-Grenzfläche ist, auf eine stetige Erhöhung von L_D bis zu einer Temperatur von 80 K hin. Da der Wert Q eine relative Größe ist, welche das Verhältnis der gequenchten $I_{PL,Q}$ zur reinen $I_{PL,nQ}$ beschreibt, beinhaltet dieser lediglich die Exzitonen-Diffusionslänge L_D und weist keine zusätzliche explizite Abhängigkeit von der Exzitonen-Lebensdauer τ und der Diffusionskonstante D auf. Eine Simulation der relativen Quenching-Daten nach Gleichung 5.1.1 für drei ausgewählte Temperaturen (20 K, 140 K, 260 K) zeigt ebenfalls einen Anstieg von L_D mit sinkender Temperatur (siehe Abb. 5.2.2). Anhand der Messpunkte ist bereits ein deutlicher Anstieg des ersten Maximums mit steigender Temperatur zu erkennen. Dieser mit zunehmender Temperatur stärker ausgeprägte oscillatorische Charakter weist bereits auf eine Abnahme der Exzitonen-Diffusionslänge L_D , vgl. Abschnitt 1.1.4 hin.

Jedoch ist aufgrund der Datenmenge ein Fit nach Gleichung 5.1.1 unterbestimmt, weshalb die bereits angepassten optischen Parameter aus Tabelle 5.2 verwendet wurden und lediglich L_D , die Quenching Qualität V und R angepasst wurden. Zwar gestaltet es sich wegen der unterbestimmten Datenmenge schwierig, einen eindeutigen Fit zu finden, jedoch kann die in Abbildung 5.2.2 gezeigte Anpassung an die Messdaten als Richtwert dienen. Die Messdaten bei 20 K lassen sich mit einer Schar von Fitverläufen, welche die Daten gut repräsentieren,

anpassen. In diesem Fall kann L_D als Mittelwert mit einer großen Abweichung von $160 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Auch wenn die Ungenauigkeit des gemittelten L_D -Werts groß ist, zeigt sich jedoch eindeutig eine Zunahme von L_D zu tiefen Temperaturen und deutet in Analogie zu einem bandartigen Beweglichkeitsverhalten freier Ladungsträger auf den signifikanten Beitrag eines kohärenten Exzitonen-Transportes hin. Für höhere Temperaturen von 140 K und 220 K wurde die Diffusionslänge zu 125 nm (140 K) und 83 nm (220 K) abgeschätzt. Es zeigt sich also eine Abnahme von L_D mit steigender Temperatur. Betrachtet man desweiteren die verwendeten Fitparameter in Tabelle 5.3, so nimmt zusätzlich zu

| Temperatur [K] | L_D [nm] | V | R | Fitkurve |
|----------------|------------|-----|-----|----------|
| 20 | 160 | 0,6 | 0,8 | blau |
| 140 | 125 | 0,5 | 0,7 | schwarz |
| 260 | 83 | 0,4 | 0,7 | rot |

Tabelle 5.3: Fitparameter zu Abb. 5.2.2 der relativen Quenching-Daten bei 20 K, 140 K und 260 K aus der Datenanpassung mit Hilfe des erweiterten Diffusionsmodells 5.1.1.

L_D der Wert der Quenching Qualität V mit steigender Temperatur ab. Auch die empirische Größe R , welche den Offset des relativen Quenchings Q bei großen Schichtdicken beschreibt, nimmt mit erhöhter Temperatur von 0,8 auf 0,7 ab. Die Zunahme von V und R mit sinkender Temperatur ist ein Indiz für eine nicht thermisch-aktivierte Diffusion über Korngrenzen.

Um die hier getroffenen Aussagen zu stützen werden im nächsten Schritt die jeweiligen PL-Intensitäten $I_{PL,Q}$ und $I_{PL,nQ}$ untersucht. Eine logarithmische Auftragung von $I_{PL,Q}$ und $I_{PL,nQ}$ über die inverse Temperatur T multipliziert mit der Boltzmann-Konstante k_B ermöglicht es, Aussagen über zugrundeliegende Aktivierungsenergien zu treffen. Diese Darstellung ist in Abbildung 5.2.3 für zwei ausgewählte DIP-Schichtdicken (30 nm und 290 nm), welche je eine dünne und eine dicke DIP-Schicht repräsentieren, gezeigt. In dieser Auftragung sind zwei Bereiche eines aktivierten Exzitonen-Transports mit einer Übergangstemperatur von 80 K deutlich zu erkennen. Unterhalb einer Temperatur von 80 K weisen die Daten einen temperaturunabhängigen, thermisch nicht-aktivierten Exzitonen-Transport auf. Die Anpassung der einzelnen PL-Intensitäten mittels eines Arrhenius-Fits resultiert in schichtdickenabhängigen Aktivierungsenergien oberhalb einer Temperatur von 80 K. Diese reichen von $\sim (21 \pm 3) \text{ meV}$ für $I_{PL,nQ}$ und $I_{PL,Q}$ der 290 nm dicken DIP-Schicht bis zu $(12 \pm 1) \text{ meV}$ für $I_{PL,nQ}$ und $(3 \pm 0,8) \text{ meV}$ für $I_{PL,Q}$ der 30 nm dünnen DIP-Schicht. Die Aktivierungsenergien einer 60 nm DIP-Schicht, welche nicht in Abbildung 5.2.3 gezeigt ist, liegen bei 15 meV für $I_{PL,nQ}$ und 8 meV für $I_{PL,Q}$. Generell ist die Tendenz einer Abnahme für Schichtbereiche mit Quencher gegenüber denen ohne Quencher sowie einer Zunahme der Aktivierungsenergie E_A zu dickeren DIP-Schichten zu erkennen. Die Abnahme der E_A kann durch einen steileren Exzitonen-Dichtegradienten in dünnen DIP-Schichten und insbesondere in dünnen Schichten mit Quencher auf eine begünstigte Exzitonen-Diffusion, aufgrund weniger Korngrenzen, und die Randbedingung (vgl. Abschnitt 1.5) auf der Quencher-Grenzfläche zurückgeführt werden. Diese Aussage wird durch die Tatsache gestützt, dass bei dünnen DIP-Filmen die

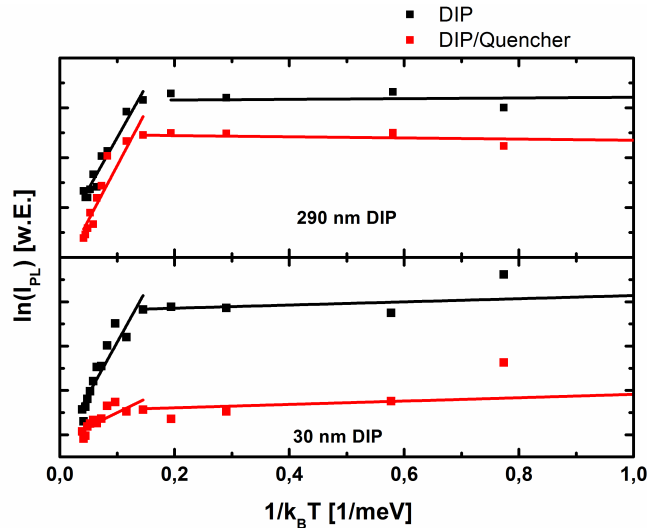


Abbildung 5.2.3: Logarithmische Auftragung der PL-Intensitäten des mit Quencher bedeckten Probenbereichs $I_{PL,Q}$ (rot) und der reinen DIP-Schicht $I_{PL,nQ}$ (schwarz) über $1/k_B T$ für zwei DIP-Schichtdicken zur Bestimmung von Aktivierungsenergien.

Aktivierungsenergie der Quencher-bedeckten Schicht um bis zu viermal geringer ist, als bei dicken Schichten, in welchen beide Aktivierungsenergien nahezu den selben Wert besitzen. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien in den dicken DIP-Lagen wird dem Exzitonen-Transport innerhalb der DIP-Kristallite zugeschrieben und ist mit der generellen Beobachtung des nahezu temperaturunabhängigen normierten relativen Quenchings (s. Abb. 5.2.1 b) vereinbar. In Analogie zu Ladungsträgertransport-Studien an langreichweitig geordneten, molekularen Schichten [HSS⁺04] wird das temperaturabhängige Fluoreszenz-Verhalten der DIP-Schichten der inelastischen Exziton-Phonon-Streuung zugeschrieben [Mat95]. Diese Annahme wird bekräftigt durch die beobachteten Aktivierungsenergien, welche mit niederenergetischen nicht-lokalen Phononenmoden in polyaromatischen Einkristallen [HSS⁺04, OBH10] übereinstimmen. In der theoretischen Beschreibung wird hauptsächlich die Streuung an optischen Phononen betrachtet [OBH09], jedoch sind bei einer exakten Beschreibung des Ladungsträgertransports niederenergetische akustische Phononen nicht zu vernachlässigen [OBH10]. Auf eine genauere Zuordnung der beteiligten Phononmoden wird in Kapitel 8 mit Hilfe zeitabhängiger Exzitonen-Transport-Studien eingegangen.

Um den generellen Charakter dieser Beobachtungen zu bewerten, wurde das temperaturabhängige Quenching an ebenfalls polykristallinen, langreichweitig geordneten Schichten des Moleküls Sexithiophen (α -6T), siehe Bild in Abb. 5.2.4 a) untersucht. Für diese Proben wurde ebenfalls 15 nm CuPc als Quenchermaterial gewählt. α -6T wurde bereits hinsichtlich seiner morphologischen Eigenschaften und der Exzitonen-Diffusionslänge L_D in meiner Diplomarbeit untersucht [Top10]. In Analogie zu DIP sind im XRD-Spektrum mehrere Bragg-Peaks sowohl der Volumenphase (V) als auch der α -Phase aufgelöst [HBY⁺95, PDMB93, SHR⁺94] (siehe Abbildung 5.2.4 b). Diese Messung beweist den hochgeordneten, polykristallinen Cha-

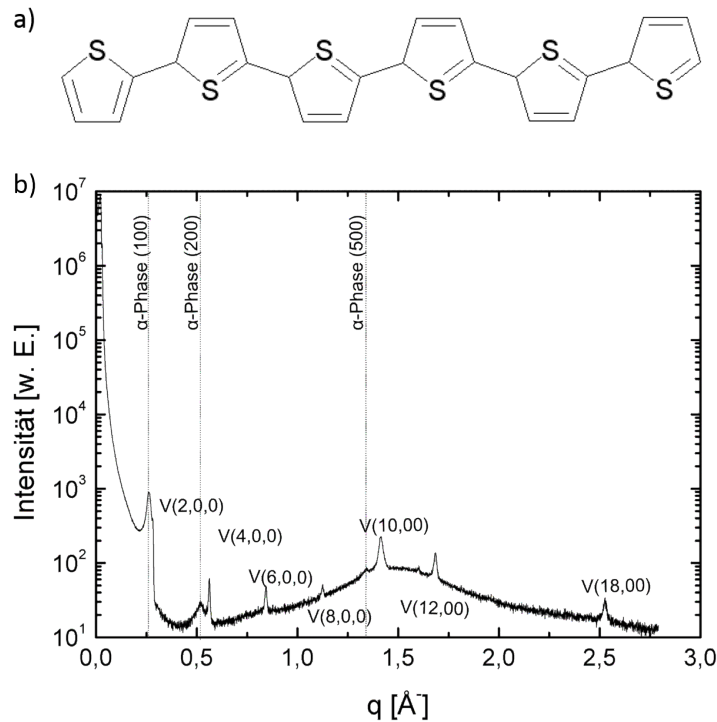


Abbildung 5.2.4: a) Chemische Struktur von α -6T. b) Bragg-Spektrum einer 210 nm dicken α -6T-Schicht. Die zugehörigen Phasen der polykristallinen Schicht sind im Spektrum markiert.

rakter der untersuchten α -6T-Schichten. Die maximale Kristallithöhe der α -6T-Schichten ergibt sich zu 90 nm. Desweiteren wurde L_D zu 80 nm bestimmt. In Abbildung 5.2.5 ist das temperaturabhängige relative Quenching, normiert auf $Q(\text{RT})$, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das relative Quenching der dünnen (50 nm) α -6T-Schicht zu tiefen Temperaturen hin abnimmt. Wie bei den temperaturabhängigen Daten der DIP-Schichten, lässt sich auch in diesem Fall das Verhalten durch die Abnahme der Exziton-Phonon-Streuung bei tiefen Temperaturen erklären. Somit findet bei tiefen Temperaturen in dünnen α -6T Schichten kein reiner, thermisch aktivierter inkohärenter exzitonischer Transport statt. Vielmehr lässt der bis 200 K temperaturunabhängige Verlauf des relativen Quenchings auf den Beitrag eines kohärenten Exzitonen-Transports schließen.

Ein gegensätzliches Verhalten zeigt sich jedoch bei der 200 nm dicken α -6T-Schicht. In dieser Schicht nimmt das relative Quenching mit sinkender Temperatur zu, was gleichbedeutend mit der Abnahme der Exzitonen-Auslöschung an der Quencher-Grenzfläche ist. Somit ist ein thermisch aktivierter Hüpftransport über Domänengrenzen in dicken α -6T-Filmen, welche mit ihrer Schichtdicke die Diffusionslänge L_D übersteigen, feststellbar. In Übereinstimmung mit den Messungen an DIP-Schichten zeigen nur Schichtdicken, welche kleiner bzw. von der Größenordnung von L_D sind, eine Steigerung des exzitonischen Transports aufgrund einer abnehmenden Exziton-Phonon-Streuung bei tieferen Temperaturen. In Schichtdicken welche größer sind als L_D , wird der Exzitonen-Transport aufgrund von Korngrenzen stark beein-

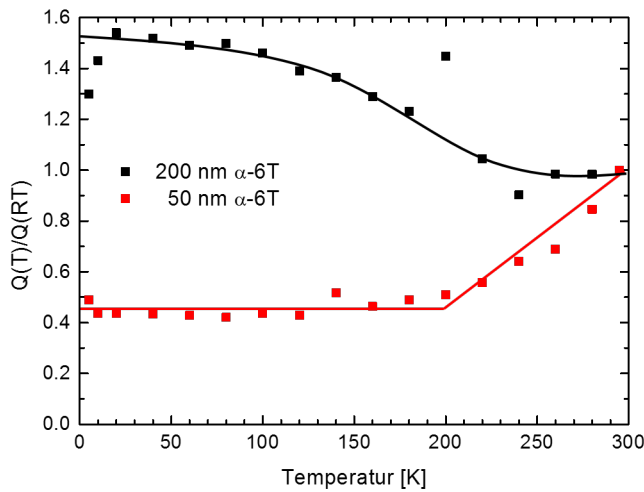


Abbildung 5.2.5: Relatives Quenching einer 50 nm und 200 nm dicken α -6T-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur normiert auf $Q(RT)$. Die Linien dienen der optischen Führung.

flusst, was sich in der thermischen Aktivierung des Transportprozesses zeigt.

Anhand der PL-Intensitätsverläufe der freien und Quencher-bedeckten α -6T-Schicht in einer logarithmischen Auftragung über $1/k_B T$ erhält man mittels eines Arrhenius-Fits Aufschluss über die thermischen Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 5.2.6). Für die dünne α -6T-Schicht ergeben sich oberhalb einer Temperatur von 100 K Aktivierungsenergien von $(24,1 \pm 4,0)$ meV für $I_{PL,nQ}$ und $(15,1 \pm 3,0)$ meV für $I_{PL,Q}$. Im Vergleich dazu ergeben sich im gleichen Temperaturbereich bei der dicken α -6T Probe größere Aktivierungsenergien von $(28,8 \pm 9,0)$ meV für $I_{PL,nQ}$ und $(35,8 \pm 9,0)$ meV für $I_{PL,Q}$. Diese Aktivierungsenergien lassen sich in Analogie zu den DIP-Schichten mit einem steileren Exzitonen-Dichtegradienten in dünnen Schichten erklären. Zudem weist die geringere Aktivierungsenergie der Quencher-bedeckten Probenhälfte der dünnen Schicht auf den merklichen Einfluss des Quenchers hin, wohingegen die Aktivierungsenergie der dicken α -6T-Probe eine im Rahmen des Fehlers vergleichbare bzw. leicht höhere Aktivierungsenergie in Anwesenheit des Quenchers besitzt. Dies kann im Vergleich zu DIP auf die Anlagerung der Quencher-moleküle entlang von Korngrenzen in der Lateralen zurückgeführt werden.

5.3 Zusammenfassung des Exzitonen-Transportes in polykristallinen DIP-Filmen

In diesem Kapitel wurde der Exzitonen-Transport in polykristallinen DIP-Schichten unter Berücksichtigung der morphologischen Struktur der DIP-Lagen und in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Der Verlauf der PL-Quenching-Daten in langreichweitig geordneten

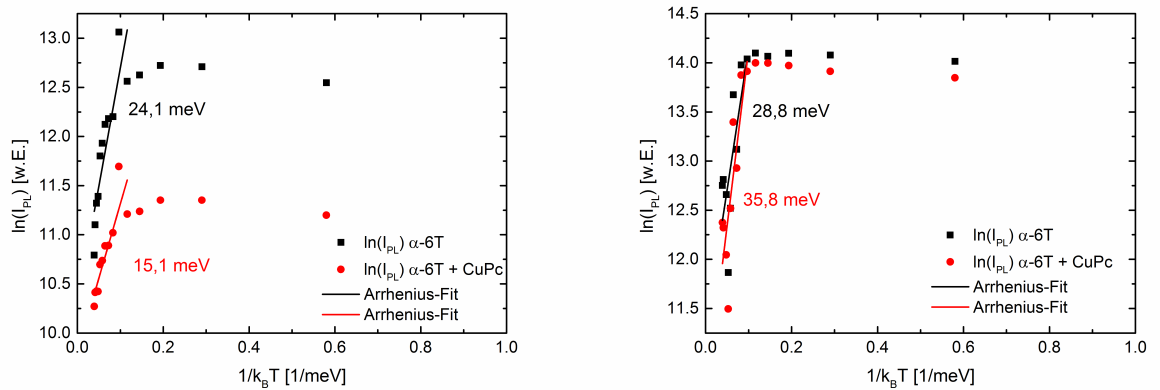


Abbildung 5.2.6: Logarithmische Auftragung der PL-Intensitäten der freien und der Quencher-bedeckten 50 nm (links) und 200 nm (rechts) dicken α -6T Schicht über $1/k_B T$ zur Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie. Die mittels eines Arrhenius-Fits bestimmten Aktivierungsenergien sind im Graphen enthalten.

DIP-Schichten wurde unter Einführung eines erweiterten Diffusionsmodells, welches die komplementären morphologischen Daten und Interferenzeffekte explizit mit einbezieht, angepasst. Sowohl morphologische Untersuchungen, als auch der Verlauf des relativen Quenchings der Raumtemperatur DIP-Daten und gleichermaßen die temperaturabhängigen PL-Quenching-Untersuchungen weisen auf eine Anlagerung der bedeckenden Quencherschicht entlang der DIP-Korngrenzen in der lateralen Richtung für den Fall dicker DIP-Schichten hin. Der Einfluss der Quencher-Eindiffusion bei dicken DIP-Filmen und das damit verbundene zusätzliche laterale Quenching der diffundierenden Exzitonen, konnten erfolgreich in das Diffusionsmodell implementiert werden. Die bei Raumtemperatur bestimmte Exzitonen-Diffusionslänge von 60 nm ist in guter Übereinstimmung mit der optimalen Kristallithöhe von 70 nm und der mittleren Kristallithöhe von 90 nm in bei Raumtemperatur aufgedampften DIP-Schichten. Zusätzlich wurde eine Erhöhung der kristallinen Ordnung durch das Heizen des Substrates auf 100 °C während des Aufdampfprozesses der DIP-Schichten erzielt. Die Exzitonen-Diffusionslänge dieser Schichten beläuft sich auf 115 nm und zeigt, dass die Morphologie einen maßgebenden Einfluss auf den Exzitonen-Transport besitzt. Zusätzlich bedeutet dies, dass die intrinsische materialabhängige L_D noch größer sein dürfte. Mit Hilfe temperaturabhängiger PL-Quenching-Messungen gelang es zudem, einen kohärenten Exzitonen-Transport in dünnen DIP-Schichten (< 120 nm) bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Die maximale Schichtdicke von 70 - 100 nm der DIP-Filme bis zu welcher kohärenter Exzitonen-Transport nachweisbar war, korreliert sehr gut mit der optimalen Kristallithöhe von 70 nm aus XRD-Messungen und der mittleren Kristallithöhe von 90 nm aus PL-Quenching-Untersuchungen. Oberhalb von 80 K ist der Singulett-Exzitonen-Transport thermisch aktiviert, darunter kann dieser als kohärent beschrieben werden. In diesem Temperaturbereich wird die Exzitonen-Bewegung durch die kristalline Struktur der Transportschicht in Kombination mit der ab-

nehmenden Exziton-Phonon-Streuung unterstützt. Als Indiz für die Zunahme des kohärenten Exzitonen-Transportbeitrags mit sinkender Temperatur konnte eine Zunahme der Exzitonen-Diffusionslänge in einem Bereich von (160 ± 60) nm verzeichnet werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.1 und 5.2 wurden in dem Journal *Physical Review B (rapid communications)* publiziert [TRE⁺14].

In Analogie zu den DIP-Daten zeigten temperaturabhängige PL-Quenching-Untersuchungen an dünnen (50 nm) polykristallinen α -6T-Film ebenfalls eine Reduktion des relativen Quenchings zu tiefen Temperaturen. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Abnahme der Exziton-Phonon-Streuung bei tiefen Temperaturen. Ein temperaturunabhängiges Verhalten des relativen Quenchings oberhalb von 200 K lässt auf die Existenz eines kohärenten Exzitonen-Transports schließen. Dicke (200 nm) α -6T-Schichten wiesen hingegen eine Zunahme des relativen Quenchings mit sinkender Temperatur auf. Aufgrund einer L_D von 80 nm und einer maximalen Kristallhöhe von 90 nm ist diese Zunahme auf eine Limitierung des Exzitonen-Transportes durch Korngrenzen zurückzuführen.

6 Exzitonen-Transport in amorphen organischen Schichten

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die strukturelle Ordnung einer organischen molekularen Schicht großen Einfluss auf die Exzitonen-Diffusionslänge und den exzitonischen Transport besitzt. Je höher die Kristallinität einer Schicht, bezogen auf die laterale als auch vertikale Ausdehnung einkristalliner Bereiche, ist, desto ungehinderter können sich Exzitonen in diesen Bereichen bewegen, was in einer Zunahme der Diffusionslänge resultiert. Desweiteren deuten diese langreichweitig geordneten polykristallinen Schichten das Vorhandensein eines bandartigen, kohärenten Exzitonen-Transports bei tiefen Temperaturen, aufgrund einer Reduzierung der inelastischen Exziton-Phonon-Streuung, an. In diesem Kapitel wird die Exzitonen-Bewegung in amorphen organischen Schichten, bestehend zum einen aus dem Molekül C_{60} und zum anderen aus DIP, untersucht. Amorphe Systeme weisen eine hohe Unordnung entsprechend einer sehr kurzreichweitigen Ordnung innerhalb der Schicht auf, welche angesichts der Ergebnisse des vorhergehenden Kapitels, den Exzitonen-Transport stärker einschränken sollte.

6.1 PL-Quenching Untersuchungen in amorphen Schichten aus C_{60}

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Exzitonen-Transport in amorphen C_{60} Dünnschichten. Diese sind durch eine gaußförmige Verteilung ihrer Energiezustände aufgrund der lokalen energetischen Unordnung charakterisiert, welche u. a. zu einem inkohärenten, thermisch aktivierten Ladungsträger-Transport führt [BK12, SEHBS80]. Die Existenz einer amorphen Schicht wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Da in den XRD-Spektren auch bei Variation der Temperatur zu tiefen Werten keine Bragg-Reflexe auftauchen, was ein Indiz für eine röntgen-amorphe Schicht ist, wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung dieser Messung verzichtet. Die XRD-Spektren bei tiefen Temperaturen von $-112,8\text{ °C}$ wurden in Kooperation mit Christopher Lorch und Prof. Dr. Frank Schreiber am Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen durchgeführt.

Für die PL-Quenching-Messungen wurden C_{60} -Filme mittels Molekularstrahldeposition auf dünne Deckgläser der Stärke 1 (0,13 - 0,16 mm) und 2 (0,19 - 0,23 mm) aufgedampft, um den störenden Einfluss der Lumineszenz des Glases, im Hinblick auf die geringe Quantenausbeute der C_{60} -Schichten, zu minimieren. Auf die Hälfte der C_{60} -Schicht wurden anschließend

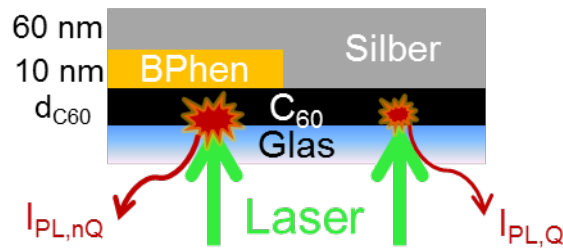


Abbildung 6.1.1: Verwendete Probengeometrie der PL-Quenching-Untersuchungen an C_{60} Dünnschichten.

10 nm BPhen als optische Abstandsschicht (Spacer-Schicht) aufgedampft, um ein Quenching der Exzitonen an der abschließend aufgedampften 60 nm dicken Silberschicht zu vermeiden [SBTP12]. Der mit BPhen abgedeckte Bereich der Probe repräsentiert somit die reine C_{60} -Schicht mit $I_{PL,nQ}$. Die Schicht im direkten Kontakt mit dem Silberfilm, stellt den Probenbereich der Organik/Quencher-Grenzfläche mit $I_{PL,Q}$ dar. In Abbildung 6.1.1 ist die verwendete Probengeometrie exemplarisch dargestellt.

6.1.1 Exzitonen-Transport bei Raumtemperatur

Zunächst werden die Ergebnisse der PL-Quenching-Untersuchungen an C_{60} -Schichten bei Raumtemperatur zusammengefasst, der den für viele organische Dünnschicht-Applikationen relevanten Temperaturbereich widerspiegelt. Zunächst wird das reine PL-Signal der mit Silber-Quencher bedeckten und der freien C_{60} -Schicht in Abbildung 6.1.2 (oben) betrachtet. Die Hauptmaxima im Spektrum bei 680 nm, 730 nm und 770 nm können jeweils Oberflächen-Exzitonischen Zuständen, der S1 Volumenemission, sowie gering-energetischen X-Fallenzuständen, verursacht von C_{60} -Molekülen in der Nähe chemischer Verunreinigungen, zugewiesen werden [FFG⁺92, SCZA93, GFG⁺94, MKS92]. Desweiteren illustriert Abbildung 6.1.2 (oben) die ausgeprägte Abnahme der PL-Intensität im Quencher-bedeckten Probenbereich.

Bei Wahl von Silber als Quenchermaterial muss der Einfluss von Oberflächenplasmonen, welcher sich in einer Modulation des gemessenen PL-Signals äußert, berücksichtigt werden. Der Grund hierfür ist, dass das angeregte Molekül seine Anregungsenergie nicht nur durch Exzitonen-Diffusion an die Metallgrenzfläche, sondern auch durch Anregung von Oberflächenplasmonenmoden an der Metall/Organik-Grenzfläche [CPS78], abführen kann. Während der erste Effekt durch die BPhen-Schicht unterdrückt werden kann, besteht die Nahfeldkopplung an Oberflächenplasmonen bis zu Abständen von mehreren 10 bis 100 nm [Bar98]. Deshalb wurden numerische Simulationen durchgeführt, um die gemessenen PL-Intensitäten der C_{60} -Proben mit und ohne BPhen-Spacer bezüglich der Verlustbeiträge durch die Anregung von Oberflächenplasmonen zu korrigieren [NKF⁺08, BFS⁺13]. In Abbildung 6.1.2 (unten) ist der Verlauf der nicht-korrigierten relativen Quenching Daten sowie der Verlauf bei Berücksichti-

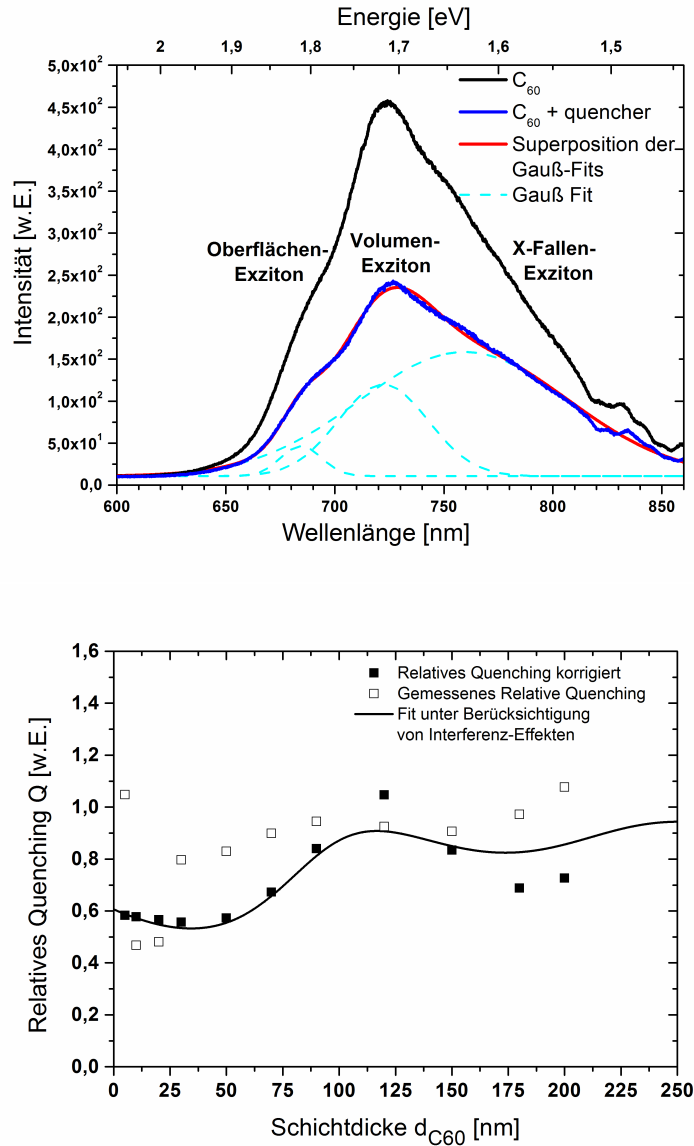


Abbildung 6.1.2: Oben: PL-Spektrum einer 50 nm dicken C₆₀-Schicht mit und ohne Silber-Quencher mit zusätzlichen Gauß-Fits der drei Hauptmaxima bei 680 nm, 730 nm, 770 nm, sowie der Zuordnung ihrer jeweiligen exzitonischen Spezies. Unten: Relatives Quenching, korrigiert für Oberflächenplasmonen (gefüllte Quadrate) und zum Vergleich die reinen Messdaten (leere Quadrate), in Abhängigkeit der C₆₀-Schichtdicke. Die Linie repräsentiert eine Modellierung an die korrigierten Messdaten nach Gleichung 2.5.15 aus Abschnitt 2.5 unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten.

gung von Oberflächenplasmonen gezeigt. Der Vergleich der beiden Datensätze zeigt, dass das relative Quenching insbesondere für kleine Schichtdicken < 75 nm stark durch die Kopplung an Oberflächenplasmonen beeinflusst wird. Eine Simulation der korrigierten Messdaten unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten resultiert in einer Exziton-Diffusionslänge L_D von 5 nm. Dieser Wert ist gut vereinbar mit publizierten Längen von 7,7 nm, bestimmt anhand der

externen Quanteneffizienz von Solarzellen unter Betriebsbedingungen [PRI99]. Jedoch besteht eine große Abweichung zu den von Peumans et al. [PYF03] berichteten 40 nm Diffusionslänge, die ebenfalls anhand externer Quanteneffizienz-Messungen in C₆₀-Schichten gefunden wurde. Die hauptsächlichlichen Unterschiede in den gemessenen Diffusionslängen resultieren aus der Überlagerung elektrischer Felder, sowie der Wechselwirkung von Exzitonen mit freien oder gefangenen Ladungsträgern in einer Solarzelle [HWT⁺13], sowie aus morphologischen Einflüssen der komplementären Donatorphase. Zudem wird üblicherweise in diesen Messungen der Effekt einer Reduzierung der Exzitonen-Lebensdauer, bewirkt durch die Kopplung an Oberflächenplasmonen, vernachlässigt. Die zunehmende Abweichung des Fits in Abbildung 6.1.2 (unten) für dicke C₆₀-Schichten (> 100 nm) resultiert aus der Annahme einer perfekt glatten Silber-Quenchergrrenzfläche und eines demzufolge idealisierten Interferenzmusters in der Oberflächenplasmonen-Korrektur. Die sich aus dem Fit in Abbildung 6.1.2 (unten) ergebenden Fitparameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Besonders auffällig ist der geringe

| L_D [nm] | V | ρ^{nQ} | ρ^Q | δ^{nQ} [rad] | δ^Q [rad] |
|------------|------|-------------|----------|---------------------|------------------|
| 5 | 0,01 | 0,6 | 0,3 | -0,2 | 0,7 |

Tabelle 6.1: Fitparameter aus der Modellierung des Exzitonen-Diffusionsmodells an die korrigierten relativen Quenching Daten der C₆₀-Schichten, siehe Abb. 6.1.2 unten.

Wert der Quenching Qualität V , welcher eine sehr geringe Quenching-Wahrscheinlichkeit an der Organik/Metall-Grenzfläche impliziert. Dieser geringe Wert wird jedoch durch die sehr kleine Exzitonen-Diffusionslänge generiert, da die Simulation des relativen Quenchings sich auch an gemessenen Schichtdicken orientiert, welche um das 40-fache größer sind, als die resultierende Diffusionslänge L_D . Die geringe Exzitonen-Diffusionslänge von 5 nm weist darauf hin, dass die strukturelle Unordnung in röntgenamorphen C₆₀-Filmen die Delokalisierung der exzitonischen Wellenfunktion stark einschränkt und somit auch den langreichweitigen Exzitonen-Transport.

6.1.2 Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport

Im nächsten Schritt wird der temperaturabhängige Exzitonen-Transport mittels PL-Quenching in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K untersucht. Vergleichbar mit den bereits präsentierten temperaturabhängigen PL-Quenching Messungen an polykristallinen DIP-Schichten, wurden auch die C₆₀-Deckglasproben in Streifen der Größe von 10 mm x 20 mm geschnitten, auf welchen sich jeweils genau eine C₆₀-Schichtdicke mit und ohne Quencher befand. Die temperaturabhängigen PL-Quenching Untersuchungen und die resultierende Exzitonen-Bewegung wird in Anlehnung an den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern interpretiert. Folglich wird der Exzitonen-Transport entweder einer kohärenten Bewegung, welche zu einem Anstieg der Mobilität bei tiefen Temperaturen führt, oder einer inkohärenten Bewegung, welche durch eine Zunahme der Mobilität mit steigender Temperatur charakterisiert ist, zugeordnet. Für den Fall eines kohärenten, bandartigen Exzitonen-

Transports ist eine Abnahme des relativen Quenchings Q mit sinkender Temperatur zu erwarten, da eine Reduzierung der inelastischen Exziton-Phonon-Streuung in einer Zunahme der Exzitonen-Lebensdauer τ , der Diffusionskonstante $D(T)$ und somit in einer Zunahme der Exzitonen-Diffusionslänge L_D resultiert. Der temperaturabhängige Verlauf des relativen Quenchings $Q(T)$ der C₆₀-Lagen in Abbildung 6.1.3 a) dargestellt, zeigt jedoch einen gegenläufigen Trend. Das auf den Wert bei Raumtemperatur normierte relative Quenching Q steigt mit sinkender Temperatur, entsprechend eines thermisch aktivierten Exzitonen-Transports. Dementsprechend nimmt L_D mit kleiner werdender Temperatur effektiv ab und umgekehrt nimmt die Lokalisierung der Exzitonen bei tiefen Temperaturen stark zu. Dieser Sachverhalt gleicht dem von konjugierten Polymeren, wie es von Mikhnenko et al. [MCS⁺08, Mik12] berichtet wird, und kann einer inkohärenten Exzitonen-Bewegung in den ungeordneten C₆₀-Filmen zugeordnet werden.

