

Präparation und
Untersuchung verborgener
Metall/Molekül-Kontaktgrenzflächen
mit oberflächensensitiven Methoden

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

vorgelegt von

Pavo Vrdoljak

aus Memmingen

Würzburg 2011

You must always face the curtain with a bow.

Eric Idle

Eingereicht am: 13. Mai 2011
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Pflaum

Prüfer im Promotionskolloquium:

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Umbach
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Pflaum
3. Prüfer: Priv. Doz. Dr. R.F. Fink

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen der Messmethoden | 3 |
| 2.1 | Rasterkraftmikroskopie (RKM) | 3 |
| 2.2 | Photoelektronenspektroskopie | 5 |
| 2.2.1 | Quantitative XPS Analyse | 6 |
| 2.3 | Materialien | 8 |
| 2.3.1 | PTCDA | 8 |
| 2.3.2 | NTCDA | 9 |
| 3 | Experimentelles | 11 |
| 3.1 | Präparation metall-organischer Grenzflächen | 11 |
| 3.1.1 | Verborgene Grenzflächen (Metall/org. Halbleiter/SiO _x) | 11 |
| 3.1.2 | Organischer Halbleiter/Metall/SiO _x | 13 |
| 3.1.3 | Organischer Halbleiter/Ag(111) und Ag(110) | 13 |
| 3.2 | Photoelektronenspektroskopie und UHV-Messapparatur | 13 |
| 3.3 | Rasterkraftmikroskopie | 14 |
| 3.4 | Optische Mikroskopie | 15 |
| 4 | Zugang zu verborgenen Grenzflächen | 16 |
| 4.1 | Einleitung | 16 |
| 4.2 | Delaminationstechnik | 18 |
| 4.3 | Klebewerkstoffe –Anforderungen und Einsetzbarkeit | 19 |
| 4.4 | Kontaktverklebung –Lohnt sich eine Präparation in situ? | 24 |
| 4.5 | Delaminierte Systeme | 26 |
| 4.5.1 | Metall/PTCDA | 26 |
| 4.5.2 | Metall/NTCDA | 27 |
| 4.6 | Ausdünnung/Entfernung der organischen Schicht nach der Delamination | 28 |
| 4.6.1 | Thermische Ausdünnung | 29 |
| 4.6.2 | Chemisches Entfernen für Rauheitsuntersuchungen des Metallkontakts | 31 |
| 4.7 | Zusammenfassung | 34 |
| 5 | Untersuchung verborgener Grenzflächen | 36 |
| 5.1 | Metall/PTCDA-Grenzfläche | 36 |
| 5.1.1 | Einleitung | 36 |
| 5.1.2 | Eigenschaften der Metall/PTCDA-Grenzfläche | 39 |
| 5.1.2.1 | Elektronische Eigenschaften des Kontakts | 39 |
| 5.1.2.2 | Topographische Beschaffenheit der Grenzfläche | 49 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2 | Metall/NTCDA-Grenzfläche | 56 |
| 5.2.1 | Einleitung | 56 |
| 5.2.2 | Eigenschaften der Metall/NTCDA-Grenzfläche | 58 |
| 5.2.2.1 | Elektronische Eigenschaften des Kontakts | 58 |
| 5.2.2.2 | Topographische Beschaffenheit der Grenzfläche | 82 |
| 5.3 | Zusammenfassung | 93 |
| 6 | Ausblick | 96 |
| 7 | Zusammenfassung | 99 |
| 8 | Summary | 102 |
| | Abkürzungsverzeichnis | 105 |
| | Literaturverzeichnis | 106 |

1

Einleitung

Auf der Internationalen Funkausstellung (IFA) in Berlin werden jedes Jahr die neuesten Produkte und Entwicklungen der Unterhaltungs- und Anwenderelektronik der breiten Öffentlichkeit vorgestellt. Im Fokus standen in den letzten Jahren hochauflösende Flachbildfernseher und Displays mit gesteigerter Bildqualität und vor allem einer besseren Energieeffizienz. Gerade im Bereich der Displays wird verstärkt auf sog. organische Leuchtdioden, kurz OLEDs (**O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode), gesetzt. OLEDs kommen in Mobiltelefonen von Motorola, Nokia und Samsung oder in TV-Geräten von Sony und LG zum Einsatz. Hinsichtlich ihrer Herstellungskosten und Energieeffizienz sind OLEDs herkömmlichen Displays überlegen [1]. Neben den OLEDs finden auch andere elektronische Bauteile, die ebenfalls auf organischen Halbleitern basieren, Einzug in kommerzielle Anwendungen; so z.B. das von der Firma Poly-IC vorgestellte RFID-Etikett (Radio Frequency Identification) als intelligenter Nachfolger des üblichen Strichcodes. Schätzungen zufolge rechnet man in diesem Markt der organischen Elektronik mit Umsätzen von bis zu 100 Milliarden Dollar bis zum Jahr 2020 [2].

Mit weiteren Neuheiten in dieser Sparte kann in Zukunft gerechnet werden, denn vielversprechende Fortschritte sind im Bereich elektronischer Bauteile [3–6] sowie in der Photovoltaik [7], die auf organischen Materialien basieren, gemacht worden. Gerade die Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines auf organischen Materialien basierenden Bauteils (bspw. OFET) stellt eine besondere Herausforderung dar, denn diese hängt neben dem aktiven Medium und z.B. dessen Prozessierbarkeit von den Grenzflächen im Bauteil ab. Die elektronischen Eigenschaften des aktiven Mediums, zum Beispiel die Ladungsträgermobilität, sind von kritischer Bedeutung und können z.B. durch chemische Synthetisierung „angepasst“ werden [8]. Die Prozessierbarkeit ist in Bezug auf eine mögliche Massenfertigung für die kommerzielle Umsetzung wichtig. Moderne Bauteilarchitekturen, die auf organischen Materialien basieren, beinhalten eine Vielzahl unterschiedlicher Schichten, so dass verschiedene Grenzflächen die resultierenden elektronischen Eigenschaften stark beeinflussen. Eine wichtige Rolle spielen hier zum Beispiel die Grenzflächen zwischen dem aktiven Medium und den Metallkontakten, an denen die Ladungsträgerinjektion bzw. -extraktion stattfindet [9]. Die Beschaffenheit dieser Grenzfläche beeinflusst die Wechselwirkung zwischen aktivem Medium und Metallkontakt, welches wiederum eine direkte Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften

des gesamten Bauteils hat [10]. Aus diesem Grund wird intensiv an der Wechselwirkung zwischen organischen Halbleitern und Metallen geforscht [11]. Eine große Herausforderung ist hierbei die Untersuchung der Wechselwirkung an metall-organischen-Grenzflächen, die beim Aufbringen von Metallkontakten auf organische Halbleiterschichten entstehen. Da diese Grenzflächen (je nach Bauteilarchitektur) unter den Metall- oder Organikschichten liegen, sind sie für oberflächensensitive Methoden nicht zugänglich. Man spricht daher auch von „verborgenen Grenzflächen“. Das Wissen um Wechselwirkungsprozesse an verborgenen Grenzflächen ist entscheidend für die fortschreitende Optimierung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Bauteilen.

An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an, deren Ziel es ist, an Modellsystemen verborgene Grenzflächen im Ultrahochvakuum (UHV) für oberflächensensitive Methoden zugänglich zu machen und diese hinsichtlich ihrer elektronischen- und topographischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Erfahrungen und Ergebnisse dieser Arbeit sollen der Optimierung von Bauteilen dienen, die auf organischen Halbleitern basieren. Im Folgenden werden die Grundlagen der experimentellen Methoden behandelt (Kapitel 2). Anschließend wird im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 3) auf die Präparation der Probensysteme sowie auf die verwendeten Apparaturen eingegangen. In Kapitel 4 wird der erste notwendige Schritt für die oberflächensensitive Untersuchung verborgener Grenzflächen vorgestellt: der Zugang zur verborgenen Grenzfläche. Darin wird zum einen auf die in-situ durchführbare Delaminationstechnik, mit welcher Metallkontakte von der organischen Halbleiterschicht getrennt werden können, und deren Ergebnisse eingegangen. Es kann gezeigt werden, dass es möglich ist, einen Zugang zu verborgenen Grenzflächen zu erhalten. Zum anderen werden auch Herangehensweisen zur Ausdünnung der nach der Delamination teilweise vorhandenen dicken Molekülschichten beleuchtet. In Kapitel 5 werden in-situ delaminierte Metall/PTCDA- und Metall/NTCDA-Kontakte hinsichtlich ihrer elektronischen- und topographischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigt sich, dass es möglich ist, Metallkontakte zu delaminieren, welche einige wenige Moleküllagen auf der offengelegten Grenzfläche vorweisen. Kapitel 6 gibt einen Ausblick darüber, welches Potential die Delaminationstechnik in sich birgt und welche Systemvoraussetzungen wichtig sind, um gute Ergebnisse erzielen zu können. Die Zusammenfassungen in deutscher (Kapitel 7) sowie in englischer Sprache (Kapitel 8) schließen die vorliegende Arbeit ab.