Zusätzlich können im Verlauf des relativen Quenchings in Abbildung 6.1.3 a) zwei ausgeprägte Unstetigkeiten bei 80 K und 180 K identifiziert werden. Beiden Unstetigkeiten können strukturelle Phasenübergänge in Analogie zu C₆₀-Volumeneinkristallen bei 90 K und 260 K zugeordnet werden [DID⁺92]. Zur Überprüfung der Existenz und Lage dieser Phasenübergänge in C₆₀-Volumenproben wurden Kristalle in einem Sublimationsofen mittels physikalischer Gasphasenabscheidung gezüchtet und anschließend deren temperaturabhängiges PL-Signal untersucht. Abbildung 6.1.3 b) zeigt die integrierte PL-Intensität als Funktion der Temperatur, gemessen an einem C₆₀-Volumenkristall in der (111)-Orientierung. In C₆₀-Volumenkristallen findet der kontinuierliche Phasenübergang zweiter Ordnung in einem Temperaturbereich von 90 - 120 K statt. Dieser Übergang ist durch ein Ausfrieren der Rotationsbewegung der C₆₀-Moleküle, begleitet von einem Einrasten der Moleküle in eine energetisch begünstigte Konfiguration mit einer geringfügigen statischen Rest-Unordnung charakterisiert. Die energetisch begünstigte Konfiguration ist gekennzeichnet durch ein Einrasten der elektronenreichen an den elektronenarmen Bereichen der Pentagon-Bindungen [DID⁺92]. Ferner ist auch der Phasenübergang erster Ordnung in einem Temperaturbereich von 240 - 260 K im Graphen 6.1.3 b) erkennbar, welcher dem Übergang der hochsymmetrischen fcc („*face centered cubic*“)-Kristallstruktur bei hohen Temperaturen in eine sc („*simple cubic*“)-Struktur zugeschrieben wird. Für beide Kristallstrukturen wird angenommen, dass die individuellen C₆₀-Moleküle frei und unabhängig voneinander rotieren können. Die Tatsache, dass diese Phasenübergänge in den C₆₀-Dünnschichten trotz deren röntgenamorpher Struktur beobachtbar sind, verweist auf die Sensitivität der PL-Messungen auf die lokale Umgebung der individuellen Moleküle. Desweiteren kann die Verschiebung der Phasenübergänge hin zu kleineren Temperaturen im Vergleich zum Einkristall durch eine Vergrößerung des Aspektverhältnisses von Oberfläche zu Volumen in den C₆₀-Dünnschichten interpretiert werden. Entsprechend dem Lindemann-Kriterium skaliert die Temperatur eines strukturellen Phasenübergangs in einem Festkörper mit dem Freiheitsgrad seiner atomaren oder molekularen Konstituenten [Lin10, ZE98]. Demzufolge wird im Fall eines ausgeprägten Oberflächen-Beitrags, wie bei den vorliegenden Dünnschichtstrukturen, die gesamte Nächste-Nachbar-Wechselwirkung stark reduziert und somit auch die Übergangstemperatur des Phasenübergangs. Die erhöhten Übergangstempe-

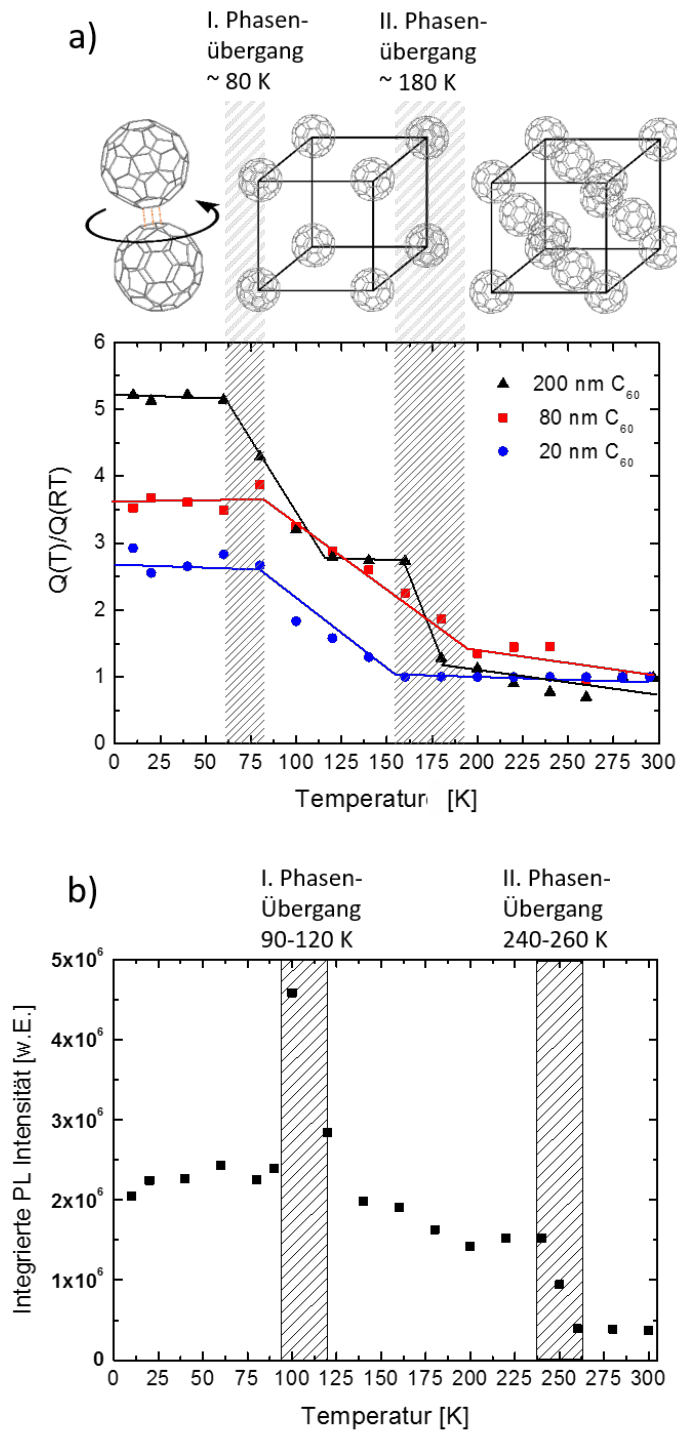


Abbildung 6.1.3: a) Relatives Quenching Q der C₆₀-Schicht-PL, normiert auf den Wert bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Bereiche möglicher Phasenübergänge, sowie die Umordnung der Moleküle sind im Graphen dargestellt. b) Temperaturabhängigkeit der integrierten PL-Intensität eines C₆₀-Einkristalls. Die Bereiche der beiden Phasenübergänge wurden schraffiert markiert.

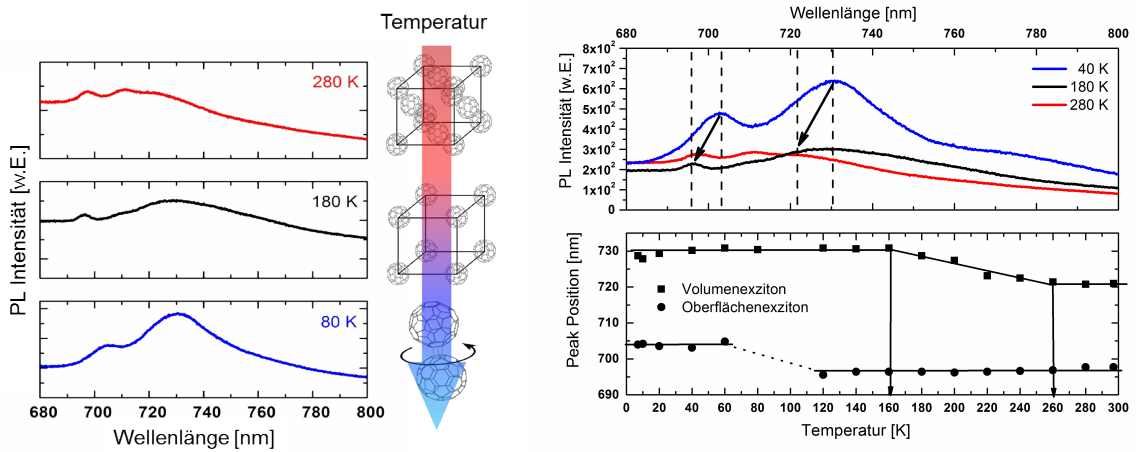


Abbildung 6.1.4: Links: PL Spektren einer 200 nm dicken C₆₀-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur mit der Zuordnung des jeweiligen Phasenübergangs. Rechts: Darstellung der Blauverschiebung im PL-Spektrum für drei ausgewählte Temperaturen und anhand der temperaturabhängigen Peak-Positionen des Oberflächen-Exzitons bei 690 nm und des Volumen-Exzitons bei 730 nm.

ratur in den C₆₀-Filmen im Vergleich zu einem idealen Lindemann-Verhalten, bei welchem die Übergangstemperatur in 2D und 3D durch die Relation $T_{2D} \approx \frac{2}{3}T_{3D}$ gegeben ist, kommt aufgrund der Abweichung der realen C₆₀-Filme von einer idealisierten 2D-Struktur, beispielsweise aufgrund des vorhandenen Substrates sowie der Oberflächenrauigkeit, zustande.

Aus Gründen der Dimensionalität ist ein temperaturabhängiger Unterschied des PL-Verhaltens der Oberflächen-Exzitonen (2D) bei 680 nm zu den Volumen-Exzitonen (3D) bei 730 nm zu erwarten. Diese Annahme wird mittels der korrespondierenden PL-Spektren bestätigt. Neben einer thermischen Variation der Maximums-Intensitäten, siehe Abbildung 6.1.4 linkes Bild, zeigt sich zusätzlich eine ausgeprägte Blauverschiebung des Hauptmaximums bei 730 nm, bei Temperaturen oberhalb von 180 K, Abbildung 6.1.4 rechts. Die Blauverschiebung des Volumen-Exzitons bei 730 nm findet in einem Temperaturbereich zwischen 160 K und 260 K statt, wohingegen die korrespondierende Verschiebung des Oberflächen-Exzitons bereits gemäß des Lindemann-Kriteriums bei niedrigeren Temperaturen zwischen 60 K und 120 K stattfindet. Diese Blauverschiebung mit steigender Temperatur kann durch die energetische Unordnung in den C₆₀-Proben erklärt werden, welche durch die räumliche Variation der umgebenden Polarisation zu einer Aufweitung der gaußförmigen exzitonischen Zustandsdichte führt [AHB⁺13, MGR⁺86]. Durch Absorption des eingestrahnten Lichts werden Exzitonen im höherenergetischen Bereich der exzitonischen Zustandsdichte erzeugt und thermalisieren darauffolgend in tieferliegende Energiezustände. Eine schematische Darstellung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 6.1.5 sowohl für den Fall tiefer als auch hoher Temperaturen dargestellt. Die Relaxation der Exzitonen in energetisch tieferliegende Zustände endet, wenn Exzitonen den höchsten besetzten Zustand der exzitonischen Zustandsdichte erreichen. Mit zunehmender thermischer Energie, gleichbedeutend mit zunehmender Temperatur, verschiebt sich das Transportniveau (in Analogie zu freien Ladungsträgern) kontinuierlich in Richtung

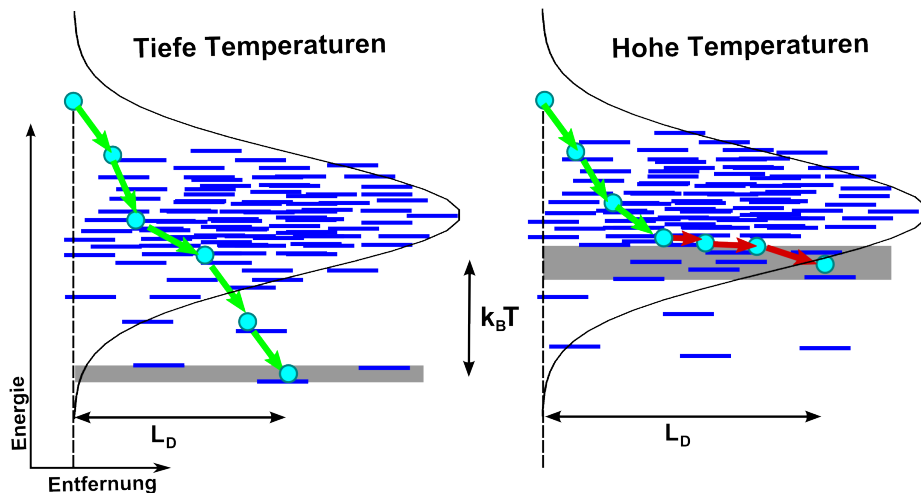


Abbildung 6.1.5: Schematische Darstellung der gaußförmigen Exzitonen-Zustandsdichte bei tiefen Temperaturen, mit der Besetzung der Zustände im niederenergetischen Ausläufer der Zustandsdichte (grauer Bereich) und bei hohen Temperaturen. In diesem Fall liegt die Besetzung der Zustände nahe dem Zentrum der Zustandsdichte (nach [Mik12]).

des Zentrums der Zustandsdichte. Diese energetische Verschiebung resultiert in einer Blauverschiebung der PL-Maxima. Die durch Phononen unterstützte Anhebung der Exzitonen in höherliegende Energiezustände der exzitonen Zustandsdichte begünstigt den exzitonen Hüpfrtransport, welcher bereits anhand der PL-Quenching Auswertung identifiziert wurde. In Übereinstimmung mit den Einkristall-Daten findet der Phasenübergang erster Ordnung für das Volumen-Exziton bei 260 K statt und wird begleitet von einem kontinuierlichen Anstieg der Emissions-Wellenlänge bis zu einer Temperatur von 160 K. Dieser niedrigere Temperaturwert steht in Zusammenhang mit dem Phasenübergang erster Ordnung, auf den aus den relativen Quenching Messungen der integrierten PL-Intensität, geschlossen wurde. Hinzuzufügen ist, dass die Energiedifferenz der relativen Emissionswellenlängen-Verschiebung 22 meV beträgt, welche in sehr guter Übereinstimmung mit der thermischen Energie $k_B \cdot 260 \text{ K} = 22,4 \text{ meV}$ steht. Demgegenüber verschiebt sich aufgrund der reduzierten Dimensionalität der Oberfläche die Temperatur des Phasenübergangs erster Ordnung für den Fall des Oberflächen-Exzitons zu 120 K. In diesem Fall ergibt die Energiedifferenz der korrespondierenden Wellenlängenverschiebung 19 meV, welche im Vergleich zur thermischen Energie von 10 meV bei 120 K nahezu doppelt so groß ist. Dieser Unterschied könnte auf eine Änderung der Zustandsdichte der Oberflächen-Exzitonen in den beiden Kristallstrukturen zurückzuführen sein, aber auch gleichermaßen einer räumlich anisotropen Verteilung der thermischen Energie, welche durch den Symmetriebruch und die Abwesenheit nächster Nachbarn an der Filmoberfläche entsteht, zugeordnet werden. Die Tatsache, dass die prägnante Blauverschiebung des Oberflächen-Exzitons bei viel niedrigeren Temperaturen stattfindet, stimmt mit der Argumentation des Lindemann-Kriteriums sehr gut überein. Der Phasenübergang erster Ordnung in den PL-Quenching Daten (siehe Abbildung 6.1.3) generiert somit eine Überlagerung

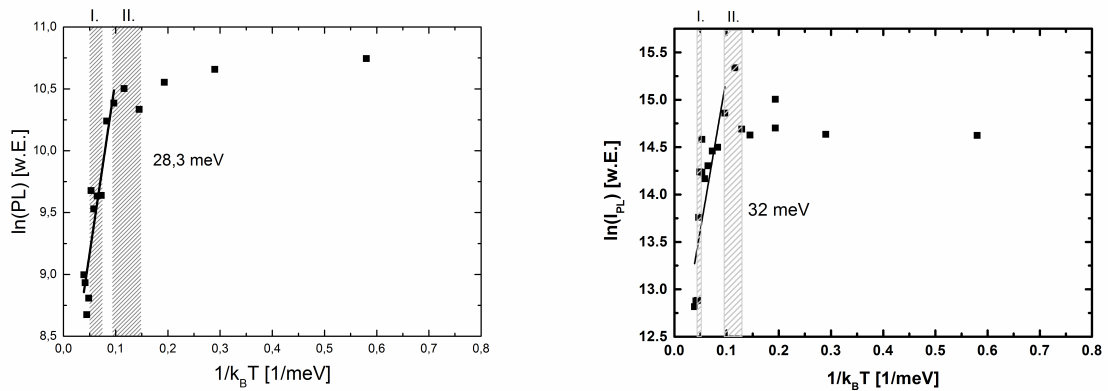


Abbildung 6.1.6: Modellierung der integralen PL-Intensität unter Verwendung eines Arrhenius-Fits bei einer repräsentativen 40 nm C₆₀-Schicht ohne Quencher, linker Graph, und an einem C₆₀-Einkristall, rechter Graph. Zusätzlich sind die Bereiche der jeweiligen Phasenübergänge mit I. und II. schraffiert gekennzeichnet.

der beiden exzitonischen Spezies und resultiert in einer effektiven Übergangstemperatur von 180 K.

Der thermisch aktivierte Exzitonen-Transport beginnt bei Temperaturen oberhalb von 80 K. Unterhalb dieser Temperatur bleibt die PL-Intensität nahezu konstant. Dies ist auf ein Transportverhalten zurückzuführen, welches durch eine schnelle Thermalisierung der Exzitonen in tiefliegende exzitonische Zustände der exzitonischen Zustandsdichte geprägt wird. Begründet wird diese schnelle Thermalisierung durch die Limitierung des Phononen-assistierten Hüpftransports infolge des Fehlens thermischer Energie und der Anzahl an erreichbaren Energiezuständen [MCS⁺08], siehe Abbildung 6.1.5 links. Anzumerken ist, dass die PL-Spektren des C₆₀-Volumeneinkristalls im Gegensatz zu C₆₀-Dünnschichten nahezu keine Blauverschiebung des Volumen-Exzitons bei 730 nm zeigen. Zusätzlich ist auch kein Übergang des Oberflächen-Exzitons bei 680 nm detektierbar. Dies liegt darin begründet, dass der Volumenanteil des Einkristalls sehr viel größer ist als dessen Oberfläche und dieser daher das PL-Spektrum dominiert.

Ebenso wie in den temperaturabhängigen Messungen an polykristallinen DIP-Schichten, erhält man aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der einzelnen PL-Intensitäten über $1/k_B T$ und der Modellierung der Daten mit Hilfe eines Arrhenius-Fits Aufschluss über die auftretenden Aktivierungsenergien, in diesem Fall des inkohärenten Exzitonen-Transports, vergleiche Abbildung 6.1.6. Über alle gemessenen C₆₀-Schichtdicken gemittelt, ergibt sich eine effektive Aktivierungsenergie für den inkohärenten Exzitonen-Transport in den C₆₀-Schichten von 25 ± 15 meV, gegenüber 32 meV im C₆₀-Einkristall. Wir schreiben diese Aktivierungsenergie einer Selbstlokalisierungs-Barriere („*self-trapping barrier*“) zu, welche durch eine molekulare Relaxation bewirkt wird und welche Exzitonen überwinden müssen um angrenzende Transportzustände zu erreichen. Diese Energiebarriere beträgt laut Literaturangaben ca. 12 meV in C₆₀-Volumenkristallen [PAP⁺96]. Die höhere Aktivierungsenergie

in den C₆₀-Schichten ergibt sich aus der höheren strukturellen Unordnung, dem Einfluss von Oberflächenzuständen als auch in Grenzflächen zwischen kurzreichweitig geordneten Regionen der organischen Halbleiterschicht. Dies hat zur Folge, dass bei hohen Temperaturen das effektive Exzitonen-Transportniveau mittig in der exzitonischen Zustandsdichte liegt und nicht mehr durch eine thermische Aktivierung eingeschränkt wird, was in guter Übereinstimmung mit der nur schwachen Temperaturabhängigkeit des relativen Quenchings oberhalb von 200 K steht.

Anhand der temperaturabhängigen PL-Quenching-Experimente an röntgenamorphen C₆₀-Schichten konnte die Natur des Exzitonen-Transports einem inkohärenten Hüpftransport zugeordnet werden. Desweiteren war es möglich, aufgrund der Sensitivität der PL-Messungen temperaturabhängige strukturelle Phasenumwandlungen in den C₆₀-Schichten zu detektieren und durch Vergleichsmessungen an C₆₀-Einkristallen richtig zuzuordnen. Schlussfolgernd ist zu betonen, dass die durchgeführten PL-Messungen auf die lokale Struktur sensitiv sind und somit Phasenübergänge aufgedeckt werden konnten, welche in Röntgenmessungen nicht gezeigt werden können.

6.2 Untersuchung des Exzitonen-Transports in amorphen DIP-Schichten

Ergänzend zum vorherigen Kapitel wird in diesem Abschnitt der Exzitonen-Transport in röntgenamorphen DIP-Schichten untersucht. Durch eine Abscheidung der DIP-Schichten auf ein bei -180 °C gekühltes Substrat gelingt es, das polykristalline Wachstum der DIP-Filme zu unterbinden. Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Einfluss einer ungeordneten molekularen Struktur auf die Exzitonen-Diffusionslänge L_D im Vergleich zu Messungen an langreichweitig geordneten Schichten des gleichen Materials (vergleiche Kapitel 5) zu analysieren. Um genaue Informationen über die strukturelle Beschaffenheit der gekühlt aufgewachsenen DIP-Schichten zu erhalten, wurden zunächst morphologische Untersuchungen mittels XRD und AFM durchgeführt. Weiterhin wurde das Absorptionsvermögen dieser Schichten mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Abschließend werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse zum Exzitonen-Transport mittels PL-Quenching Messungen bei Raumtemperatur präsentiert.

6.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wurde verwendet, um Kenntnis über die morphologische Struktur in Hinblick auf die Ausbildung langreichweitiger kristalliner DIP-Domänen zu erhalten. In Abbildung 6.2.1 sind die Bragg-Spektren von DIP-Lagen, die bei drei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden, gezeigt. Aus Abbildung 6.2.1 geht deutlich hervor, dass für die, auf einem gekühlten Substrat hergestellte DIP-Schicht, im gesamten Röntgen-

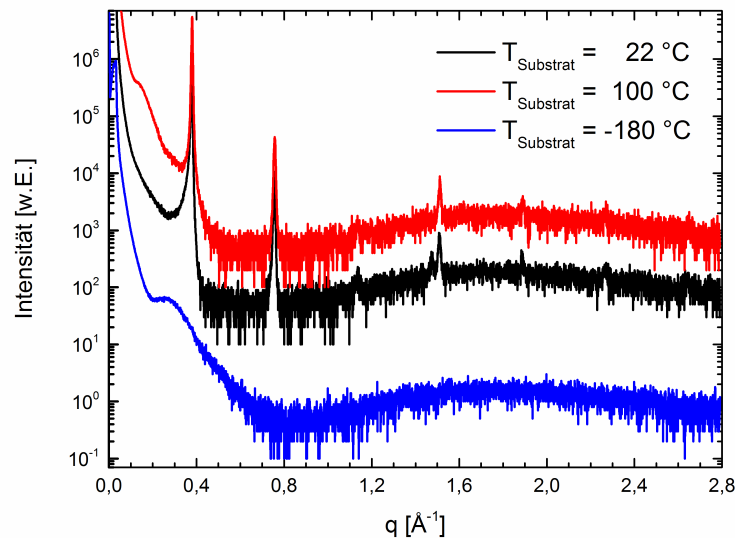


Abbildung 6.2.1: Bragg-Spektren dreier unterschiedlich hergestellter, 200 nm dicker DIP-Schichten zur Verdeutlichung der Kristallinität bei $T_{\text{Substrat}} = \text{RT}$ (schwarze Linie) und 100 °C (rote Linie), sowie des röntgenamorphen Charakters der DIP-Schicht hergestellt bei $T_{\text{Substrat}} = -180$ °C (blaue Linie). Zur besseren Übersicht wurden die beiden oberen Spektren jeweils um einen konstanten Faktor relativ zum unteren Spektrum verschoben.

Spektrum keine Bragg-Reflexe detektierbar sind. Die Darstellung der beiden anderen DIP-Schichten dient zur Orientierung für die Lage der zu erwartenden Bragg-Reflexe in polykristallinen DIP-Schichten. Daraus ist zu schließen, dass DIP-Schichten, deponiert auf einem gekühlten Substrat bei -180 °C ein röntgenamorphes Schichtwachstum aufweisen. Dieses Wachstumsverhalten resultiert daraus, dass durch die geringe thermische Energie bei -180 °C die Oberflächendiffusion und molekulare Bewegung der DIP-Moleküle stark eingeschränkt wird und somit die periodische Ausrichtung der Moleküle, welche in einer kristallinen Schicht resultiert, unterdrückt wird.

6.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, der auf einem gekühlten Substrat aufgedampften DIP-Schichten in Abbildung 6.2.2, unterscheiden sich merklich von den DIP-Schichten, die bei Raumtemperatur bzw. auf einem geheizten Substrat hergestellt wurden. Im Gegensatz zu diesen Schichten, welche ausgeprägte kristalline DIP-Domänen aufweisen, sind im Fall der gekühlten DIP-Schicht gleichmäßig verteilte Agglomerate auf der Schichtoberfläche sichtbar. Diese nehmen zwar in der Höhe mit zunehmender Schichtdicke (20 nm bis 300 nm) etwa von 10 nm auf 100 nm zu, bleiben jedoch in der horizontalen Ausdehnung nahezu konstant. In gleicher Weise wie zuvor bei den polykristallinen DIP-Schichten, wird die Morphologie der

6. Exzitonen-Transport in amorphen organischen Schichten

Schichten bezüglich der schichtdickenabhängigen Oberflächenrauigkeit mit Hilfe des Skaleneffizienten β quantifiziert. Anhand einer doppellogarithmischen Auftragung der gemessenen Oberflächenrauigkeit σ über die Schichtdicke in Abbildung 6.2.3 lässt sich der Wachstumsexponent β über die bekannte Beziehung $\sigma = c \cdot d^\beta$ bestimmen. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte ergibt sich $\beta = 0,37 \pm 0,15$ und liegt damit trotz der hohen Standardabweichung deutlich unterhalb des Wertes von $\beta_{rd} = 0,5$ für ein statistisches Wachstumsverhalten. Somit ist das DIP-Wachstum bei tiefen Temperaturen durch eine statistisch verteilte Adsorption und eine starke Lokalisierung der Moleküle auf der Probenoberfläche geprägt.

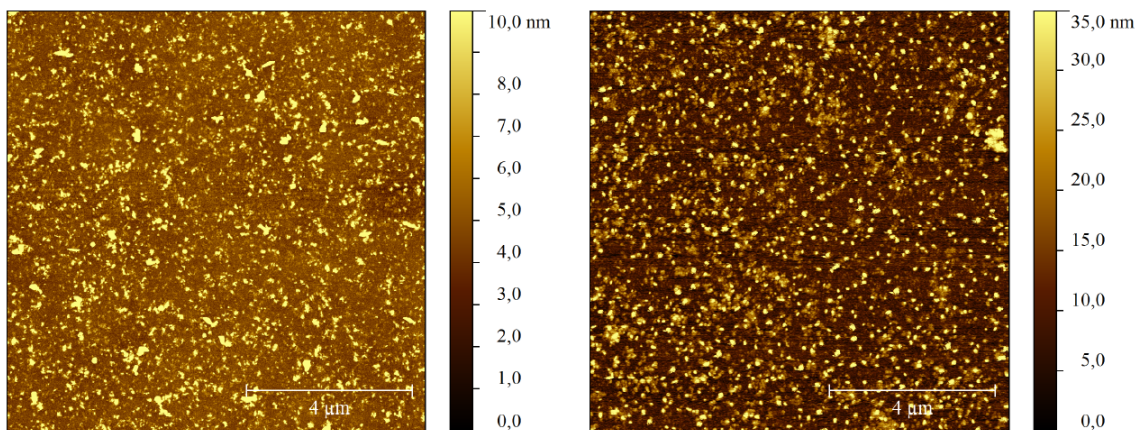


Abbildung 6.2.2: AFM-Aufnahmen einer 30 nm (links) und 300 nm (rechts) dicken DIP-Schicht, deponiert auf einem gekühlten Substrat bei -180°C .

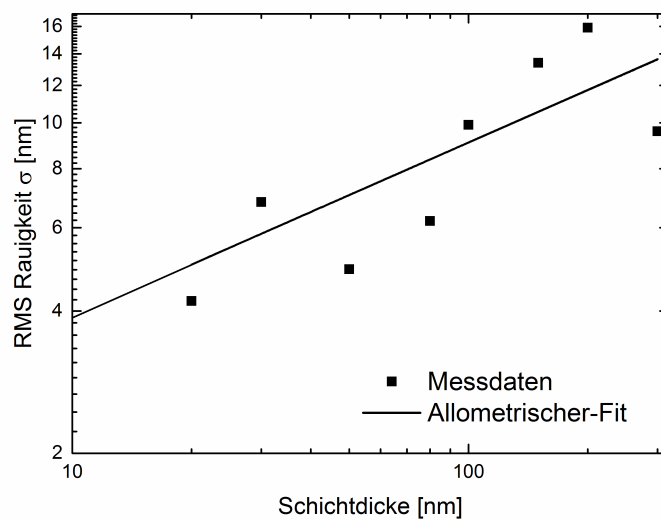


Abbildung 6.2.3: Doppellogarithmische Auftragung der gemessenen RMS-Oberflächenrauigkeit σ in Abhängigkeit der Schichtdicke zur Bestimmung des lateralen Skaleneffizienten β unter Verwendung eines allometrischen Fits.

Wichtig zu erwähnen ist, dass alle experimentellen Messungen der DIP-Schichten nachträglich bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und daher eine Reorientierung oberflächennaher DIP-Moleküle nicht auszuschließen ist. Hinderhofer et al. [HHY⁺12] berichteten von der Reduktion der Oberflächenrauigkeit einer 20 nm dicken, bei -73 °C auf ITO ($\sigma_{ITO} = 0,95$ nm) hergestellten DIP-Schicht von 0,90 nm auf 0,45 nm bei Erwärmen auf Raumtemperatur (27 °C). Die Glättung der Schichten bei Raumtemperatur führen die Autoren auf eine Kristallisation der oberflächennahen Moleküle in Domänen ohne definierte Vorzugsrichtung zurück, wohingegen die darunterliegende Volumenstruktur aufgrund der geringeren Mobilität der Moleküle keine starke Reorganisation aufweist. Diese Ergebnisse wurden mittels Röntgenstrukturanalysen und Photoelektronenspektroskopie erzielt. Die hier dargestellten Messungen zeigen viel höhere Oberflächenrauigkeiten der DIP-Schichten, welche auf die hohe Rauigkeit der verwendeten Glassubstrate von $\sigma_{Glassubstrat} \approx 3$ nm zurückzuführen sind. Aufgrund der höheren Substratrauigkeit ergibt sich unter Addition der von Hinderhofer et al. gemessenen Rauigkeit, eine Rauigkeit von $\sim 3,45 \mu\text{m}$ für eine 20 nm dicke DIP-Schicht, welche sehr gut mit den gemessenen Daten übereinstimmt.

6.2.3 UV-VIS Spektroskopie

Im Folgenden wurde die röntgenamorphe DIP-Schicht in Hinblick auf ihr Absorptionsverhalten untersucht. In Abbildung 6.2.4 werden die Absorptionskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Energie einer 200 nm dicken DIP-Schicht, deponiert auf einem gekühlten Substrat, und zweier 200 nm dicken polykristallinen DIP-Schichten, aufgedampft jeweils bei Substrattemperaturen von RT und 100 °C, gegenübergestellt. Zusätzlich wurden im Graphen die beiden elektronischen Übergänge S_1 und S_2 und ihre jeweiligen vibronische Progression gekennzeichnet.

Der Vergleich der Absorptionskoeffizienten der DIP-Schicht zeigt eine ausgeprägte Zunahme von α im Spektralbereich des S_1 -Übergangs für den Fall der amorphen DIP-Schicht ($T_{Substrat} = -180$ °C) gegenüber den polykristallinen DIP-Filmen ($T_{Substrat} = \text{RT}$ und 100 °C). Entsprechend gegenläufig verhält sich die Absorption am zweiten elektronischen Übergang S_2 der amorphen Schicht. Hier ist der Absorptionskoeffizient vergleichbar mit dem der beiden polykristallinen Schichten und ist geringer als der Absorptionskoeffizient des ersten elektronischen Übergangs S_1 . Diese Beobachtungen sind auf die unterschiedliche Lage der Übergangsdipolmomente der beiden elektronischen Zustände infolge der vorliegenden morphologischen Struktur zurückzuführen. Während das Übergangsdipolmoment \mathbf{p}_1 des S_1 -Übergangs entlang der langen Molekülachse (c-Richtung) orientiert ist, liegt das Übergangsdipolmoment \mathbf{p}_2 für den S_2 -Übergang in der (ab)-Ebene, entlang der kurzen Molekülachse [Hei09]. In der molekularen Anordnung der σ -Phase, in welcher beide polykristalline Schichten vorliegen, ist, aufgrund der nahezu senkrechten Orientierung des Übergangsdipolmoments \mathbf{p}_1 des S_1 -Übergangs zum eingestrahlten elektrischen Feldvektor \mathbf{E} , die Absorptionswahrscheinlichkeit geringer als bei paralleler Ausrichtung von \mathbf{p}_2 und \mathbf{E} für den Fall des S_2 -Übergangs. Die

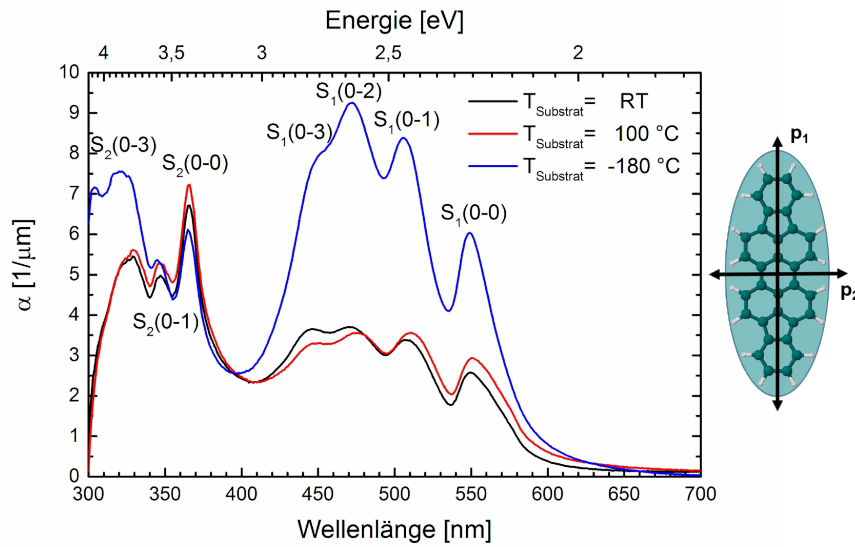


Abbildung 6.2.4: Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge und Energie von 200 nm dicken DIP-Schichten, hergestellt jeweils bei Substrattemperaturen von -180 °C (blau), RT (schwarz) und 100 °C (rot). Zusätzlich sind die beiden Übergangsdipolorientierungen des S_1 -Übergangs (\mathbf{p}_1), sowie des S_2 -Übergangs (\mathbf{p}_2) am DIP-Molekül dargestellt.

starke Zunahme des S_1 -Absorptionskoeffizienten der auf einem gekühlten Substrat hergestellten DIP-Probe lässt sich mit dem Bild einer amorphen, ungeordneten Schicht, in welcher die Übergangsdipolmomente eine willkürliche Orientierung relativ zum eingestrahnten elektrischen Feldvektor besitzen, sehr gut vereinbaren. Somit bestätigen die UV-VIS-Messungen den amorphen Charakter der bei -180 °C deponierten DIP-Schicht.

6.2.4 PL-Quenching-Untersuchungen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die morphologischen Eigenschaften der amorphen DIP-Schichten, deponiert auf einem gekühlten Substrat bei -180 °C , durch optische Messungen bestätigt. Im Folgenden wird der Exzitonen-Transport in diesen Schichten, mit Fokus auf der Exzitonen-Diffusionslänge L_D , mittels PL-Quenching-Experimenten genauer analysiert. Als Quencher-Material wurde wie bei den polykristallinen DIP-Schichten eine 15 nm dicke CuPc-Schicht verwendet. Der Verlauf des gemessenen relativen Quenchings Q an diesen Schichten ist in Abbildung 6.2.5 (linkes Bild) dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie im Graphen dient der optischen Führung. Bei Betrachtung des Verlaufs fällt deutlich auf, dass dieser bereits bei kleinen DIP-Schichtdicken $< 50\text{ nm}$ Werte von $Q \approx 0,9$ annimmt. Dieser Sachverhalt ist darauf zurückzuführen, dass bei kleinen Schichtdicken die Quencher-Schicht keinen Einfluss auf die PL-Intensität $I_{PL,Q}$ ausübt. Dies bedeutet, dass nur eine sehr geringe Anzahl der erzeugten Exzitonen in der Lage ist, die Quencherschicht zu erreichen, um an dieser ausgelöscht zu werden. Dies ist ein erster Hinweis auf die starke Abnahme von

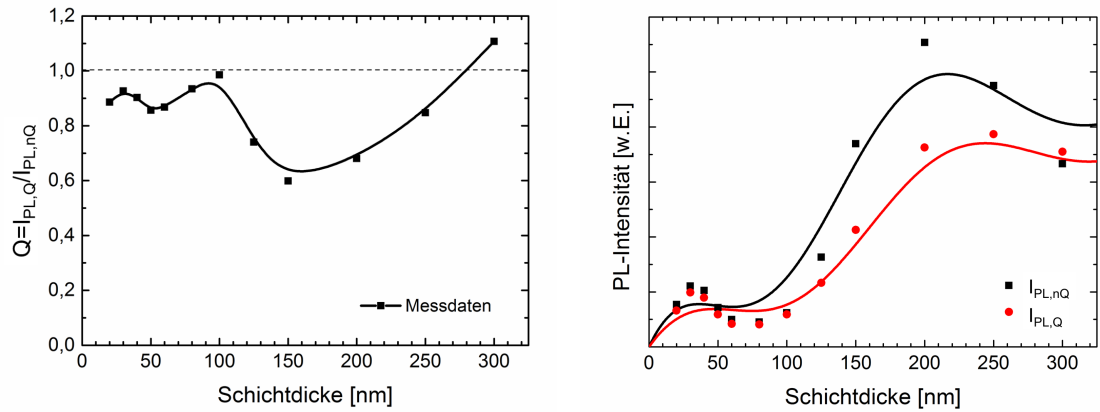


Abbildung 6.2.5: Verlauf des relativen Quenchings Q der bei $-180\text{ }^\circ\text{C}$ deponierten DIP-Probe (linkes Bild), sowie die Einzelintensitäten des PL-Signals der mit Quencher bedeckten ($I_{PL,Q}$) und der unbedeckten ($I_{PL,nQ}$) Probenbereiche (rechtes Bild). Die durchgezogene schwarze Linie im linken Bild dient der optischen Führung, wohingegen die beiden Linien im rechten Bild einen Fit über das Integral des Exzitonengenerationsprofils nach Gleichung 2.5.5, multipliziert mit einem Normierungsfaktor C , an die gemessenen PL-Intensitäten illustrieren.