2

Grundlagen der Messmethoden

2.1 Rasterkraftmikroskopie (RKM)

In diesem Abschnitt sollen die für diese Arbeit benötigten Aspekte der Rasterkraftmikroskopie (RKM) kurz behandelt und die theoretischen Grundlagen, auf denen die Auswertung der RKM-Daten durchgeführt wurde, erläutert werden.

Das RK-Mikroskop dient zur Abbildung von Strukturen auf Oberflächen im nm-Bereich. Es besteht aus einer flexiblen Si-Blattfeder (Cantilever), an deren Unterseite eine Messspitze (Radius $\leq 10\text{nm}$) angebracht ist, und einem Detektionssystem zur Erfassung der Cantileverauslenkung. In Rahmen dieser Arbeit wurde das RKM im Tapping-Modus betrieben und damit die Molekülschicht nicht beeinträchtigt. Dafür wird der Cantilever in Schwingung versetzt, wobei die Schwingungsfrequenz nahe an der Resonanzfrequenz des Cantilevers liegt. Die Amplitude der Schwingung wird als Regelgröße für die Regelung genutzt, welche die Messspitze die Oberfläche abrastern lässt. Bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche wird durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche sowohl die Schwingungsamplitude als auch die Phase des schwingenden Cantilevers verändert. Beide Änderungen können detektiert und zur Abbildung der Oberfläche herangezogen werden. Während die Amplitudenänderung die Topographie der Probenoberfläche abbildet, verwendet man die Phasenänderung vor allem dafür, um einen besseren Materialkontrast zu erhalten. Variationen der Probenoberfläche werden dadurch verstärkt. Eine detaillierte Behandlung der RKM sowie weiterführende Literatur kann u.a. in [12–16] gefunden werden.

In dieser Arbeit wurden Oberflächen delaminierter Metallkontakte hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Zur Quantifizierung wurden die Rauheitsparameter aus eindimensionalen Profilschnitten verwendet (Näheres dazu siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 14). Bei den Rauheitsparametern bedient man sich statistischer Mittel.

Die zweidimensionale Oberflächentopographie hat eine gewisse Amplitudenverteilung. Die Abweichungen (r_j) vom Mittelwert werden erfasst, und aus dem quadratischen Mittel (R_q) (engl. Root mean square (RMS)), also aus der Varianz σ^2 der Verteilung wird die Rauheit der

Oberfläche berechnet. Diese wird im Kontext der Oberflächenuntersuchung RMS-Rauheit genannt. Deren Berechnung folgt aus:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad . \quad (2.1)$$

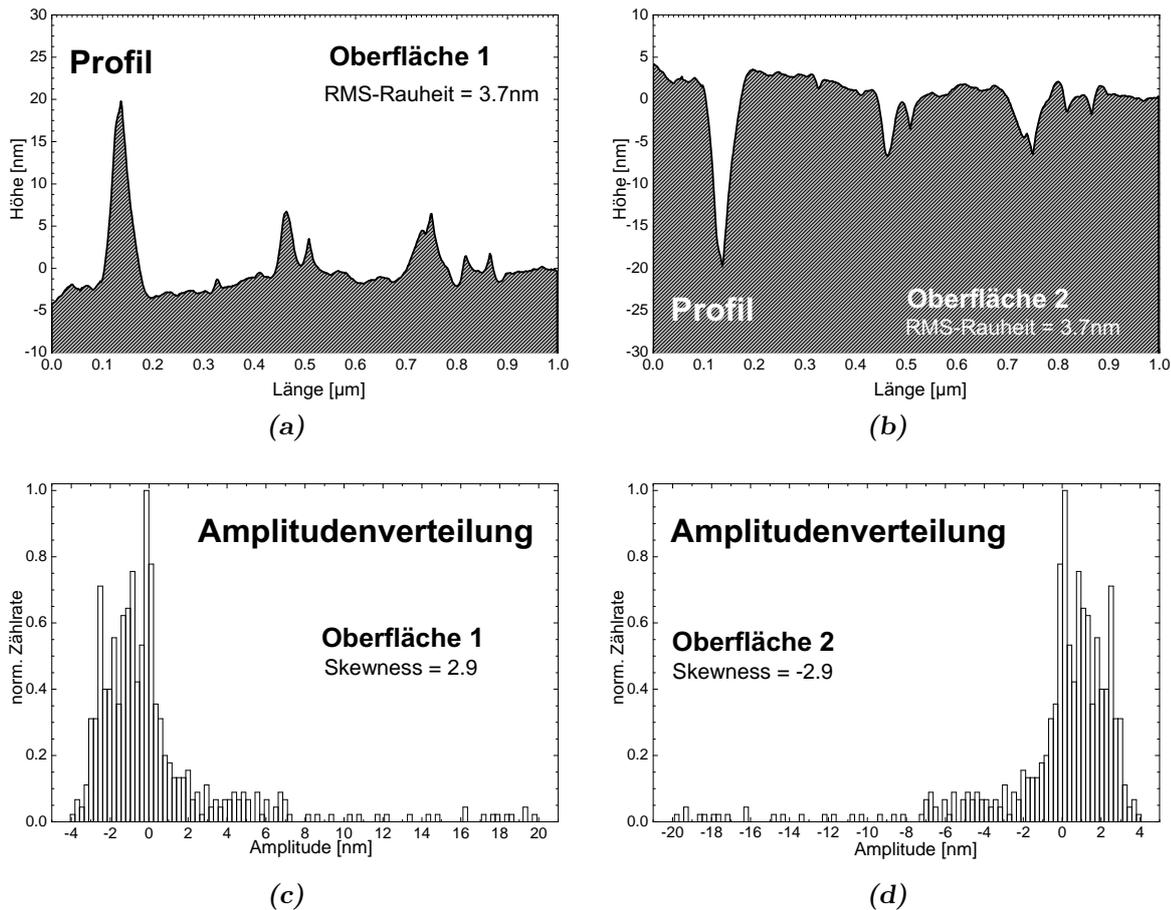


Abbildung 2.1: (a) Profil einer Oberfläche mit RMS-Rauheit von 3,7 nm. (b) Profil einer weiteren Oberfläche, welche ebenfalls eine RMS-Rauheit von 3,7 nm besitzt. (c) Amplitudenverteilung der Oberfläche 1. Die Skewness ist positiv (2,9). (d) Amplitudenverteilung der Oberfläche 2. Die Skewness ist negativ (-2,9).

Nun kann eine Oberfläche wie in Abb. 2.1(a) überwiegend eben mit nur einigen Erhebungen beschaffen sein. Im gegenteiligen Fall von Abb. 2.1(b) ist die Oberfläche ebenfalls eben, doch statt der Erhebungen befinden sich Löcher an derselben Stelle. Beide Oberflächen haben dieselbe RMS-Rauheit (RMS 3,7 nm), doch beide sind in ihrer Oberflächentopographie gänzlich verschieden. Man erkennt, dass das quadratische Mittel zur Beschreibung der Oberflächentopographie nicht ausreicht. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Parameter aus der Statistik verwendet: die Schiefe oder engl. Skewness. Betrachtet man die Amplitudenverteilungen der jeweiligen Oberflächen 2.1(c) bzw. 2.1(d) erkennt man eine Asymmetrie: Die Verteilung von Abb. 2.1(c) zeigt starke Abweichungen vom Mittelwert im positiven Bereich der Amplitudenverteilung und die von Abb. 2.1(d) Werte im negativen

Bereich. Diese Asymmetrie kann durch die Berechnung der „Schiefe“ oder „Skewness“ beschrieben werden:

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{j=1}^N r_j^3, \quad (2.2)$$

wobei R_q die RMS-Rauheit ist. Im Verlauf dieser Arbeit wird in diesem Zusammenhang stets von „Skewness“ gesprochen, um mögliche Verwechslungen des Begriffs mit weiteren Bedeutungen des deutschen Wortes „Schiefe“ zu verhindern. Im Fall von Abb. 2.1(c) erhält man eine positive und im Falle von Abb. 2.1(d) eine negative Skewness (2,9 bzw. -2,9). Mit diesen Parametern lassen sich die in dieser Arbeit untersuchten Metallkontakte eindeutig charakterisieren.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt sollen wichtige Aspekte der Photoelektronenspektroskopie (PES) kurz behandelt werden. Eine ausführliche Behandlung findet sich in der weiterführenden Literatur wie beispielsweise in [17, 18].

Für die Untersuchung von Probenoberflächen mittels PES wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Je nachdem welche Photonenenergie dabei verwendet wird, spricht man von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) oder von UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS). Die infolge der Anregung ausgelösten Elektronen werden in einem Elektronenanalysator energieselektiv detektiert. Dieser Prozess, die sog. Photoemission, kann als eine Anregung des Systems aus einem Anfangszustand $|\Psi_a\rangle$ mit Energie E_a durch ein Photon mit Energie $h\nu$ in einen Endzustand $|\Psi_e\rangle$ mit Energie E_e beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit $w_{a \rightarrow e}$ für diesen Übergang kann näherungsweise mit Fermis Goldener Regel beschrieben werden:

$$w_{a \rightarrow e} \propto |\langle \Psi_e | \hat{H} | \Psi_a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - h\nu). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen $|\Psi_a\rangle$ und $|\Psi_e\rangle$ die Gesamtwellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand sowie \hat{H} die Störung des Systems durch das elektromagnetische Feld des Photons, und die δ -Funktion beschreibt die Energieerhaltung des Systems. Der Störungsoperator \hat{H} kann als

$$\hat{H} = -\frac{e}{2m_e c} (\hat{p}\hat{A} + \hat{A}\hat{p}), \quad \text{mit} \quad \hat{A}(\vec{r}, t) = \vec{e}A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad \text{und} \quad \hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla} \quad (2.4)$$

genähert werden. Dabei ist \hat{p} der Impulsoperator, \hat{A} das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes und \vec{e} die Polarisationsrichtung des Photons. Wird \hat{A} unter der Voraussetzung, dass die Photonenwellenlänge um ein mehrfaches größer als die Ausdehnung der atomaren Wellenfunktion ist, mittels sog. Dipolnäherung vereinfacht, erhält man:

$$w_{a \rightarrow e} \propto |\langle \Psi_e | \vec{e}\vec{r} | \Psi_a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a - h\nu). \quad (2.5)$$

Für die Energien kann man dabei schreiben:

$$E_e = E_e(N-1) + E_{kin} \quad (2.6)$$

$$E_a - E_e(N-1) = -E_{Bin}, \quad (2.7)$$

wobei E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons und $E_e(N-1)$ die Energie des verbleibenden Systems bezeichnet. Mit Gleichung 2.5 und 2.6 erhält man folgenden Zusammenhang zwischen E_{Bin} und E_{kin} :

$$E_{Bin} = h\nu - E_{kin} \quad . \quad (2.8)$$

In der Praxis erlaubt XPS durch Vergleich mit Referenzlinien die Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente. Zudem führen unterschiedliche chemische Umgebungen dieser Elemente sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand zu energetischen Verschiebungen der Rumpfniveaus, so dass Aussagen über chemische Bindungen gemacht werden können. Die Linienintensitäten sind darüber hinaus ein Maß für die Konzentrationen der jeweiligen Elemente. Infolgedessen können stöchiometrische Verhältnisse von verschiedenen Elementen auf der Oberfläche einer Probe abgeschätzt werden.

UPS ermöglicht die Untersuchung von Valenzzuständen. Gerade bei Molekülen können die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) spektroskopiert werden. Somit erschließt sich beispielsweise die Wechselwirkung von π -konjugierten Molekülen, die auf Metalloberflächen adsorbiert sind.

2.2.1 Quantitative XPS Analyse

Schichtdickenbestimmung

Die Bestimmung von Schichtdicken mittels XPS kann über die Dämpfung einer prominenten Substratlinie durchgeführt werden. Da die Dämpfung der Spektrallinie exponentiell verläuft, wird die Dicke mit folgendem Zusammenhang bestimmt:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-d/\lambda(E_{Kin})} \quad \Leftrightarrow \quad d = -\lambda \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad . \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet $I(d)$ die Intensität der gemessenen Substratlinie bei einer dämpfenden Adsorbatschichtdicke d , λ die effektive Dämpfungslänge des Elektrons und I_0 die ungedämpfte Intensität der Substratlinie. Somit kann die Dicke einer Molekülmultilage nur dann über die Dämpfung des Signals quantitativ bestimmt werden, wenn neben dem gedämpften Signal (I_1) auch ein ungedämpftes Signal (I_0) des sauberen Substrats vorhanden ist, welches in derselben Messgeometrie und mit denselben Detektoreinstellungen aufgenommen wurde. Dies erwies sich bei delaminierten Schichten als schwierig.

Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen und damit die effektive Dämpfungslänge von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen abhängt, ist eine weitere Möglichkeit, sich die mit unterschiedlichen Anregungsenergien einhergehenden unterschiedlichen effektiven Dämpfungslängen von Photoelektronen zunutze zu machen, um damit die Schichtdicke zu bestimmen. Dies ist jedoch in dieser Arbeit nicht erfolgt, weil die zur Verfügung stehenden Anregungsenergien für XPS ($AlK\alpha = 1486,7$ eV und $MgK\alpha = 1253,6$ eV) nicht weit genug auseinander liegen, um eindeutige Unterschiede im Betrag der Dämpfungslänge λ zu erhalten [19].

Man kann sich jedoch den Unterschied der Ausdringtiefen zweier Linien desselben Elements zunutze machen (z.B. Auger- und Rumpfniveaulinie des Substrats). Bei den Spektren, bei welchen zwei solcher Linien mit ausreichend unterschiedlichen kinetischen Energien detektiert

werden können (in dieser Arbeit bspw. delaminierte Ag-Kontakte), kann die Schichtdicke mit dem Zusammenhang

$$I_1(d) = I_{01} \cdot e^{-d/\lambda_1(E_{Kin})} \quad \wedge \quad I_2(d) = I_{02} \cdot e^{-d/\lambda_2(E_{Kin})}$$

$$\Rightarrow \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_{01}}{I_{02}} \cdot \frac{e^{-d/\lambda_1}}{e^{-d/\lambda_2}} \quad (2.10)$$

$$\Leftrightarrow d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \ln \left(\frac{I_1 \cdot I_{02}}{I_2 \cdot I_{01}} \right) \quad (2.11)$$

gefunden werden, wobei I_1 die Intensität der Rumpfniveaulinie und I_2 die der Augerlinie des bedeckten Substrats ist. I_{01} und I_{02} sind die jeweiligen Intensitäten eines sauberen Substrats, λ_1 und λ_2 die entsprechenden Ausdringtiefen.

Bei Spektren, bei welchen keine zwei geeignete Linien detektiert werden konnten (delaminierte Au-Kontakte) wird folgender Ansatz gewählt: Es werden die Signalintensitäten der Molekülschicht vor dem Heizschritt (I_1) und nach dem Heizschritt (I_2) ins Verhältnis gesetzt, wonach zumindest die Dicke der desorbierten Schicht abgeschätzt werden kann. Die Intensität eines ungedämpften Signals wird dabei nicht benötigt. In diesem Fall sind auch die beiden effektiven Dämpfungslängen λ gleich [20].