L_D in amorphen DIP-Schichten im Vergleich zu polykristallinen DIP-Lagen. Aufgrund des hohen Wertes des relativen Quenchings Q von nahezu 1 im Bereich großer Schichtdicken und der nach Röntgendiffraktometrie-Messungen ausbleibenden kristallinen Phase wird angenommen, dass ein Beitrag zum Quenching durch laterale Exzitonendiffusion vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund wurde bei der Modellierung der gemessenen Daten das im Theorieteil dieser Arbeit beschriebene Exzitonendiffusionsmodell unter Berücksichtigung von Interferenzeffekten verwendet (Gleichung 2.5.12). Jedoch ist es aufgrund, was sich im Weiteren herausstellt, einer divergierenden Exzitonendiffusionslänge, nicht möglich, das gemessene relative Quenching Q direkt anzufitten. Aus diesem Grund wird eine Modellierung der jeweiligen, auf die Belichtungszeit normierten PL-Intensitäten $I_{PL,Q}$ und $I_{PL,nQ}$ als Funktion der DIP-Schichtdicke (siehe Abbildung 6.2.5 rechts) vorgenommen. Der Verlauf der gemessenen PL-Einzelintensitäten ist stark durch die auftretenden Interferenzen geprägt. Eine geeignete Modellierung der PL-Intensitätsdaten ist nur unter der Annahme einer vernachlässigbaren Exzitonendiffusionslänge $L_D \rightarrow 0$ möglich. Die verwendete Gleichung entspricht damit dem Integral über das Exzitonengenerationsprofil nach Gleichung 2.5.5, multipliziert mit einem Normierungsfaktor C :

$$I_{PL}(d) = C \cdot \frac{e^{-2\alpha d}}{\alpha k} \cdot \left[k \left(e^{\alpha d} - 1 \right) \cdot \left(e^{\alpha d} + \rho^2 \right) + 2\alpha\rho e^{\alpha d} \cdot \cos(kd + \delta) \cdot \sin(kd) \right]. \quad (6.2.1)$$

In Tabelle 6.2 sind die resultierenden Fitparameter der in Abbildung 6.2.5 (rechts) dargestellten Kurvenverläufe zusammengefasst. Auch wenn sich aus dieser Anpassung Reflexionskoeffizienten $\rho > 1$ ergeben und die effektiven Absorptionskoeffizienten deutlich kleiner sind, als die

| | n | δ [rad] | ρ | α [μm^{-1}] | $C/10^3$ |
|-----------|-----|----------------|--------|---------------------------------|----------|
| PL^{nQ} | 1,2 | 1,8 | 1,5 | 5 | 10,6 |
| PL^Q | 1,2 | 1,4 | 1,1 | 3 | 6,9 |

Tabelle 6.2: Fitparameter aus der Modellierung der jeweiligen PL-Intensitätsverläufe $I_{PL,nQ}$ und $I_{PL,Q}$ in Abbildung 6.2.5 (rechts).

in Abbildung 6.2.4 bestimmten, spiegelt der Fit den Verlauf der gemessenen PL-Intensitäten gut wider. Die Diskrepanz in den Fitparametern ρ und α kann auf eine Abweichung der realen von der angenommenen, homogenen Schicht mit definierten Grenzflächen zurückgeführt werden, da insbesondere eine Reorientierung und Kristallisation oberflächennaher DIP-Moleküle nicht ausgeschlossen werden kann [HHY⁺12]. Auch wenn sich die Simulation der gemessenen Daten als schwierig erweist, so deuten die Ergebnisse zweifelsfrei auf eine starke Abnahme von L_D um mindestens eine Größenordnung in amorphen DIP-Filmen hin.

Eine Abschätzung der Exzitonen-Diffusionslänge in amorphen DIP-Schichten kann über den resonanten Förster-Energie-Transfer (FRET) (siehe Kapitel 2) erfolgen. Aufgrund der stärker ins Rote verschobenen PL der amorphen DIP-Schichten ist das Überlappintegral der Extinktion mit der PL kleiner. Der Stokes-Shift beträgt in diesem Fall 0,5 eV. Unter der Annahme eines Orientierungsfaktors κ^2 von 0,476 [MH14, MR62] für statistisch orientierte, starre Dipole, ergibt sich ein Förster-Radius R_0 in amorphen DIP von 0,5 nm, über die Gleichung [LGB⁺09]

$$L_D = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{R_0^3}{a^2}. \quad (6.2.2)$$

Mit a als mittlerer Hüpfdistanz lässt sich die rein auf dem Förster-Transport beruhende Exzitonen-Diffusionslänge L_D berechnen. Aufgrund des amorphen Charakters der DIP-Schicht werden zur Berechnung von L_D die beiden Grenzfälle der mittleren Hüpfdistanz für die senkrechte Orientierung der DIP-Moleküle, $a = 0,83$ nm, und die liegende Orientierung, $a = 0,43$ nm, als untere und obere Grenze gewählt [LGB⁺09]. Unter Verwendung von Gleichung 6.2.2 ergibt sich L_D im Bereich von 0,07 nm für senkrecht stehende Moleküle und 0,28 nm für eine liegende Orientierung, mit einem Mittelwert von 0,17 nm. Die geringen Exzitonen-Diffusionslängen unterhalb der kristallinen Gitterabstände, die sich aus dem Förster-Energietransport abschätzen lassen, unterstützen die Hinweise auf eine sehr geringe L_D aus den PL-Quenching-Messungen. Aus den vorhergehenden Ergebnissen der PL-Quenching-Untersuchungen kann deshalb geschlossen werden, dass die Exzitonen-Diffusion auf den Förster-Transport-Mechanismus zurückzuführen ist.

6.2.5 Untersuchung der Photolumineszenz-Spektren

Bei genauerer Betrachtung der PL-Spektren der röntgenamorphen DIP-Schichten (vergleiche Abbildung 6.2.6) wird eine signifikante Rotverschiebung im Vergleich zu den PL-Spektren der polykristallinen Schichten, deren Übergänge eine sehr gute Übereinstimmung

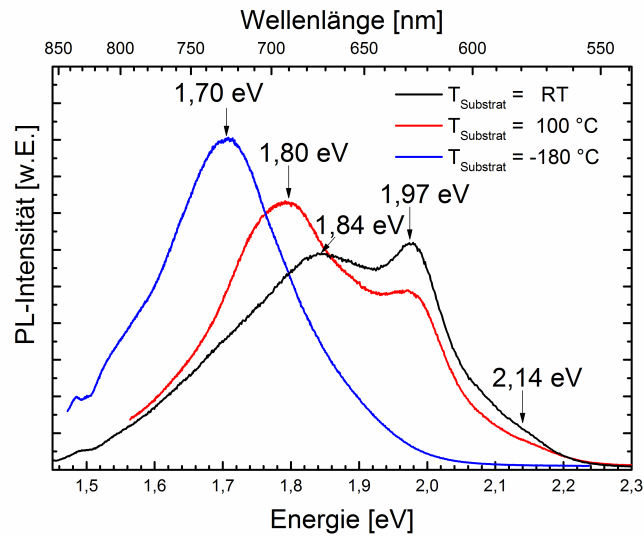


Abbildung 6.2.6: PL-Spektren der drei morphologisch unterschiedlichen jeweils 200 nm dicken DIP-Proben, abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen von RT, 100 °C und -180 °C.

mit den, in der Literatur veröffentlichten Energien von 1,81 eV, 1,97 eV und 2,14 eV besitzen [HDP04, ZHM⁺11a], deutlich. Eine mögliche Erklärung dieser Rotverschiebung des PL-Spektrums kann in einer konischen Durchschneidung der Potentialflächen der angeregten Zustände liegen. Settels et al. [Set12, SLP⁺12] berechneten den theoretischen Verlauf der Potentialkurven als Funktion der relativen Orientierung der Monomere zueinander bei Betrachtung eines DIP-Dimers. Für den Fall eines Dimers spaltet das erste elektronische Energieniveau in zwei Potentialkurven für den Zustand S_1^D und S_2^D auf. Eine optische Anregung des S_1^D -Niveaus ist dipolverboten und besitzt daher keine Oszillatorstärke, weshalb die Anregung immer in den S_2^D -Zustand stattfindet. Eine konische Durchschneidung tritt somit an der Schnittkurve zwischen den beiden molekülorientierungs-abhängigen Potentialflächen des S_2^D - und des S_1^D -Zustands auf. Die Kristallstruktur von DIP-Dünnschichten weist zwei symmetrisch unterschiedliche Anordnungen der DIP-Dimer-Moleküle auf. Je nach Anordnung beträgt die Barriere für eine konische Durchschneidung 3,29 eV bzw. 1,58 eV [Set12]. Somit wird die Bewegung des angeregten Zustands (Gauß-Wellenpaket) zu einer konischen Durchschneidung und somit einem Exzitonenselbsteinfang („*exciton self-trapping*“) stark verhindert. Diese Betrachtungsweise erklärt unmittelbar warum ein Exzitonentransport in DIP begünstigt ist, welcher angesichts der hohen Exzitonendiffusionslängen von 60 nm ($T_{Substrat} = RT$) und 115 nm ($T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) für die kristallinen DIP-Schichten experimentell bestätigt wird. Diese Barriere resultiert aus der starken sterischen Hinderung der Bewegung der beiden DIP-Monomere in der Einheitszelle. Wird jedoch diese sterische Hinderung aufgehoben, wird auch die Barriere stark reduziert, was zu einem effizienten Exzitonenselbsteinfang führt. Die ungeordnete Struktur, der auf einem gekühlten Substrat deponierten DIP-Schichten, bewirkt zum einen eine energetische Verbreiterung der beiden Dimer-Zustände [Bäs81] und zum ande-

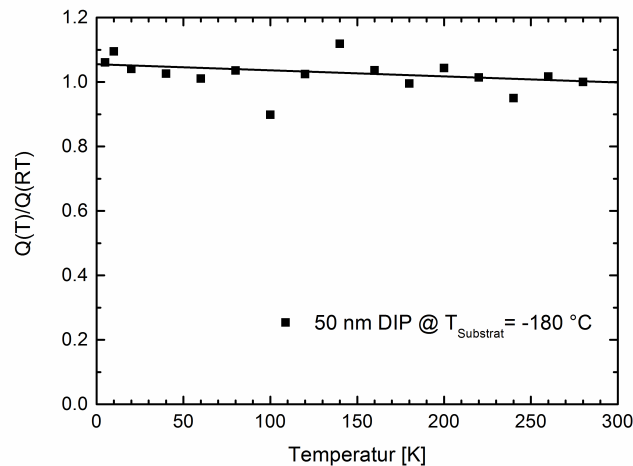


Abbildung 6.2.7: Relatives Quenching in Abhängigkeit von der Temperatur, normiert auf $Q(RT)$ einer 50 nm dicken, röntgenamorphen DIP-Schicht. Die durchgezogene schwarze Linie dient der optischen Führung.

ren kann diese zu einer Aufhebung der sterischen Beschränkung führen. Beides kann eine höhere Wahrscheinlichkeit zum Erreichen einer konischen Durchscheidung bewirken, wodurch die Anregung effektiv in den energetisch tieferliegenden S_1^D -Zustand transportiert werden kann, das PL-Signal aus diesem stammt und folglich die Rotverschiebung des PL-Spektrums erklärt. Das vergleichsweise schwache PL-Signal der röntgen-amorphen DIP-Schichten unterstützt trotz erhöhter Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich die Zuordnung der PL zum S_1^D -Zustand. Desweiteren wird aufgrund einer konischen Durchscheidung das Exziton selbst-eingefangen, was zu einer Einschränkung des exzitonischen Transports führt und in einer reduzierten Exziton-Diffusionslänge resultiert. Somit sind die Beobachtungen einer Rotverschiebung im PL-Spektrum als auch der geringen Exziton-Diffusionslänge mit dem Modell einer konischen Durchscheidung und einer Aufhebung der sterischen Hinderung im Fall der amorphen Schichten sehr gut vereinbar.

6.2.6 Temperaturabhängiger Exzitonen-Transport

Um die Aussage eines thermisch aktivierten Exzitonen-Transports in röntgenamorphen C_{60} -Schichten zu stützen (vgl. Abschnitt 6.12), wurde ebenfalls das temperaturabhängige Quenching-Verhalten an einer 50 nm dicken röntgenamorphen DIP-Schicht untersucht. Das temperaturabhängige relative Quenching weist einen geringfügigen Anstieg zu tiefen Temperaturen hin auf (s. Abb. 6.2.7). Diese, wenn auch sehr geringe Erhöhung um 5-10 % des relativen Quenchings mit sinkender Temperatur, stimmt gut mit dem Bild eines thermisch aktivierten Exzitonen-Transports überein. Eine Zunahme des relativen Quenching-Werts bedeutet die Abnahme des Quenching-Beitrags an der Organik/Quencher-Grenzfläche. Somit sind bei tiefen Temperaturen weniger Exzitonen in der Lage, den Quencher zu erreichen. Da L_D in rönt-

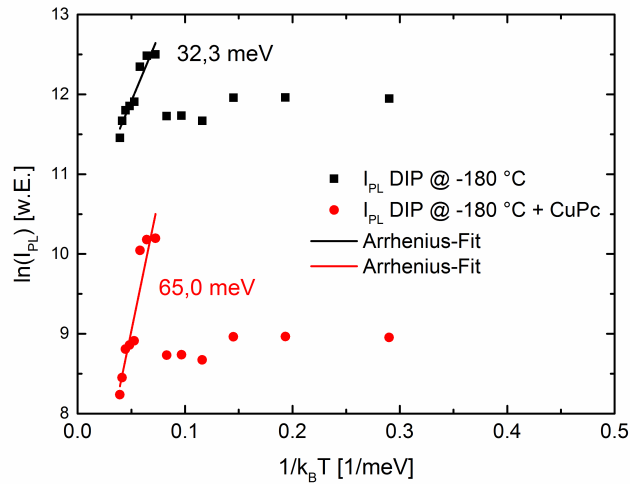


Abbildung 6.2.8: Logarithmische Auftragung der PL-Intensitäten der reinen und Quencherbedeckten röntgenamorphen 50 nm dicken DIP-Schicht über $1/k_B T$ zur Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie. Die mittels eines Arrhenius-Fits berechneten thermischen Aktivierungsenergien sind im Graphen angegeben.

genamorphen DIP-Filmen sehr gering ist und bereits die bei Raumtemperatur durchgeführten PL-Quenching-Untersuchungen nur einen geringen Quenching-Beitrag an dünnen Schichten aufwiesen, ist kein ausgeprägter Effekt in den temperaturabhängigen PL-Quenching-Daten zu erwarten. Jedoch spricht ein nahezu konstanter Verlauf des temperaturabhängigen $Q(T)/Q(RT)$ -Verlaufs um einen Wert von 1, mit einer geringfügigen Erhöhung bei tiefen Temperaturen vielmehr für einen exzitonischen Hüpftransport als für eine Steigerung der exzitonischen Bewegung aufgrund einer reduzierten Exziton-Phonon-Wechselwirkung. Die thermischen Aktivierungsenergien ergeben sich mit Hilfe eines Arrhenius-Fits an die PL-Intensitäten der freien und Quencherbedeckten DIP-Schicht in logarithmischer Auftragung über $1/k_B T$, siehe Abb. 6.2.8. Im Graphen 6.2.8 fällt zunächst auf, dass die Intensität beider PL-Signale ein Maximum bei ~ 150 K besitzt und bei tiefen Temperaturen geringer ist, als der Maximumwert. Diese konstante geringere Intensität beider PL-Signale kann mit der Besetzung eines dunklen Zustands mit einer geringen Oszillatorstärke erklärt werden. Um den nächsten hellen Zustand zu bevölkern, benötigt es an thermischer Energie, welche erst bei ~ 150 K (≈ 13 meV) gegeben ist. Die Aktivierungsenergien aus Abb. 6.2.8 ergeben sich zu 32 meV für die unbedeckte und zu 65 meV für die Quencherbedeckte DIP-Schicht. Die große Diskrepanz in den Aktivierungsenergien der freien und Quencherbedeckten DIP-Schicht kann dadurch zustande kommen, dass an der Organik/Quencher-Grenzfläche zusätzlich zur Volumentransportenergie von 32 meV eine Art Quenchingenergie von ~ 30 meV aufgebracht werden muss. Diese kann durch eine Reorientierungsenergie der DIP-Moleküle für eine effizientere Dipol-Dipol-Kopplung an die Quencher-moleküle dargestellt werden, als auch durch einen zusätzlichen Energieaufwand in mögliche „trapping“-Niveaus. Außerdem

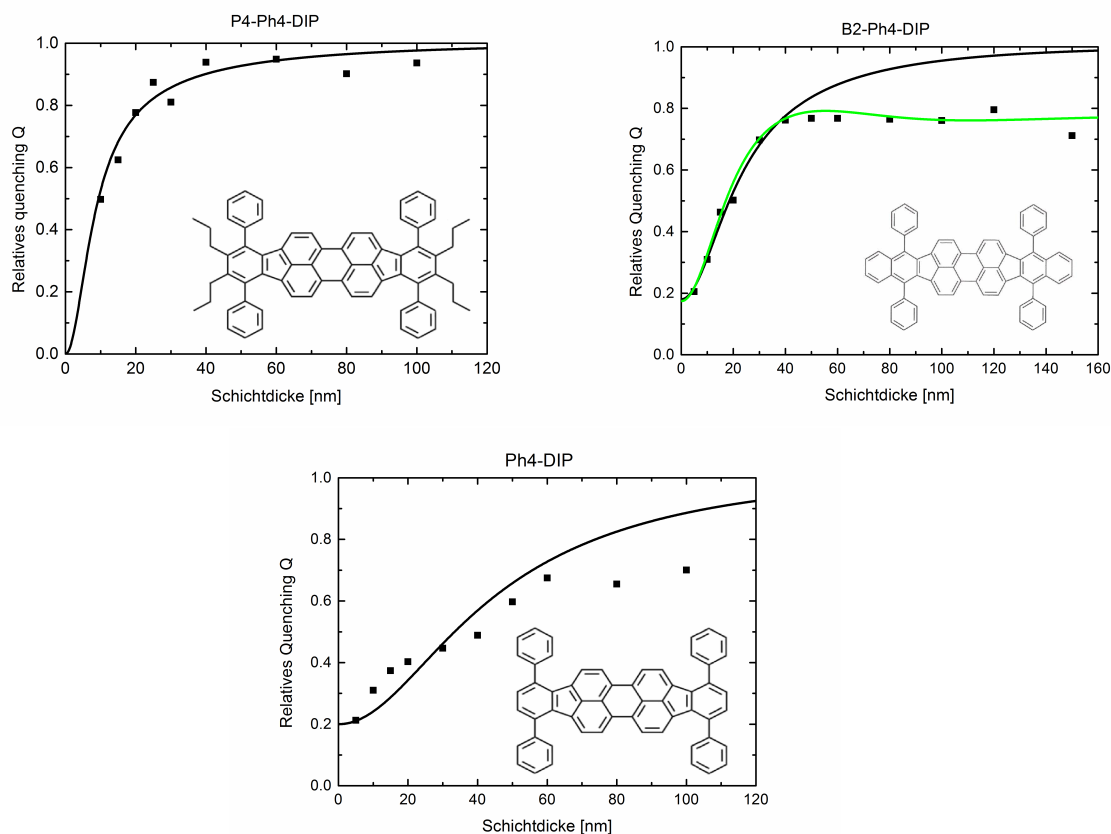


Abbildung 6.3.1: Schichtdicken abhängiges relatives Quenching Q unterschiedlicher DIP-Derivate, P4-Ph4-DIP (oben links), B2-Ph4-DIP (oben rechts) und Ph4-DIP (unten). Die schwarzen durchgezogenen Linien zeigen einen Fit unter Berücksichtigung eines exponentiellen Erzeugungsprofils zur Bestimmung von L_D . Die in grün dargestellte Anpassung an die Messdaten von B2-Ph4-DIP berücksichtigt die Sättigung bei $Q = 0,8$ mit Hilfe einer Stufenfunktion bei gleicher L_D . Die Einfügung zeigt jeweils die chemische Struktur der individuellen Moleküle.

kann dieser zusätzliche Energieaufwand mit der Nachkristallisierung oberflächennaher Moleküle zusammenhängen (siehe Abschnitt 6.2.2). Diese stehen im Vergleich zur ungeordneten Volumenschicht in direktem Kontakt mit dem Quenchermaterial, was zu einer merklichen Beeinträchtigung der exzitonischen Bewegung und der Quenching-Wahrscheinlichkeit führen kann.

6.3 Exzitonen-Transport in Diindenoperylen-Derivaten

In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. K. Leo (IAPP Dresden) wurde die Exzitonendiffusionslänge L_D mittels PL-Quenchings an drei Diindenoperylen-Derivaten P4-Ph4-DIP, B2-Ph4-DIP und Ph4-DIP, siehe Abbildung 6.3.1 (Zusatzbild), untersucht. Aufgrund ihrer

Absorption im grünen Spektralbereich [SPS⁺13] und einer Leerlaufspannung von nahezu 1 V in Kombination mit C₆₀ als Akzeptor [MMHT⁺11], stellen diese Materialien vielversprechende Kandidaten für die organische Photovoltaik dar. Jedoch wurden bisher lediglich Wirkungsgrade von $\sim 2\%$ erreicht [MMHT⁺11, SPS⁺13, MHZ⁺10]. Diese Limiterung kann u. a. durch eine geringe L_D hervorgerufen werden, welche es im Folgenden zu untersuchen gilt. Im Vergleich mit den PL-Quenching Untersuchungen an DIP wurde ebenfalls eine 15 nm dünne Schicht CuPc als Quencher verwendet. Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Effekt der molekularen Packung und Orientierung des konjugierten Systems auf die exzitonische Transportcharakteristik zu ermitteln [SPS⁺13]. Die Ergebnisse der PL-Quenching Untersuchungen sind in Abbildung 6.3.1 dargestellt. Aus Anpassung der PL-Quenching Messdaten unter Berücksichtigung eines exponentiellen Erzeugungsprofils ergeben sich Exzitonen-Diffusionslängen von 5 nm (P4-Ph4-DIP), 13 nm (B2-Ph4-DIP) und 25 nm (Ph4-DIP), welche im Vergleich zu denen polykristalliner DIP-Schichten von $L_D = 60$ nm und 115 nm eher klein sind. Die geringen Exzitonen-Diffusionslängen resultieren aus der röntgen-amorphen Filmstruktur dieser Materialien [SPS⁺13], welche mit Hilfe von XRD-Messungen überprüft wurde. Diese Messergebnisse weisen materialübergreifend auf die Bedeutung einer hohen strukturellen Ordnung hin, um große Exzitonen-Diffusionslängen in molekularen dünnen Schichten zu erreichen.

6.4 Zusammenfassung

Der Inhalt dieses Kapitels befasst sich mit dem Exzitonen-Transport in röntgenamorphen Schichten der organischen Halbleiter C₆₀, DIP und den DIP-Derivaten P4-Ph4-DIP, B2-Ph4-DIP und Ph4-DIP. Das Vorhandensein einer ungeordneten Schichtstruktur resultiert in gegenüber polykristallinen DIP-Schichten vergleichsweise kleinen Exzitonen-Diffusionslängen von 5 nm für C₆₀-Schichten, einer verschwindend kleinen Diffusionslänge $L_D \rightarrow 0$ für amorphe DIP-Lagen, welche einem Förster-Energie-Transport zugeordnet werden kann, und L_D im Bereich von 5 nm (P4-Ph4-DIP) bis 25 nm (Ph4-DIP) für verschiedene DIP-Derivate. Diese Daten weisen auf eine Korrelation der Exzitonen-Diffusionslänge mit den morphologischen Eigenschaften auf unterschiedlichen Längenskalen hin. In amorphen Schichten, in welchen keine langreichweitige Ordnung vorherrscht, wird der exzitonische Transport merklich durch die strukturelle Unordnung eingeschränkt.

Temperaturabhängige Untersuchungen des exzitonischen Transports in C₆₀-Filmen zeigten eine Zunahme des relativen Quenchings bei tiefen Temperaturen, welche gleichbedeutend mit einer Abnahme der Exzitonen-Annihilation an der C₆₀/Quencher-Grenzfläche ist. Übereinstimmend wiesen temperaturabhängige PL-Quenching-Messungen an röntgenamorphen DIP-Schichten einen geringen Anstieg der relativen Quenching-Werte zu tiefen Temperaturen hin auf. Dieser Sachverhalt deutet auf eine thermische Aktivierung der exzitonischen Bewegung und somit auf einen inkohärenten Hüpftransport in der Schicht hin. Zudem konnte für C₆₀-Schichten eine Blauverschiebung der einzelnen PL-Positionen mit zunehmender Temperatur beobachtet werden, welche sehr gut mit dem Bild eines exzitonischen Hüpftransports in ei-

ner gaußförmig-verteilten Exzitonen-Zustandsdichte vereinbar ist. Die durch Anpassung aller Schichtdicken bestimmte, mittlere Aktivierungsenergie beträgt 25 ± 15 meV in den C₆₀-Schichten und kann der in C₆₀-Volumenkristallen beobachteten Selbsteinfang-Barriere von 12 meV [PAP⁺96], welche überwunden werden muss, um freie Transportzustände zu erreichen, zugeordnet werden.

Zusätzlich zur Untersuchung des Exzitonen-Transports in röntgenamorphen C₆₀-Schichten erwies sich die Methode des temperaturabhängigen PL-Quenchings als geeignetes Werkzeug, um den Einfluss struktureller Phasenumwandlungen auf den exzitonischen Transport in C₆₀-Filmen aufzulösen. Sowohl die temperaturabhängigen PL-Quenching-Daten als auch die jeweiligen PL-Intensitäten zeigten ausgeprägte Unstetigkeiten in ihrem temperaturabhängigen Verlauf, welche den beiden bekannten Phasenumwandlungen [DID⁺92], erster Ordnung bei 180 K in der C₆₀-Schicht bzw. bei 260 K im C₆₀-Einkristall sowie dem kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung bei 90 K, zugewiesen werden konnten. Dieses Ergebnis zeigt die hohe Sensitivität der spektralen PL-Messungen auf die lokalen strukturellen Eigenschaften der untersuchten Molekülfilme und wurde in Arxiv veröffentlicht [TGBP13].

7 Laterale Exzitonen-Diffusion in polykristallinen Diindenoperylen-Schichten

Für eine erfolgreiche Anwendung von DIP als molekulare Exzitonen-Transportschicht spielt die Richtungsabhängigkeit der Exzitonen-Diffusion, welche abhängig ist von der räumlichen Anisotropie der molekularen Einheiten und ihrer kristallinen Packung, eine entscheidende Rolle.

Die Bestimmung der Exzitonen-Diffusionslänge L_D in c' -Richtung von polykristallinen DIP-Schichten ist aufgrund der zugrundeliegenden σ -Phase mit einer einfachen Probengeometrie (vgl. Kapitel 5) möglich. Informationen über die laterale Diffusionscharakteristik entlang der (ab)-Ebene der kristallinen Packung zu erhalten, ist hingegen schwieriger, da es bisher nicht gelungen ist, DIP-Moleküle in einer reinen λ -Phase auf schwach-wechselwirkenden Substraten, wie z.B. Glas, über viele Monolagen geordnet aufzuwachsen. Auch auf stark wechselwirkenden Substraten, wie z.B. Gold, ist die Ausbildung der λ -Phase nur auf die ersten Monolagen beschränkt, und koexistiert bei größeren Schichtdicken mit der σ -Phase [Sch04, DKK⁺03]. Eine andere Herangehensweise stellen PL-Quenching Untersuchungen an DIP Strukturen mit einem kontrollierten Aspektverhältnis dar, siehe Abbildung 7.0.1. Durch eine sukzessive Veränderung des Aspektverhältnisses der DIP-Nanosäulen können Rückschlüsse auf die Beiträge der lateralen und vertikalen Exzitonen-Diffusion aus dem relativen Vergleich der PL-Signale der Quencher-ummantelten (a), der Quencher-bedeckten (b) und der reinen DIP-Säulen (c),

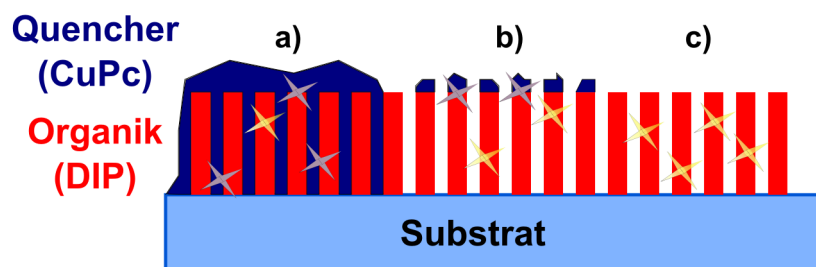


Abbildung 7.0.1: Schematische Darstellung der nanostrukturierten Exzitonen-Transportschicht zur Bestimmung des lateralen und vertikalen Exzitonen-Diffusionsbeitrags zum PL-Quenching. Unterschiedliche Quenchingbereiche a) und b), welche durch selektive Deposition des Quenchers hergestellt werden können, ermöglichen direkte Informationen zum tensoriellen Verhalten des Exzitonen-Transports.

getroffen werden. Aufgrund der räumlichen Anisotropie der π -Elektronen-Wellenfunktion und der richtungsabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist ein Unterschied in den tensoriellen Diffusionsbeiträgen zu erwarten. Zur Herstellung der benötigten polykristallinen DIP-Säulenstruktur mit definierten Abmessungen ist das Verfahren der „Winkel-kontrollierten, kolloidalen Nanolithografie“ („*angle-controlled colloidal nanolithography*“) [FZ81] eine vielversprechende Herangehensweise zur Herstellung einer einzelnen definierten lateralen Ausdehnung.

7.1 Herstellung und Charakterisierung von DIP-Nanosäulen

Herstellung mittels Winkel-kontrollierter, kolloidaler Nanolithografie

Für die Herstellung großflächiger, nanostrukturierter DIP-Schichten wird zunächst eine Monolage hexagonal dichtestgepackter Polystyren-Nanosphären als Schattenmaske für den Aufdampfprozess auf einem Glassubstrat angefertigt. Hierfür wurden monodisperse Polystyren-Nanopartikel der Firma *Polysciences Europe GmbH* mit einem Durchmesser von 500 nm verwendet. Für eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsverfahrens der Winkel-kontrollierten, kolloidalen Nanolithografie wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur [ZFBG11] verwiesen. Anschließend wird das mit der Monolage aus Nanosphären bedeckte Substrat in einer Vakuum-Aufdampfkammer mit DIP und dem Quencher CuPc bedampft. Durch die Shutter-Anordnung in der Verdampferkammer ist es möglich, Substrate mit drei unterschiedlichen DIP-Schichtdicken von 30 nm, 60 nm und 120 nm herzustellen. Die vertikalen DIP-Säulenausdehnungen wurden in Anlehnung an die gemessene Exzitonen-Diffusionslänge von $L_D = 60$ nm für polykristalline DIP-Schichten (vgl. Abschnitt 5.1) gewählt. Insofern sollten die gewählten Dicken Informationen über die räumlich anisotrope Exzitonen-Diffusion für eine Schicht liefern, die kleiner, gleich und viel größer als L_D ist. Mit Hilfe der Shutteranordnung wird in einem anschließenden Schritt ein Flächenanteil von je $2/3$ für jede DIP-Schichtdicke mit 20 nm CuPc bedeckt. Anschließend wird die Probe aus der Vakuumkammer genommen und mit Hilfe eines Tesafilm-Streifens auf der bedampften Seite, die Monolage aus Nanosphären, exfoliert. Zurück bleiben dreieckige DIP-Säulen (Pillar) in einer hexagonalen Anordnung mit einem Durchmesser von ~ 200 nm, von denen $2/3$ mit 20 nm CuPc bedeckt sind. Nachträglich wird auf die Hälfte der CuPc-bedeckten Probenfläche zusätzlich CuPc mit einer Schichtdicke äquivalent zur vorliegenden DIP-Schichtdicke zuzüglich der 20 nm CuPc-Quencherdicke aufgedampft. Eine schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte ist in Abbildung 7.1.1 gezeigt. Dieses Herstellungsverfahren ermöglicht die Fertigstellung dreier Probengeometrien, wie sie in Abbildung 7.0.1 dargestellt sind, in einem Schritt und für drei unterschiedlich hohe DIP-Säulen. Die vertikale Ausdehnung der DIP-Säulen bleibt aufgrund des einheitlichen Nanosphären-Durchmessers konstant.

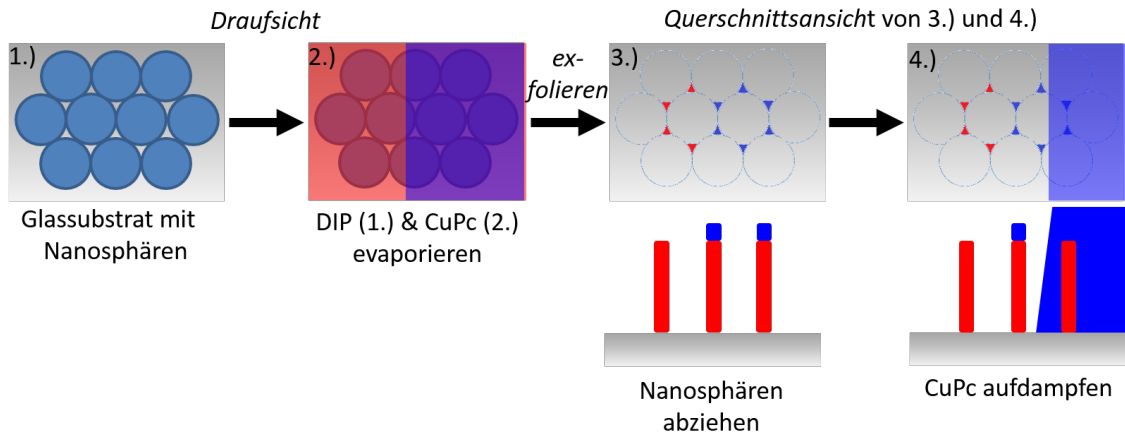


Abbildung 7.1.1: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der DIP/Quencher-Säulenstrukturen. Die einzelnen Prozessschritte sind im Text erläutert.

Morphologische Untersuchungen der DIP-Nanosäulenstruktur

Um Informationen über die Strukturierung und die resultierenden morphologischen Eigenschaften der Säulen zu bekommen, wurden die hergestellten Proben mittels AFM und Röntgendiffraktometrie untersucht. In Abbildung 7.1.2 ist die mit dem AFM aufgenommene Topografie der hergestellten Proben für die unterschiedlichen Probenbereiche, d.h. mit CuPc ummantelt, CuPc oben und unbedeckte DIP-Säulen, und für die drei gewählten DIP-Schichtdicken dargestellt. Anhand der Topografie der unterschiedlichen Probenbereiche ist ersichtlich, dass die gewünschte hexagonale DIP-Säulenstrukturierung nicht großflächig realisiert werden konnte. Vermehrt zeigen die Schichten eine Anhäufung von DIP-Domänen, welche Durchmesser von einigen Mikrometern besitzen. In Abbildung 7.1.2 ist rechts unten der vergrößerte AFM-Scan ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ Scan) eines Probenbereichs gezeigt, der aus 60 nm hohen DIP-Säulen mit CuPc Abdeckschicht und einer optimalen hexagonalen Anordnung der Säulenstrukturen besteht. Dem Höhenprofil ist zu entnehmen, dass die DIP-Säulen eine laterale Ausdehnung von 150 - 180 nm besitzen. Die AFM-Aufnahmen der Probenbereiche mit CuPc-Quencher (oben oder vollständig ummantelt) weisen die gleiche Topografie auf, wie der Probenbereich des strukturierten, freien DIPs. Daraus kann gefolgert werden, dass die Abscheidung des CuPc-Quenchermaterials die Geometrie der DIP-Säulen nicht beeinflusst. Aus der Höhenverteilung der AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.1.3 können präzisere Aussagen über die Anlagerung der CuPc-Schicht auf der strukturierten DIP-Säulenordnung getroffen werden. Das Maximum der Höhenverteilung bei 0 nm resultiert für alle Probenbereiche aus den unbedampften Zwischenräumen der Säulenstruktur. Abbildung 7.1.3 zeigt ein deutliches Maximum in der Höhenverteilung bei 20 bis 25 nm für den Fall der mit dem Quencher oben bedeckten und der mit dem Quencher vollständig ummantelten DIP-Pillarstrukturen. Dies stimmt sehr gut mit der 20 nm Schichtdicke des aufgedampften CuPc-Quenchers überein. Die ähnliche Höhenverteilung der mit Quencher oben bedeckten und mit Quencher ummantelten DIP-Säulen zeigt, dass der Quencher die Zwischenbereiche der DIP-Säulen aufgefüllt hat

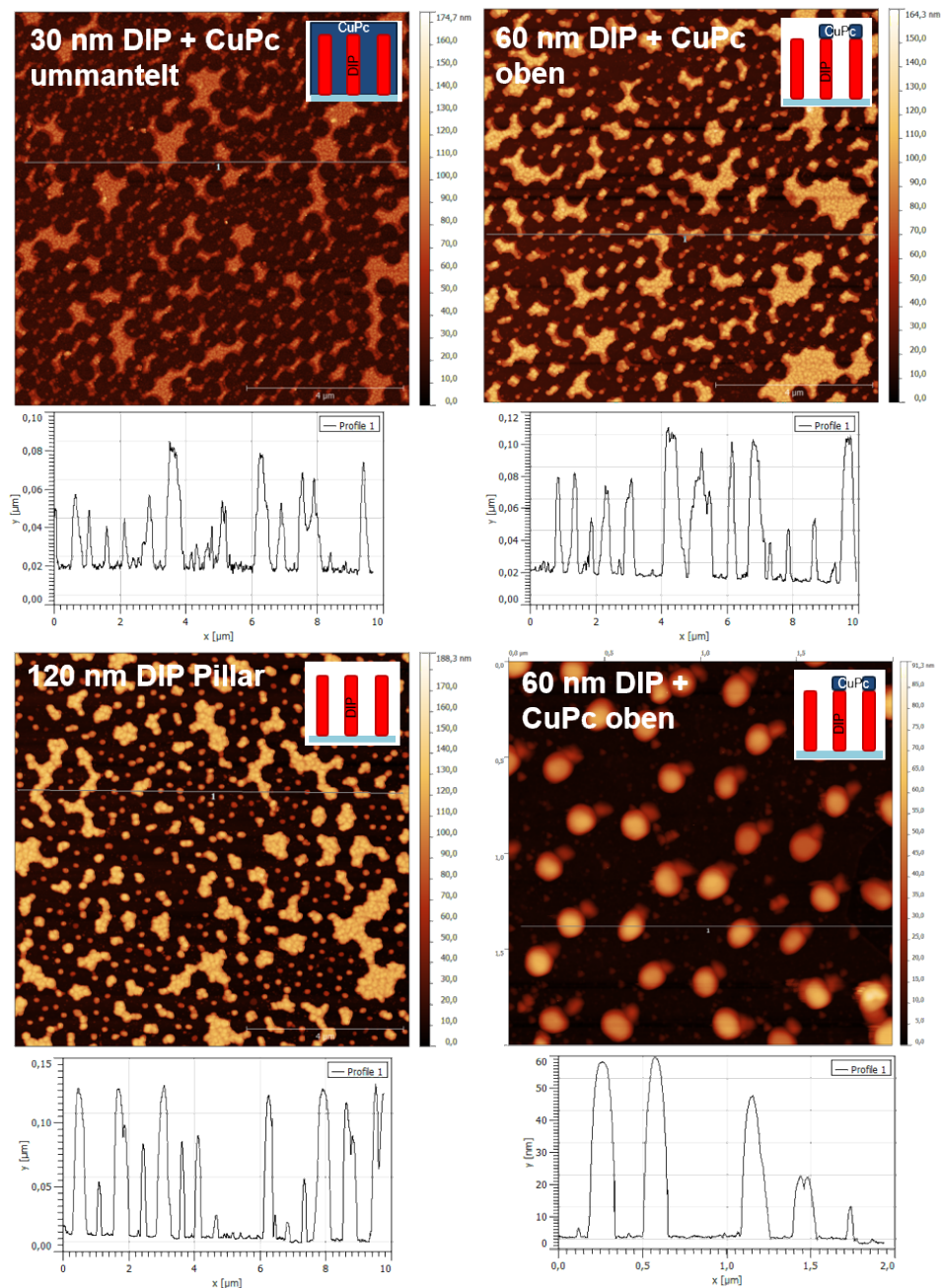


Abbildung 7.1.2: AFM-Aufnahmen ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ Scan) der DIP-Säulenstruktur für unterschiedliche Schichtdicken und Probenbereiche (CuPc ummantelt, CuPc oben bedeckt, freie DIP-Pillar). Zur Übersicht sind repräsentative Querschnittsprofile der zugehörigen Topografie gezeigt. Zusätzlich zeigt das Bild unten rechts ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ Scan) einen mit 60 nm DIP und 20 nm CuPc bedeckten Probenbereich der die gewünschte hexagonale DIP-Säulenstrukturierung aufweist.

und im AFM die Höhenverteilung der Quencher-bedeckten Säulen aufgelöst werden kann. Letztere ergibt sich aus der Anlagerung auf den bereits mit Quencher bedeckten DIP-Säulen.