Wenn also der Betrag der desorbierten Molekülschichtdicke ermittelt werden soll, gilt:

$$I_1(d) = I_0 \cdot e^{-d_1/\lambda(E_{Kin})} \quad \wedge \quad I_2(d) = I_0 \cdot e^{-d_2/\lambda(E_{Kin})}$$

$$\Rightarrow \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_0}{I_0} \cdot \frac{e^{-d_1/\lambda}}{e^{-d_2/\lambda}} \quad (2.12)$$

$$\Leftrightarrow d_1 - d_2 = -\lambda \cdot \ln \left(\frac{I_1}{I_2} \right) \quad (2.13)$$

$$\Leftrightarrow \Delta d_{desorb} = -\lambda \cdot \ln \left(\frac{I_1}{I_2} \right) \quad (2.14)$$

Diesen Zusammenhängen liegen u.a. die Annahmen zugrunde, dass die Oberfläche der Probe zum einen flach ist und homogen von einer Adsorbatschicht der Dicke d bedeckt wird [20], was bei rauen Oberflächen oder ausgeprägtem Inselwachstum der Adsorbate nicht zutrifft.

Stöchiometriebestimmung

In dieser Arbeit wurde die Stöchiometrie der auf den delaminierten Grenzflächen befindlichen Elemente betrachtet. Diese diente dazu, Aussagen über die Integrität des delaminierten Kontakts entweder nach dem Delaminationsvorgang oder nach dem Heizschritt – der thermischen Desorption der Moleküle – zu erhalten. Der Stöchiometriebestimmung aus den Flächenanteilen der Spektren (Intensität)¹ der betrachteten Elemente liegt bei Messungen im „magischen Winkel“ [21] folgende Formel zugrunde:

¹Hierbei wird die gesamte Signalfäche (Hauptlinie(n) mit Satelliten) des Spektrums verwendet.

$$\begin{aligned}
I(E_{kin}, d) &\propto c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \int_0^d e^{\frac{-x}{\lambda(E_{kin})}} dx \\
&= c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot (1 - e^{\frac{-d}{\lambda(E_{kin})}}). \tag{2.15}
\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet I die Intensität des Signals, c die Konzentration des Elements, σ den Wirkungsquerschnitt, T die Transmissionsfunktion des Spektrometers, E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, E_{pass} die verwendete Passenergie, d die Schichtdicke und $\lambda(E_{kin})$ die effektive Dämpfungslänge der Elektronen. Unter der Annahme einer homogenen Tiefenverteilung der Konzentration c und unter der Voraussetzung einer Schichtdicke d , die viel größer ist als die effektive Dämpfungslänge λ vereinfacht sich der Ausdruck 2.15 zu

$$I(E_{kin}, d) \propto c \cdot \sigma \cdot T(E_{kin}/E_{pass}) \cdot \lambda(E_{kin}). \tag{2.16}$$

Der Energiebereich, in welchem die XPS-Spektren aufgenommen wurden, liegt zwischen 100 eV und 1300 eV. Für diesen kann die Transmissionsfunktion mit $T \propto 1/\sqrt{E_{kin}}$ abgeschätzt werden [22]. Die in dieser Arbeit verwendeten Wirkungsquerschnitte σ wurden [23] entnommen. Die Werte der effektiven Dämpfungslängen $\lambda(E_{kin})$ wurden aus dem Zusammenhang $\lambda = 0,017 \cdot E^{0,87}$ berechnet, welcher von *Graber et al.* bei PTCDA-Schichten auf Ag(111) ermittelt wurde [24].

2.3 Materialien

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die verwendeten organischen Moleküle gegeben.

2.3.1 PTCDA

Das Molekül 3, 4, 9, 10-*Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid* (PTCDA) mit Summenformel $C_{24}H_8O_6$ und molarer Masse $392 \frac{g}{mol}$ gehört zu den Derivaten des Perylens. Neben der Anwendung als organischer Halbleiter u.a. als mögliches Bauteil in der Hochfrequenztechnik [25, 26] wird PTCDA auch als Farbstoff in der Industrie verwendet [27]. In Abb. 2.2(a) ist die PTCDA-Strukturformel gezeigt. Der strukturelle Unterschied zum Perylen liegt an den am Perylengrundgerüst zusätzlich gebundenen Anhydridgruppen. Somit unterscheidet sich das PTCDA aufgrund der Elektronegativität der Sauerstoff-Atome auch dahingehend elektronisch vom Perylen, dass es ein Quadrupolmoment aufweist.

PTCDA wächst bei dünnen Schichten in zwei Phasen, den α - und β -Phasen auf [29–31]. Hierbei spielt das Quadrupolmoment für das Wachstum eine Rolle, so dass sich zum einen die Moleküllagen parallel zur (102)-Ebene anordnen und zum anderen in einer solchen Ebene in einer Fischgrätstruktur anordnen. In Abb. 2.2(b) aus [28] ist der Unterschied zwischen α - und β -Phase ersichtlich. Einmal sind die übereinander gestapelten Moleküle relativ zur darunter liegenden Moleküllage entlang der langen Molekülachse verschoben (α) und einmal entlang der kurzen (β).

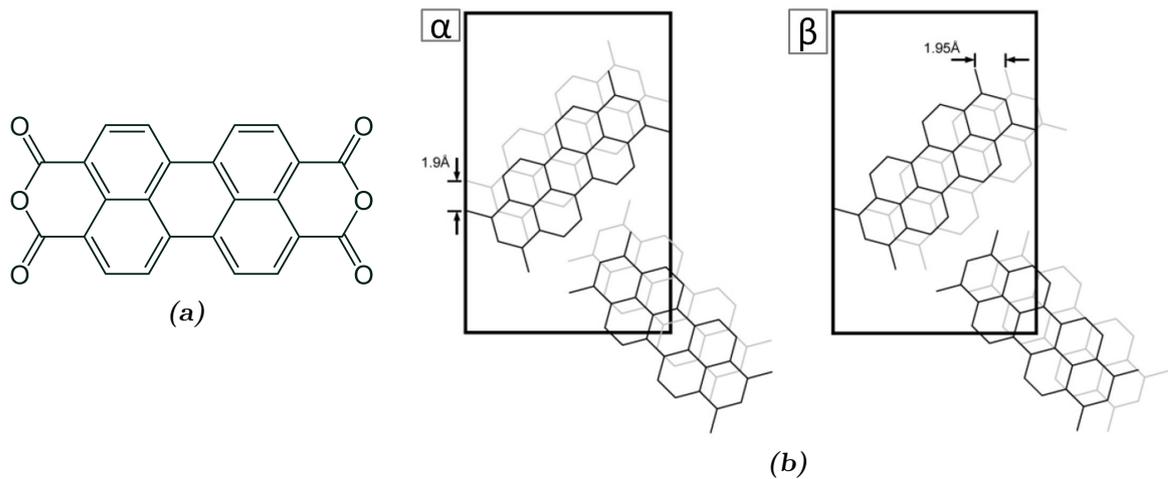


Abbildung 2.2: (a) Valenzstrichformel des PTCDA. (b) Schema der Molekülanordnungen in der α -Phase und in der β -Phase des PTCDA parallel zur (102)-Ebene. Das Maß der Verschiebung gegenüber der darunter liegenden Molekülschicht entlang der kurzen- (α -Phase) bzw. langen Molekülachse (β -Phase) ist angegeben. Aus [28].

2.3.2 NTCDA

Das kleinere Molekül 1, 4, 5, 8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (NTCDA) mit Summenformel $C_{14}H_4O_6$ und molarer Masse $268 \frac{g}{mol}$ hat wie das PTCDA zwei Anhydrid-Gruppen, doch besteht der Kern aus einem Naphthalin-Gerüst. Auch NTCDA findet Anwendung in der auf organischen Halbleitern basierenden Elektronik. So wurden bereits elektronische Bauteile wie Transistoren und Photostromverstärker sowie Sensoren hergestellt [32–37]. Daneben gibt es auch die Möglichkeit die NTCDA-Schicht bei elektronischen Bauteilen mit weiteren organischen Molekülen zu dotieren, um z.B. eine verbesserte Leitfähigkeit zu erhalten [38–40]. Zudem waren Versuche erfolgreich, funktionierende Transistoren mit NTCDA als Halbleiter herzustellen, bei welchen das NTCDA mittels einfacher Tintenstrahldruck-Technik auf das Substrat aufbracht wurde [41]. Darüber hinaus gibt es vielversprechende Untersuchungen, NTCDA in organischen Solarzellen einzusetzen [42, 43]. In Abb. 2.3 (a) ist die Strukturformel des Moleküls gezeigt. Aufgrund der Anhydrid-Gruppen besitzt auch NTCDA ein Quadrupolmoment, dass aufgrund seines kleineren Naphthalin-Gerüsts kleiner als das des PTCDA ausfällt. Die Wechselwirkung mit diversen Substraten ist meist schwächer [44].