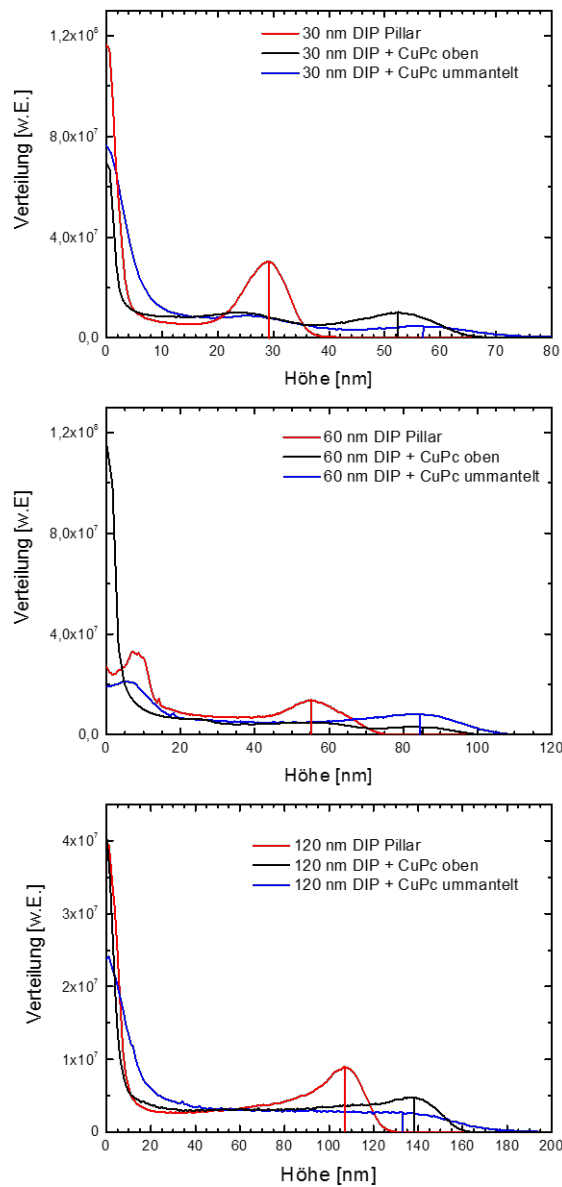


Abbildung 7.1.3: Höhenverteilung der einzelnen DIP-Säulenstruktur-Bereiche für die hergestellten, nominellen DIP-Schichtdicken. Zur Bestimmung der Höhenverteilung wurden je $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ AFM-Scans verwendet.

Jedoch verläuft die Höhenverteilung für die beiden Probenbereiche mit Quencher im Vergleich zu den unbedeckten DIP-Säulen nahezu kontinuierlich, bis zu einem schwach ausgeprägten und im Vergleich zu den freien DIP-Säulen stark verbreiterten Maximum, welches der aufgedampften Schichtdicke entspricht. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das deponierte, einhüllende Quenchermaterial die Säulenstruktur in der Gesamtdicke ausgleicht. Allerdings ist erstaunlich, dass die DIP-Säulenstruktur mit CuPc-Quencher oben ebenfalls diese Höhenverteilung aufweist. Es wäre in diesem Fall vielmehr eine Höhenverteilung mit einem stark ausgeprägten, der Schichtdicke entsprechenden zweiten Maximum, ähnlich mit dem der un-

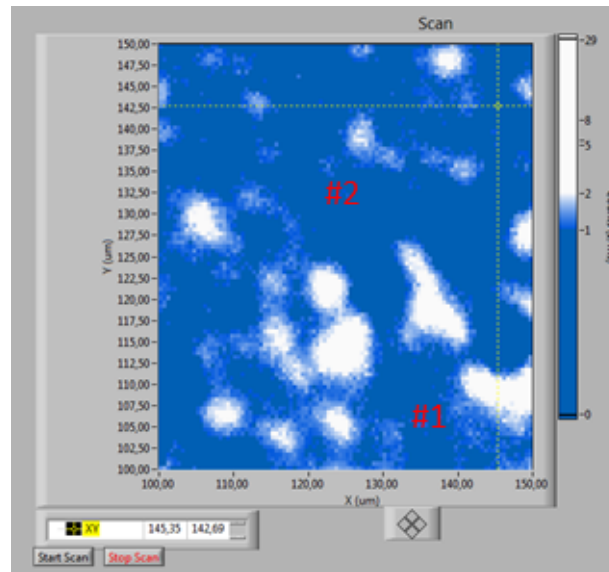


Abbildung 7.2.1: 50 μm x 50 μm APD-Scan einer 60 nm dicken DIP-Säulenstruktur mit CuPc-Quencher ummantelt.

bedeckten DIP-Säulen, zu erwarten. Aufgrund dieser Daten kann eine, die DIP-Säulen ausschließlich oben bedeckende CuPc-Quencherschicht nicht zweifelsfrei angenommen werden. Die Höhenverteilung der beiden Quenchergeometrien kann eine Entnetzung oder Anlagerung der aufgedampften Quencher-moleküle in DIP-freien Bereichen nicht gänzlich ausschließen.

7.2 PL-Quenching Untersuchungen an DIP-Nanosäulen

Im nächsten Schritt wird der Einfluss der CuPc-Quencherschicht auf die PL der DIP-Nanosäulen mittels PL-Quenching untersucht. Im Gegensatz zu den vorhergehenden PL-Quenching-Untersuchungen wurden diese Experimente mit einem μ -PL-Aufbau durchgeführt, bei dem der Anregungs- und Detektionsspot einen Durchmesser von ca. 1 μm besitzt. Aufgrund der Sub-Mikrometer großen DIP-Nanosäulen-Proben und deren fehlerfrei laterale Anordnung über mehrere Mikrometer Länge eignet sich die μ -PL, um in einen Übersichtsscan von 50 μm x 50 μm zunächst die PL der Probenoberfläche mit Hilfe einer Intensitätskarte aufzunehmen und Bereiche, welche auf eine gute Strukturierung schließen lassen, zu identifizieren. In Abbildung 7.2.1 ist exemplarisch ein solcher APD (Avalanche Photodiode)-Scan an einer 60 nm dicken DIP-Säulenstruktur, die vom CuPc-Quencher vollständig ummantelt ist, dargestellt. Im Scan sind deutlich viele helle Bereiche, mit einer hohen PL-Intensität zu erkennen, zwischen welchen sich dunkle Bereiche niedriger PL-Intensität befinden. Da die APD-Scans lediglich die Verteilung der PL-Intensität auf der Probenoberfläche zeigen, nicht jedoch die lokal aufgelöste Säulen-anordnung, wurde für die Auswertung davon ausgegangen, dass die hellen Bereiche der Probe einer ausgedehnten, nicht strukturierten DIP-Schicht zuzuordnen sind. Aus diesem Grund wurde für alle Schichtdicken und Säulen/Quencher-Konfigurationen

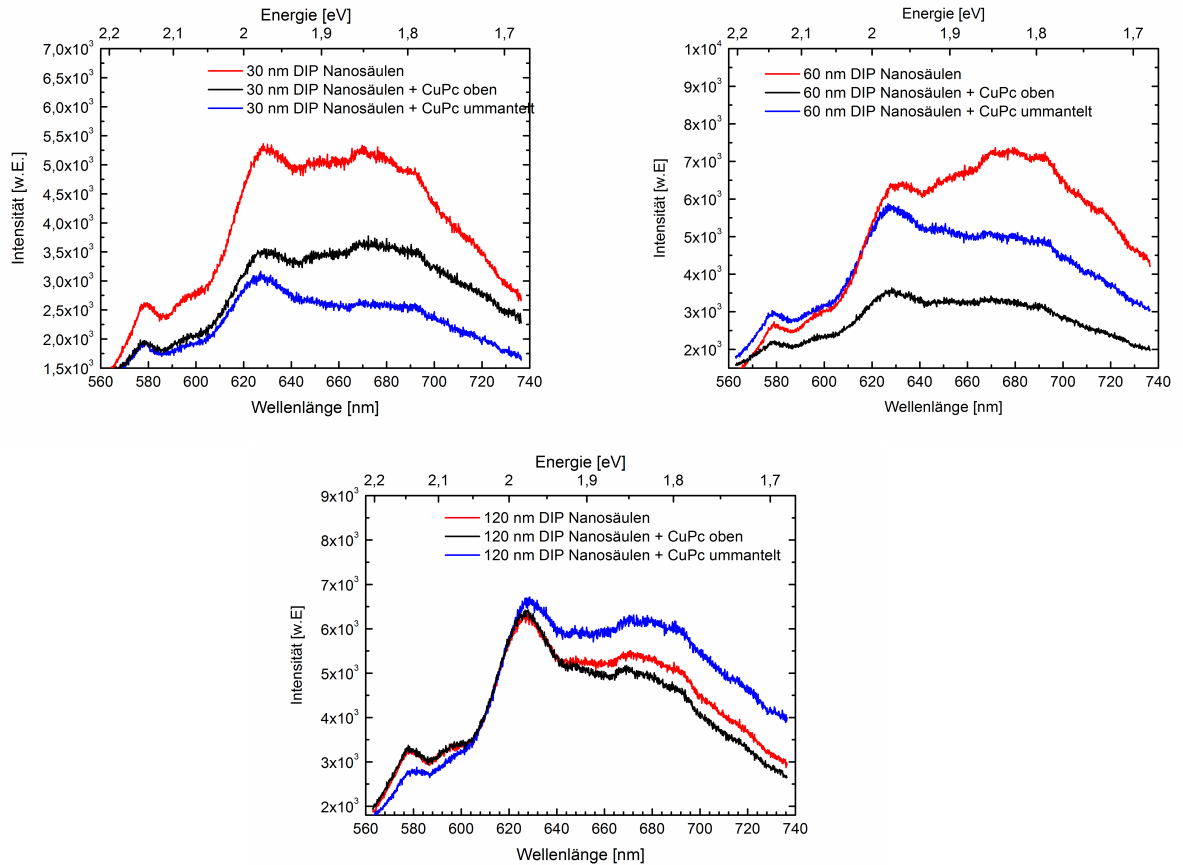


Abbildung 7.2.2: PL-Spektren der DIP-Nanosäulenstrukturen unterschiedlicher Schichtdicke und Probengeometrie.

zunächst ein vergleichbares APD-Bild aufgenommen und anschließend die PL-Intensität der dunklen Bereiche im APD-Scan verglichen. Aufgrund der fehlenden Information über die lokal vorherrschende Topografie des untersuchten Bereichs, muss bei der Auswertung und Interpretation ein gewisser Interpretationsspielraum berücksichtigt werden.

Abbildung 7.2.2 zeigt die PL-Spektren der DIP-Nanosäulen unterschiedlicher Schichtdicke und Quenchergeometrie, gemessen auf den dunklen Bereichen der APD-Intensitätskarten. Der Einfluss der Quencherschicht ist deutlich im Fall der niedrigen DIP-Säulen von 30 nm und 60 nm Höhe zu erkennen. Die 30 nm hohen DIP-Säulen weisen ein Quenching von $\sim 50\%$ der integrierten PL-Intensität für den Probenbereich mit Quencher oben und ein noch stärkeres Quenching für den mit CuPc vollständig ummantelten Bereich auf. Ebenso zeigt die 60 nm dicke DIP-Säulenschicht ein PL-Quenching von ca. 30 % für den mit Quencher ummantelten Probenbereich und ein Quenching von mehr als 50 % für den Probenbereich mit einer Quencher-Bedeckung ausschließlich auf den Säulen. Im Vergleich zur 30 nm Säulen-Schicht erscheint dieses Ergebnis zunächst widersprüchlich, da der mit CuPc ummantelte Bereich ein geringeres Quenching zeigt als der Bereich mit dem Quencher ausschließlich oben. Unter Berücksichtigung der großen Schwankungen bei diesen Messungen und der nicht großflächig homogen strukturierten Bereiche kann ein vergleichbares Quenching für die beiden Quencher-

geometrien angenommen werden. Zusätzlich kann auch eine unterschiedliche Ausbildung von Interferenzen durch eine unterschiedliche Brechung an den Säulenwänden in den betrachteten Quenchergeometrien zu diesem Messergebnis führen. Insbesondere lässt der Vergleich mit der 120 nm dicken DIP-Säulen-Probe, bei welcher für die beiden Quenchergeometrien kein signifikantes Quenching detektierbar ist, darauf schließen, dass die diffundierenden Exzitonen hauptsächlich am Quencher oben auf den Säulen ausgelöscht werden. Dieses Ergebnis ist auch sehr gut mit den untersuchten Schichtdicken vereinbar. Während die 30 nm und 60 nm dicken Schichten im Bereich der gemessenen, vertikalen Exzitonen-Diffusionslänge von 60 nm für DIP (s. Abschnitt 5.1.4) liegen und den auf der Nanosäule deponierten Quencher erreichen können, übersteigt die Schichtdicke von 120 nm diese Diffusionslänge. Da kein signifikanter Quenchingbeitrag in der horizontalen Richtung der DIP-Säulen aufzutreten scheint, wie der Vergleich der PL für den mit CuPc ummantelten Probenbereich und dem mit Quencher oben bedeckten zeigt, kann darauf geschlossen werden, dass die laterale Ausdehnung der DIP-Nanosäulen von mind. 200 nm die laterale Diffusionslänge übersteigt. Damit kann eine obere Grenze für die laterale Exzitonen-Diffusionslänge von weniger als 100 nm (halber Durchmesser der Nanosäule) abgeschätzt werden.

Eine Berechnung der Exzitonen-Verteilung innerhalb der drei Quencher-Konfigurationen unter Berücksichtigung der Quenching-Qualität V und eines exponentiellen Erzeugungsprofils nach Lambert-Beer (siehe Abb. 7.2.3), liefert unter Anpassung an das gemessene Quenching aus den PL-Daten aus Abb. 7.2.2 eine Abschätzung der lateralen Exzitonen-Diffusionslänge von 15 bis 50 nm, anhand der Daten für die 120 bzw. 30 nm hohe DIP-Säulenstruktur. Die laterale Quenching-Qualität resultiert zu 20 % und ist damit geringer als die von 40 % in vertikaler Richtung. Die in Abbildung 7.2.3 gezeigte Exzitonen-Konzentration n_{Ex} , berücksichtigt nur den Einfluss eines lateralen Quenchings, ohne den zusätzlichen Beitrag einer oben bedeckenden Quencherlage. Der Beitrag des vertikalen Quenchings zum gemessenen Quenchingwert wurde nachträglich, aus Kenntnis des reinen vertikalen Quenchings, für die beiden Quencher-Konfigurationen berücksichtigt. Mit Kenntnis des Verlaufs der Exzitonen-Konzentration, kann das PL-Signal für die jeweilige Quenchergeometrie durch Integration über die laterale und vertikale Ausdehnung der DIP-Nanosäulen berechnet werden und damit das relative Quenching Q . Für die Simulation der lateralen Exzitonen-Diffusionslänge wurden zylindrische DIP-Nanosäulen mit einem lateralen Durchmesser von 200 nm angenommen. Im experimentell gemessenen PL-Signal können allerdings auch Bereiche größerer lateraler DIP-Ausdehnung infolge der lokal inhomogenen Säulenstrukturierung beitragen. Somit kann die berechnete laterale Diffusionslänge als eine untere Grenze der materialinhärenten Diffusionslänge gesehen werden. Aufgrund der geringeren Kopplung der Übergangsdipolmomente und des kleineren Förster-Radius (vgl. Kapitel 5) entlang der *in-plane* Richtungen in der DIP σ -Phase, ist eine geringere Exzitonen-Diffusionslänge in der (001)-Ebene als senkrecht dazu zu erwarten. Theoretische Berechnungen von Stehr et al. [SFE⁺14] bestätigen eine schwach ausgeprägte Anisotropie der Exzitonen-Diffusionslängen in a-, b- und c'-Richtung, mit der größten Exzitonen-Diffusionslänge von ~ 103 nm in c'-Richtung und geringeren Diffusionslängen von 75 nm und 77 nm in a- und b-Richtung.

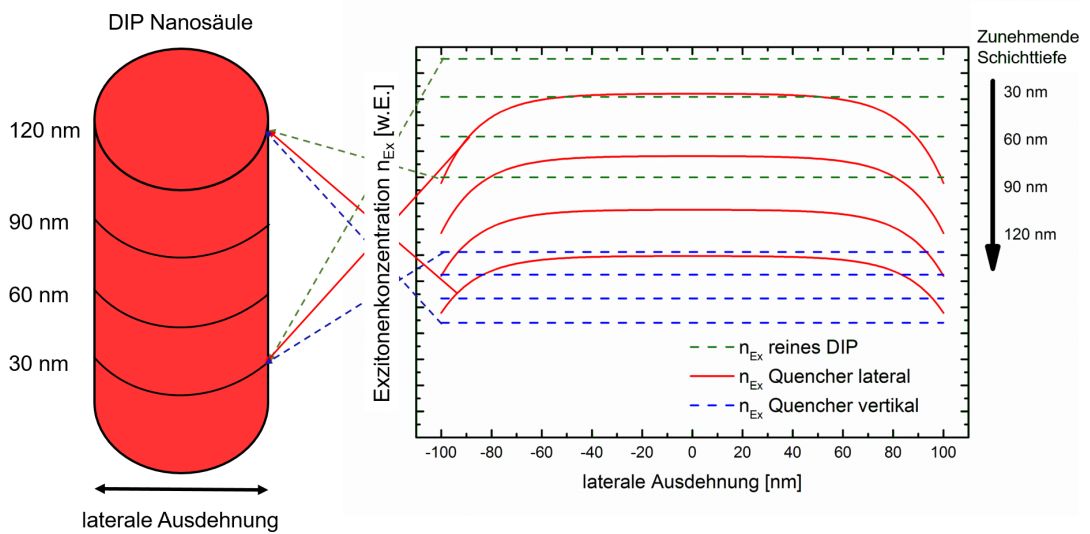


Abbildung 7.2.3: Verlauf der Exzitonen-Konzentration n_{Ex} im lateralen Querschnitt einer 200 nm breiten und 120 nm hohen DIP-Nanosäule, bei vier Schichttiefen von 30, 60, 90 und 120 nm. Die Exzitonen-Konzentration sowohl in der freien DIP-Nanosäule (grün gestrichelt) als auch in der, mit dem Quencher ausschließlich oben bedeckten (blau gestrichelt) ist im lateralen Querschnitt konstant. Unter Berücksichtigung eines lateralen Quenching-Einflusses, bei der mit Quencher ummantelten DIP-Nanosäule, nimmt n_{Ex} zum Rand der DIP-Nanosäule in Abhängigkeit der Quenching-Qualität V und L_D ab.

Um diese ersten quantitativen Aussagen über die laterale Exzitonen-Diffusion zu untermauern, müssten großflächig strukturierte, homogene DIP-Nanosäulenordnungen geringerer lateraler Ausdehnung, im Bereich von 30 nm bis 100 nm, hergestellt werden. Auch wenn sich deren Prozessierung momentan als schwierig erweist, zeigen diese Experimente, einen vielversprechenden Zugang auf, den richtungsabhängigen Exzitonen-Transport in organischen Dünnschichten zu analysieren.

8 Dynamische Exziton-Prozesse

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der Fokus der Untersuchungen auf die Natur und Reichweite des diffusiven Exziton-Transports im dynamischen Gleichgewicht gelegt. Allerdings konnten dabei nur Übergänge aus dem Grundzustand in den ersten elektronischen Zustand S_1 untersucht werden. Eine Korrelation zwischen der Schichtmorphologie und der Exziton-Diffusion in organischen Dünnschichten wurde aufgezeigt, welche in einer Zunahme der Exziton-Diffusionslänge mit höherer struktureller Ordnung mündete. Um jedoch komplementäre Informationen über den Einfluss der Morphologie auf die Lebensdauer und die Relaxationszeiten angeregter Zustände in organischen Dünnschichten zu erhalten, bedarf es der Untersuchung dynamischer Exziton-Prozesse. Die Auflösung dieser meist sehr schnell ablaufenden Prozesse im Subpikosekundenbereich bis zu einigen Nanosekunden ist mit Hilfe der Femtosekunden-Transienten-Absorptionsspektroskopie und der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC) möglich und wird für DIP-Schichten unterschiedlichen Ordnungsgrades in diesem Kapitel beschrieben.

8.1 Femtosekunden-Transiente-Absorptionsspektroskopie

8.1.1 DIP-Schichten unterschiedlichen Ordnungsgrades

Das dynamische Verhalten angeregter Zustände in DIP-Schichten unterschiedlichen Ordnungsgrades, aufgedampft bei verschiedenen Substrattemperaturen (von -180 °C , RT und 100 °C , vgl. Kapitel 5 und 6), wird mit Hilfe der Femtosekunden-Transienten-Absorptionsspektroskopie (Abschnitt 4.4.2) untersucht. Um eine möglichst hohe Absorption für die Pump-Probe-Experimente zu erhalten, wurden Schichtdicken von 200 nm bei einer Wellenlänge von 550 nm und 387 nm angeregt. Der Pump-Puls bei 550 nm regt die Probe in den vibronischen Grundzustand des ersten elektronischen Zustands $S_1(0-0)$ an. Alternativ kann der Pump-Puls bei 387 nm sowohl den vibronischen Grundzustand des zweiten elektronischen Zustands $S_2(0-0)$, als auch höhere vibronische Zustände des ersten elektronischen Zustands $S_1(0-n)$ anregen, vgl. Absorptionsspektrum in Abb. 5.1.7. Anschließend wurden die Proben mit einem Probe-Puls (Weißlichtpuls) über einen Bereich von 450 nm bis 700 nm (2,76 eV bis 1,77 eV) mit einer zeitlichen Auflösung im Pikosekundenbereich abgefragt.

In Abbildung 8.1.1 sind die 2D-Graphen der Änderung der optischen Dichte (ΔOD) als Funktion der Wellenlänge und der Zeit für die drei untersuchten DIP-Proben verschiedenen

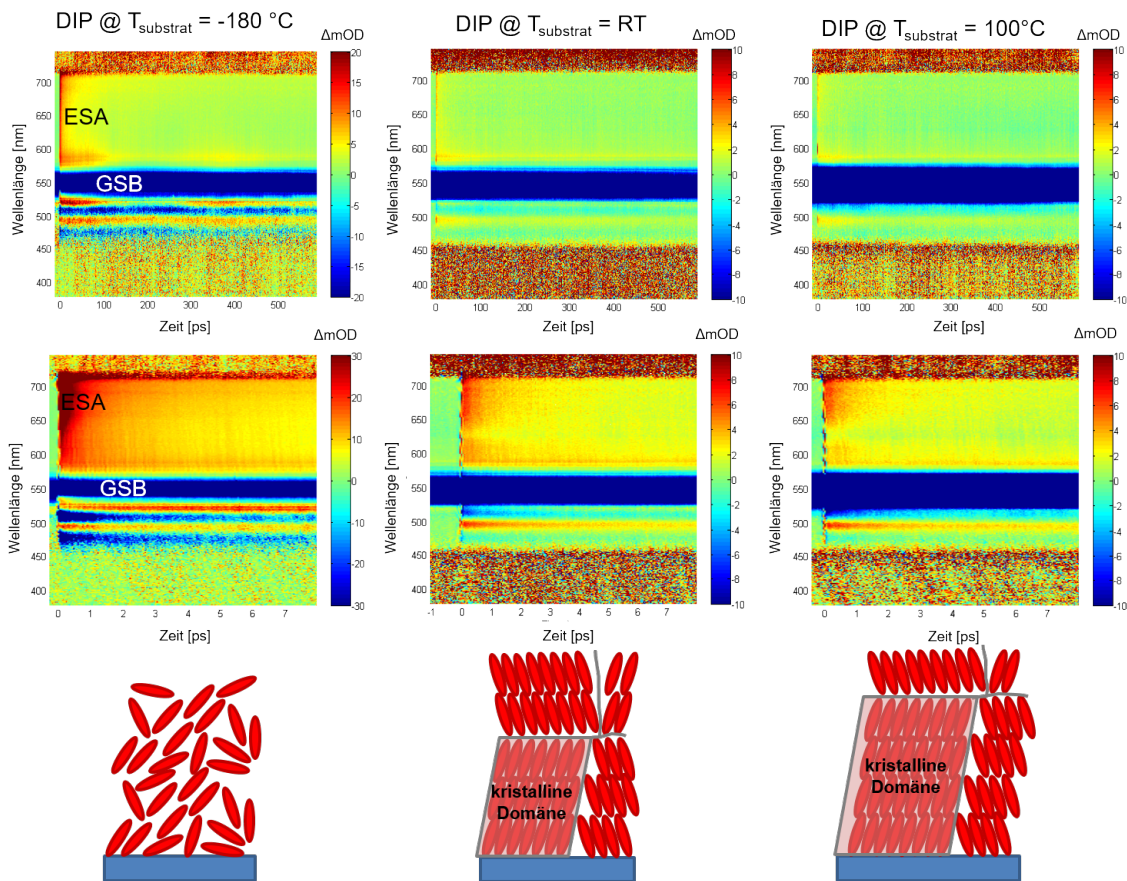


Abbildung 8.1.1: 2D Graphen der relativen optischen Dichte (ΔOD) als Funktion der Wellenlänge und der Zeit, detektiert nach einem Pump-Puls der Wellenlänge 550 nm und einem Scanbereich von 600 ps (Graphen oben) bzw. 8 ps (Graphen unten) für die drei morphologisch verschiedenen DIP-Schichten. Zur Verdeutlichung des unterschiedlichen Ordnungsgrades ist schematisch das jeweilige DIP-Wachstumsverhalten dargestellt.

Ordnungsgrades bei einer Anregungswellenlänge des Pump-Pulses von 550 nm gezeigt. Alle 2D-Spektren wurden mit einem Pump-Puls der Dauer 50 fs und einer Zeitaufösung von 150 fs gemessen, wobei die oberen 2D Spektren über einen Bereich von 600 ps und die unteren, mit einer kürzeren Schrittweite, in einem Bereich von 8 ps analysiert wurden. In allen drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Proben ist ein negativer Wert der Änderung der optischen Dichte ΔOD , bei den Wellenlängen 550 nm, 510 nm und 480 nm über die gemessene Zeitskala detektierbar. Eine negative ΔOD bedeutet eine erhöhte Transmission bei diesen Wellenlängen nach Anregung mit dem Pump-Puls im Vergleich zur reinen Weißlicht-Transmission. Dieser Effekt ist dem Grundzustands-Bleichen („*ground state bleaching*“, GSB) zuzuordnen. Der intensive Pump-Puls regt idealerweise wenige Prozent der Moleküle des Systems in einen angeregten Zustand an. Somit ist der Grundzustand entleert und kann folglich nicht mehr absorbieren, was als „bleichen“ bezeichnet wird. Da das GSB über den gesamten Zeitraum von 600 ps auftritt, wurden zusätzlich an den drei DIP-Proben Messungen in einem Zeitbereich

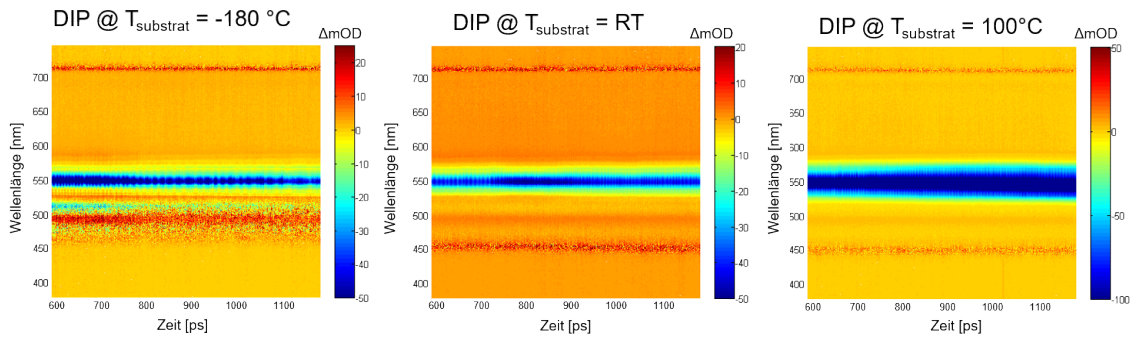


Abbildung 8.1.2: 2D Graphen der relativen optischen Dichte (OD) als Funktion der Wellenlänge und der Zeit, detektiert bei einer Zeitverzögerung von 600 ps nach einem Pump-Puls der Wellenlänge 550 nm für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten.

von 600 ps bis 1,2 ns durchgeführt. Hierzu wurde wiederum ein Pump-Puls der Wellenlänge 550 nm und ein Scanbereich von 600 ps verwendet, jedoch setzte das Abfragen durch den Probe-Puls erst nach einer Zeitverzögerung von 600 ps ein. Auch diese Daten weisen ein zeitlich unverändertes Bestehen des GSB auf, siehe Abb. 8.1.2. Daraus ist zu schließen, dass der angeregte S_1 -Zustand aller drei DIP-Proben eine weitaus größere Lebensdauer besitzt als 1,2 ns. Zusätzlich zum GSB ist in allen drei DIP-Proben in einem breiten Spektralbereich von 490 nm bis 700 nm eine kurzlebige Absorption des angeregten Zustands („*excited state absorption*“, ESA) detektierbar. Diese kurzlebige Anregung ist in den zeitlich höher aufgelösten 2D Graphen mit einer Zeitskala von 8 ps, siehe Abb. 8.1.1 unten, deutlicher sichtbar. Da sich das ESA-Signal über den gesamten messbaren Wellenlängenbereich erstreckt, ist nicht auszuschließen, dass dieses auch außerhalb des detektierbaren Bereiches auftritt. In den polykristallinen DIP-Proben ($T_{Substrat} = RT$ und 100 °C) wird das ESA-Signal bei 630 nm von einem schwach ausgeprägten PL-Signal der DIP-Schicht überlagert, weshalb der im gesamten Wellenlängenspektrum auftretende Verlauf der ESA bei dieser Wellenlänge abzuweichen scheint. Der spektral ausgedehnte Bereich weist auf die Existenz eines energetisch breit anregbaren Zustands S_n oberhalb des S_1 -Zustandes hin. Da das DIP-Molekülgerüst sehr starr ist, liegt es nahe, dass dessen Symmetrie bei Anregung nicht stark gestört wird, was in einer hohen Zustandsdichte und breiten Bändern der höher angeregten Zustände resultiert. Somit weisen die transienten Absorptionsdaten darauf hin, dass es oberhalb des S_1 -Zustandes viele, dicht beieinander liegende Zustände gibt, welche angeregt werden können. Dieser Sachverhalt ist schematisch anhand eines Jablonski-Diagramms in Abbildung 8.1.3 dargestellt. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten des ESA-Signals wurde der zeitliche Abfall von ΔOD bei 680 nm und 490 nm, welche den Bereich der energetisch niedrigen und hohen Absorption repräsentieren, mittels eines dreifachen (bei einer Scandauer von 600 ps, siehe Abb. 8.1.1 oben) und eines zweifachen (bei einer kurzen Scandauer von 8 ps, siehe Abb. 8.1.1 unten)

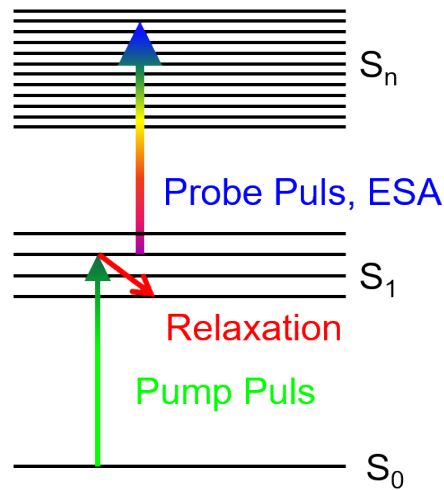


Abbildung 8.1.3: Jablonski-Diagramm zur Darstellung des energetisch breiten ESA-Signals.

exponentiellen Fits bestimmt. Der exponentielle Fit hat im Allgemeinen folgende Form:

$$\Delta OD = (\Delta OD)_0 + \sum_n A_n e^{-(t-t_0)/\tau_n}. \quad (8.1.1)$$

Es werden multi-exponentielle Abfälle beobachtet, die durch die Verteilung der Exzitonon-Delokalisationslängen in der Probe, oder bei stark unterschiedlichen Zeitkonstanten der beitragenden Zustände, welche zum zeitlichen Abfall beitragen [GGL94, LGMD93, MTMK94], erklärt werden können.

In Abbildung 8.1.4 ist exemplarisch der zeitliche ESA-Abfall bei einer Wellenlänge von 680 nm und einer Scandauer von 600 ps gezeigt. Die Zeitkonstanten des ΔOD Abfalls für die drei untersuchten DIP-Proben sind für beide Scanbereiche in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Zusätzlich zu einer sehr kurzen Lebensdauer von einigen Pikosekunden können durch die Anpassung im langen Scanbereich bis 600 ps auch größere Zeitkonstanten im Bereich von 10 ps und 100 ps detektiert werden. Tendenziell sind kleinere Zeitkonstanten bei 680 nm Anregungswellenlänge für die hochgeordnete polykristalline DIP-Schicht, aufgebracht bei einer Substrattemperatur von 100 °C, erkennbar. Die größten Zerfallskonstanten bzw. langlebigsten Zustände weist die bei Raumtemperatur aufgebrauchte DIP-Schicht auf. Eine Betrachtung der Amplitudengewichtung des dreifach exponentiellen Fits bei einer Anregungswellenlänge von 680 nm und einer Scandauer von 600 ps zeigt, dass dies auf einen höheren Beitrag durch lange Relaxationszeiten von bis zu 100 ps mit zunehmender kristalliner Ordnung zurückzuführen ist. Da die Existenz niederenergetischer Phononenmoden mit kristalliner Ordnung zunimmt, kann auf eine stärkere Wechselwirkung der Exzitonon mit niederenergetischen Phononen geschlossen werden.

Bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm sind die Zeitkonstanten für die drei DIP-Schichten nahezu identisch, mit Ausnahme der bei Raumtemperatur abgeschiedenen DIP-

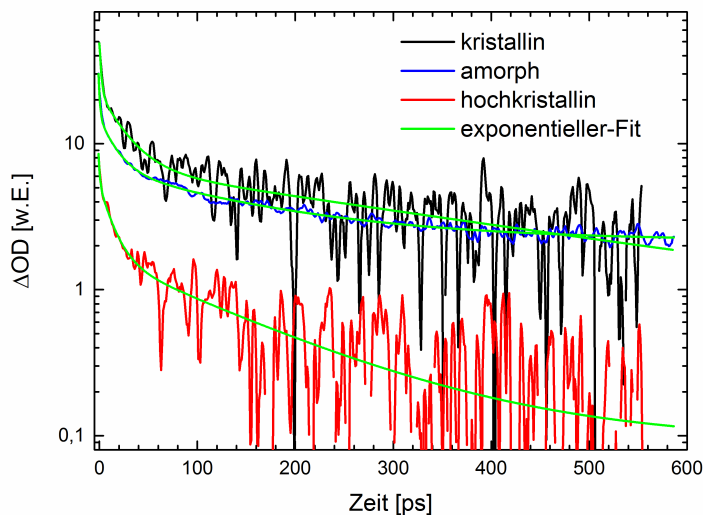


Abbildung 8.1.4: Zeitlicher Abfall des ESA-Bandmaximums für drei unterschiedlich kristalline DIP-Proben gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 680 nm in einem Scanbereich von 600 ps. Der Verlauf der jeweiligen exponentiellen Anpassung ist grün dargestellt. Zur besseren Darstellung wurden die Daten mit Hilfe eines gleitenden Durchschnitts von je 5 Messpunkten geglättet.