NTCDA wächst bei Schichten von einer Monolage (ML) in unterschiedlichen Phasen. Auf Silbereinkristallen gibt es beispielsweise bei Ag(111) und Ag(100) drei bzw. zwei unterschiedliche Strukturen, wohingegen auf Ag(110) nur eine Strukturvariante vorhanden ist [44–46]. Das Multischichtwachstum von NTCDA unterscheidet sich von dem des PTCDA. Zum strukturellen Aufbau von NTCDA-Multischichten gibt es verschiedene Modelle: *Gador et al.* schlossen bei Untersuchungen an NTCDA-Multischichten auf Ag(111) auf senkrecht stehende Moleküle (siehe Skizze in Abb. 2.3)[45, 47]. *Shklover et al.* konnten zwei Strukturmodelle vorschlagen, die in Abb. 2.4 als A und B gekennzeichnet sind. Die dreidimensionale Fischgrätstruktur von A und B unterscheiden sich in der Orientierung der Moleküle. Während die Fischgrätstruktur bei A seitlich nicht sichtbar ist (sondern in der Draufsicht), ist diese bei B in der Seitenansicht sichtbar [48]. Das alternative Strukturmodell C von NTCDA-Multischichten auf Ag(111) wird von *Groh et al.* vorgeschlagen (Abb. 2.4

C) [49]. Die Seitenansicht im Modell C (linkes Schaubild in Abb. 2.4 C) ähnelt einer um 90° zur Oberflächennormalen gedrehten dreidimensionalen Fischgrätstruktur von B. Alle vier Modelle konnten jedoch die experimentellen Befunde zum Multischichtwachstum nicht eindeutig beschreiben [49]. Zur Zeit finden zu diesem Thema an unserem Lehrstuhl weitere Untersuchungen statt [50, 51].

Das Wachstum von NTCDA-Multilagern ist durch die Substrattemperatur während der Präparation kontrollierbar. Geschlossene Multilagenschichten können bei tiefen Temperaturen (Abb. 2.3(b)) beobachtet werden, bei höheren Temperaturen findet man Molekül-Inseln [47]. Dabei ist die Monolage bei Silberoberflächen stets parallel zur Substratoberfläche orientiert (Abb. 2.3(c)) [47, 52]. So kann das NTCDA-Multischichtsystem in zwei Bereiche aufgeteilt werden: Einen auf dem Substrat liegenden und einen nicht liegenden.

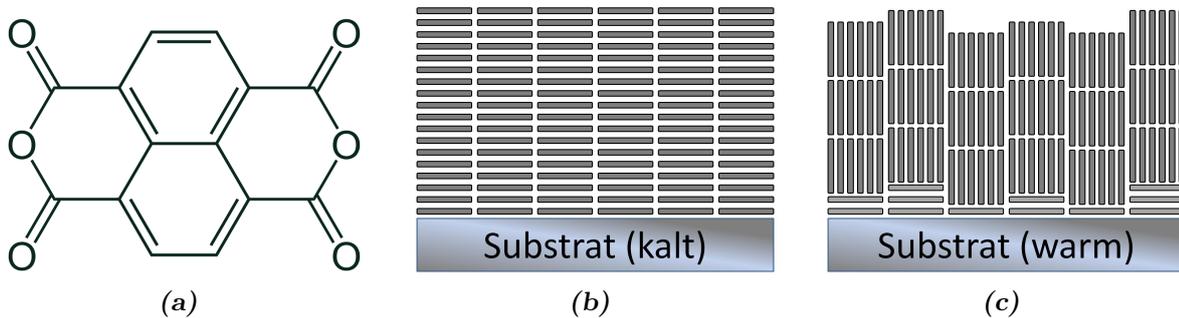


Abbildung 2.3: (a) Valenzstrichformel des NTCDA. Skizze (b): Bei tiefen Substrattemperaturen $T < -90^\circ\text{C}$ wächst NTCDA lagenweise. Skizze (c): Bei höheren Temperaturen $T > 15^\circ\text{C}$ in den ersten Lagen flach, in den darauf folgenden stehend zum Substrat. Darstellung des Strukturmodells aus [45].

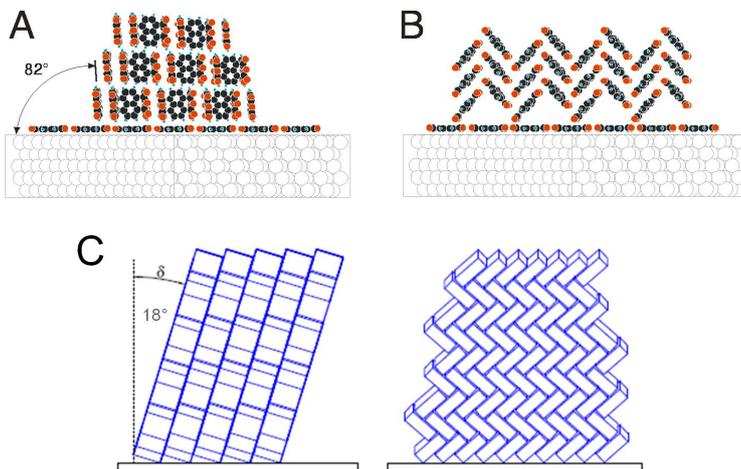


Abbildung 2.4: A und B: Strukturmodelle von Shklover et al. aus [48]. C: Alternatives Strukturmodell von Groh et al. aus [49] in Front- und Seitenansicht. Die Modelle der dreidimensionalen Fischgrätstrukturen unterscheiden sich in der Orientierung der Moleküle. (Näheres siehe Text.)

3

Experimentelles

3.1 Präparation metall-organischer Grenzflächen

3.1.1 Verborgene Grenzflächen (Metall/org. Halbleiter/SiO_x)

Die Präparation der verborgenen Grenzflächen erfolgte in dieser Arbeit in zwei Schritten: Im ersten Schritt wurde die organische Molekülschicht auf einen oxidierten Si-Wafer (0,5 mm dick, P/Bor-dotiert, [100]-Orientierung, ab hier als SiO_x bezeichnet) thermisch aufgedampft (*organic molecular beam deposition*; OMBD). Im Anschluss daran wurde im zweiten Schritt die Metallschicht mittels thermischer Verdampfung auf die organische Schicht aufgebracht. Um die Diffusion von Metallatomen in die organische Schicht so klein wie möglich zu halten, kann zum einen das Metall auf eine auf tiefe Temperaturen gekühlte Probe gedampft werden, so dass eine Diffusion in die Molekülschicht durch „Einfrieren“ verhindert wird [53]. Zum anderen kann das Metall mit hohen Aufdampfraten aufgebracht werden, damit sich dadurch schneller größere Metall-Cluster bilden, die dann nicht in die organische Schicht eindiffundieren können [54]. Letzteres wurde im Rahmen dieser Arbeit angewandt, da keine cryostatische Kühlung am Manipulator zur Verfügung stand und weil es für eine anwendungsbezogene Herstellung relevanter ist. Für Metallkontakte aus Gold (Au) wurde ein Barren 99,9%iger Reinheit verwendet und für die Kontakte aus Silber (Ag) wurden Silberperlen mit 99,9999% Reinheit von Sigma-Aldrich verwendet.