Probe, welche eine kürzere Abklingzeit besitzt. Im Vergleich zur zeitlichen Dynamik des Absorptionssignals bei $\lambda = 680$ nm, ist die Relaxation bei $\lambda = 490$ nm schneller. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Auswertung der Zeitkonstanten bei $\lambda = 490$ nm aufgrund der Überlagerung des GSB-Signals durch die vibronische Progression des Grundzustandes bei 510 nm und 480 nm schwierig ist, da der Datensatz keinen eindeutigen exponentiellen Abfall von ΔOD sondern vielmehr eine Oszillation von ΔOD aufweist. Aufgrund der schwachen Absorption der beiden polykristallinen DIP-Proben bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm konnte nur eine geringe Änderung der optischen Dichte im zeitlichen Verlauf des Spektrums detektiert werden. Aus diesem Grund wurde, um die Absorption des Anregungspulses in den DIP-Proben zu erhöhen, eine Anregungswellenlänge von 387 nm gewählt. Zusätzlich zur besseren Absorption durch das Medium hat diese Wellenlänge den Vorteil, nicht im Wellenlängenbereich des Weißlicht-Probe-Pulses zu liegen und somit, im Gegensatz zur Anregungswellenlänge von 550 nm, den Spektralbereich des GSB-Signals nicht zusätzlich zu verbreitern. Vergleichbar mit einer Anregungswellenlänge von 550 nm wird ebenfalls bei einer Anregungswellenlänge von 387 nm der S_1 -Zustand angeregt, jedoch in diesem Fall seine höherliegenden vibronischen Zustände.

Die gemessenen 2D Spektren in Abhängigkeit der Zeit für einen Pump-Puls der Wellenlänge $\lambda = 387$ nm und einem Scanbereich von 600 ps sind in Abbildung 8.1.5 dargestellt. Der kurze Scan mit einer Zeitdauer von 8 ps wurde zum Vergleich für die jeweils kristallinen und amorphen DIP-Schichten durchgeführt. Diese Spektren zeigen im Vergleich zu den Spektren bei

| Zeit τ_n [ps] (Amplitudengewichtung [%]) | | | |
|---|----------------|---------------|--------------|
| langer Scan 600 ps | | | |
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
| $\lambda = 680$ nm | | | |
| hochkristallin | 139,7 (24,4 %) | 13,5 (54,7 %) | 1,2 (20,9 %) |
| kristallin | 413,5 (13,8 %) | 25,0 (32,6 %) | 1,8 (53,5 %) |
| amorph | 156,0 (1,8 %) | 16,4 (4,2 %) | 1,3 (93,9 %) |
| $\lambda = 490$ nm | | | |
| hochkristallin | 129,7 | | |
| kristallin | 82,9 (58,8 %) | 1,2 (41,2 %) | |
| amorph | 128,2 | | |
| (kurzer Scan 8 ps) | | | |
| | τ_1 | τ_2 | |
| $\lambda = 680$ nm | | | |
| hochkristallin | 1,23 | | |
| kristallin | 2,40 (51,5 %) | 0,25 (48,5 %) | |
| amorph | 2,38 (30,7 %) | 0,34 (69,3 %) | |
| $\lambda = 490$ nm | | | |
| hochkristallin | 1,84 | | |
| kristallin | 1,84 | | |
| amorph | 1,58 (22,5 %) | 0,62 (77,5 %) | |

Tabelle 8.1: Zeitkonstanten des zeitlichen Abfalls der ESA bei einer Pump-Puls-Anregung von 550 nm bestimmt mittels einer multi-exponentiellen Anpassung bei den Wellenlängen $\lambda = 680$ nm und 490 nm. In den Klammern steht jeweils die prozentuale Amplituden-Gewichtung des Fits.

einer Pump-Puls-Wellenlänge von 550 nm ebenfalls eine sehr breite, kurzlebige ESA, welche sich über das gesamte gemessene Spektrum von 450 nm bis 700 nm erstreckt. Aufgrund der höheren Absorption bei der verwendeten Pump-Puls-Wellenlänge ist das Signal der ΔOD deutlich ausgeprägter. Zusätzlich zum ESA-Signal im Wellenlängenbereich von 580 nm bis 700 nm ist für alle drei DIP-Schichten eine Überlagerung des PL-Signals bei 630 nm und 680 nm zu erkennen. Zur besseren Darstellung sind in Abbildung 8.1.6 die spektralen Verläufe bei drei Zeiten (1 ps, 4 ps und 100 ps) für die untersuchten DIP-Schichten dargestellt. In dieser Auftragung wird insbesondere der zeitliche Abfall der ESA im Wellenlängenbereich von 580 nm bis 700 nm deutlich. Zur Bestimmung des zeitlichen Abfalls des ESA-Signals wurden wie zuvor bei der Pump-Puls-Wellenlänge von 550 nm die Zeitkonstanten bei den Wellenlängen 530 nm und 680 nm mit Hilfe einer exponentiellen Anpassung bestimmt. Wie zuvor bei der Anregungswellenlänge von 550 nm war eine Auswertung bei 490 nm für die amorphe DIP-Schicht nicht möglich. Aus diesem Grund wurde die nächst höherliegende Wellenlänge von 530 nm als repräsentativ für den höher-energetischen Bereich der ESA gewählt. Exemplarisch ist diese Anpassung bei $\lambda = 530$ nm und 680 nm für den langen Scanbereich bis 600 ps in Abbildung 8.1.7 gezeigt. Die Zerfallskonstanten des jeweiligen zeitlichen Abfalls der ESA sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Diese Zerfallskonstanten sind vergleichbar mit den zuvor be-

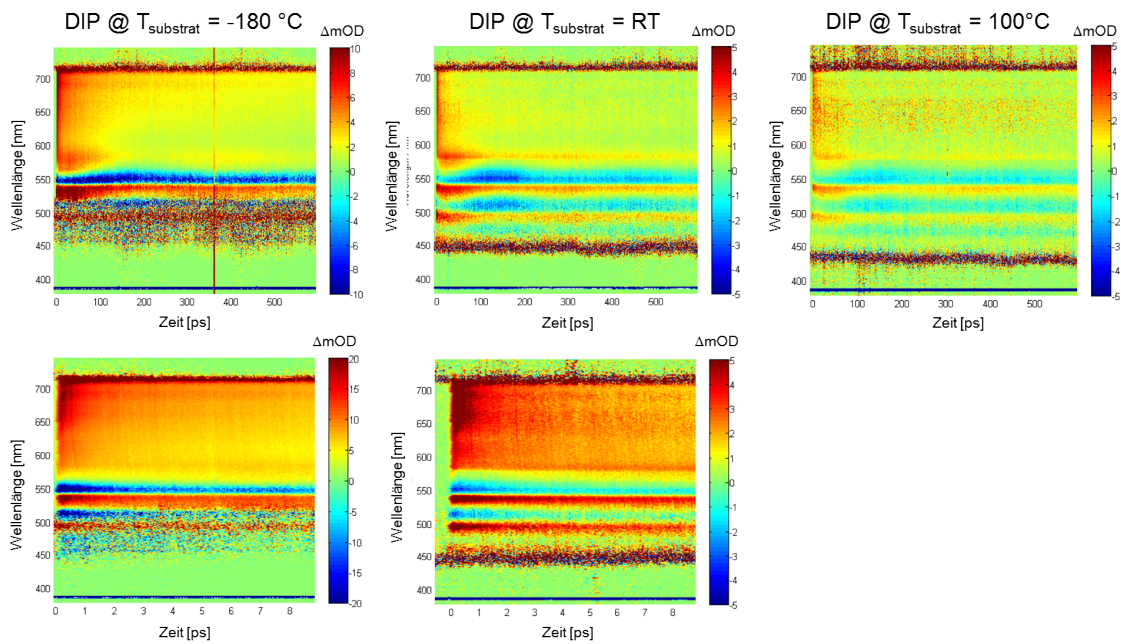


Abbildung 8.1.5: 2D Graphen des Wellenlängenspektrums für drei morphologisch unterschiedliche DIP-Schichten als Funktion der Zeit, detektiert nach einem Pump-Puls der Wellenlänge 387 nm.

stimmt Zeitkonstanten in Tabelle 8.1, bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm. Jedoch sind die Zeitkonstanten, mit Ausnahme der bei Raumtemperatur aufgedampften DIP-Schicht, größer als die zuvor in Tabelle 8.1 bestimmten. In diesen Messungen zeigt sich der deutliche Trend einer geringeren Zerfallszeit für die polykristallinen DIP-Schichten im Vergleich zur amorphen DIP-Schicht. Zudem weist die ESA bei 530 nm eine Zerfallszeit auf, welche zum Teil um mehr als das Doppelte größer ist als die bei 680 nm. Im Gegensatz zur Situation bei einer Pump-Puls-Anregungswellenlänge von 550 nm zeigt die Amplitudengewichtung des multi-exponentiellen Fits bei $\lambda = 680$ nm eine Dominanz der kurzen Relaxationszeiten von einigen Pikosekunden für alle drei DIP-Schichten. Die ermittelten Zeitkonstanten beschreiben die energetische Umverteilung des S_1 -Zustands infolge der Thermalisierung der angeregten höheren Zustände S_n . Der schnelle Abfall von nur einigen Pikosekunden entspricht dem einer bimolekularen Rekombination, z. B. durch Auger Prozesse ($\sim 0,1 - 1$ ps) [MTMK94], oder unter Berücksichtigung der hohen Leistungsdichte des Anregungspulses, durch Exziton-Exziton-Annihilation (~ 1 ps) [LGMD93, AWW⁺13]. Desweiteren kann diese kurze Lebensdauer auch kurzlebigen strahlenden Zentren flacher Fallenzustände zugeordnet werden [AWW⁺13]. Eine weitere mögliche Zuordnung der beiden kurzen Zerfallszeiten im Bereich von 1 ps und 10 ps kann zudem auf das Vorhandensein sowohl direkter, als auch indirekter „self-trapping“ Prozesse, welche beispielsweise in einem Pyren-Kristall mit Zerfallszeiten von 4 ps und 59 ps berichtet werden [Mat95], erklärt werden.

Die Relaxation auf längeren Zeitskalen kann über die Thermalisierung im Zwei-Temperatur-Modell beschrieben werden. Zunächst thermalisieren die angeregten Zustände über vibroni-

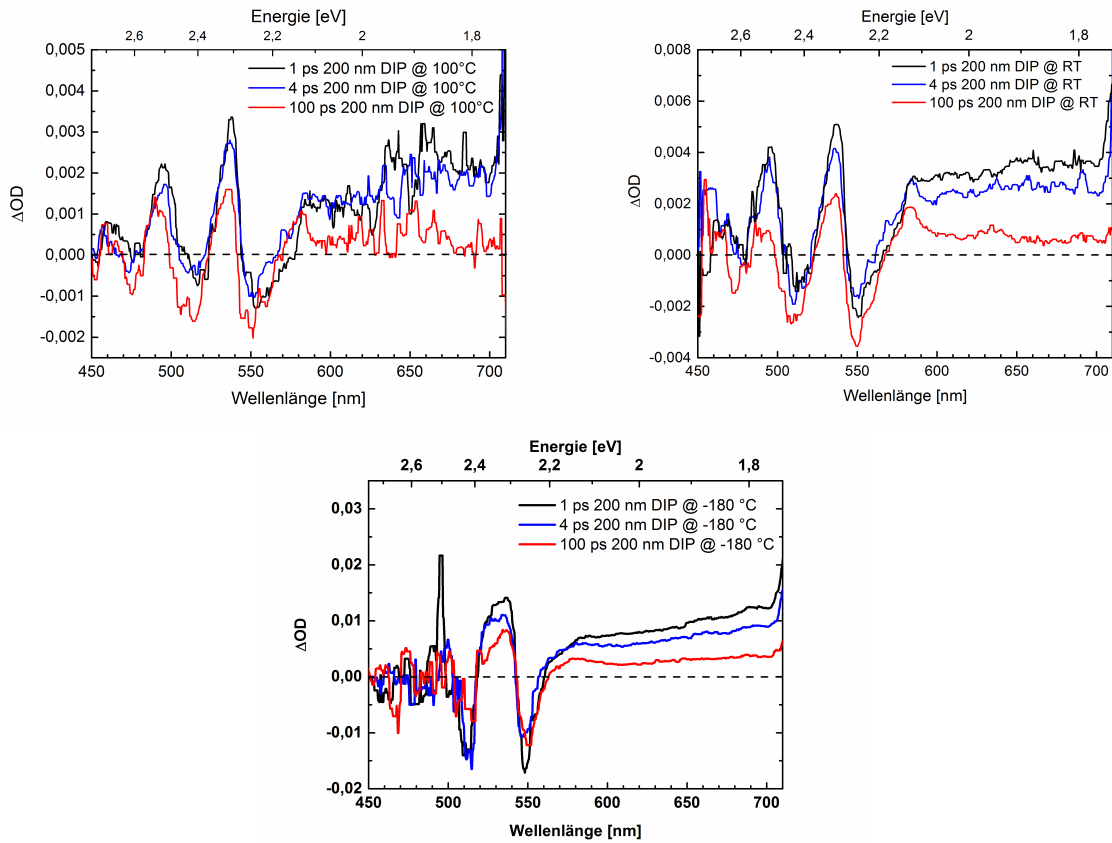


Abbildung 8.1.6: Spektrale Verläufe bei drei Zeiten (1 ps, 4 ps und 100 ps) für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Proben.

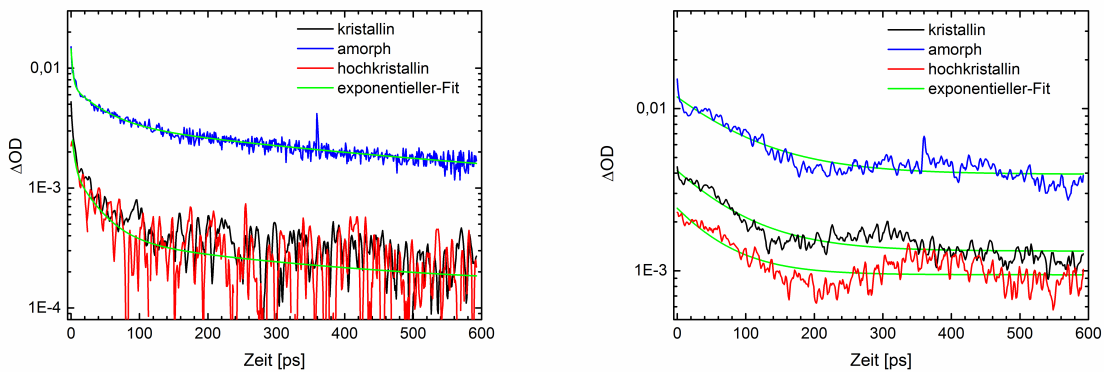


Abbildung 8.1.7: Exponentielle Anpassung (grün) an den zeitlichen Abfall der ESA bei $\lambda = 680$ nm (links) und 530 nm (rechts) für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Proben bei einer Anregungswellenlänge von 387 nm. Zur besseren Darstellung wurden die Daten mit Hilfe eines gleitenden Durchschnitts von je 5 Messpunkten geglättet.

sche Relaxation auf einer Zeitskala von einigen 10 ps [GGL94] (vgl. Tabellen 8.1 und 8.2) und geben dann ihre Energie über Kopplung an Phononen an das Gitter ab [PO97, Mes08, Pon02].

| Zeit τ_n [ps] (Amplitudengewichtung [%]) | | | |
|---|----------------|---------------|---------------|
| langer Scan 600 ps | | | |
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
| $\lambda = 680$ nm | | | |
| hochkristallin | 327,1 (7,6 %) | 32,8 (34,2 %) | 3,82 (58,1 %) |
| kristallin | 229,7 (8,2 %) | 21,3 (33,6 %) | 1,6 (58,2 %) |
| amorph | 500,8 (19,5 %) | 43,5 (27,2 %) | 2,5 (53,3 %) |
| $\lambda = 530$ nm | | | |
| hochkristallin | 63,2 | | |
| kristallin | 80,26 | | |
| amorph | 95,0 | | |
| kurzer Scan 8 ps | | | |
| | τ_1 | τ_2 | |
| $\lambda = 680$ nm | | | |
| kristallin | 3,37 (40,6 %) | 0,34 (59,4 %) | |
| amorph | 4,10 (42,3 %) | 0,49 (57,7 %) | |
| $\lambda = 530$ nm | | | |
| kristallin | 2,94 (46,6 %) | 0,48 (53,4 %) | |
| amorph | 0,95 | | |

Tabelle 8.2: Zeitkonstanten des zeitlichen Abfalls der ESA bestimmt mittels einer exponentiellen Anpassung bei den Wellenlängen $\lambda = 680$ nm und 530 nm und einer Pump-Puls-Anregung bei 387 nm. In Klammern steht jeweils die prozentuale Amplituden-Gewichtung des mehrfachen exponentiellen Fits.

Die inelastische Streuung der angeregten Zustände an Gitterphononen hängt von der Energie bis zur Thermalisierung und der Zustandsdichte der Phononen als Funktion der Energie ab. Materialien mit einer niedrigen Debye-Temperatur (niederenergetische Phononen), wie sie im Allgemeinen in organischen Materialien vorliegt [SW07, OBH09], benötigen für die Energiedissipation mehrere inelastische Exziton-Phonon-Prozesse. Die Exziton-Phonon Kopplungsenergie liegt bei organischen Halbleitern in der Größenordnung von 10^{-1} bis einigen meV und ist von der gleichen Größenordnung wie das Transfer-Integral [CCdSF⁺07], im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, bei welchen das Transfer-Integral eine Größenordnung von $0,1 - 1$ eV besitzt. Deshalb bewirken bereits kleine Auslenkungen der Moleküle aus ihrer Ruhelage (Phononen) eine starke Variation im Transfer-Integral und damit im Exziton-Transport. Aus diesem Grund dauert die Relaxation im Vergleich zu Materialien mit einer hohen Debye-Temperatur länger [FSTB92] und liefert Hinweise auf die Ursache für die beobachteten langen Relaxationszeiten. In GaAs beträgt die Relaxationszeit höher angeregter Exziton zum Zentrum der Brillouin Zone ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) durch Wechselwirkung mit akustischen Phononen ca. 30 ps bei einer Temperatur von 10 K [BR92]. Aufgrund der geringeren Debye-Temperatur organischer Materialien lassen sich die gemessenen Relaxationszeiten der ESA sehr gut mit dem Bild einer Relaxation aufgrund der Exziton-Phonon-Wechselwirkung vereinbaren. Zudem ist die thermische Besetzung der Phononenbänder bei Raumtemperatur aufgrund der niedrigen Debye-Frequenz, im Bereich von $3,5$ THz, im Vergleich zur Anorganik, im Bereich von z.B.

14 THz für Silizium, groß. Die lediglich bei $\lambda = 680$ nm beobachteten langen Zeitkonstanten von einigen 100 ps sind sehr gut mit diesem Bild vereinbar.

Der Unterschied in den gemessenen Zeitkonstanten für unterschiedliche Pump-Wellenlängen kann anhand der jeweils zugeführten Anregungsenergie im Bild der Relaxation über Phononenstöße erklärt werden, da die Relaxationsprozesse über Kopplung mit verschiedenen, energieabhängigen Phononenmoden stattfinden. Ein Vergleich zwischen den einzelnen Relaxationszeiten der drei unterschiedlichen DIP-Schichten lässt eine tendenzielle Abnahme der Relaxationszeit als Funktion der strukturellen Ordnung erkennen. Dies ist damit zu erklären, dass eine höhere strukturelle Ordnung der Schicht mehr anregbare Zustände besitzt.

Die Davydov-Aufspaltung der Frenkel-Zustände resultiert aus der elektronischen Kopplung zwischen den angeregten Zuständen zweier Moleküle, siehe Abbildung 8.1.8. Diese Kopplung wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bzw. Förster-Wechselwirkung der oszillierenden Übergangsdipole beider Monomere während des Anregungsprozesses dominiert [Sch03a, KREB65]. Betrachtet man einen Kristall, so müssen weitere wichtige Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Diese resultieren aus den angrenzenden Molekülen. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung langreichweitig mit $1/R^3$ abnimmt, mit R als Abstand zwischen den Monomerzentren, können die anderen Wechselwirkungen nicht vernachlässigt werden. Diese werden entsprechend mit der Annahme genähert, dass sie entlang der π -Stapelung ebenfalls mit R^3 abnehmen. Somit können die Anregungsenergien ΔE_S^i der beiden Frenkelzustände $i = \{1, 2\}$ im Festkörper über folgenden Gleichung genähert werden [Set12]:

$$\begin{aligned}\Delta E_S^i &\approx 2 \cdot \left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \frac{1}{5^3} + \dots\right) (\Delta E_d^i - \Delta E_m) + \Delta E_m, \\ \Delta E_S^i &= 2 \cdot \zeta(3) \cdot (\Delta E_d^i - \Delta E_m) + \Delta E_m,\end{aligned}\tag{8.1.2}$$

mit der Riemannsches ζ -Funktion, $\zeta(3) \approx 1,202$ als der sogenannten Apéry-Konstante sowie ΔE_d^i und ΔE_m als den Anregungsenergien des Dimers und Monomers. In Abbildung 8.1.8 ist die Entwicklung des S_1 -Zustands von einem Monomer über einen Dimer bis hin zum unendlich ausgedehnten Kristall, basierend auf der Näherung durch die Apéry-Konstante dargestellt. Je kristalliner die Schicht, desto größer ist die Kopplung zwischen den Molekülen und damit die Delokalisierung über die Monomere. Somit besitzt eine kristalline Schicht eine höhere Zustandsdichte, d. h. mehr Zustände über die der angeregte Zustand zerfallen kann. Im Allgemeinen besitzen die energetisch höherliegenden Niveaus eines aufgespaltenen Zustands im kristallinen Festkörper eine kurze Lebensdauer τ , gegenüber den tieferliegenden Energieniveaus. Somit zerfällt der angeregte Zustand einer hochgeordneten Schicht über höhere Zustände mit einer kürzeren Lebensdauer, als in ungeordneten Schichten. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 8.1.9 anhand eines Jablonski-Diagramms schematisch dargestellt. In gleicher Weise begünstigt die Wechselwirkung des angeregten Zustands mit niederenergetischen Phononen eine kürzere Relaxationszeit. Je hochgeordneter die Schicht ist, desto mehr Phononenmoden stehen zur Verfügung, über welche der angeregte Zustand relaxieren kann.

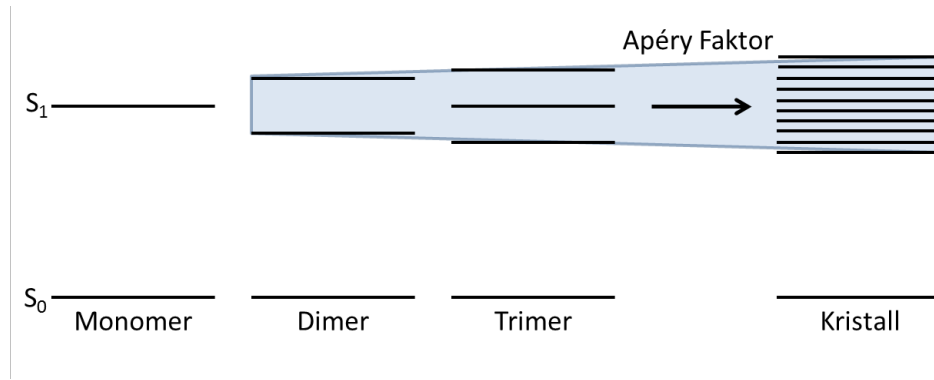


Abbildung 8.1.8: Schematische Darstellung der Zunahme der Zustandsdichte des S_1 -Zustandes beim Übergang von einem Monomer, über ein Dimer, zu einem Aggregat, beschrieben durch den Apéry-Faktor.

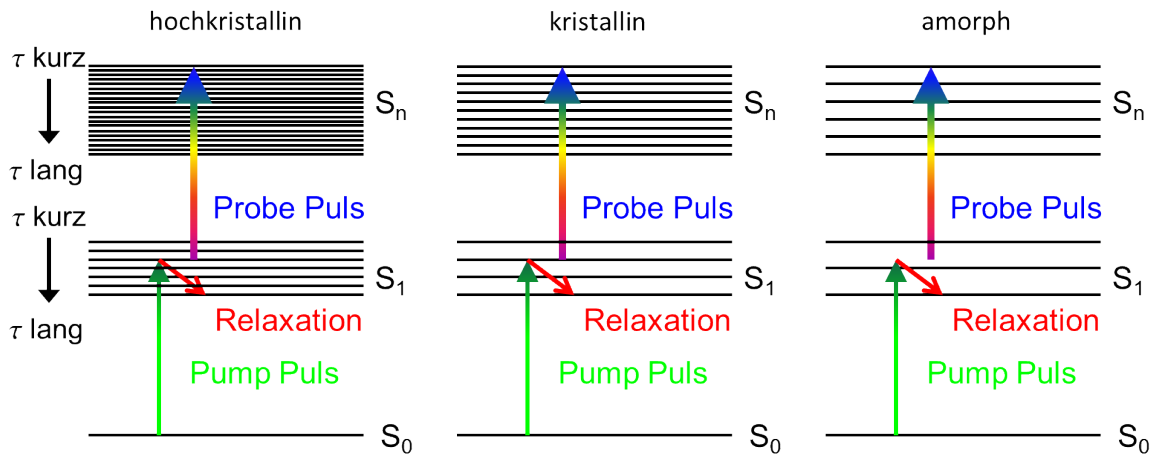


Abbildung 8.1.9: Jablonski-Diagramm der Relaxationsprozesse in drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten. Hochgeordnete kristalline Strukturen (DIP-Filme bei $T_{Substrat} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) besitzen kürzere Relaxationszeiten, linkes Diagramm, als ungeordnete Strukturen (DIP-Filme bei $T_{Substrat} = -180 \text{ }^\circ\text{C}$), rechtes Diagramm.

Einer kurzen Relaxationszeit wirkt die Tatsache entgegen, dass eine hohe Zustandsdichte der angeregten Zustände S_n eine größere Wahrscheinlichkeit besitzt, dass ein Übergang der Art $S_1 \rightarrow S_n$ stattfinden kann. Somit besitzen hochgeordnete halbleitende molekulare Schichten eine höhere Wahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustand S_1 in höhere Zustände S_n , welche in einer längeren Relaxationszeit resultieren können. Damit wäre eine höhere Relaxationszeit bei einer Pump-Puls-Wellenlänge von 387 nm mit einer höheren Anregungsrate eines angeregten Zustands zu erwarten. Zudem wird bei Betrachtung des DIP-Absorptionsspektrums in Abb. 6.2.4, deutlich, dass ein Pump-Puls von 387 nm in kristallinen Schichten mit größerer Wahrscheinlichkeit den S_2 -Zustand anregt, wohingegen in amorphen Schichten der S_1 -Beitrag dominiert. Der Unterschied in den angeregten Zuständen kann die starke Erhöhung der Relaxationszeit der amorphen Schicht bei einem Pump-Puls von 387 nm erklären. Jedoch weist

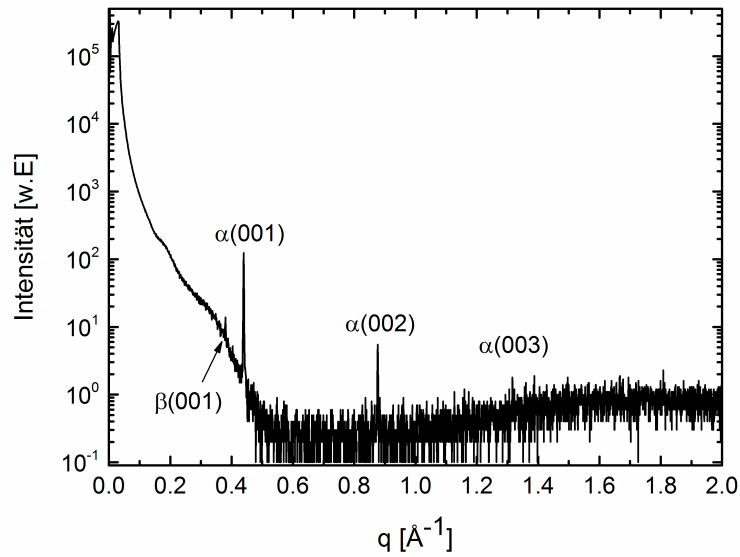


Abbildung 8.1.10: Bragg-Spektrum eines DIP-Einkristalls. Im Graphen zugeordnet sind jeweils die Ordnungen der α - und β -Phase.

die höhere Gewichtung der sehr kurzen Relaxationszeit bei allen drei DIP-Schichten darauf hin, dass höhere Anregungszustände im Allgemeinen eine kürzere Lebensdauer besitzen. Desweiteren kann eine Aufhebung der sterischen Repulsion in der amorphen DIP-Schicht das Erreichen einer konischen Durchschneidung der beteiligten Potentialflächen und damit einem Exziton-Selbsteinfang begünstigen, vgl. Kapitel 5.2. Dieser Prozess würde ebenfalls die Relaxationszeit erhöhen.

8.1.2 DIP-Einkristall

Um die Schlussfolgerungen zum Einfluss der Morphologie auf die Relaxationsdynamik höher angeregter Zustände in DIP zu verifizieren, wurden Femtosekunden-Transiente-Spektroskopie-Analysen an einem DIP-Einkristall durchgeführt. Im Gegensatz zu DIP-Dünnschichten liegt die Volumenstruktur von DIP-Einkristallen bei Temperaturen kleiner als 403 K in der triklinen α -Phase mit vier Molekülen pro Einheitszelle vor [HPT⁺07]. Dies wurde mit Hilfe von XRD-Messungen an dem untersuchten DIP-Einkristall, siehe Abb. 8.1.10, bestätigt. Jedoch ist im XRD-Spektrum zusätzlich, zu den detektierbaren Reflexen höherer Ordnung der α -Phase, auch ein schwächer ausgeprägter Bragg-Peak der β -Phase, welche der σ -Phase in Dünnschichten entspricht, auflösbar. Der Netzebenenabstand der α -Phase ergibt sich zu 14,3 Å. Aus der Halbwertsbreite des Bragg-Peaks 1. Ordnung der α -Phase konnte mit Hilfe der Scherrer-Formel (siehe Gl. 4.2.6) eine, limitiert durch die instrumentelle Verbreiterung, minimale Kristallhöhe von 400 nm bestimmt werden.

In Abbildung 8.1.11 sind die gemessenen spektralen 2D Intensitätskarten in Abhängigkeit

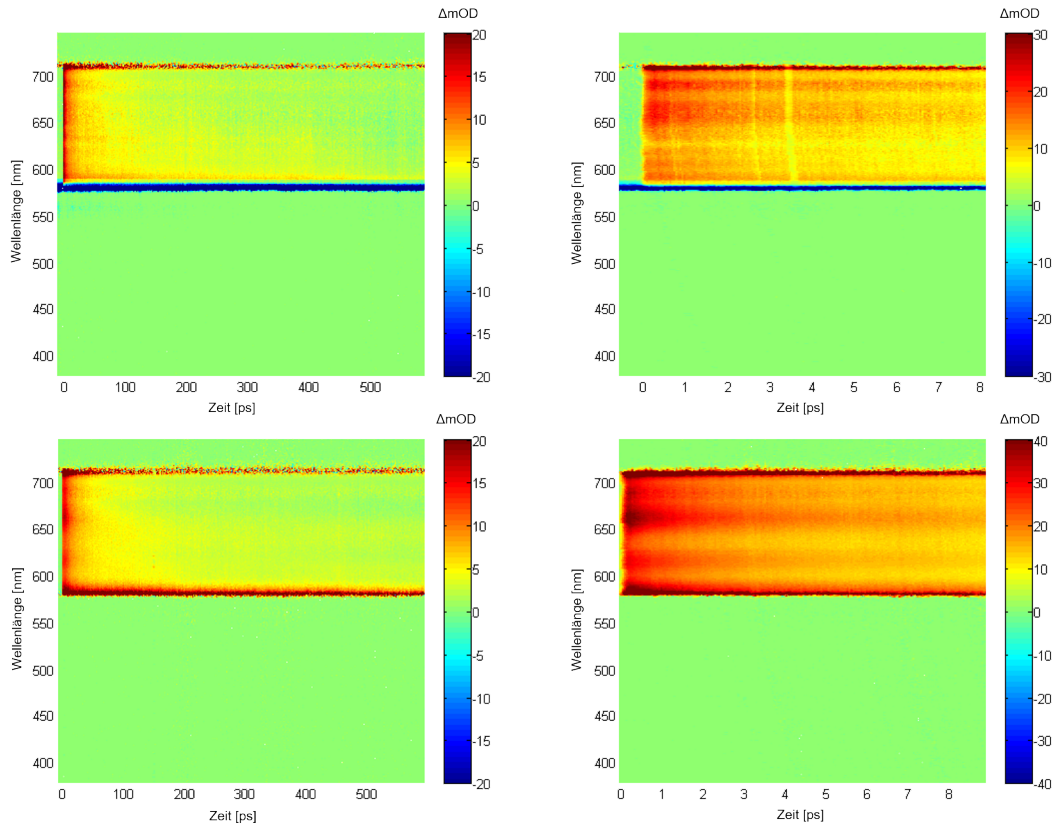


Abbildung 8.1.11: Spektrale 2D Intensitätsgraphen als Funktion der Zeit eines DIP-Einkristalls bei zwei unterschiedlichen Pump-Puls-Wellenlängen von 550 nm (oben) und 387 nm (unten), sowie für zwei unterschiedliche Scanbereiche von 600 ps (links) und 8 ps (rechts).

der Zeit für einen DIP-Einkristall bei zwei Pump-Puls-Anregungswellenlängen von 550 nm (oben) und 387 nm (unten) gezeigt. Zudem ist zur jeweiligen Anregungswellenlänge der lange Scanbereich bis 600 ps (links), als auch der kurze Scanbereich bis 8 ps (rechts), gezeigt. Aufgrund seiner Dicke von mehreren hundert Mikrometern besitzt der Kristall eine sehr hohe Absorption, weshalb nur eine Transmission des Weißlichtspektrums oberhalb der Absorptionswellenlängen von 550 nm detektierbar ist. In Analogie zu den DIP-Dünnschichten zeichnet sich im zeitlich aufgelösten Spektrum des DIP-Einkristalls eine kurzlebige, spektral breite ESA im Wellenlängenbereich von 580 nm bis 700 nm ab. Ebenso ist eine Überlagerung des PL-Signals bei den Wellenlängen 590 nm, 630 nm und 690 nm beobachtbar. In Abbildung 8.1.12 ist exemplarisch der spektral aufgelöste zeitliche Abfall des ESA-Signals nach 1 ps, 4 ps und 100 ps, gemessen bei einer Pump-Anregungswellenlänge von 387 nm, gezeigt. In diesem Graphen tritt zusätzlich zum zeitlichen Abfall des Messsignals die Überlagerung der PL des DIP-Einkristalls in Form breiter Minima bei ca. 600 nm, 630 nm und 690 nm auf. Um eine Vergleichbarkeit mit den DIP-Schichten zu gewährleisten, wurden jeweils für die beiden Pump-Anregungswellenlängen und Pump-Pulsbreiten die Zeitkonstanten bei einer Wellenlänge von 680 nm ausgewertet. Anhand von Abbildung 8.1.12 ist sehr gut sichtbar, dass der

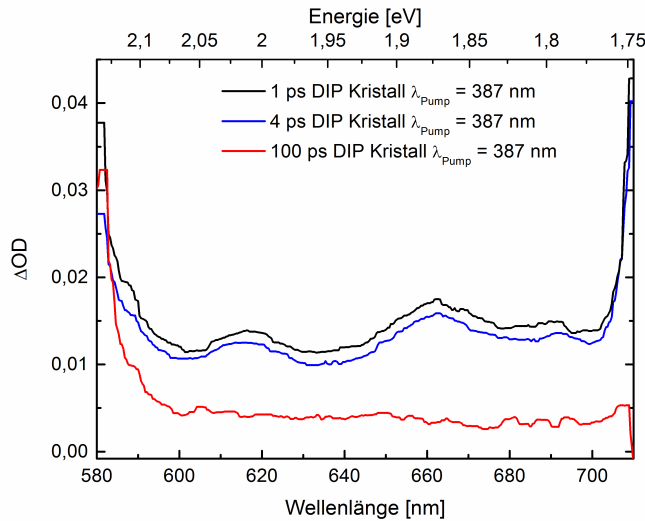


Abbildung 8.1.12: Spektral aufgelöster ΔOD Verlauf eines DIP-Einkristalls bei 1 ps, 4 ps und 100 ps nach Anregungspuls mit einer Pump-Puls-Anregungswellenlänge von 387 nm.