Vor dem Aufbringen der Schichten wurden die SiO_x-Substrate im Ultraschallbad in Aceton und anschließend in Isopropanol gereinigt. Im UHV wurden die Substrate für 10 bis 15 Minuten bei 120° bis 150°C geheizt, um das adsorbierte Wasser zu entfernen. Das Resultat der Reinigungsprozedur wurde mit XPS auf Verunreinigungen überprüft.

Die PTCDA- bzw. NTCDA-Schichten wurden durch thermisches Verdampfen auf das SiO_x-Substrat bei einem Basisdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar aufgebracht. Die Aufdampfzeiten des Molekülverdampfers wurden über eine XPS-Schichtdickenbestimmung kalibriert. Aufgrund der kalibrierten Aufdampfzeiten wurden die nominellen Schichtdicken der hergestellten Proben aus der Aufdampfzeit bestimmt. Die Bestimmung der Dicke der präparierten Gold- und Silberschichten wurde mit Hilfe eines kalibrierten Schwingquarzes durchgeführt. Durch die

abstrahlende Wärme des Metallverdampfers und durch eine fehlende Probenkühlung konnte die Temperatur der Probe nicht konstant gehalten werden, so dass die Substrattemperatur während des Bedampfungsvorgangs anstieg. Ebenfalls konnte durch die Wärmeentwicklung des Metallverdampfers ein Druckanstieg in der Präparationskammer verzeichnet werden. In Tabelle 3.1 sind Einzelheiten der Präparationen und deren Parameter angeführt.

| Schichtsystem [Metall / Molekül] | organische Schicht | | | Metallschicht | | | |
|-------------------------------------|--------------------|------------------------------|---------------|-------------------|------------------------------|---------------|---------------------|
| | T_{Sub} | Rate [$\frac{nm}{Min}$] | Dicke [nm] | T_{Sub} [°C] | Rate [$\frac{nm}{Min}$] | Dicke [nm] | p_{max} [mbar] |
| Au/PTCDA | RT | 1 | 50 | 41 – 68 | 1,5 | 100 | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Ag/PTCDA | RT | 1 | 200 | 42 – 48 | 7 | 110 | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Ag(100nm)/NTCDA | RT | 3 | 50 | 41 – 64 | 3 | 100 | $7 \cdot 10^{-8}$ |
| Ag(300nm)/NTCDA | RT | 2,5 | 50 | 56 – 60 | 11 | 300 | $9 \cdot 10^{-8}$ |
| Ag(2,5 μ m)/NTCDA | RT | 2 | 600 | 42 – 72 | 36 | 2500 | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Ag(5 μ m)/NTCDA | RT | 2 | 600 | 34 – 68 | 45 | 5000 | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| in situ - Kontakt | RT | 2 | 600 | 34 – 78 | 52 | 5000 | $3 \cdot 10^{-7}$ |

Tabelle 3.1: Präparationsparameter der untersuchten Proben: T_{Sub} bezeichnet die Substrattemperatur, RT die Raumtemperatur, $Rate$ die Aufdampftrate, $Dicke$ die nominelle Schichtdicke und p_{max} den maximalen Druck in der UHV-Kammer während der Präparation.

| Schichtsystem [Metall / Molekül] | T [°C] | Zeit [Std] |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| Au/PTCDA | 180 | 1 |
| Ag/PTCDA | 180 | 1 |
| Ag(100nm)/NTCDA | 180 | 1 |
| Ag(300nm)/NTCDA | 80 | 8 |
| Ag(2,5 μ m)/NTCDA | 80 | 8 |
| Ag(5 μ m)/NTCDA* | – | – |
| in situ - Kontakt* | – | – |

Tabelle 3.2: Aushärteparameter der untersuchten Proben. Die mit (*) gekennzeichneten Proben wurden mit Klebestreifen delaminiert.

Damit die verborgenen Grenzflächen zugänglich gemacht werden können, wurden die zu untersuchenden Proben mit einem Klebesubstrat verklebt und ausgehärtet. In Tabelle 3.2 sind die jeweiligen Aushärteparameter für den Klebstoff VACSEAL aufgelistet, welcher hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet wurde. Die mit (*) gekennzeichneten Proben wurden mit Klebestreifen delaminiert und benötigen daher keine Aushärtung. Einzelheiten zum Klebstoff finden sich in Abschnitt 4.3 „Klebewerkstoffe – Anforderungen und Einsetzbarkeit“

auf Seite 19 und zum Verklebungsvorgang selbst in Abschnitt 4.4 „Kontaktverklebung“ auf Seite 24.

3.1.2 Organischer Halbleiter/Metall/SiO_x

Um Probenoberflächen zu erhalten, die denen der delaminierten Kontakte ähnlich sind, wurden im UHV auf SiO_x-Substrate Metallschichten aufgebracht. Auf diese Metallschichten wurden wiederum Molekülschichten präpariert, deren Dicke mit Hilfe von kalibrierten Aufdampfzraten bestimmt wurden. Die Präparation, die UHV-Bedingungen und die entsprechenden Vorarbeiten (Reinigung im Ultraschallbad, Wasserdessorption) entsprachen den oben in Abschnitt 3.1.1 bereits besprochenen Parametern der Präparationen von 100 nm dicken Metallschichten.

3.1.3 Organischer Halbleiter/Ag(111) und Ag(110)

Für die Erstellung von Referenzspektren auf idealen Grenzflächen wurden Mono- wie Multilag von PTCDA- bzw. NTCDA-Molekülen auf Silbereinkristallen (Ag(111), Ag(110)) präpariert. Zur Reinigung der Einkristalle wurden mehrere Zyklen bestehend aus Sputtern mit 700 eV-Ar⁺-Ionen und anschließendem Heizen auf 530°C (Dauer 15 Minuten und Abkühlrate 7 $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{Min}}$) für das Ausheilen der Oberfläche durchgeführt. Erst nachdem im LEED scharfe Spots sichtbar und im XPS keinerlei Verunreinigungen festgestellt wurden, wurden die jeweiligen Molekülschichten auf den Einkristallen präpariert. Die Aufdampfzraten lagen dabei zwischen 0,5 und 2 Monolagen/Min (ML/Min) bei Substrattemperaturen von ca. 36°C. Die Monolagenschichten wurden durch thermische Desorption von Multilagenschichten hergestellt. PTCDA-Multilagungen wurden dafür bei 280°C und NTCDA-Multilagungen bei 130°C desorbiert. Die Bedeckung wurde mittels XPS sowohl über die Dämpfung des Ag3d-Signals als auch über die C1s-Signale kalibrierter Monolagenspektren überprüft.

3.2 Photoelektronenspektroskopie und UHV-Messapparatur

Die PES-Messungen wurden am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II (später VII) in Würzburg unter UHV-Bedingungen durchgeführt (Basisdruck in Präparations- und Analysenkammer im Bereich von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar). Für XPS stand eine nicht monochromatisierte Magnesium- und Aluminium-Anregungsquelle (Typ: Twin Anode XR3E2, Firma Thermo VG Microtech) zur Verfügung. Als Anregungsquelle für UPS diente eine nicht monochromatisierte Helium-Gasentladungslampe (Firma VG Microtech). Alle Spektren wurden mit einem Thermo VG Microtech Elektronenanalysator CLAM4 MDC gemessen. Aufgrund der sehr breiten Abstrahlcharakteristik der Röntgen- und UV-Quelle wird die Ortsauflösung bei XPS bzw. UPS durch den Analysator vorgegeben. So ergibt sich bei maximalem Eingangsspalt und maximaler Apertur ein Messbereich mit einem Durchmesser von (7 ± 1) mm [55] auf der Probenoberfläche. Der Messbereich bei kleinster Apertur wurde auf (2 ± 1) mm abgeschätzt. Die XPS-Daten wurden im CAE-Modus mit Pass-Energien von 50 eV für Übersichtsspektren und 20 eV für Detailspektren gemessen. Die UPS-Daten wurden mit einer Pass-Energie von 2,5 eV gemessen. Die Energieskalen wurden bei XPS jeweils auf die intensitätsstärkste Linie

der verwendeten Metalle kalibriert (Silber $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$, Gold $\text{Au}_{4f_{7/2}}$)[56] und bei UPS auf die Position der Fermikante.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die RKM-Aufnahmen der Oberflächen der delaminierten Metall/org. Halbleiter-Kontakte wurden mit zwei verschiedenen Rasterkraftmikroskopen aufgenommen. Das erste, mit welchem die Kontakte in Abschnitt 5.1.2.2 und der Kontakt von Abb. 5.40 in Abschnitt 5.2.2.2 untersucht wurden, ist das an Luft betriebene RK-Mikroskop „*Explorer*“ der Firma Topometrix, das am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II (später VII) in Würzburg zur Verfügung stand. Das zweite RK-Mikroskop, mit welchem die restlichen Kontakte in Abschnitt 5.2.2.2 untersucht wurden, ist das ebenfalls an Luft betriebene RK-Mikroskop „*Dimension Icon*“ der Firma Bruker, welches sich am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VI in Würzburg befand. Alle Messungen wurden im „Tapping-Mode“ mit Spitzen deren Radien im typischen Bereich von 10 nm liegen durchgeführt. Die aus Silizium bestehenden Cantilever hatten dabei eine Federkonstante von etwa 40 N/m. Die Spitzen wurden mittels Referenzgitter regelmäßig auf ihre Qualität hin untersucht und entsprechend ausgetauscht.