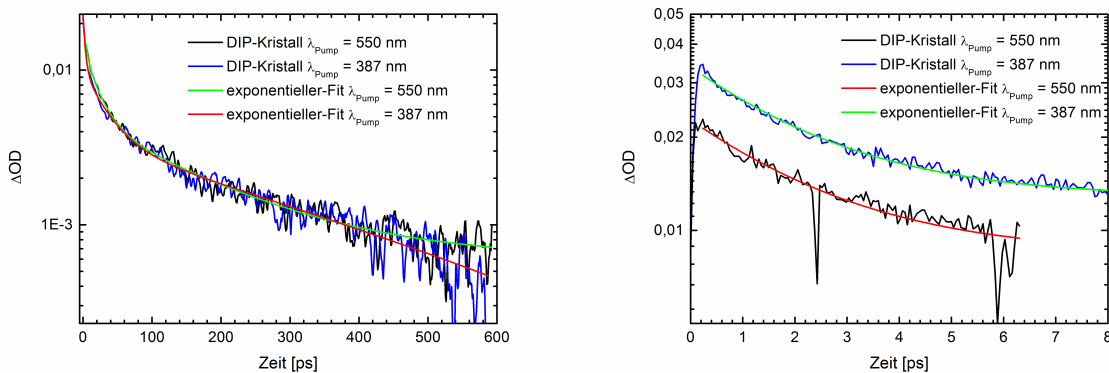


Abbildung 8.1.13: Exponentielle Anpassung an den zeitlichen Verlauf der Spektralkomponente bei $\lambda = 680$ nm für zwei unterschiedliche Pump-Puls-Wellenlängen ($\lambda_{Pump} = 550$ nm, 387 nm) sowie zwei Scanbereiche von 600 ps (links) und 8 ps (rechts). Die Daten des Zeitbereichs von 8 ps wurden mit Hilfe eines gleitenden Durchschnitts von je 5 Messpunkten geglättet.

zeitliche Abfall über dem gesamten detektierbaren Spektrum identisch verläuft. Ein Vergleich bei anderen Wellenlängen ergab nahezu identische Zeitkonstanten wie bei 680 nm. In Abbildung 8.1.13 ist zur Illustration der zeitliche Abfall des ESA-Signals bei 680 nm sowie eine exponentielle Anpassung an die Messdaten zur Bestimmung der Relaxationszeiten, sowohl für den langen als auch für den kurzen Scanbereich und für beide Pump-Anregungswellenlängen, gezeigt. Die mittels der exponentiellen Anpassung bestimmten Zeitkonstanten sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Die Relaxationszeiten besitzen die gleiche Größenordnung, wie die der DIP-Dünnschichten. Es ist eine sehr schnelle Zeitkonstante im Bereich von 2,4 ps de-

| λ_{Pump} [nm] | Zeit τ_n [ps] (Amplitudengewichtung [%]) | | |
|--|---|---------------|--------------|
| langer Scan 600 ps; $\lambda = 680$ nm | | | |
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
| 550 | 326,1 (16,1 %) | 32,6 (29,7 %) | 3,3 (54,2 %) |
| 387 | 161,8 (20,4 %) | 21,4 (43,1 %) | 4,2 (36,5 %) |
| kurzer Scan 8 ps; $\lambda = 680$ nm | | | |
| 550 | 2,4 | | |
| 387 | 2,3 | | |

Tabelle 8.3: Zeitkonstanten des zeitlichen Abfalls der ESA bestimmt mittels einer exponentiellen Anpassung bei der Wellenlänge $\lambda = 680$ nm und einer Pump-Puls-Anregung bei 387 nm. In Klammern steht jeweils die prozentuale Amplituden-Gewichtung des mehrfachen exponentiellen Fits.

tektierbar, welche ebenfalls der vibronischen Thermalisierung höherer Zustände zugeordnet werden kann. Die beiden langsamen Zerfallskonstanten, welche aus dem langen Scanbereich bestimmt werden, lassen sich ebenfalls sehr gut im Bild der Exziton-Phonon-Streuung erklären. Jedoch besitzt der DIP-Einkristall bei einer Pump-Anregungswellenlänge von 550 nm tendenziell längere Relaxationszeiten als bei einer Anregungswellenlänge von 387 nm. Der Vergleich der einzelnen Relaxationszeiten mit denen der drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten lässt darauf schließen, dass die Relaxationsprozesse im DIP-Einkristall schneller ablaufen als in den DIP-Dünnschichten. Somit kann die Argumentation einer Zunahme der Zustandsdichte bei höherer struktureller Ordnung und dem damit einhergehenden Zerfall über mehrere, kurzlebige Zustände (vgl. Abschnitt 7.1.1, letzter Absatz) gestützt werden.

8.2 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Die Femtosekunden-Spektroskopie Daten der DIP-Schichten als auch die des DIP-Einkristalls weisen ein, über die gesamte messbare Zeitskala fortbestehendes GSB auf. Der zeitliche Verlauf des GSB ist gleichzusetzen mit der Lebensdauer des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 und ist somit ein Indiz für die Lebensdauer der Singulett-Exzitonen in den DIP-Proben. Da mit der Femtosekunden-Spektroskopie-Analyse die lange Lebensdauer des DIP-Singulett-Exzitons nicht zugänglich ist, stellt die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung auf einer Zeitskala von 1 ns bis 100 ns eine geeignete Methode zur Bestimmung dieser Lebensdauer in organischen Materialien dar. Dabei wird die Zeitkonstante des PL-Signalverlaufs gemessen, welche in erster Näherung der Lebensdauer des Singulett-Exzitons zugeordnet werden kann. Vergleichbar zur Femtosekunden-Spektroskopie erhält man einen zeitlichen Abfall des PL-Signals, aus welchem durch eine Fitfunktion bestehend aus drei Exponentialfunktionen auf die relevanten Zeitkonstanten des DIP-Schichtsystems geschlossen werden kann.

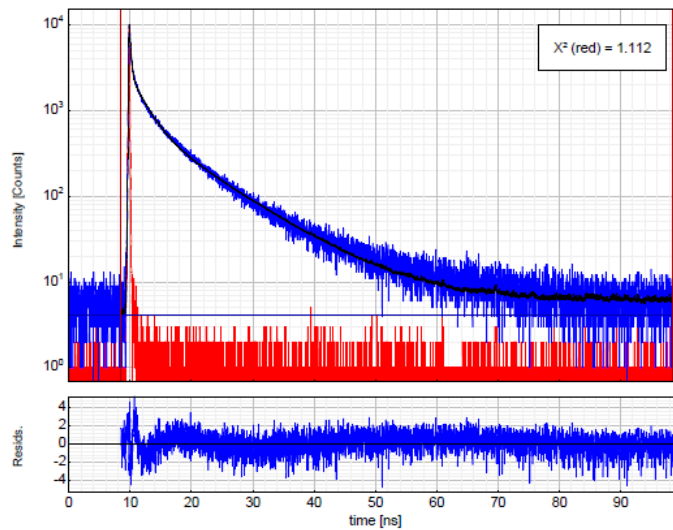


Abbildung 8.2.1: Exponentielle Anpassung des zeitlichen Abfalls der PL-Intensität bei $\lambda = 690$ nm einer 200 nm dicken, bei $T_{Substrat} = RT$ aufgedampften DIP-Schicht. Im unteren Graphen ist das Residuum der exponentiellen Anpassung an den zeitlichen Abfall der gemessenen PL-Intensität gezeigt.

8.2.1 Morphologisch unterschiedliche DIP-Proben

Zur Untersuchung des morphologischen Einflusses auf die Exziton-Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands S_1 , wird der zeitliche Abfall der einzelnen PL-Übergänge bei 580 nm, 630 nm und 690 nm sowohl für die drei morphologisch unterschiedlichen 200 nm dicken DIP-Schichten als auch für den DIP-Einkristall nach Anregung bei einer Wellenlänge von 375 nm gemessen. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wurde an den gemessenen, zeitlichen Intensitätsverlauf der jeweiligen PL-Komponente eine exponentielle Anpassung mittels des Programms *FluoFit* der Firma *PicoQuant* durchgeführt. In Abbildung 8.2.1 ist exemplarisch die zeitabhängige gemessene PL-Intensität bei 690 nm für die bei $T_{Substrat} = RT$ aufgedampfte 200 nm dicke DIP-Schicht, sowie deren multi-exponentielle Modellierung, gezeigt. Die auf diese Weise bestimmten Zeitkonstanten τ_n der drei DIP-Schichten und des DIP-Einkristalls sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst. Die längste Singulett-Lebensdauer von 9,13 ns besitzt die kristalline DIP-Schicht ($T_{Substrat} = RT$) bei einer PL-Wellenlänge von 690 nm. Die zweitlängste Exziton-Lebensdauer von 7,46 ns besitzt die röntgenamorphe DIP-Schicht ($T_{Substrat} = -180$ °C), ebenfalls bei 690 nm. Die Exziton-Lebensdauern der hochkristallinen DIP-Schicht ($T_{Substrat} = 100$ °C) und des DIP-Einkristalls betragen 6,35 ns und 6,83 ns bei 690 nm. Diese Lebensdauern besitzen zudem die größte Gewichtung von 40 % bis 50 % bei allen vier DIP-Proben. Aufgrund der in Abschnitt 5.1.4 gemessenen, sehr großen Exziton-Diffusionslänge L_D von 115 nm in den hochkristallinen DIP-Schichten und einer zu erwartenden, großen Diffusionslänge im DIP-Einkristall, kann diese aufgrund der beobachteten Exziton-Lebensdauer τ unter Berücksichtigung der Beziehung $L_D = \sqrt{D \cdot \tau}$ mit einem großen Diffusionskoeffizienten D in Verbindung gebracht werden. Die aus den gemessenen

| λ_{PL} | Zeit τ_n [ns] (Amplitudengewichtung [%]) | | |
|-----------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
| amorph | | | |
| 580 nm | $3,80 \pm 0,44$ (12,8 %) | $0,62 \pm 0,08$ (42,5 %) | $0,20 \pm 0,03$ (44,7 %) |
| 630 nm | $4,44 \pm 0,31$ (29,4 %) | $0,92 \pm 0,13$ (34,8 %) | $0,23 \pm 0,03$ (35,8 %) |
| 690 nm | $7,46 \pm 0,41$ (44,6 %) | $2,01 \pm 0,15$ (39,1%) | $0,36 \pm 0,03$ (16,3 %) |
| kristallin | | | |
| 580 nm | $6,97 \pm 0,34$ (22,4 %) | $1,00 \pm 0,08$ (22,3 %) | $0,11 \pm 0,01$ (55,3 %) |
| 630 nm | $6,58 \pm 0,23$ (30,9 %) | $1,03 \pm 0,08$ (27,2 %) | $0,13 \pm 0,01$ (41,9 %) |
| 690 nm | $9,13 \pm 0,27$ (50,3 %) | $2,32 \pm 0,16$ (35,0 %) | $0,23 \pm 0,02$ (14,7 %) |
| hochkristallin | | | |
| 580 nm | $4,21 \pm 0,32$ (15,3 %) | $0,70 \pm 0,08$ (44,7 %) | $0,23 \pm 0,03$ (40,0 %) |
| 630 nm | $5,05 \pm 0,40$ (16,1 %) | $0,99 \pm 0,14$ (31,4 %) | $0,32 \pm 0,03$ (52,5 %) |
| 690 nm | $6,35 \pm 0,59$ (39,6 %) | $2,59 \pm 0,27$ (38,1 %) | $0,42 \pm 0,03$ (22,3 %) |
| Einkristall | | | |
| 580 nm | $4,27 \pm 0,75$ (17,2 %) | $0,79 \pm 0,16$ (19,4 %) | $0,16 \pm 0,01$ (63,4 %) |
| 630 nm | $4,33 \pm 0,51$ (21,3 %) | $0,90 \pm 0,15$ (23,7 %) | $0,18 \pm 0,01$ (55,0 %) |
| 690 nm | $6,83 \pm 0,44$ (42,2 %) | $1,79 \pm 0,14$ (33,1 %) | $0,27 \pm 0,02$ (24,7 %) |

Tabelle 8.4: Relaxationszeiten der PL-Intensität gemessen bei 580 nm, 630 nm und 690 nm für die drei 200 nm dicken, morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten sowie für den DIP-Einkristalls. In Klammern ist die jeweilige Amplitudengewichtung des dreifach exponentiellen Fits dargestellt.

Größen L_D und τ bestimmten Diffusionskoeffizienten D ergeben sich zu $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die kristalline DIP-Schicht, $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die hochkristalline DIP-Schicht und $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die amorphe DIP-Schicht. Der deutlich geringere Diffusionskoeffizient der röntgenamorphen DIP-Schicht entspricht von der Größenordnung vielmehr einer Triplett- als einer Singulett-Diffusion [Mik12]. Dieser Sachverhalt stimmt mit den Beobachtungen der sehr kurzen L_D und des geringen Försterradius überein, sodass der Beitrag eines Dexter-Exzitonentransfers in dieser Schichtmorphologie stärker zum Tragen zu kommen scheint. Zusätzlich ergibt sich für die laterale Exzitonendiffusion in der (ab)-Ebene der kristallinen DIP-Schicht bei einer L_D von 50 nm (vergleiche Kapitel 6) ein Diffusionskoeffizient von $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Diffusionskoeffizienten der beiden polykristallinen DIP-Schichten liegen in einer vergleichbaren Größenordnung mit den theoretisch berechneten Werten von $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ in der c' -Richtung und dem, über beide Anregungszustände gemittelten Wert von $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [SFE⁺14]. Die in polyaromatischen DIP-Schichten bestimmten Exziton-Lebensdauern τ und Diffusionskoeffizienten D liegen damit von der Größenordnung her nahe an denen eines molekularen Kristalls mit $D \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau \approx 10 \text{ ns}$ [AB03]. Dies lässt die Annahme zu, dass polykristalline hochgeordnete Strukturen vergleichbare exzitonische Eigenschaften besitzen wie Molekülkristalle. Der Vergleich der Zeitkonstanten des DIP-Einkristalls mit der hochkristallinen DIP-Schicht zeigt eine gute Übereinstimmung. Die bei $T_{Substrat} = 100 \text{ °C}$ deponierte DIP-Schicht besitzt die höchste strukturelle Ordnung und kann aufgrund der gemessenen Zeitkonstanten am ehesten mit dem DIP-Einkristall verglichen werden.

Die bei allen vier DIP-Proben gemessene kürzeste Zeitkonstante τ_3 ist von der Größenordnung vergleichbar mit den, durch Exzitonen-Phonon-Streuung bewirkten Relaxationszeiten aus der transienten Femtosekunden-Spektroskopie. Die Zuordnung der zweiten Zeikonstante τ_2 , welche bei allen Proben im Bereich von 1 ns liegt, ist nicht einfach zugänglich. Diese kann möglicherweise ebenfalls der Exziton-Phonon-Wechselwirkung, einer Exziton-Exziton-Annihilation, einer Selbstlokalisierung oder auch vorliegenden Fallenzuständen [AWW⁺13] zugeordnet werden.

Abschließend ist festzustellen, dass für alle vier DIP-Proben die Lebensdauer des exzitoni-schen Zustands S_1 bei der PL-Wellenlänge von 690 nm tendenziell größer ist, als bei den anderen beiden Detektions-Wellenlängen von 580 nm und 630 nm, deren Zeitkonstanten vergleichbar sind. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass sich der korrelierte exzi-tonische Zustand bei 690 nm von denen bei 580 nm und 630 nm unterscheidet. U. Heine-meyer et al. [HSG⁺08] zeigten, anhand einer theoretischen Modellierung der *out-of-plane*-Komponente der dielektrischen Funktion ε_2 die Existenz gemischter Frenkel-CT-Zustände in DIP-Dünnschichten. Bei genauer Betrachtung der theoretischen Anpassung des Frenkel-CT-Modells an die experimentellen ε_2 Daten wird eine sehr gute Übereinstimmung der beiden niederenergetischen Übergänge erzielt. Unter der vereinfachten Annahme, dass die Intensi-tätsmaxima der PL gegenüber dem Absorptionsspektrum und seiner vibronischen Progres-sion gespiegelt sind, könnten die beiden niederenergetischen Komponenten des ε_2 -Verlaufs den beiden höherenergetischen PL-Komponenten bei 580 nm (2,14 eV) und 630 nm (1,97 eV) zugeordnet werden. Diese wären somit mit dem Bild eines gemischten Frenkel-CT-Exzitons vereinbar. Die dritte, experimentell gemessene, höherenergetische vibronische Progression der ε_2 Funktion (siehe Abb. 5 in [HSG⁺08]), ist im Vergleich zur Frenkel-CT-Modellierung bis zu 200 meV zu höheren Energien verschoben. Die Modellierung von ε_2 unter Berücksichtigung eines reinen Frenkel-Exzitons zeigt jedoch eine Übereinstimmung mit der Lage des höhe-renergetischen vibronischen Zustands. Diese Beobachtung legt deshalb die Vermutung nahe, dass dieser Zustand vielmehr einem reinen Frenkel-Exziton zuzuordnen ist. Die Zuordnung dieses vibronischen Zustands würde dann der niederenergetischen PL-Komponente bei 690 nm entsprechen. Diese Überlegungen würden einen Erklärungsansatz für die Differenz der Lebensdauern des PL-Signals bei 580 nm und 630 nm gegenüber der PL bei 690 nm liefern.

8.2.2 Einfluss der Quencher-Schicht auf die Exzitonen-Lebensdauer

Zusätzlich zu Untersuchungen an reinen DIP-Schichten, wurde der Einfluss auf die DIP-Exzitonen-Lebensdauer bei Gegenwart einer 15 nm dicken CuPc-Deckschicht analysiert. Hier-bei wurden an zwei DIP-Proben, einer kristallinen 200 nm dicken DIP-Schicht und einer röntgenamorphen 107 nm dicken DIP-Schicht, zeitkorrelierte Einzelphotonenzählungen zur Bestimmung der Exzitonen-Lebensdauer durchgeführt. Die Schichtdicke der amorphen DIP-Schicht wurde aufgrund ihrer viel geringeren Exzitonen-Diffusionslänge, jedoch um gleich-zeitig ein gutes PL-Signal zu erhalten, nur etwa halb so groß gewählt. In Analogie zu den

Messungen an den unbedeckten DIP-Proben wurde auch hier der zeitliche Abfall der drei PL-Maxima bei 580 nm, 630 nm und 690 nm untersucht. Entsprechend ergeben sich durch eine dreifach exponentielle Anpassung an den PL-Intensitätsabfall drei Zeitkonstanten τ_1 , τ_2 und τ_3 , welche in Tabelle 8.5 zusammengefasst sind.

| λ_{PL} | Zeit τ_n [ns] | | |
|-------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | τ_1 | τ_2 | τ_3 |
| amorph | | | |
| 580 nm | $4,16 \pm 0,56$ | $0,68 \pm 0,12$ | $0,09 \pm 0,02$ |
| 630 nm | $4,68 \pm 0,40$ | $0,97 \pm 0,10$ | $0,15 \pm 0,02$ |
| 690 nm | $7,00 \pm 0,50$ | $1,70 \pm 0,12$ | $0,28 \pm 0,03$ |
| kristallin | | | |
| 580 nm | $3,62 \pm 0,40$ | $0,50 \pm 0,10$ | $0,15 \pm 0,02$ |
| 630 nm | $4,27 \pm 0,40$ | $0,70 \pm 0,12$ | $0,18 \pm 0,02$ |
| 690 nm | $6,35 \pm 0,56$ | $1,77 \pm 0,19$ | $0,25 \pm 0,02$ |

Tabelle 8.5: Lebensdauer der PL-Intensität bei 580 nm, 630 nm und 690 nm zweier morphologisch unterschiedlicher (röntgenamorph und polykristallin) mit CuPc-Quencher bedeckten DIP-Schichten.

Ein Vergleich der bei Einfluss einer bedeckenden Quencherschicht gemessenen PL-Lebensdauer mit den jeweiligen Lebensdauern aus Tabelle 8.4 zeigt eine deutliche Reduzierung der effektiven Exzitonen-Lebensdauer τ_1 um 2 - 3 ns, jedoch nur im Fall der kristallinen DIP-Schicht ($T_{Substrat} = RT$). Auch die Zeitkonstante τ_2 ist signifikant kürzer. Durch den Quencher wird ein zusätzlicher strahlungsloser Relaxationskanal angeboten, welcher die Besetzung des angeregten Zustands verringert. Diese Verringerung der Anzahl der Übergänge pro Zeiteinheit in den Grundzustand resultiert in einer Verkürzung der effektiven Exzitonen-Lebensdauer.

Mit der zuvor in Abschnitt 8.2.1 bestimmten Diffusionskonstante von $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und einer Reduzierung der Exzitonen-Lebensdauer von 2 - 3 ns entspricht dies einer Schichtdicke von 27 - 33 nm, welche als Eindringtiefe des Quenchers in der vorliegenden Schichtstruktur abgeschätzt werden kann. Im vorliegenden Fall beträgt die Eindringtiefe des bedeckenden Quenchermaterials ca. 15 % der Gesamtschichtdicke. Vor dem Hintergrund ein bestehendes Quenching von 40 - 50 % bei einer 200 nm dicken DIP-Schicht in den PL-Quenching Ergebnissen aus Kapitel 5.1.4 gemessen zu haben, erscheint eine Quencher-Eindringtiefe von mehreren zehn Nanometer nicht abwegig. Die Zeitkonstanten der amorphen DIP-Schicht sind im Rahmen des Fehlers vergleichbar mit den Lebensdauern der freien Schicht.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die bedeckende Quencherschicht trotz einer großen DIP-Schichtdicke von 200 nm einen Einfluss auf die effektive Exzitonen-Lebensdauer in der polykristallinen DIP-Schicht besitzt. In der amorphen DIP-Schicht ist die Anzahl der den Quencher erreichenden Exzitonen zu gering, um nachweislich Auswirkungen auf die Exzitonen-Lebensdauer zu bewirken.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die dynamischen Exzitonen-Prozesse von drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten und einem DIP-Volumenkristall mittels Femtosekundspektroskopie und zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung untersucht. Alle DIP-Proben weisen eine energetisch-breite, kurzlebige Absorption des angeregten Zustands S_1 in einem durch die spektrale Auflösung der Messungen eingeschränkten Bereich von 1,77 eV bis 2,76 eV auf. Dieses energetisch-breite ESA-Signal ist auf das breite Absorptionsband eines energetisch höherliegenden Zustandes S_n zurückzuführen. Da DIP ein starres Molekülgerüst besitzt, weisen energetisch höhere Energiezustände eine energetisch breite Zustandsdichte auf. Die Relaxationszeiten der ESA sind in den hochgeordneten Strukturen, d. h. in dem DIP-Volumenkristall und der hochkristallinen DIP-Schicht ($T_{Substrat} = 100 \text{ °C}$), tendenziell kürzer im Vergleich zu den beiden anderen DIP-Schichtmorphologien. Hochgeordnete Schichten besitzen eine höhere Zustandsdichte, in welcher höher angeregte Zustände eine kürzere Thermalisierung aufweisen als tieferliegende Zustände. Da die Anregung typischerweise in höherliegende Zustände der Zustandsdichte erfolgt, findet in hochgeordneten Strukturen aufgrund der hohen Zustandsdichte die Relaxation vorwiegend über die energetisch höherliegenden Zustände statt, welche in einer kurzen Relaxationszeit resultiert.

Ferner wurde mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung die Lebensdauer des exzitonen Singulett-Zustands der morphologisch unterschiedlichen DIP-Proben untersucht. Die polykristalline, bei Raumtemperatur aufgedampfte DIP-Schicht besitzt die höchste Lebensdauer von 9,13 ns, wohingegen die Lebensdauern der anderen DIP-Proben im Bereich von 6 ns bis 7,5 ns liegen. Insbesondere die hochgeordneten DIP-Proben (hochkristalline DIP-Schicht und DIP-Volumenkristall) besitzen die kürzesten Lebensdauern. Diese resultieren zusammen mit der zuvor bestimmten L_D in einem, um eine Größenordnung höheren Diffusionskoeffizienten D von $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die geheizte DIP-Schicht, im Vergleich zu $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die polykristalline, bei Raumtemperatur deponierte DIP-Schicht.

Ergänzend wurde der Einfluss eines bedeckenden Quenchermaterials (CuPc) auf die Exzitonen-Lebensdauer der kristallinen und der röntgenamorphen DIP-Schichten untersucht. Lediglich die kristalline DIP-Schicht zeigt eine Reduktion der Exzitonen-Lebensdauer von 2 bis 3 ns und somit eine Beeinflussung durch das Quenchermaterial. Diese Verringerung der Exzitonen-Lebensdauer entspricht einer Eindringtiefe des bedeckenden Quenchermaterials von 15 % der DIP-Gesamtschichtdicke (200 nm). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit einer großen Diffusionslänge von 60 nm. Im Gegensatz dazu ist, aufgrund der sehr geringen L_D ($L_D \rightarrow 0$) in der röntgenamorphen DIP-Schicht ist ein Einfluss der bedeckenden Quencher-schicht nicht nachweisbar.

9 Zusammenfassung

Die Funktionsweise optoelektronischer Bauelemente, wie z. B. organischer Solarzellen oder organischer Licht-emittierender Dioden (OLEDs) fundiert auf der Generation, Diffusion und Rekombination von Exzitonen. In organischen Solarzellen stellt die Exzitonen-Diffusionslänge L_D einen limitierenden Faktor in der Leistungseffizienz dar. Ist der Abstand der ladungstrennenden Donator/Akzeptor-Grenzfläche größer als L_D , können die als Exziton gebundenen Elektron-Loch Paare nicht dissoziiert werden und gehen als Beitrag zur Stromerzeugung verloren. In organischen Dünnschichten aus molekularen Konstituenten wird L_D zum einen durch materialspezifische Parameter, wie die molekulare Packung aber auch durch extrinsische Parameter, wie Korngrenzen und Verunreinigungen bestimmt. Eine grundlegende Fragestellung dieser Arbeit war nach den intrinsischen materialspezifischen (inhärenten) Parametern, welche L_D bestimmen. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde der exzitonische Transport in organischen Halbleitern, im Speziellen im Hinblick auf die Auswirkung der Morphologie auf L_D sowie auf die zugrundeliegenden exzitonischen Transportmechanismen, untersucht. Die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen zum einen eine Korrelation zwischen L_D und der strukturellen Ordnung der Schichtmorphologie, zum anderen weist die temperaturunabhängige Exzitonen-Bewegung in hochgeordneten polykristallinen DIP-Filmen auf die Möglichkeit der Existenz eines kohärenten Exzitonen-Transports bei tiefen Temperaturen unterhalb von 80 K hin. Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen lassen zudem auf ein breites Absorptionsband höherer angeregter Zustände schließen und weisen eine höhere Exzitonen-Zustandsdichte in polykristallinen DIP-Schichten im Vergleich zu ungeordneten Filmen auf.

Charakteristik des Exzitonen-Transportes in polykristallinen DIP-Schichten

Basierend auf der ausgeprägten Zunahme der Oberflächenrauigkeit polykristalliner DIP-Schichten („*rapid roughening*“) mit zunehmender Schichtdicke [DSR⁺03], wurde das in der Literatur verwendete Exzitonen-Diffusionsmodell zur Beschreibung der PL-Quenching Ergebnisse unter explizierter Berücksichtigung der Schichtstruktur erweitert. Das beobachtete Inselwachstum begünstigt dabei die Anlagerung der aufgedampften Quenchemoleküle entlang der DIP-Korngrenzen, welche ein zusätzliches laterales Quenching fördern. Die Eindiffusion wird unter Berücksichtigung des Skalenexponenten β , welcher zu 0,70 bestimmt wurde, in das Diffusionsmodell implementiert. Unter Verwendung des erweiterten Diffusionsmodells und der Einbeziehung von Interferenzeffekten innerhalb der organischen Schicht ergibt sich eine Exzitonen-Diffusionslänge für die bei Raumtemperatur aufgedampften DIP-Schichten

von $L_D = 60$ nm. Diese ist in guter Übereinstimmung mit der aus Rocking-Messungen bestimmten, optimalen Kristallithöhe von 70 nm. Eine Erhöhung der kristallinen strukturellen Ordnung in den DIP-Schichten wurde durch das Heizen des Substrats auf 100 °C während des Aufdampfprozesses erreicht. Unter Berücksichtigung des erweiterten Diffusionsmodells und der Ausbildung von Interferenzeffekten in der Organikschicht ergibt sich für die Proben eine fast doppelte so große Diffusionslänge von $L_D = 115$ nm. Dieses Ergebnis belegt den maßgebenden Einfluss der zugrunde liegenden Morphologie auf L_D .

Temperaturabhängige PL-Quenching Messungen an bei Raumtemperatur aufgedampften DIP-Schichten zeigen eine Zunahme des Quenching-Beitrags bei tiefen Temperaturen. Diese Beobachtung ist auf eine Reduktion der dissipativen Exziton-Phonon-Wechselwirkung mit abnehmender Temperatur, durch das Ausfrieren von nicht-lokalen Phononenmoden, zurückzuführen. Zudem weisen die Daten einen nicht-thermisch aktivierten Exzitonentransport bei tiefen Temperaturen < 80 K in Schichten mit einer Dicke von bis zu 60 nm auf, was auf die Möglichkeit eines kohärenten (bandartigen) Transports in den kristallinen Domänen hinweist. Diese Vermutung wird durch die Zunahme von L_D mit sinkender Temperatur auf einen Wert im Bereich zwischen 125 nm und 220 nm gestützt. Oberhalb von 80 K ist der Singulett-Exzitonentransport thermisch aktiviert, mit Aktivierungsenergien im Bereich von 10 meV bis 20 meV. Die beobachteten Aktivierungsenergien stimmen sehr gut mit niederenergetischen Phononenmoden in polyaromatischen Einkristallen überein [HSS⁺04, OBH10] und lassen die Annahme zu, dass das temperaturabhängige Photolumineszenz-Verhalten der DIP-Schichten der inelastischen Exziton-Phonon-Streuung zugeschrieben werden kann.

Zur Verifizierung der beobachteten Korrelation zwischen hoher struktureller Ordnung und langreichweitigem Exzitonentransport wurden temperaturabhängige PL-Quenching Messungen an einer dünnen (50 nm) polykristallinen α -6T-Schicht durchgeführt, die in gleicher Weise eine Reduktion des relativen Quenchings bei tiefen Temperaturen zeigen. Diese Daten lassen sich ebenfalls mit einer Abnahme der Exziton-Phonon-Wechselwirkung erklären. Das temperaturunabhängige Verhalten des relativen Quenchings der α -6T-Probe unterhalb von 200 K deutet auch in diesem Falle auf die Existenz einer kohärenten exzitonischen Bewegung hin. Im Gegensatz dazu zeigt eine 200 nm dicke polykristalline α -6T-Schicht eine Zunahme des relativen Quenchings mit sinkender Temperatur. Aufgrund einer L_D von 80 nm und einer maximalen Kristallithöhe von 90 nm für die Probe ist die beobachtete Zunahme auf eine Limitierung des Exzitonentransports durch Korngrenzen zurückzuführen. Die Aktivierungsenergien der α -6T Schichten liegen in einem Bereich von 15 meV bis 35 meV, welche ebenfalls in der Größenordnung niederenergetischer Phononenmoden liegen.

Charakteristik des Exzitonentransports in röntgenamorphen Schichten aus C_{60}

Die röntgenamorphe Struktur der C_{60} -Schichten führt zu einer vergleichsweise kleinen Exzitonendiffusionslänge von $L_D \approx 5$ nm, d.h. die strukturelle Unordnung bewirkt eine Einschränkung der Exzitonendiffusion.

Temperaturabhängige PL-Quenching-Untersuchungen an C₆₀-Dünnschichten zeigen eine Zunahme des relativen Quenchings, was gleichbedeutend mit der Abnahme des nicht-strahlenden Rekombinations-Beitrags an der Quencher-Grenzfläche ist. Ferner weisen auch temperaturabhängige PL-Quenching Untersuchung an einer 50 nm dicken, röntgenamorphen DIP-Schicht einen geringen Anstieg des relativen Quenchings bei tiefen Temperaturen auf. Dieser Sachverhalt ist durch eine thermische Aktivierung des exzitonischen Transports zu erklären und verweist auf einen aktivierten Hüpftransport in den nur kurzreichweitig geordneten C₆₀- und DIP-Filmen.

Zusätzlich wird eine Blauverschiebung der einzelnen C₆₀-PL-Maxima mit steigender Temperatur beobachtet, welche mit der Darstellung des exzitonischen Hüpftransports in einer gaußförmigen Zustandsdichte erklärt werden kann. Die Aktivierungsenergie der Exziton-Bewegung beträgt 25 ± 15 meV in C₆₀-Schichten und 32 meV im C₆₀-Volumenkristall. Die Größenordnung dieser Aktivierungsenergien weist auf eine in C₆₀-Volumenkristallen beobachtete Lokalisierungsbarriere hin [PAP⁺96], welche zum Erreichen der Transportzustände überwunden werden muss.

Ferner stellte sich die Methode des temperaturabhängigen PL-Quenchings als geeignetes Werkzeug zur Untersuchung struktureller Phasenumwandlungen in den röntgenamorphen, also nur kurzreichweitig geordneten C₆₀-Schichten heraus. Sowohl die temperaturabhängigen PL-Quenching Daten der C₆₀-Schichten, als auch die PL-Spektren des C₆₀-Einkristalls weisen, anhand von Diskontinuitäten in ihren temperaturabhängigen Verläufen auf den Einfluss der beiden für C₆₀-Kristalle berichteten Phasenumwandlungen [DID⁺92] hin. Der kontinuierliche Phasenübergang erster Ordnung (fcc \rightarrow sc) wurde bei einer Temperatur von 180 K in den C₆₀-Schichten bzw. bei 260 K im C₆₀-Kristall detektiert. Eine Verschiebung zu kleineren Temperaturen des Phasenübergangs in der C₆₀-Schicht im Vergleich zum Volumen-Kristall resultiert aus der Zunahme des Aspektverhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Aufgrund eines ausgeprägten Oberflächen-Beitrags der Dünnschichtstruktur wird die gesamte Nächste-Nachbar-Wechselwirkung stark reduziert. Entsprechend dem Lindemann-Kriterium skaliert die Temperatur eines Phasenübergangs im Festkörper mit dem Freiheitsgrad der Bewegung seiner molekularen Konstituenten [Lin10, ZE98], was zu einer effektiven Reduktion der Phasen-Übergangstemperatur führt. Gemäß dieses Kriteriums zeigen Untersuchungen der einzelnen PL-Übergänge, welche unterschiedlichen exzitonischen Spezien zugeordnet werden, eine Verschiebung des Phasenübergangs erster Ordnung zu tieferen Temperaturen von 120 K für das Oberflächen-Exziton ($\lambda_{PL} = 680$ nm) gegenüber zu 260 K für das Volumen-Exziton ($\lambda_{PL} = 730$ nm). Der kontinuierliche Phasenübergang zweiter Ordnung hingegen, wurde in beiden C₆₀-Strukturen bei 90 K detektiert. Die Ergebnisse bestätigen die hohe Sensitivität der PL-Messungen bezüglich der lokalen strukturellen Ordnung der Moleküle, trotz des makroskopisch röntgenamorphen Charakters der C₆₀-Lagen.

Ergebnisse zum Exzitonen-Transport in röntgenamorphen Schichten aus DIP und DIP-Derivaten

Der röntgenamorphe Charakter der bei -180 °C Substrattemperatur abgeschiedenen DIP-Schicht und der DIP-Derivate P4-Ph4-DIP, B2-Ph4-DIP und Ph4-DIP spiegelt sich in vergleichsweise kleinen Exzitonen-Diffusionslängen L_D im Vergleich zu den polykristallinen DIP-Schichten wider. Die röntgenamorphen DIP-Schichten besitzen eine äußerst kurzreichweitige $L_D \rightarrow 0$, welche einem Förster-Energie-Transport zugeordnet werden kann. Die Diffusionslängen der DIP-Derivate liegen im Bereich von 5 nm (P4-Ph4-DIP) bis 25 nm (Ph4-DIP). Ferner wiesen temperaturabhängige PL-Quenching Untersuchungen an einer 50 nm dicken röntgenamorphen DIP-Schicht einen geringen Anstieg des relativen Quenchings zu tiefen Temperaturen hin auf, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenamorphen C₆₀-Lagen. Dieser Sachverhalt ist durch eine thermische Aktivierung der exzitonischen Bewegung in diesen Schichten zu erklären, der damit dem eines inkohärenten Hüpftransports entspricht.

Resultate zur lateralen Exzitonen-Diffusion in DIP

Mit Hilfe der kolloidalen Nanolithografie war es möglich, großflächig nanostrukturierte DIP-Schichten herzustellen. Diese bestehen aus hexagonal angeordneten DIP-Säulen mit einer Höhe zwischen 30 nm und 120 nm, einem Durchmesser von 200 nm und einem mittlerem Abstand von 150 nm. Um Informationen über die laterale Exzitonen-Diffusion in kristallinen DIP-Schichten zu erhalten, wurde das PL-Signal der reinen DIP-Säulen, das der mit 20 nm CuPc-Quencher bedeckten DIP-Säulen und das der von CuPc-Quencher vollständig umschlossenen DIP-Säulen mit Hilfe eines μ -PL-Aufbaus miteinander verglichen. In den PL-Untersuchungen weisen nur die 30 nm und 60 nm dünnen DIP-Schichten einen Einfluss der bedeckenden bzw. umhüllenden Quencherschicht auf die Exzitonen-Diffusion auf. Aufgrund der großen lateralen Ausdehnung der DIP-Nanosäulen von 200 nm kann kein ausgeprägtes laterales Quenching der DIP-Exzitonen detektiert werden. Entsprechend kann die maximale laterale L_D auf die halbe Säulenausdehnung von 100 nm abgeschätzt werden. Die Simulation der PL-Signale ergibt eine theoretische laterale Diffusionslänge von 15 nm aus der Anpassung der Messdaten der 120 nm dicken DIP-Schicht, sowie einen Wert von 50 nm, anhand der Daten der 30 nm dünnen DIP-Schicht. In der Simulation wurden perfekte DIP-Nanosäulen mit einer lateralen Ausdehnung von 200 nm angenommen, wohingegen das gemessene PL-Signal auch aus Bereichen mit einer breiteren Ausdehnung stammte. Daher sind die berechneten L_D -Werte als untere Grenze der lateralen Exzitonen-Diffusionslänge in DIP-Schichten anzusehen. Eine kleinere L_D in der (ab)-Ebene der DIP-Kristallite stimmt jedoch gut mit Berechnungen zur Anisotropie der Exzitonen-Diffusionslänge in DIP-Schichten überein [SFE⁺14].

Untersuchungen der dynamischen Exzitonen-Prozesse in DIP

Untersuchungen mittels der transienten Femtosekunden-Spektroskopie an drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten ($T_{Substrat} = -180\text{ °C}$, RT, 100 °C) und an einem DIP-Volumenkristall weisen eine energetisch breite, kurzlebige Absorption des angeregten Zustands S_1 auf. Diese Absorption findet in einem Energiebereich von $1,77\text{ eV}$ bis $2,76\text{ eV}$ statt. Dieses energetisch breite ESA („*excited state absorption*“)-Signal ist auf eine breite Zustandsdichte der energetisch höherliegenden Zustände S_n zurückzuführen. Anzumerken ist, dass aufgrund der Auflösung der Messapertur eine spektral-ausgedehntere Absorption nicht auszuschließen ist. Diese breite Absorption zeigt, dass energetisch höherliegende Energiezustände in DIP, aufgrund seines starren Molekülgerüsts, eine energetisch breite Zustandsdichte besitzen. Die tendenziell kürzeren Relaxationszeiten des ESA-Signals der hochgeordneten DIP-Strukturen (DIP-Volumenkristall, DIP-Schicht aufgedampft bei $T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) verweisen auf eine, im Vergleich zu den weniger geordneten DIP-Proben, höhere Zustandsdichte. In dieser besitzen die energetisch höherliegenden Zustände im Allgemeinen eine kürzere Lebensdauer als die Tieferliegenden.

Ferner wurde die Lebensdauer des exzitonischen Singulett-Zustands S_1 mit Hilfe zeitkorrelierter Einzelphotonenzählungen für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten und den DIP-Volumenkristall bestimmt. Die längste Exzitonen-Lebensdauer von $9,13\text{ ns}$ besitzt hierbei die bei Raumtemperatur aufgedampfte DIP-Schicht. Die röntgenamorphe DIP-Schicht weist eine Lebensdauer von $7,46\text{ ns}$ auf und die kürzeste Lebensdauer resultiert für die hochgeordnete, bei 100 °C Substrattemperatur deponierte DIP-Schicht in $6,35\text{ ns}$ und für den DIP-Volumenkristall in $6,83\text{ ns}$. Anhand der zuvor bestimmten Exzitonen-Diffusionslängen in den drei DIP-Schichten ergeben sich Diffusionskonstanten von $2,1 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{s}$ für die bei 100 °C aufgebrachte DIP-Schicht, $3,8 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ für den bei Raumtemperatur deponierten DIP-Film und eine kleine Diffusionskonstante von $4,1 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ für die röntgenamorphe DIP-Lage. Die in polyaromatischen DIP-Schichten bestimmten Exzitonen-Lebensdauern und Diffusionskoeffizienten liegen von der Größenordnung her nahe bei denen eines molekularen Kristalls von $D \approx 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{s}$ und $\tau \approx 10\text{ ns}$ [AB03]. Somit konnte gezeigt werden, dass der Exzitonen-Transport in polykristallinen hochgeordneten organischen Molekülschichten, die gleiche Qualität und Langreichweitigkeit wie in einem organischen Molekülkristall besitzen kann und deutlich größer als in Polymerschichten ist.

Desweiteren ergab die Präsenz einer bedeckenden CuPc-Quencherschicht eine Minderung der Exzitonen-Lebensdauer auf $6,35\text{ ns}$ für die bei Raumtemperatur aufgebrachte DIP-Schicht. Dieses Ergebnis weist deutlich auf den Einfluss des bedeckenden Quenchermaterials auf die exzitonischen Prozesse hin. Entsprechend der sehr geringen Exzitonen-Diffusionslänge $L_D \rightarrow 0$ in der röntgenamorphen DIP-Schicht, wurde die Exzitonen-Lebensdauer durch die bedeckende Quencherlage nicht signifikant beeinflusst.

Im Hinblick auf die Implementierung organischer Dünnschichten in leistungseffizienten optoelektronischen Anwendungen, wie beispielsweise Dünnschicht-Solarzellen, zeigt diese Arbeit

die Notwendigkeit der morphologischen Kontrolle auf.

10 Summary

The working principle of opto-electronic devices such as organic solar cells or organic light emitting diodes (OLEDs) is based on the generation, transport and recombination of Coulomb-bond electron-hole pairs (so-called excitons). Particularly, with regard to power efficiency in organic solar cells the exciton diffusion length L_D represents a limiting factor. Excitons cannot be separated into free charges if the distance to the required, dissociating donor/acceptor interface is larger than L_D and thus will not contribute to the generation of current. In organic thin films consisting of molecular constituents L_D is governed by material specific parameters, such as the molecular packing or the crystallite sizes, as well as by extrinsic parameters, such as interfaces and impurities. Therefore, molecular thin films with a high degree of structural order represent promising candidates to achieve an enhanced exciton transport within their crystalline domains. Observations of a band-like, coherent exciton motion in organic single crystals [OBTK83] reveal that the exciton transfer character is significantly influenced by morphology. Therefore, a fundamental question dealt with in this thesis was related to inherent, e.g. the material specific parameters, which govern L_D . To pursue this question, the excitonic transport in organic semiconductor thin films was examined in particular with regard to the influence of the structural coherence on L_D as well as to the fundamental excitonic transport mechanisms. To account for the underlying film morphology structural studies by means of X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) yield to information on the morphology, the structural order and the microstructure of the molecular films on various length scales.

PL-quenching investigations were performed to determine the exciton transport properties in different archetypical organic semiconductors represented by thin films of Diindenoperylene and its derivatives, C₆₀ and α -6T. The relative quenching $Q = I_{PL,Q}/I_{PL,nQ}$, which can be estimated, by the ratio of the PL intensities of the areas with ($I_{PL,Q}$) and without ($I_{PL,nQ}$) a covering quencher layer, provides detailed information on the presence of non-radiative decay channels. As quencher material a thin layer of copper phthalocyanine (CuPc) was evaporated on one half of the exciton transport layer to enable efficient annihilation of the arriving excitons by radiationless recombination. Due to unfavorable energy positions between C₆₀ and CuPc, a thin Ag layer was used for the PL-quenching investigation of C₆₀ thin films. Regarding the molecular semiconductor compounds under study, the weak Van-der-Waals interaction in organic molecular thin films results in narrow bandwidths of 0.5 eV [BK12, HSS⁺04] in comparison to a width of several eV for inorganic semiconductors [AM13]. The competition between small dispersion and strong exciton-phonon coupling directly points out

the question of the nature of the exciton transport in organic semiconductors, i. e. whether it is governed by an incoherent [SEHBS80] or coherent motion [Kar03]. To gain insight into the underlying exciton transport mechanism of molecular thin films, temperature dependent PL-quenching studies provide a suitable approach to evaluate the nature of exciton motion as well as its influence by structural changes of the molecular phases.

To receive a comprehensive picture of exciton motion in molecular thin films, the exciton dynamics were investigated by femtosecond transient absorption spectroscopy (TAS) and time correlated single photon spectroscopy (TCSPC). Both measurement techniques gain insights into the time dependent exciton transport as well as help to assign the origin of the occurring decay-channels.

The main results of this work reveal a correlation of L_D with the structural order of the film morphology. In addition, a temperature independent excitonic motion in polycrystalline films of Diindenoperylene (DIP) at low temperatures < 80 K hints at the existence of a coherent exciton transport. Furthermore, time dependent spectroscopic investigations indicate a broad absorption band formed by higher excited states which exhibits a higher excitonic density of states in crystalline DIP-layers compared to films with a lower degree of structural order or amorphous texture.

Exciton transport in polycrystalline DIP films

Due to the pronounced increase of the surface roughness with increasing layer thickness of polycrystalline DIP films, a phenomenon called “*rapid roughening*” [DSR⁺03], the established exciton diffusion model, which is typically used to describe the PL-quenching behavior, had to be extended to explicitly account for the underlying film structure. The observed island growth favors the diffusion of the on top evaporated CuPc quencher molecules along the DIP grain boundaries into the film, which results in an additional lateral quenching of the generated excitons in the DIP layer. To account for this morphology induced contribution to the diffusion the scaling exponent β , which correlates the RMS-roughness to the layer thickness by $\sigma \sim d^\beta$ and which was determined to 0.70, was explicitly implemented in the diffusion model. With this extended exciton diffusion model, including also interference effects within the organic layer, the exciton diffusion length in DIP films grown on glass at room temperature results in $L_D = 60$ nm. This value is in good agreement with the average crystallite height of 70 nm estimated by X-ray Rocking-curve investigations.

An increase of the crystalline structural order was achieved by heating the substrate to 100 °C during the DIP evaporation process. The related organic films showed a pronounced increase of the diffusion length, which was estimated by the extended diffusion model to $L_D = 115$ nm. This result proves the decisive influence of the underlying film morphology, in particular, the structural coherence on L_D .

Temperature dependent PL-quenching investigations on DIP films with CuPc quencher layers exhibit an increase of the quenching contribution at low temperatures. This observation is

attributed to the reduction of the inelastic exciton phonon interaction at low temperatures due to freezing-out the non-local phonon modes. Additionally, these studies reveal a non-thermal activated exciton transport mechanism at temperatures below 80 K for layers up to a maximum layer thickness of 60 nm, which refers to the spatial extension of the crystalline grain sizes. This result indicates the possibility of a presumably coherent (band-like) exciton transport within the crystalline domains. This assumption is further supported by an increase of L_D with decreasing temperature to values between 125 nm and 220 nm. Above 80 K the singlet exciton transport is thermal activated, with activation energies in the range of 10 meV to 20 meV. The observed activation energies are in good agreement with low energy phonon modes in polyaromatic single crystals [HSS⁺04, OBH10], and allows for the conclusion that the temperature dependent photoluminescence behavior of the DIP films can be attributed to exciton-phonon scattering.

To verify the correlation between structural order and long range exciton transport, temperature dependent PL-quenching measurements on a 50 nm thin polycrystalline α -6T film are performed. These measurements show a comparable reduction of the relative quenching towards low temperatures. This result can be attributed in the same manner to a reduced exciton-phonon interaction in this temperature range. In this respect, the observed temperature independent behavior of the relative quenching in α -6T layers below 200 K indicates the existence of a coherent excitonic motion. In contrast, a 200 nm thick polycrystalline α -6T film shows an increase of the relative quenching ratio with decreasing temperature. Considering the estimated exciton diffusion length of $L_D = 80$ nm in relation to the maximum crystallite height of 90 nm for this sample, this transport behavior can be attributed to a limitation of the exciton transport by grain boundaries. The activation energies of the exciton transport are estimated to be in a range between 15 meV and 35 meV, which accordingly are similar to those of low energetic phonon modes.

Exciton transport in X-ray amorphous C_{60} films

The X-ray amorphous structure of the C_{60} layers under investigation leads to a rather small exciton diffusion length of $L_D \approx 5$ nm, which relates to the structural disorder imposing a limitation of the exciton transport. Temperature dependent PL-quenching investigations on C_{60} films show an increase of the relative quenching with decreasing temperature, which is equivalent to a decrease of the non-radiative recombination contributions at the quencher interface. Moreover, a 50 nm thick X-ray amorphous DIP film showed a similar slight increase of the relative quenching at low temperatures. These results relate to a thermally activated exciton transport in correspondence to an activated hopping transport of electron-hole pairs in short-range ordered C_{60} and DIP films. Furthermore, a blue shift of the individual PL-maxima of the C_{60} thin films with increasing temperature is observed, which can be explained by an excitonic hopping transport within a Gaussian-like distributed density of states. The corresponding activation energies amount to 25 ± 15 meV for C_{60} layers and 32 meV for C_{60}

single crystals. This activation energies hint at a localization barrier, reported for C_{60} single crystals, which needs to be overcome to reach the transport states [PAP⁺96].

In an extended study, the method of temperature dependent PL-quenching proves to be a suitable tool to investigate structural phase transitions in X-ray amorphous, short-range ordered C_{60} films. By discontinuities in their temperature dependent behavior, the PL-spectra of both, C_{60} films and of C_{60} single crystal reveal the influence of the two structural phase transitions reported for bulk C_{60} [DID⁺92]. The first order phase transition (fcc \rightarrow sc) was detected at a temperature of 180 K in C_{60} thin films and at 260 K in the C_{60} single crystal. The shift of the phase transition to lower temperatures for C_{60} layers results from the increase of the surface-to-volume ratio. The pronounced surface contribution in the thin film samples originates by the 2D symmetry breaking accompanied by the reduced next neighbor interaction. According to the Lindemann criterion, the phase transition temperature of a solid scales with the motional degrees of freedom of its molecular constituents [Lin10, ZE98], which leads to an effective reduction of the phase transition temperature for thin films. In accordance with this criterion, investigations of the individual PL-transitions, which can be attributed to different excitonic species, show a shift of the first order phase transition by 140 K to lower temperatures for the surface-exciton ($\lambda_{PL} = 680$ nm) in comparison to the volume exciton ($\lambda_{PL} = 730$ nm), the latter occurring at a transition temperature of 260 K. In contrast, the second order phase transition was detected at 90 K for both C_{60} structures. These results confirm the high sensitivity of the molecular PL-characteristics on the local structural order, despite the macroscopic X-ray amorphous character of the C_{60} film.

Exciton transport in X-ray amorphous layers of DIP and DIP derivatives

The comparably small exciton diffusion lengths in disordered films of the DIP derivatives P4-Ph4-DIP, B2-Ph4-DIP and Ph4-DIP as well as in X-ray amorphous layers of DIP film evaporated at a substrate temperature of -180 °C prove the correlation of this parameter with the respective structural coherence length. The X-ray amorphous DIP layers possess a very small L_D below the individual molecular distances (< 5 nm), which can be related to a bare Förster energy transport. The diffusion lengths of the DIP derivatives are in the range of 5 nm (P4-Ph4-DIP) to 25 nm (Ph4-DIP). Additional temperature dependent PL-quenching studies of a 50 nm thick X-ray amorphous DIP layer show an increase of the relative quenching towards lower temperatures. Consistent with results on X-ray amorphous C_{60} films, the observed trend can be attributed to a thermal activated exciton motion, corresponding to an incoherent hopping transport within the stacks.

Results of the lateral exciton diffusion in DIP

Based on the method of the colloidal nanosphere-lithography it was possible to prepare laterally extended domains of nanostructured DIP films. These domains consist of hexagonally

arranged DIP pillars with heights between 30 nm and 120 nm, with a diameter of 200 nm and an average spacing of about 150 nm. To obtain information on the lateral exciton diffusion in polycrystalline DIP films, the PL signals of these DIP pillars without quencher or covered by 20 nm CuPc quencher as well as coated by CuPc quencher are compared with each other by using a μ -PL measurement setup. The PL investigations reveal only an influence on the exciton diffusion by the covered and the coated quenching layer in case of the 30 nm and 60 nm thin DIP films. Due to the large lateral extension of the DIP pillars of about 200 nm no pronounced lateral quenching of excitons could be detected. According to this, the maximum lateral L_D can be roughly adjusted as half of the pillar diameter, i. e. to at most 100 nm. Modelling the measured data, the PL signals reveal a lateral diffusion length of 15 nm for the 120 nm thick DIP layer as well as of 50 nm for the 30 nm thick DIP film. It is important to mention, that the simulations carried-out assumed perfect DIP nano-pillars with a mean lateral extension of 200 nm, whereas the measured PL-signal comprises also areas with an enhanced pillar diameter. The obtained L_D -values can thus be considered as a lower limit of the lateral exciton diffusion length in crystalline DIP. Nevertheless, as a key finding the conclusion can be drawn that the exciton diffusion in the (ab)-plane turns out to be smaller than along the c' -direction, which is in good agreement with calculations of the anisotropy of exciton motion in DIP single crystals [SFE⁺14].

Investigations of the dynamic exciton processes in DIP

Femtosecond transient absorption spectroscopy (TAS) is performed on three morphologically different DIP films ($T_{substrate} = -180$ °C, RT, 100 °C during deposition) and a DIP volume crystal, indicating an energetically broad, short living absorption of the excited state S_1 for all samples. The corresponding energy range of this absorption amounts to 1.77 eV to 2.76 eV. This broad ESA (“*excited state absorption*”) signal refers to an extended density of states of energetically higher lying states S_n . It should be noted, that due to the wavelength regime of the utilized TAS setup an even broader spectral absorption can not be excluded. The broad absorption indicates, that energetically higher lying states in DIP exhibit a wide density of state distribution due to the rigid molecular structure of the films and the volume crystal. The rather short relaxation times of the ESA signal in highly ordered DIP-structures (DIP volume crystal, DIP films evaporated at $T_{substrate} = 100$ °C) refer to a higher density of states in comparison to short-range ordered DIP-samples. Within this density of states, the energetically higher lying states generally exhibit a shorter lifetime than the lower states. Besides the femtosecond transient absorption measurements the lifetime of the excitonic singlet state S_1 was estimated via time correlated single photon spectroscopy for three morphologically different DIP-layers and a DIP volume crystal. The longest exciton lifetime of 9.13 ns is measured for the DIP layer, which was evaporated at room temperature. The shortest exciton lifetimes τ are observed for the DIP layer grown at 100 °C (6.35 ns) and the volume crystal (6.83 ns). The X-ray amorphous DIP film possesses an intermediate exciton lifetime

of 7.46 ns. Taking into account the exciton diffusion lengths of the three morphologically different DIP films estimated previously, the mean diffusion coefficient D can be determined to $3.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the high crystalline DIP ($T_{\text{substrate}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$), $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the crystalline DIP ($T_{\text{substrate}} = \text{RT}$) and $4.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the X-ray amorphous DIP film. The estimated exciton lifetimes and diffusion coefficients of the polycrystalline DIP films are of similar range with those observed of single crystals, with $D \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $\tau \approx 10 \text{ ns}$ [AB03]. This demonstrates that the exciton motion in highly ordered molecular films can exhibit the same quality and the same long range transport behavior as in molecular crystals and is superior to that of polymer layers.

Furthermore, the presence of a CuPc quenching film on top of the DIP layers reveals a decrease of the exciton lifetime to 6.35 ns for the DIP film deposited at room temperature. This result indicates the significance of the covering quenching material on the exciton dynamics. Due to the very short exciton diffusion length of $L_D < 5 \text{ nm}$ in the X-ray amorphous DIP-layer, the exciton lifetime was almost not affected by the covering quencher at otherwise similar conditions

As demonstrated by this thesis, the successful implementation of organic thin films in power efficient opto-electronic applications, such as organic solar cells or organic light emitting diodes, necessitates the control of the underlying film morphology.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1.1 | Darstellung der π - und σ -Bindungen eines Ethen-Moleküls | 6 |
| 2.1.2 | Benzolring und energetische Aufspaltung der π - und σ -Bindungen | 7 |
| 2.2.1 | Darstellung des Franck-Condon-Prinzips und der inneren Reorganisationsenergie bei einer elektronischen Anregung. | 9 |
| 2.2.2 | Jablonski-Diagramm eines Molekülkristalls | 10 |
| 2.2.3 | Orientierung der Dipolmomente bei Davydov-Aufspaltung | 12 |
| 2.3.1 | Lage der Exzitonen-Niveaus | 15 |
| 2.3.2 | Exzitonen-Bandverlauf und Dipolorientierung für ein H- und ein J-Aggregat | 17 |
| 2.3.3 | Exzitonen-Bänderaufspaltung bei zwei Molekülen in der Einheitszelle | 18 |
| 2.3.4 | Darstellung der unterschiedlichen exzitonischen Spezies | 19 |
| 2.3.5 | Darstellung von drei unterschiedlichen Geometrien zur Bestimmung der Abhängigkeit des inter-molekularen Abstands beim Förster-Energie-Transfer. . | 22 |
| 2.3.6 | Winkelabhängigkeit des Dipol-Orientierungsfaktors | 23 |
| 2.3.7 | Diabatische und adiabatische Beschreibung eines Exzitonen-Transfers zwischen zwei Molekülen | 26 |
| 2.3.8 | Darstellung des Exzitonen-Hüpfprozesses in einer gaußförmigen Zustandsdichte bei tiefen Temperaturen und bei Raumtemperatur | 28 |
| 2.5.1 | Veranschaulichung der Messmethode des PL-Quenchings | 32 |
| 2.5.2 | Darstellung des PL-Quenching-Prinzips bei unterschiedlichen Randbedingungen | 35 |
| 2.5.3 | Simulation des relativen Quenchings für unterschiedliche Erzeugungsprofile . | 38 |
| 2.6.1 | Illustration eines Oberflächenplasmons an einer Metall/Isolator-Grenzfläche | 40 |
| 2.7.1 | Wachstumsmoden organischer Festkörper | 42 |
| 2.7.2 | Illustration der Korrelationslänge ξ | 45 |
| 3.1.1 | DIP Molekülstruktur und Darstellung der kristallinen Packung | 47 |
| 3.1.2 | DIP-Dünnschichtphasen | 49 |
| 3.2.1 | C ₆₀ -Molekülstruktur | 50 |
| 3.2.2 | C ₆₀ -Kristallkonfiguration an den beiden Phasenübergängen | 51 |
| 3.3.1 | CuPc-Strukturformel | 52 |
| 3.5.1 | BPhen Strukturformel | 53 |
| 3.5.2 | Energiediagramm der verwendeten Materialien. | 53 |
| 4.1.1 | Schematische Darstellung der Verdampferkammer und des Aufdampfprozesses | 56 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.1.2 | Probengeometrie | 56 |
| 4.2.1 | Bragg-Brentano Anordnung und Darstellung der Streuung an Netzebenen . | 57 |
| 4.2.2 | Gegenüberstellung der Laue-Oszillationen für unterschiedliche Schichtdicken | 59 |
| 4.2.3 | Prinzip der Rocking-Messung und exemplarisches Spektrum einer 60 nm DIP-Schicht | 60 |
| 4.2.4 | Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops | 61 |
| 4.3.1 | Skizze des PL-Quenching Messaufbaus | 64 |
| 4.4.1 | Messprinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung | 66 |
| 4.4.2 | Pump-Probe-Messprinzip | 67 |
| 5.1.1 | AFM-Aufnahmen einer 30 nm dünnen und einer 200 nm dicken DIP-Schicht | 70 |
| 5.1.2 | Oberflächenrauigkeit als Funktion der DIP-Schichtdicke | 71 |
| 5.1.3 | Bragg-Spektrum einer 200 nm dicken DIP-Schicht | 72 |
| 5.1.4 | Bragg Peaks, Kristallhöhe und Netzebenenabstand in Abhängigkeit der DIP-Schichtdicke | 72 |
| 5.1.5 | Verhältnis von spekulärer zu diffuser Intensität in Abhängigkeit der DIP- Kristallhöhe | 73 |
| 5.1.6 | Modell der DIP Filmstruktur auf Basis der gemessenen Röntgenstrukturdaten | 74 |
| 5.1.7 | Absorptionskoeffizient von DIP | 75 |
| 5.1.8 | PL-Spektren von DIP für unterschiedliche Schichtdicken | 76 |
| 5.1.9 | Gaußförmige Signalanpassung für zwei DIP PL-Spektren | 76 |
| 5.1.10 | Relatives Quenching in Abhängigkeit der nominellen DIP Schichtdicke bei Raumtemperatur | 78 |
| 5.1.11 | Spektraler Überlapp zwischen DIP PL-Emission und CuPc-Absorption . . | 81 |
| 5.1.12 | Abweichung des relativen Quenchings bei Einbeziehung des Förster resonan- ten Energie-Transfers | 82 |
| 5.1.13 | XRD-Spektrum einer 200 nm dicken DIP-Schicht ($T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) . . . | 84 |
| 5.1.14 | Rocking-Kurven von DIP-Schichten unterschiedlicher Dicke und Substrat- temperatur bei der Herstellung | 84 |
| 5.1.15 | AFM-Aufnahmen einer 30 nm und 200 nm dicken DIP-Schicht ($T_{Substrat} =$ 100 °C) | 85 |
| 5.1.16 | Rauigkeit DIP-Schichten ($T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) | 86 |
| 5.1.17 | Temperaturabhängiges relatives Quenching in Abhängigkeit der Schichtdicke ($T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) | 87 |
| 5.2.1 | a) PL-Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für eine 30 nm dicke DIP-Schicht. b) Normiertes relatives Quenching in Abhängigkeit der Tempe- ratur für fünf unterschiedliche DIP-Schichtdicken | 89 |
| 5.2.2 | Modellierung der relativen Quenching-Daten bei 20 K, 140 K und 260 K . . | 90 |
| 5.2.3 | Thermische Aktivierung der PL-Intensitäten $I_{PL,Q}$ und $I_{PL,nQ}$ für zwei DIP- Schichtdicken | 92 |
| 5.2.4 | Bragg-Spektrum einer 210 nm dicken α -6T-Schicht. | 93 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.2.5 | Normiertes relatives Quenching einer 50 nm und 200 nm dicken α -6T-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur | 94 |
| 5.2.6 | Thermische Aktivierung der PL-Intensitäten einer freien und der einer Quencher bedeckten α -6T-Schicht | 95 |
| 6.1.1 | Probengeometrie zur Untersuchungen des PL-Quenchings an C_{60} Dünnschichten | 98 |
| 6.1.2 | PL-Spektrum relatives Quenching von C_{60} in Abhängigkeit der Schichtdicke | 99 |
| 6.1.3 | a) Normiertes relatives Quenching Q von C_{60} -Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur b) Temperaturabhängigkeit der integrierten PL-Intensität eines C_{60} -Einkristalls | 102 |
| 6.1.4 | PL Spektren einer 200 nm dicken C_{60} -Schicht in Abhängigkeit der Temperatur und der Peak Positionen des Oberflächen-Exzitons bei 690 nm und des Volumen-Exzitons bei 730 nm | 103 |
| 6.1.5 | Darstellung der gaußförmigen Exzitonen-Zustandsdichte bei tiefen und hohen Temperaturen | 104 |
| 6.1.6 | Modellierung der integralen PL-Intensität einer 80 nm dicken C_{60} -Schicht mit und ohne Quencher und eines C_{60} -Einkristalls bei Verwendung eines Arrhenius-Fits | 105 |
| 6.2.1 | Bragg-Spektren drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten | 107 |
| 6.2.2 | AFM-Aufnahmen einer 30 nm und 300 nm dicken röntgenamorphen DIP-Schicht | 108 |
| 6.2.3 | Auftragung der gemessenen RMS-Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der DIP-Schichtdicke | 108 |
| 6.2.4 | Spektraler Absorptionskoeffizient von 200 nm dicken DIP-Schichten, hergestellt jeweils bei Substrattemperaturen von -180 °C, RT und 100 °C | 110 |
| 6.2.5 | Relatives Quenching und die Einzelintensitäten einer bei -180 °C deponierten DIP-Probe | 111 |
| 6.2.6 | PL-Spektren dreier morphologisch unterschiedlicher DIP-Proben | 113 |
| 6.2.7 | Normiertes relatives Quenching in Abhängigkeit von der Temperatur einer 50 nm dicken, röntgenamorphen DIP-Schicht | 114 |
| 6.2.8 | Thermische Aktivierung der PL einer freien und Quencher-bedeckten röntgenamorphen 50 nm dicken DIP-Schicht | 115 |
| 6.3.1 | PL-Quenching Daten dreier DIP-Derivate (P4-Ph4-DIP, B2-Ph4-DIP, Ph4-DIP) | 116 |
| 7.0.1 | Darstellung der nanostrukturierten DIP Exzitonen-Transportschicht | 119 |
| 7.1.1 | Darstellung des Herstellungsprozesses der DIP/Quencher-Säulenstrukturen . | 121 |
| 7.1.2 | AFM-Aufnahmen der DIP-Säulenstruktur für unterschiedliche Schichtdicken und Probenbereiche | 122 |
| 7.1.3 | Höhenverteilung der DIP-Säulenstrukturen als Funktion der Schichtdicke . . | 123 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 7.2.1 | Intensitätskarte einer 60 nm dicken DIP-Säulenstruktur mit CuPc-Quencher | 124 |
| 7.2.2 | PL-Spektren der DIP-Nanosäulenstrukturen unterschiedlicher Schichtdicke und Probengeometrie | 125 |
| 7.2.3 | Modellierter Verlauf der Exzitonen-Konzentration im Querschnitt einer DIP-Nanosäule | 127 |
| 8.1.1 | 2D transiente Absorptionsspektren als Funktion der Zeit für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten $\lambda_{exc} = 550$ nm | 130 |
| 8.1.2 | 2D transiente Absorptionsspektren als Funktion der Zeit detektiert bei einer Zeitverzögerung von 600 ps nach dem Pump-Puls für die drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten $\lambda_{exc} = 550$ nm | 131 |
| 8.1.3 | Jablonski-Diagramm zur Erklärung des energetisch breiten ESA-Signals . . | 132 |
| 8.1.4 | Zeitlicher Abfall des ESA-Bandmaximums für drei morphologisch unterschiedlich kristalline DIP-Proben | 133 |
| 8.1.5 | 2D transiente Absorptionsspektren als Funktion der Zeit für drei morphologisch unterschiedliche DIP-Schichten ($\lambda_{exc} = 387$ nm) | 135 |
| 8.1.6 | Einzelspektren der transienten Absorption nach 1 ps, 4 ps und 100 ps für drei morphologisch unterschiedliche DIP-Proben | 136 |
| 8.1.7 | Exponentielle Anpassung des zeitlichen Abfalls der ESA bei 680 nm (links) und 530 nm (rechts) für drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Proben ($\lambda_{exc} = 387$ nm) | 136 |
| 8.1.8 | Darstellung der Erhöhung der Zustandsdichte des S_1 -Zustandes beim Übergang zu einem Aggregat (Apéry-Faktor) | 139 |
| 8.1.9 | Jablonski-Diagramm der Relaxationsprozesse in drei morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten | 139 |
| 8.1.10 | Bragg-Spektrum eines DIP-Einkristalls | 140 |
| 8.1.11 | 2D transiente Absorptionsspektren eines DIP-Einkristalls als Funktion der Zeit für unterschiedliche Pump-Puls-Wellenlängen und -Breiten | 141 |
| 8.1.12 | Einzelspektren der transienten Absorption nach 1 ps, 4 ps und 100 ps ($\lambda_{exc} = 387$ nm) | 142 |
| 8.1.13 | Exponentielle Anpassung des zeitlichen Abfalls bei 680 nm für zwei unterschiedliche Pump-Puls-Wellenlängen ($\lambda_{Pump} = 550$ nm, 387 nm), sowie Scanbereiche von 600 ps und 8 ps | 142 |
| 8.2.1 | Exponentielle Anpassung des zeitlichen PL-Abfalls bei 690 nm einer 200 nm dicken, bei $T_{Substrat} = RT$ aufgedampften DIP-Schicht | 144 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Fitparameter für die Simulation des relativen Quenchings in Abb. 2.5.3 . . . | 38 |
| 3.1 | Gitterparameter der α - und β -Phase von DIP-Einkristallen, sowie der DIP-Dünnschicht-Phase | 48 |
| 5.1 | Fitparameter aus der Datenanpassung des PL-Verlaufs für kristalline DIP-Schichten ($T_{Substrat} = RT$) | 79 |
| 5.2 | Fitparameter aus der Datenanpassung des PL-Verlaufs für kristalline DIP-Schichten ($T_{Substrat} = 100\text{ °C}$) | 87 |
| 5.3 | Fitparameter zu den Daten des relativen Quenchings bei 20 K, 140 K und 260 K | 91 |
| 6.1 | Fitparameter aus der Modellierung der korrigierten relativen Quenching Daten der C_{60} -Schichten | 100 |
| 6.2 | Fitparameter aus der Modellierung der PL-Intensitätsverläufe in Abbildung 6.2.5 | 112 |
| 8.1 | Zeitkonstanten des ESA-Abfalls bei einer Pump-Puls-Anregung bei 550 nm . | 134 |
| 8.2 | Zeitkonstanten des ESA-Abfalls bei einer Pump-Puls-Anregung bei 387 nm . | 137 |
| 8.3 | Zeitkonstanten des ESA-Abfalls eines DIP-Einkristalls bei einer Pump-Puls-Anregung bei 387 nm | 143 |
| 8.4 | Relaxationszeiten der PL-Intensität der drei 200 nm dicken, morphologisch unterschiedlichen DIP-Schichten, sowie des DIP-Einkristalls | 145 |
| 8.5 | Zerfallskonstanten der PL-Intensität zweier morphologisch unterschiedlicher, mit CuPc-Quencher bedeckten DIP-Schichten | 147 |

Literaturverzeichnis

- [AB03] V. M. Agranovich und G. F. Bassani. *In Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures. Thin Films and Nanostructures*. Elsevier: Amsterdam, Oxford, 2003.
- [AEWB09] S. Athanasopoulos, E. V. Emelianova, A. B. Walker und D. Beljonne. Exciton diffusion in energetically disordered organic materials. *Physical Review B*, 80(19):1–7, November 2009.
- [AG82] V. M. Agranovich und M. D. Galanin. *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Materials*. North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- [AHB⁺13] S. Athanasopoulos, S. T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler und D. Beljonne. To Hop or Not to Hop? Understanding the Temperature Dependence of Spectral Diffusion in Organic Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4:1694, 2013.
- [ALBS95] A.-L-Barabási und H. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [AM76] V. M. Agranovich und A. G. Mal'shukov. Metal quenching of excitons and properties. *Chem. Phys. Lett.*, 43(2):15–17, 1976.
- [AM13] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 2013.
- [AWW⁺13] A. M. Ajward, X. Wang, N. Wickremasinghe, L. A. A. DeSilva und H. P. Wagner. Radiative recombination of trapped excitons in Alq3 films: Importance of intermolecular interactions. *Phys. Rev. B*, 88(4):045205, Juli 2013.
- [Bar98] W. L. Barnes. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *J. Mod. Opt.*, 45:661, 1998.
- [Bäs81] H. Bässler. Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic Solids with Diagonal Disorder. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 107:9, 1981.
- [BBCC04] Jean-Luc Brédas, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu und Jérôme Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chem. Rev.*, 104(11):4971–5004, November 2004.

- [Ben11] O. Benson. Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents. *Nature*, 480(7376):193–199, Dezember 2011.
- [BF11] K. J. Bergemann und S. R. Forrest. Measurement of exciton diffusion lengths in optically thin organic films. *Applied Physics Letters*, 99(24):243303, 2011.
- [BFS⁺13] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz und C. Mayr. Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 210(1):44–65, Januar 2013.
- [BG02] F. S. Bahabri und A. A. A. L. Ghamdi. Structural and Transport Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films . *Egypt. J. Sol.*, 2002(25):307–321, 2002.
- [BK12] H. Bässler und A. Köhler. Charge transport in organic semiconductors. *Top. Curr. Chem.*, 312:1–65, Januar 2012.
- [BOB08] M. Bronner, A. Opitz und W. Brütting. Ambipolar charge carrier transport in organic semiconductor blends of phthalocyanine and fullerene. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 205(3):549–563, Marz 2008.
- [BPO⁺92] P. J. Benning, D. M. Poirer, T. R. Ohno, Y. Chen, M. B. Jost, F. Stepniak, G. H. Kroll und J. H. Weaver. C60 and C70 fullerene and potassium fullerenes. *Phys. Rev. B*, 45(12):6899, 1992.
- [BQG86] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.
- [BR92] P. K. Basu und P. Ray. Energy relaxation of hot two-dimensional excitons in a GaAs quantum well by exciton-phonon interaction. *Phys. Rev. B*, 45:1907, 1992.
- [BRNH13] A. Bruno, L. X. Reynolds, J. Nelson und S. A. Haque. Determining the Exciton Diffusion Length in a Polyfluorene from Ultrafast Fluorescence Measurements of Polymer/Fullerene Blend Films. *J. Phys. Chem.*, 117:19832, 2013.
- [BSGZ97] F. Biscarini, P. Samori, O. Greco und R. Zamboni. Scaling Behavior of Anisotropic Organic Thin Films Grown in High Vacuum. *Phys. Rev. Lett.*, 78(12):2389–2392, 1997.
- [BSW93] P. J. Benning, F. Stepniak und J. H. Weaver. Electron-diffraction and photoelectron-spectroscopy studies of fullerene and alkali-metal fulleride films. 48(12):48, 1993.
- [CCdSF⁺07] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J. L. Brédas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Review*, 107(4):926, 2007.

- [CHA⁺11] D. Credginton, R. Hamilton, P. Atienzar, J. Nelson und J. R. Durrant. Non-Geminate Recombination as the Primary Determinant of Open-Circuit Voltage in Polythiophene:Fullerene Blend Solar Cells: an Analysis of the Influence of Device Processing Conditions. *Adv. Funct. Mater.*, 21(14):2744–2753, 2011.
- [Cla52] E. Clar. *Aromatische Kohlenwasserstoffe*. Springer-Verlag Berlin, 1952.
- [Cla64] E. Clar. *Polycyclic hydrocarbons*. Academic Press London, 1964.
- [CLL⁺06] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau und S. T. Lee. Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer. *J. Appl. Phys.*, 100(9):094506, 2006.
- [CPS78] R. Chance, A. Prock und R. Silbey. Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. *Adv. in Chem. Phys.*, 37:1, 1978.
- [CQH⁺09] W. Chen, D. C. Qi, Y. L. Huang, H. Huang, Y. Z. Wang, S. Chen, X. Y. Gao, A. Thye und S. Wee. Molecular Orientation Dependent Energy Level Alignment at Organic - Organic Heterojunction Interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 113(111):12832–12839, 2009.
- [Cra04] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [CRM⁺03] A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski und N. Rutherford. Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays. *Appl. Phys. Lett.*, 83(3):413, 2003.
- [CWD⁺10] C. H. Cheng, J. Wang, G. T. Du, S. H. Shi, Z. J. Du, Z. Q. Fan, J. M. Bian und M. S. Wang. Organic solar cells with remarkable enhanced efficiency by using a CuI buffer to control the molecular orientation and modify the anode. *Appl. Phys. Lett.*, 97(8):083305, 2010.
- [Dex53] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, 21(5):836, 1953.
- [DID⁺92] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare und K. Prassides. Structural phase transitions in the fullerene C60. *Europhys. Lett.*, 18:219, 1992.
- [DIM⁺91] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor und D. R. M. Walton. Crystal structure and bonding of ordered C60. *Nature*, 353:147, 1991.
- [DKK⁺03] A. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch und A. Kahn. Interplay between morpho-

- logy, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces. *Physical Review B*, 68(11):1–12, September 2003.
- [DN55] W. C. Dash und R. Newman. Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K. *Phys. Rev.*, 99:1151, 1955.
- [DNS⁺06] A. Dürr, B. Nickel, V. Sharma, U. Taffner und H. Dosch. Observation of competing modes in the growth of diindenoperylene on SiO₂. *Thin Solid Films*, 503(1-2):127–132, Mai 2006.
- [Dür02] A. C. Dürr. *Growth and Structure of DIP Thin-Films and Au Contacts on DIP Thin Films*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [DSK⁺03] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, H. Dosch und O. H. Seeck. Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films. *Journal of Applied Physics*, 93(9):5201, 2003.
- [DSM⁺02] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa und H. Dosch. High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2276, 2002.
- [DSR⁺03] A. Dürr, F. Schreiber, K. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch und B. Struth. Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene). *Phys. Rev. Lett.*, 90(1):1–4, Januar 2003.
- [EH66] G. Ehrlich und F.G. Hudda. An Atomic View of Surface Diffusion on Metals. *J. Chem. Phys.*, 44(1966):1039, 1966.
- [FFG⁺92] J. Feldmann, R. Fischer, W. Guss, E. O. Göbel, S. Schmitt-Rink und W. Kratschmer. White Luminescence from Solid C₆₀. *Europhys. Letters*, 20:553, 1992.
- [For59] B. Y. T. H. Forster. 10TH Spiers Memorial Lecture Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. (10):7–17, 1959.
- [For97] S. R. Forrest. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chem. Rev.*, 97(6):1793–1896, Oktober 1997.
- [FPS⁺08] R. F. Fink, J. Pfister, A. Schneider, H. Zhao und B. Engels. Ab initio configuration interaction description of excitation energy transfer between closely packed molecules. *Chem. Phys.*, 343(2-3):353–361, Januar 2008.
- [Fre31] J. Frenkel. On the Transformation of Light into Heat in Solids. II. *Phys. Rev.*, 37:17, 1931.