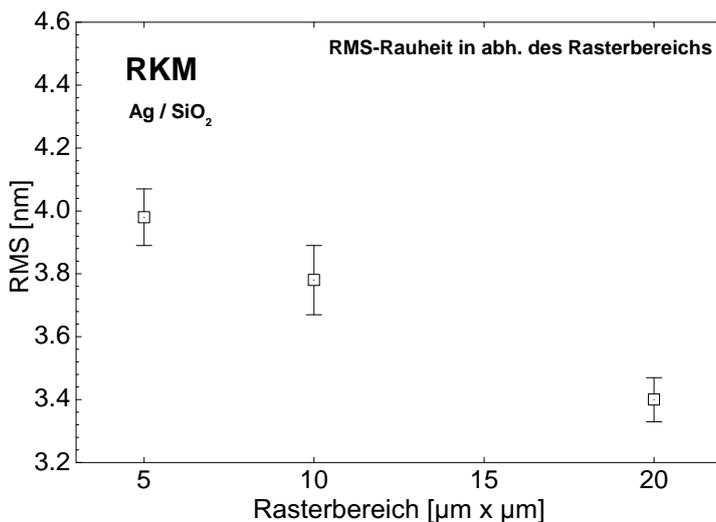


Abbildung 3.1: Ermittelte RMS-Werte von derselben Stelle einer Ag/-SiO_x-Schicht aus unterschiedlichen Rasterbereichen. Beim Vergleich zwischen den unterschiedlichen Rasterbereichen liegt der Fehler bei dem kleinsten Bereich im Bezug auf den 20 × 20 µm-Bereich bei maximal 20 Prozent.

Für die Ermittlung der Rauheitsparameter, der in dieser Arbeit untersuchten Metallkontakte, werden bei den jeweiligen aufgenommenen Ausschnitten mit Hilfe der Bildanalysesoftware „*Gwyddion*“ [57] fünf waagerechte Profile über den Ausschnitt angelegt. Die aus den jeweiligen Profilen sich ergebenden Rauheitsparameter werden dann gemittelt. Dieser Mittelwert wird für die Beschreibung des gesamten Flächenausschnitts verwendet.

In Abschnitt 5.1.2.2 werden Rauheitsparameter aus RKM-Aufnahmen mit unterschiedlich großen Rasterbereichen (einmal 20 × 20 µm und einmal 5 × 5 µm) ermittelt und verglichen. Ob diese Werte miteinander verglichen werden können, wurde anhand von Messungen an ein und derselben Ag/SiO_x-Schicht an ein und derselben Stelle mit unterschiedlichen Rasterweiten (5 × 5, 10 × 10 und 20 × 20 µm) überprüft. Die daraus ermittelten RMS-Rauheiten in Abhängigkeit vom Rasterbereich sind in Abb. 3.1 abgebildet. Wie zu sehen ist, gibt es kleinere Abweichungen. Während der 5 × 5 µm-Bereich die größte RMS-Rauheit besitzt, ist die des 20 × 20 µm-Bereich am kleinsten. Die Abweichungen der Werte voneinander liegen beim kleinsten Bereich im Bezug auf den 20 × 20 µm-Bereich bei maximal 20 Prozent. Beim

Vergleich unterschiedlich großer Rasterbereiche müssen diese Abweichungen berücksichtigt werden.

3.4 Optische Mikroskopie

Für lichtmikroskopische Aufnahmen wurde ein optisches Mikroskop des Typs „Nikon Eclipse E600-N“ mit Objektiven für 200- und 500-facher Vergrößerung verwendet. Die Bilder selbst wurden mit einer CCD-Kamera der Marke „Leica DFC-480“ aufgenommen. Mit Hilfe eines Referenzgitters wurde die Skalierung lateral geeicht.

4

Zugang zu verborgenen Grenzflächen

4.1 Einleitung

Bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen in Top-Elektrodenbauweise, bei welcher die Metall-Elektrode (ME) auf die organische Halbleiterschicht (org. HL) aufgebracht wird (ME/org. HL), entsteht eine verborgene Metall-Organik-Grenzfläche. Die elektronischen Eigenschaften an dieser Grenzfläche sind von großem Interesse, weil die Wechselwirkung zwischen Metall und aktivem Medium einer der entscheidenden Faktoren für die Leistungsfähigkeit der elektronischen Bauelemente ist. Die Tatsache, dass sich diese Grenzfläche unter einer dicken Metallschicht verbirgt, stellt für oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie PES und RKM eine unüberwindbare Hürde dar. Um dennoch die Grenzfläche zwischen Metall-Top-Kontakt und organischem Halbleiter hinsichtlich ihrer Wechselwirkung und morphologischen Eigenschaften untersuchen zu können, werden verschiedene Herangehensweisen verfolgt:

Richter et al. untersuchten zerstörungsfrei verborgene Au/Alkan¹ (SAM²)-Grenzflächen durch eine Art „rückwärtige“ IR-Spektroskopieuntersuchungen der Schwingungsmoden, die jedoch nur qualitative Aussagen treffen können [58]. Für oberflächensensitive Methoden kann ein direkter Zugang zur verborgenen Grenzfläche auch erreicht werden, indem die Metallschicht mittels Ionenbeschuss abgetragen wird [59–61]. Diese Vorgehensweise geht mit einer Zerstörung der Grenzfläche und somit auch der Wechselwirkung zwischen aktivem Medium und Metall einher, da das aktive Medium teilweise zerstört wird, und ist daher problematisch bezüglich Aussagen zur ursprünglichen Grenzschicht [59].

Das vermutlich meist genutzte Verfahren zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen Metall-Top-Kontakt und aktivem Medium ist, das Metall sukzessive auf den organischen Halbleiter aufzudampfen und nach jedem Schritt die elektronische Struktur z.B. mittels XPS und UPS bzw. inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES) zu untersuchen. Auf diese Weise wurde beispielsweise die Wechselwirkung an Mg/Alq₃- [62], Au/DiP- [63], Ti/PTCDA- [64], In/PTCDA- [65]- bzw. Ag/Pc-Grenzflächen [66] untersucht. Bezüglich der morphologischen

¹Octadecanetrichlorosilan: Langkettiger organischer Halbleiter, der zu der Gruppe der SAMs gehört.

²SAM(s), *self-assembly monolayer(s)*; (*engl.*) selbst anordnende Molekülschicht(en)

Eigenschaften gibt es neben Röntgenreflektivitäts- [67], Röntgendiffraktometriemessungen [68] auch Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [54, 69]. Weiterführende Zusammenfassungen über Untersuchungen von sukzessiv aufgetragenen Metallen auf organische Halbleiterschichten finden sich in der Literatur unter [6, 62]. Der Nachteil dieser Herangehensweise ist jedoch, dass durch die geringe Aufdampfrate eine Diffusion der Metalle verstärkt wird [54], da sich keine großen Cluster mit geringerer Mobilität bilden können, die eine weitere Diffusion verhindern. *Dürr et al.* zeigten an Gold auf Diindenoperylen-Schichten (DIP), dass sich die Grenzflächen zwischen Gold und DIP stark voneinander unterscheiden, wenn das Metall einmal mit niedriger und einmal mit hoher Rate aufgedampft wurde [54]. Bei hoher Rate war die Diffusion des Metalls geringer. Die Präparation mit hohen Aufdampfraten, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurde, geht zudem mit einer Reduktion der Beschichtungsdauer einher, welche bei industrieller Herstellung von Bauteilen von Vorteil ist und eher in der Praxis angewendet wird.