- [FSTB92] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 46:13592, 1992.
- [FZ81] U. Ch. Fischer und H. P. Zingsheim. Submicroscopic pattern replication with visible light. *J Vac. Sci. Technol.*, 19(4):881, November 1981.
- [GB90] R. D. Gould und R. I. R. Blyth. Conductivity and Absorption Measurements in Nickel Phthalocyanine Thin Films. *Phys. Sta*, 7:57–61, 1990.
- [GEH⁺14] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(1):1–9, 2014.
- [GF78] A. K. Ghosh und T. Feng. Merocyanine organic solar cells. *J. App*, 49:5982, 1978.
- [GFG⁺94] W. Guss, J. Feldmann, E. O. Göbel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Häussler und H.-U. ter Meer. Fluorescence from X Traps in C60 Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2644, 1994.
- [GGL94] R. Gagel, R. Gadonas und A. Laubereau. Evidence for biexcitons and dynamic Stark effect in J-aggregates from femtosecond spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 217:228, 1994.
- [Gro70] M. K. Grover. Exciton Phonon Interactions in Molecular Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 52(4):2099, 1970.
- [GRW⁺13] M. Gruber, M. Rawolle, J. Wagner, D. Magerl, U. Hörmann, J. Perlich, S. V. Roth, A. Opitz, F. Schreiber, P. Müller-Buschbaum und W. Brütting. Correlating Structure and Morphology to Device Performance of Molecular Organic Donor-Acceptor Photovoltaic Cells Based on Diindenoperylene (DIP) and C 60. *Adv. Energy Mater.*, 3(8):1075–1083, August 2013.
- [Har74] C. Harris. Coherent energy migration in solids. II. Spin-resonance absorption in coherent-wave-packet states and the effects of phonon-exciton scattering. *Phys. Rev. B*, 21(5):836–1800, September 1974.
- [HBY⁺95] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, Lang P, F. Demanze, J.-L. Fave und F. Garnier. Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals. *Chem. Mater.*, 7:1337, 1995.
- [HCH⁺09] Y. L. Huang, W. Chen, H. Huang, D. C. Qi, S. Chen, X. Y. Gao, J. Pflaum, A. Thyne und S. Wee. Ultrathin Films of Diindenoperylene on Graphite and SiO 2. *J. Phys. Chem. C*, 113:9251–9255, 2009.

- [HCR09] P. I. Heremans, D. Cheyns und B. P. Rand. Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic solar cells: material selection and device architecture. *Acc. Chem. Res.*, 42(11):1740–7, November 2009.
- [HDP04] M. Heilig, M. Domhan und H. Port. Optical properties and morphology of thin diindenoperylene films. *J. Lumin.*, 110(4):290–295, Dezember 2004.
- [Hei09] U. Heinemeyer. *Optical properties of organic semiconductor thin films: Static spectra and real-time growth studies*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, 2009.
- [Hel14] Heliatek. *www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer – weltrekord – fur – organische – solarzellen – heliatek – behauptet – sich – mit – 12 – zelleffizienz – als – technologiefuhrer*. 05.06.2014.
- [HFM⁺91] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley Jr und A. B. Smith. Orientational ordering transition in solid C60. *Phys. Rev. Lett.*, 66(22):2911–2914, Juni 1991.
- [HHA⁺09] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J. Yum, P. Comte, M. D. McGehee, K. Nazeeruddin, M. Gra und J. M. J. Fre. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. *Nat. Photonics*, 3(June), 2009.
- [HHB80] R. Hesse, W. Hofberger und H. Bässler. Absorption spectra of disordered solid tetracene and pentacene. *Chem. Phys.*, 49:201, 1980.
- [HHF⁺11] A. Hinderhofer, T. Hosokai, C. Frank, J. Novák, A. Gerlach und F. Schreiber. Templating Effect for Organic Heterostructure Film Growth: Perfluoropentacene on Diindenoperylene. *J. Phys. Chem. C*, 115(32):16155–16160, August 2011.
- [HHY⁺12] A. Hinderhofer, T. Hosokai, K. Yonezawa, A. Gerlach, K. Kato, K. Broch, C. Frank, J. Novák, S. Kera, N. Ueno und F. Schreiber. Post-growth surface smoothing of thin films of diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 101(3):033307, 2012.
- [Hil82] R. C. Hilborn. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *Am. J. Phys.*, 50:982, 1982.
- [HK99] I. G. Hill und A. Kahn. Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine. *J. Appl. Phys.*, 86(8):4515, 1999.
- [HPT⁺07] M. A. Heinrich, J. Pflaum, A. K. Tripathi, W. Frey, M. L. Steigerwald und T. Siegrist. Enantiotropic Polymorphism in Di-indenoperylene. *J. Phys. Chem. C*, 111(51):18878–18881, Dezember 2007.

- [HS73] H. Haken und G. Strobl. An exactly Solvable Model for Coherent and Incoherent Exciton Motion. *Zs. Physik*, 262:135, 1973.
- [HSG⁺08] U. Heinemeyer, R. Scholz, L. Gisslén, M. Alonso, J. Ossó, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach und F. Schreiber. Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films. *Phys. Rev. B*, 78(8):1–10, August 2008.
- [HSS⁺04] K. Hannewald, V. Stojanović, J. Schellekens, P. Bobbert, G. Kresse und J. Hafner. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Phys. Rev. B*, 69(7):1–7, Februar 2004.
- [Hun11] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 2011.
- [Hus58] N. S. Hush. Adiabatic Rate Processes at Electrodes. I. Energy-Charge Relationships. *J. Chem. Phys.*, 28(5):962–972, 1958.
- [HW03] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, 2003.
- [HWT⁺13] N. H. Hansen, C. Wunderlich, A. K. Topczak, E. Rohwer, H. Schwörer und J. Pflaum. Exciton interaction with a spatially defined charge accumulation layer in the organic semiconductor diindenoperylene. *Phys. Rev. B*, 87(24):241202, Juni 2013.
- [HZK⁺13] Robert Hofmockel, Ute Zschieschang, Ulrike Kraft, Reinhold Rödel, Nis Hauke Hansen, Matthias Stolte, Frank Würthner, Kazuo Takimiya, Klaus Kern, Jens Pflaum und Hagen Klauk. High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing. *Organic Electronics*, 14(12):3213–3221, Dezember 2013.
- [ISIS99] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito und K. Seki. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mat.*, 11(8):605–625, Juni 1999.
- [Iva12] J. Ivančo. Intrinsic work function of molecular films. *Thin Solid Films*, 520(11):3975–3986, Marz 2012.
- [Jac83] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
- [Jen07] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [JWW⁺11] Y. Jiang, H.-Y. Wang, H. Wang, B.-R. Gao, Y. Hao, Y. Jin, Q.-D. Chen und H.-B. Sun. Surface Plasmon Enhanced Fluorescence of Dye Molecules on Metal Grating Films. *J. Phys. Chem. C*, 115(25):12636–12642, Juni 2011.
- [Kar03] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133-134:649–657, Marz 2003.

- [Kas63] M. Kasha. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiat. Res.*, 71:55–70, 1963.
- [KBD⁺01] Krause, B., Dürr, A. C., Ritley, K. A., Schreiber, F., H. Dosch und D. Smilgies. On the coexistence of different polymorphs in organic epitaxy : a and b phase of PTCDA on Ag (1 1 1). 176:332–336, 2001.
- [KDR⁺02] B. Krause, A. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch und D. Smilgies. Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111). *Physical Review B*, 66(23):235404, Dezember 2002.
- [KFI⁺03] E. A. Katz, D. Faiman, K. Iakoubovskii, A. Isakina, K. A. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny und I. Balberg. Effect of the disorder/order phase transition on the electrical and photoelectrical properties of C[_{sub} 60] thin films. *J. Appl. Phys.*, 93(6):3401, 2003.
- [KGS⁺06] S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti und O. Konovalov. Real-Time Observation of Structural and Orientational Transitions during Growth of Organic Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 96(12):1–4, März 2006.
- [KGS⁺09] S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, L. Cavalcanti, O. Konovalov und F. Schreiber. Real-time X-ray diffraction measurements of structural dynamics and polymorphism in diindenoperylene growth. *Appl. Phys. A*, 95(1):233–239, Dezember 2009.
- [KHO⁺85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley. C60: Buckminsterfulleren. *Nature*, 318:162, 1985.
- [Kit06] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006.
- [KKG03] A. Kahn, N. Koch und W. Gao. Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and -Conjugated Molecular Films. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, Seiten 2529–2548, 2003.
- [KKH⁺13] H. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hosoi, N. Koshitani, D. Murakami, R. Shirasawa, Y. Kudo, D. Hobara, Y. Tokita und M. Itabashi. Hopping and band mobilities of pentacene, rubrene, and 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) from first principle calculations. *J. Chem. Phys.*, 139(1):014707, Juli 2013.
- [KKM⁺99] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle und H.-M. Uhde. Fast electronic transport in organic molecular solids? *J. Vac.Sci. & Technol. A*, 17(4):2318, 1999.

- [KKW⁺11] L. J. A. Koster, M. Kemerink, M. Wienk, K. Maturová und R. A. J. Janssen. Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 23(14):1670–1674, 2011.
- [KP95a] J. Krim und G. Palasantzas. Experimental Observations of Self-Affine Scaling and Kinetic Roughening at Sub-Micron Lengthscales. *International Journal of Modern Physics B*, 9(6):599, 1995.
- [KP95b] J. Krim und G. Palasantzas. SELF-AFFINE SCALING AND KINETIC ROUGHENING. 9(6):599–632, 1995.
- [KP08] D. Kurrle und J. Pflaum. Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene. *Appl. Phys. Lett.*, 92(13):133306, 2008.
- [KREB65] M. Kasha, H. R. Rawls und M. Ashraf El-Bayoumi. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.*, 11:371, 1965.
- [Kru97] J. Krug. Origins of scale invariance in growth processes. *Adv. Phys.*, 46:139, 1997.
- [KSU13] S. Krause, A. Schöll und E. Umbach. Interplay of geometric and electronic structure in thin films of diindenoperylene on Ag(111). *Org. Electron.*, 14:584–590, 2013.
- [KTHN93] H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka und S. Nakashima. X-ray-diffraction study of the phase transition in a C60 single crystal. *Phys. Rev. B*, 47(7):4022–4024, 1993.
- [Lan05] A. P. Langner. *Wachstum und optische Anregung in dünnen Tetracenfilmen auf einkristallinen Oberflächen*. Dissertation, Universität Bonn, 2005.
- [LBF10] R. R. Lunt, J. B. Benziger und S. R. Forrest. Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors. *Adv. Mat.*, 22(11):1233–6, März 2010.
- [LGB⁺09] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger und S. R. Forrest. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal of Applied Physics*, 105(5):053711, 2009.
- [LGG⁺09] A. N. Lebedenko, R. S. Grynyov, G. Y. Guralchuk, A. V. Sorokin, S. L. Yefimova und Y. V. Malyukin. Coherent Mechanism of Exciton Transport in Disordered J-Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(29):12883–12887, Juli 2009.

- [LGMD93] M. Lindrum, J. Glismann, J. Moll und S. Daehne. Fluorescence lifetime measurements and hole-burning experiments on J-aggregates of a benzimidocarbocyanine dye. *Chem. Phys.*, 178:423, 1993.
- [LH09] W. A. Luhman. und R. J. Holmes. Enhanced exciton diffusion in an organic photovoltaic cell by energy transfer using a phosphorescent sensitizer. *Applied Physics Letters*, 94(15):153304, 2009.
- [LH10] W. A. Luhman und R. J. Holmes. Investigation of Energy Transfer in Organic Photovoltaic Cells and Impact on Exciton Diffusion Length Measurements. *Materials Science*, Seiten 1–8, 2010.
- [Lia70] W. Y. Liang. Excitons. *Physics Education*, 5:226, 1970.
- [Lid09] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 2009.
- [Lin10] F. A. Lindemann. The calculation of molecular vibration frequencies. *Physik. Z.*, 11:609, 1910.
- [LSG05] R. Schwarzer H. Behnken L. Spieß, G. Teichert und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2005.
- [Lüt95] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [LvVK⁺92] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman und G. A. Sawatzky. Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C60. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3924, 1992.
- [MAI⁺98] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, O. V. Boltalina, V. K. Pavlovich und L. N. Sidorov. Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS , UPS , and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. *J. Phys. Chem. A*, 5639(97):552–560, 1998.
- [Mai07] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [Mar56a] R. A. Marcus. Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization. I. *J. Chem. Phys.*, 24(5):979, 1956.
- [Mar56b] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J. Chem. Phys.*, 24(5):966, 1956.
- [Mar57a] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 26(4):867, 1957.

- [Mar57b] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. *J. Chem. Phys.*, 26(4):872, 1957.
- [Mar64] R. A. Marcus. CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL ELECTRON-TRANSFER THEORY. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1), 1964.
- [Mar65] R. A. Marcus. On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.*, 43(2):679, 1965.
- [Mar93] R. A. Marcus. Electron transfer reactions. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):599–610, 1993.
- [Mat95] A. H. Matsui. Excitonic processes in aromatic molecular crystals of strong exciton-phonon coupling. *Pure Appl. Chem.*, 67(3):429–436, 1995.
- [MCS⁺08] O. V. Mikhnenko, F. Cordella, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom und M. A. Loi. Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. B*, 112(37):11601–4, September 2008.
- [Mes08] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008.
- [MGR⁺86] B. Movaghar, M. Grünwald, B. Ries, H. Bässler und D. Würtz. Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials. *Phys. Rev. B*, 33:5545, 1986.
- [MH14] S. M. Menke und R. J. Holmes. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy & Environmental Science*, 7(2), 2014.
- [MHZ⁺10] J. Meiss, M. Hummert, H. Ziehlke, K. Leo und M. Riede. Organic solar cells with very high fill factor and voltage using tetrapropyl-tetraphenyl-diindenoperylene as green donor. *Phys. Status Solidi RRL*, Seiten 329–331, September 2010.
- [Mik12] O. Mikhnenko. *Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors*. Dissertation, University of Groningen, 2012.
- [MK04] T. Michely und J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [MKS92] M. Matus, H. Kuzmany und E. Sohmen. Self-trapped polaron exciton in neutral fullerene C₆₀. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2822, 1992.
- [MMHT⁺11] J. Meiss, M-Hermenau, W. Tress, C. Schuenemann, F. Selzer, M. Hummert, J. Alex, G. Lackner, K. Leo und M. Riede. high-voltage stable organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 2011.

- [MPS⁺09] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer und E. Riedle. Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on a solid ground. *Appl. Phys. B*, 96(2-3):215–231, Juni 2009.
- [MR62] M. Z. Maksimov. und I. M. Rozman. On Energy Transfer in Solid Solutions. *Opt. Spectrosc.*, 12:337, 1962.
- [MTMK94] K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa und T. Kobayashi. Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J-aggregates. *Chem. Phys. Lett.*, 218:67, 1994.
- [NBR⁺04] B. Nickel, R. Barabash, R. Ruiz, N. Koch, A. Kahn, L. Feldman, R. Haglund und G. Scoles. Dislocation arrangements in pentacene thin films. *Phys. Rev. B*, 70(12):1–7, September 2004.
- [NJT09] J.C. Scaiano N. J. Turro, V. Ramamurthy. *Principles of Molecular Photochemistry*. University Science Books, 2009.
- [NKF⁺08] S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke und W. W. Brütting. Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting. *J. Appl. Phys.*, 104:123109, 2008.
- [NOOT00] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa und T. Tsutsui. High electron mobility in bathophenanthroline. *Appl. Phys. Lett.*, 76(2):197, 2000.
- [OBG⁺81] M. Orrit, J. Bernard, J. Gernet, J.M. Turllet und Ph. Kottis. Excitation and Radiative Properties of Surface Exciton States in Organic Molecular Crystal: Experimental Evidences and Quantum Mechanical Interpretation. In J.T. Devreese, L.F. Lemmens, V.E. Van Doren und J. Van Royen, Hrsg., *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, Seiten 459–469. Springer New York, 1981.
- [OBH09] F. Ortmann, F. Bechstedt und K. Hannewald. Theory of charge transport in organic crystals: Beyond Holstein’s small-polaron model. *Physical Review B*, 79(23):1–11, Juni 2009.
- [OBH10] F. Ortmann, F. Bechstedt und K. Hannewald. Charge transport in organic crystals: interplay of band transport, hopping and electron-phonon scattering. *New J. Phys.*, 12(2):023011, Februar 2010.
- [OBTK83] M. Orrit, J. Bernard, J. M. Turllet und Ph. Kottis. Pure electronic, vibronic, and two-particle surface excitons on the anthracene crystal. I. General theoretical basis, experimental study, and analysis of the (0,0) region. *J. Chem. Phys.*, 78:2847, 1983.

- [OHM⁺12] A. Opitz, M. Horlet, Kiwull M, J. Wagner, M. Kraus und W. Brütting. Bipolar charge transport in organic field-effect transistors: Enabling high mobilities and transport of photo-generated charge carriers by a molecular passivation layer. *Organic Electronics*, 13(9):1614–1622, September 2012.
- [OSC⁺05] Oksana Ostroverkhova, Svitlana Shcherbyna, David G. Cooke, Ray F. Egerton, Frank a. Hegmann, Rik R. Tykwinski, Sean R. Parkin und John E. Anthony. Optical and transient photoconductive properties of pentacene and functionalized pentacene thin films: Dependence on film morphology. *J. Appl. Phys.*, 98(3):033701, 2005.
- [PAP⁺96] P. M. Pippenger, R. D. Averitt, V. O. Papanyan, P. Nordlander und N. J. Halas. Excimer Model for Photoluminescence in Single-Crystal C 60. *J. Phys. Chem.*, 100:2854–2861, 1996.
- [PDMB93] W. Porzio, S. Destri, M. Mascherpa und S. Bruckner. Structural aspects of oligothiophenyl series from X-ray powder diffraction data). *Acta Polymer.*, 44:266, 1993.
- [Pei32] R. Peierls. *Ann Phys-Berlin*, 405:905, 1932.
- [PF01] P. Peumans und S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C[sub 60] photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 79(1):126, 2001.
- [Pfi11] J. Pfister. *On the correlation between the electronic structure and transport properties of [2.2]paracyclophanes and other aromatic systems*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [PO97] H. Petek und S. Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Prog. Surf. Sci.*, 56(4):239 – 310, 1997.
- [Pon02] N. Pontius. *Ultraschnelle Relaxation optisch angeregter Elektronen in kleinen Übergangsmetallclustern*. Dissertation, Univeristät Köln, 2002.
- [Pow75] R. C. Powell. REVIEW ARTICLE SINGLET EXCITON ENERGY TRANSFER IN ORGANIC SOLIDS Richard C. POWELL. 11, 1975.
- [PRI99] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman und O. Inganäs. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 86(1):487, 1999.
- [PS99] M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Science Publications, 1999.

- [PTAG12] J. A. Parkhill, D. G. Tempel und A. Aspuru-Guzik. Exciton coherence lifetimes from electronic structure. *The Journal of chemical physics*, 136(10):104510, Marz 2012.
- [PV98] A. Pimpinelli und J. Villain. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [PYF03] P. Peumans, A. Yakimov und S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693, 2003.
- [Rae88] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Gratings*. Sp, 1988.
- [RD04] I. Riedel und V. Dyakonov. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201(6):1332–1341, Mai 2004.
- [Rei01] Jeffrey R. Reimers. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules. *J. Chem. Phys.*, 115(20):9103, 2001.
- [RFSE07] S. Rim, R. F. Fink, J. C. Schöneboom und P. Erk. Effect of molecular packing on the exciton diffusion length in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, Seiten 1–3, 2007.
- [RHK98] A. Rajagopal, I. Hill und A. Kahn. Electronic Properties of Metal-Organic Interfaces with Application to Electroluminescent Devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 322(1):245–252, November 1998.
- [RP08] S. Rim und P. Peumans. The effects of optical interference on exciton diffusion length measurements using photocurrent spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, Seiten 1–5, 2008.
- [RRH⁺13] E. Rohwer, C. Richter, N. Heming, K. Strauch, C. Litwinski, T. Nyokong, D. Schlettwein und H. Schworer. Ultrafast photodynamics of the indoline dye D149 adsorbed to porous ZnO in dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.*, 14(1):132–9, Januar 2013.
- [RSBT13] L. Raimondo, L. Silvestri, A. Borghesi und S. Tavazzi. Exciton-Lattice Phonon Coupling in Organic Semiconductor Crystals beyond the Static Disorder. *J. Phys. Chem. C*, 117:26248, 2013.
- [SA85] J. Simon und J.-J. André. *Molecular Semiconductors*. Springer, 1985.

- [Sak95] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley-Verlag, Reading, 1995.
- [Sam14] Samsung. [www.samsung.com/de/consumer/tv - audio - video/television/oled - tv/KE55S9CSLXZG](http://www.samsung.com/de/consumer/tv-audio-video/television/oled-tv/KE55S9CSLXZG). 05.06.2014.
- [SB01] T. Stübinger und W. Brütting. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. *J. Appl. Phys.*, 90(7):3632, 2001.
- [SBTP12] A. Steindamm, M. Brendel, A. K. Topczak und J. Pflaum. Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101(14):143302, 2012.
- [SBY91] J. R. Sambles, G. W. Bradbery und F. Yang. Optical excitation of surface plasmons: An introduction. *Contemp. Phys.*, 32(3):173–183, Mai 1991.
- [Sch69] R. L. Schwoebel. Step motion on crystal surfaces. *J. Appl. Phys.*, 40(1969):614, 1969.
- [Sch03a] G. D. Scholes. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54(18):57–87, Januar 2003.
- [Sch03b] G. D. Scholes. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54(18):57–87, Januar 2003.
- [Sch04] F. Schreiber. Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer. *Physica Status Solidi (a)*, 201(6):1037–1054, Mai 2004.
- [SCZA93] J. L. Sauvajol, N. Coustel, A. Zahab und R. Aznar. Photoluminescence of solid C60. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 5:2045, 1993.
- [SEDF14] V. Stehr, B. Engels, C. Deibel und R. F. Fink. Anisotropy of singlet exciton diffusion in organic semiconductor crystals from ab initio approaches. *J. Chem. Phys.*, 140(2):024503, Januar 2014.
- [SEHBS80] G. Schonherr, R. Eiermann, H. H. Bässler und M. Silver. Dispersive exciton transport in a hopping system with gaussian energy distribution. *Chem. Phys.*, 52(3):287–298, November 1980.
- [Set12] V. Settels. *Quantum chemical description of ultrafast exciton self-trapping in perylene based materials*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [SFE⁺14] V. Stehr, R. F. Fink, B. Engels, J. Pflaum und C. Deibel. Singlet Exciton Diffusion in Organic Crystals Based on Marcus Transfer Rates. *J. Chem. Theory Comput.*, 10:1242, 2014.

- [SGS⁺04] S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kasper, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer und B. Gompf. Strongly Enhanced Thermal Stability of Crystalline Organic Thin Films Induced by Aluminum Oxide Capping Layers. *Adv. Mat.*, 16(19):1750–1753, Oktober 2004.
- [SGS⁺11] R. Scholz, L. Gisslén, B.-E. Schuster, M. B. Casu, T. Chassé, U. Heinemeyer und F. Schreiber. Resonant Raman spectra of diindenoperylene thin films. *J. Chem. Phys.*, 134(1):014504, Januar 2011.
- [SHR⁺94] B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, P. Lang und F. Gamier. Polymorphism and Charge Transport in Vacuum-Evaporated Sexithiophene Films. *Chem. Mater.*, 6:1809, 1994.
- [Sir14] H. Sirringhaus. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mat.*, 26(9):1319–1335, 2014.
- [SLP⁺12] V. Settels, W. Liu, J. Pflaum, R. F. Fink und B. Engels. Comparison of the electronic structure of different perylene-based dye-aggregates. *J. Comput. Chem.*, 33(18):1544–53, Juli 2012.
- [SM06] S. R. Scully und M. D. McGehee. Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 100(3):034907, 2006.
- [SPBE⁺07] S. R. R. Scully, Armstrong P. B., C. Edder, J. M. J. Fréchet und M. D. McGehee. Long-Range Resonant Energy Transfer for Enhanced Exciton Harvesting for Organic Solar Cells. *Adv. Mat.*, 19(19):2961–2966, Oktober 2007.
- [SPS⁺13] C. Schuenemann, A. Petrich, R. Schulze, D. Wynands, J. Meiss, M. P. Hein, J. Jankowski, C. Elschner, J. Alex, M. Hummert, K.-J. Eichhorn, K. Leo und M. Riede. Diindenoperylene derivatives: A model to investigate the path from molecular structure via morphology to solar cell performance. *Organic Electronics*, 14(7):1704–1714, Juli 2013.
- [SSS⁺98] C Seidel, A Soukopp, M Sokolowski, E Umbach, M Bo, R Berndt und W Schneider. Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag (111) and Ag (110). 405:1–20, 1998.
- [Sv94] E. A. Silinsh und V. Čápek. *Organic Molecular Crystals*. AIP PRESS, New York, 1994.
- [SW07] M. Schwörer und H.C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, 2007.

- [SWB81] L. Sebastian, G. Weiser und H. Bässler. Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption. *Chem. Phys.*, 61:125, 1981.
- [SWL⁺12] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan und A. J. Heeger. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat. Mater.*, 11(1):44–8, Januar 2012.
- [SWR⁺09] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer und V. Engel. Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: a theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides. *J. Phys. Chem. A*, 113(48):13475, Dezember 2009.
- [TC11] Jin Chong Tan und Anthony K. Cheetham. Mechanical properties of hybrid inorganic-organic framework materials: establishing fundamental structure-property relationships. *Chemical Society reviews*, 40(2):1059–80, März 2011.
- [TGBP13] A. K. Topczak, M. Gruber, W. Brütting und J. Pflaum. Probing the local structural order of C60 thin films by their exciton transport characteristics. *arXiv*, arXiv:1310.7727 [cond-mat.mtrl-sci], 2013.
- [TMO⁺14] Y. Tamai, Y. Matsuura, H. Ohkita, H. Benten und S. Ito. One-Dimensional Singlet Exciton Diffusion in Poly(3-hexylthiophene) Crystalline Domains. *J. Phys. Chem.*, 5:399, 2014.
- [Top10] A. K. Topczak. Untersuchung der exzitonischen Transport in hochgeordneten polyaromatischen Molekülschichten. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010.
- [Toy58] Y. Toyozawa. Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands. *Progress of Theoretical Physics*, 20:53, 1958.
- [Toy03] Y. Toyozawa. *Optical Processes in Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [TP06] A. K. Tripathi und J. Pflaum. Correlation between ambipolar transport and structural phase transition in diindenoperylene single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 89(8):082103, 2006.
- [TRE⁺14] A. K. Topczak, T. Roller, B. Engels, W. Brütting und J. Pflaum. Nonthermally activated exciton transport in crystalline organic semiconductor thin films. *Phys. Rev. B (R)*, 89:201203, 2014.
- [Tri08] A. K. Tripathi. *Structural and Electronic Characterization of Single Crystals of Ambipolar Organic Semiconductors: Diindenoperylene and Diphenylanthracene*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2008.

- [TSA07] Y. Terao, H. Sasabe und C. Adachi. Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 90(10):103515, 2007.
- [Tur91] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [TYZ⁺00] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. Andersson und O. Inganäs. Photoluminescence quenching at a polythiophene/C60 heterojunction. *Phys.Rev. B*, 61(19):12957–12963, Mai 2000.
- [Uhr08] C. Urich. *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophen mit reduzierter Bandlücke*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2008.
- [USF96] E. Umbach, M. Sokolowski und R. Fink. Substrate-interaction, long-range order, and epitaxy of large organic adsorbates. *Applied Physics A*, 63(6):565–576, 1996.
- [Van04] R. P. Van Duyne. Physics. Molecular plasmonics. *Science*, 306(5698):985–6, November 2004.
- [vBuGM34] J. von Braun und G. Manz. *Patent-Nr.: 595 024: Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten des Fluoranthens*. Deutsches Patentamt, Berlin, 1934.
- [vM81] V. Čápek und R. W. Munn. From Band to Hopping Diffusion of Excitons and Carriers. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 108(I):521–530, 1981.
- [VRSK98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver und J. Kollar. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411:186, 1998.
- [VSH84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [Wan37] G. J. Wannier. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.*, 52:191, 1937.
- [WEH⁺12] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn und N. Koch. Correlation between interface energetics and open circuit voltage in organic photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 101:233301, 2012.
- [WGH⁺10] J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, D. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber und W. Brütting. High Fill Factor and Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Cells with Diindenoperylene as Donor Material. *Adv. Funct. Mater.*, 20:4295, November 2010.

- [WGW⁺12] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hörmann, A. Opitz, A. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch und W. Brütting. Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 111(5):054509, 2012.
- [WK85] W. Warta und N. Karl. Hot hhole in naphtalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B*, 32:1172, 1985.
- [WW04] G. Witte und C. Wöll. Growth of aromatic molecules on solid substrates for application in organic electronics. *J. Mater. Res*, 19(7):1889, 2004.
- [WWG⁺11] H. Wang, H.-Y. Wang, B.-R. Gao, Y. Jiang, Z.-Y. Yang, Y.-W. Hao, Q.-D. Chen, X.-B. Du und H.-B. Sun. Surface plasmon enhanced absorption dynamics of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.*, 98(25):251501, 2011.
- [YCS⁺13] W. Yang, G. Chen, Z. Shi, Ch.-Ch. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, D. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Yao, Y. Zhang und G. Zhang. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, 12:792, 2013.
- [YDK04] S. Yoo, B. Domercq und B. Kippelen. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C[sub 60] heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85(22):5427, 2004.
- [YF07] H. Yersin und W. J. Finkenzeller. *High Efficient OLEDs with Phosphorent Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007.
- [YPC⁺87] S. H. Yang, C. L. Pettiette, J. Coneicas, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley. UPS of Buckminsterfullerene and other large Clusters of Carbon. *Chem. Phys. Lett.*, 139(3):233–238, 1987.
- [ZBDD07] X. Zhang, E. Barrena, D. Deoteyza und H. Dosch. Transition from layer-by-layer to rapid roughening in the growth of DIP on SiO₂. *Surf. Sci.*, 601(12):2420–2425, Juni 2007.
- [ZE98] X. H. Zheng und J. C. Earnshaw. On the Lindemann criterion in 2D. *Europhys. Lett.*, 41:635, 1998.
- [ZFBG11] J. Zhao, B. Frank, S. Burger und H. Giessen. Large-Area High-Quality Plasmonic Oligomers Fabricated by Angle-Controlled Colloidal Nanolithography. *ACS Nano*, 5(11):9009–9016, 2011.
- [ZHM⁺11a] D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Braun, F. Schreiber, R. Scholz und A. J. Meixner. Plasmon resonance modulated photoluminescence

and Raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film.
J. Lumin., 131(3):502–505, Marz 2011.

- [ZHM⁺11b] D. Zhang, A. Horneber, J. Mihaljevic, U. Heinemeyer, K. Braun, F. Schreiber, R. Scholz und A. J. Meixner. Plasmon resonance modulated photoluminescence and Raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film.
J. Lumin., 131(3):502–505, Marz 2011.

Publikationsverzeichnis

- Brendel M., Krause S., Steindamm A., Topczak A. K., Sundarraj S., Erk P., Höhla S., Frühauf N., Koch N. and Pflaum J., “The Effect of Gradual Fluorination on the Properties of F_nZnPc Thin Films and F_nZnPc/C₆₀ Bilayer Photovoltaic Cells”, *Adv. Funct. Mat.*, 25(10), (2015)
- Topczak A. K., Roller T., Engels B., Brütting W. and Pflaum J., “Nonthermally activated exciton transport in crystalline organic semiconductor thin films”, *Phys. Rev. B* (R), 89, 201203 (2014)
- Settels, V., Schubert A., Tafipolski M., Liu W., Stehr V., Topczak A. K., Pflaum J., Deibel C., Engel V., Fink R.F. and Engels B., „Identification of ultrafast relaxation processes as a major reason for inefficient exciton diffusion in perylene-based organic semiconductors”, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(26), 9327 (2014)
- Hansen N.H., Wunderlich C., Topczak A. K., Rohwer E., Schwörer H. and Pflaum J., “Exciton interaction with a spatially defined charge accumulation layer in the organic semiconductor diindenoperylene”, *Phys. Rev. B* (R), 87, 241202 (2013)
- Topczak A. K., Gruber M., Brütting W. and Pflaum J., “Probing the local structural order of C₆₀ thin films by their exciton transport characteristics”, arXiv:1310.7727 [cond-mat.mtrl-sci] (2013)
- Steindamm A., Brendel M., Topczak A. K. and Pflaum J., "Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells" *Appl. Phys. Lett.*, 101(14), 143302 (2012)
- Wagner J., Gruber M., Wilke A., Tanaka Y., Topczak K., Steindamm A., Hörmann U., Opitz A., Nakayama Y., Ishii H., Pflaum J., Koch N. and Brütting W., "Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells" *Journal of Appl. Phys.* ,111(5) (2012)
- Buchkapitel: Opitz A., Banerjee R., Grob S., Gruber M., Hinderhofer A., Hörmann U., Kraus J., Linderl T., Lorch C., Steindamm A., Topczak A. K., Wilke A., Koch N., Pflaum J., Schreiber F. and Brütting W., „Charge separation at nanostructured molecular donor-acceptor interfaces”, *Advances in Polymer Science* (2015), Veröffentlichung steht an

Danksagung

Diese Seite meiner Arbeit möchte ich dazu nutzen all denen zu danken die auf unterschiedlichste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- An erster Stelle gebührt mein Dank **Prof. Dr. Jens Pflaum** für die Ermöglichung und Betreuung meiner Promotion, die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, welche eine signifikante Rolle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, die Freiheit und das Vertrauen was mir entgegengebracht wurde meine eigenen Forschungsziele eigenständig zu verfolgen.
- Zudem möchte ich **Prof. Dr. Bernd Engels** für das Erstellen des Zweitgutachtens und die zahlreichen Diskussion zur Interpretation der dynamischen Exzitonen-Bewegung aus den TAS-Spektren danken.
- Ebenfalls gilt mein Dank **Prof. Dr. Heinrich Schwörer** und **Dr. Egmont Rohwer** für die Ermöglichung und Zusammenarbeit bei den TAS-Messungen, sowie für den vierwöchigen Aufenthalt am Laser Research Institute in Stellenbosch, Südafrika.
- Der **Deutschen Forschungsgesellschaft DFG** möchte ich für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1355 „Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik“, sowie für die finanzielle Förderung des Aufenthaltes am Laser Research Institute der University of Stellenbosch in Südafrika, danken.
- Dem **DAAD**, deutscher Akademischer Austausch Dienst, danke ich für die finanzielle Unterstützung zur Teilnahme am MRS Spring meeting 2014 in San Francisco, USA.
- Zudem möchte ich dem **Förderprogramm „Chancengleichheit“** für das Promotionsstipendium in der Abschlussphase meiner Doktorarbeit danken
- Ein besonderer Dank gebührt meiner Arbeitsgruppe für die unvergleichbare Zusammenarbeit, uneingeschränkte Unterstützung, die zahlreichen ergebnisbringenden Diskussionen und die familiäre Atmosphäre, die mich auch außerhalb des Unialltags als Freunde begleitet haben und werden. Bezogen auf meine Promotionsarbeit möchte ich an dieser Stelle namentlich **Andreas Steindamm**, **Nis Hauke Hansen**, **Michael Brendel**, **Teresa Schmeiler**, **Verena Kolb** und **Alexander Steeger** nennen.
- Ebenso danke ich meinen Diplom- und Bachelorstudenten **Alexander Steeger**, **Carina Wunderlich** und **Philipp Schütz** für eine gelungene Zusammenarbeit und viele

gute Ergebnisse.

- Außerdem danke ich allen anderen Mitgliedern der Experimentellen Physik VI für das angenehme Arbeitsklima, insbesondere **Diep Phan** für ihre immerwährende gute Laune und ihre Unterstützung bei allen Bürokratie-Angelegenheiten, sowie unseren technischen Assistenten **Andre Thiem-Riebe** für seine Unterstützung bei Werkstattaufträgen und **Dipl.-Phys. Valentin Baianov** für die Konstruktion und den Aufbau des verwendeten optischen Tisches
- Zudem möchte ich meinen Kooperationspartner im Rahmen des Schwerpunktprogrammes für die fruchtbare Zusammenarbeit danken. Mein Dank geht insbesondere an **Prof. Dr. Wolfgang Brütting**, **Dr. Julia Kraus** (geb. Wagner), **Dr. Mark Gruber** und **Ulrich Hörmann** der Universität Augsburg, **Prof. Dr. Norbert Koch**, **PD Dr. Andreas Opitz** und **Andreas Wilke** von der Humboldt-Universität Berlin, sowie an **Prof. Dr. Frank Schreiber**, **Dr. Alexander Hinderhofer**, **Dr. Alexander Gerlach** und **Christopher Lorch** der Universität Tübingen
- Ferner möchte ich **Stephan Hirschmann** von der Universität Stuttgart für die Materialaufreinigung danken
- Außerdem möchte den Mitarbeitern der **mechanischen Werkstatt** der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg für die schnelle und gelungene Anfertigung aller mechanischer Aufträge, danken.
- Schließlich möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern **Alicja** und **Heinrich Topczak**, sowohl für die Ermöglichung meines Studiums als auch ihre immerwährende Unterstützung während meiner Doktorarbeit von Herzen danken. Sie haben mich gelehrt meine Ziele entschlossen zu verfolgen und auch in schweren Zeiten nicht aufzugeben.
- Zu guter Letzt möchte ich meinem Verlobten **Bruno Krefft** für seine uneingeschränkte, liebevolle Unterstützung, seine Fachkompetenz, sowie seine Geduld und seinen Glauben an mich, sowohl während unseres gesamten Physikstudiums als auch während meiner Promotion zu tiefst danken.