Eine weitere Herangehensweise in Zusammenhang mit SAMs konnten *Blackstock et al.* vorstellen [59]. Sie wandten eine Delaminationstechnik auf Titan/Cadmiumstearat-Grenzflächen an. Dazu wurde die Ober- und Unterseite des Schichtsystems mit einer Scharnier-Aufklapp-Vorrichtung verklebt, die es ermöglichte, durch ein Ablösen des Kontakts die verborgene Metall/SAM-Grenzfläche im UHV zu untersuchen. Zudem konnte im Vergleich dazu gezeigt werden, dass die Informationen über die Grenzflächen-Wechselwirkung zerstört werden, wenn die Metall-Schicht mittels Ionenstrahl abgetragen wird [59]. Der Vorteil der SAMs liegt darin, dass Monolagen nass-chemisch genau präpariert werden können und die dabei entstehende Schicht von vornherein viel dicker ist, als vergleichsweise Monolagenschichten kleinerer π -konjugierter Moleküle, wie es bei PTCDA und NTCDA der Fall ist.

Die Delaminationstechnik, die im Rahmen dieser Arbeit für die Trennung im UHV weiterentwickelt wurde, ist bereits bei spektroskopischen Untersuchungen an offengelegten Au/DIP-Grenzflächen von *M. Paul* an unserem Lehrstuhl eingesetzt worden, wobei die Kontakte noch an Luft getrennt wurden. Der Kontakt wurde dazu mit aufgeklebten Griffen von Hand getrennt [70]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Ansatz weiterentwickelt und optimiert, so dass die aufgebrachte Metallschicht im UHV zusammen mit der daran gebundenen Molekülschicht abgelöst und im Falle einer dicken Molekülschicht diese entsprechend ausgedünnt werden kann. Darauf folgend kann die unmittelbare Molekül-Metall-Wechselwirkung untersucht werden. Die Delamination, wie sie hier durchgeführt wurde, muss verschiedene Anforderungen erfüllen. So müssen sämtliche Hilfsmittel, wie Substrate und Klebemittel, UHV-tauglich sein und zudem müssen die UHV-delaminierten Kontaktflächen groß genug sein, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

In diesem Kapitel wird nach einer Erläuterung der Delaminationstechnik auf die Anforderungen und die Einsetzbarkeit von Klebewerkstoffen für die Delamination im UHV eingegangen. Ferner wird untersucht, ob ein Aussetzen der Probe an Luft, das mit der Verklebung einhergeht, Nachteile hinsichtlich einer Kontamination der Grenzfläche durch Wasser und weitere Bestandteile der Luft mit sich bringt oder ob ein in-situ Vorgehen vorzuziehen ist. Darauf folgend werden Ergebnisse von delaminierten Proben gezeigt. Bevor das Kapitel mit einer Zusammenfassung schließt, werden mögliche Herangehensweisen gezeigt, wie organische Molekül-Schichten ausgedünnt bzw. entfernt werden können, um die Molekül-Metall-Wechselwirkung sowie die Grenzflächenmorphologie direkt untersuchen zu können.

4.2 Delaminationstechnik

Das Prinzip der Delamination ist in Abb. 4.1(a) gezeigt. Auf der linken Seite der Abbildung ist das bereits gezeigte Schichtsystem, bestehend aus dem präparierten Kontakt (Metall/org. Halbleiter/SiO_x) und dem Klebesubstrat (Klebstoff/SiO_x), dargestellt. Die verborgene Grenzfläche ist dabei hervorgehoben abgebildet. Bei der Delamination (Abb. 4.1(a) rechts) wird die verklebte Probe so getrennt, dass der Bruchverlauf innerhalb der organischen Schicht liegt und so die verborgene Grenzfläche für oberflächensensitive Methoden zugänglich gemacht wird. Damit der Vorgang im UHV durchgeführt werden kann, wurde eigens dafür ein Probenhalter entwickelt, der sowohl ein Delaminieren des Kontakts, dessen elektrische Kontaktierung, als auch ein Ausdünnen der Molekülschicht ermöglicht.

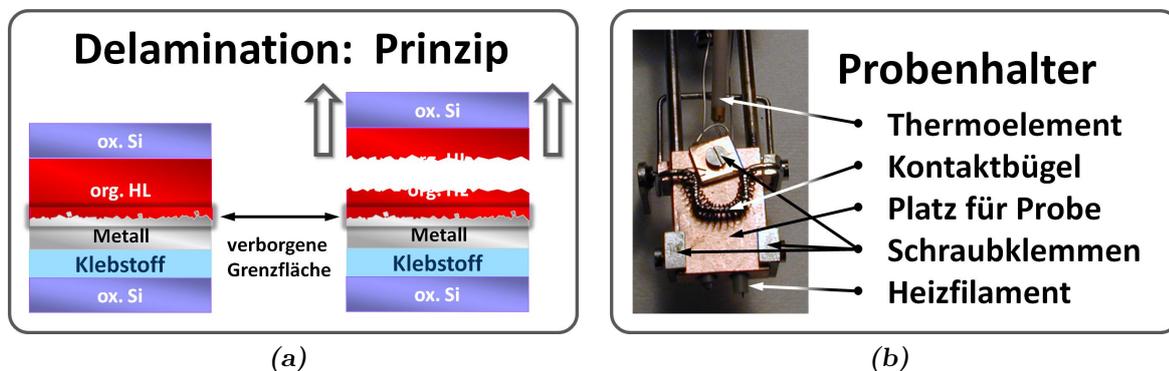


Abbildung 4.1: (a) links: Schichtaufbau der zu untersuchenden Proben. (a) rechts: Delaminationsprinzip. (b) Der für die UHV-Delamination eigens entwickelte Probenhalter.

Das Probenhaltersystem ist in Abb. 4.1(b) gezeigt. Für die Delamination des verklebten Kontaktsystems wird dieses mittels Schraubklemmen (zwei aus Molybdän, eine aus Kupfer) am Probenhalter befestigt. Ein verschiebbarer Bügel mit Metallspiralfeder (Kontaktbügel) dient nach der Delamination der elektrischen Kontaktierung des delaminierten Kontakts. Für die thermische Ausdünnung der Molekülschicht steht ein Heizfilament und zur Temperaturkontrolle ein Thermoelement zur Verfügung. Die fertig montierte Probe ist mit erläuternder Skizze der Schichtabfolge in Abb. 4.2(a) abgebildet. Auf das in Abb. 4.2(a) oben (schwarzer Pfeil) sichtbare oxidierte Si-Waferstück wird ein Draht geklebt, dessen anderes Ende am Probenhalter befestigt ist. Damit soll verhindert werden, dass der Bottom-Kontakt in der UHV-Kammer verloren geht – was in den meisten Fällen auch gelingt. Zudem ist in Abb. 4.2(a) der überstehende Kontaktteil zu sehen, der sich rechts der Molybdän-Klammerbacken befindet. Dieser Teil ist nicht mit dem Klebesubstrat verklebt und dient als Angriffspunkt für die mechanische UHV-Durchführung („Wobblestick“), mit dessen Hilfe der Kontakt im UHV durch ein Wegdrücken abgetrennt wird.

In Abb. 4.2(b) ist das Ergebnis einer erfolgreichen Delamination im UHV zu sehen. Die offengelegte Grenzfläche befindet sich auf dem Probenhalter und der abgespaltene Bottom-Kontakt hängt am Draht und steht für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Damit die offengelegte Grenzfläche elektrisch kontaktiert wird, kann der Kontaktbügel mit Hilfe des Wobblesticks nach rechts auf die Kontaktfläche geschoben werden.

Um sich im Verlauf dieser Arbeit mit der Terminologie der Kontaktbestandteile besser zurechtzufinden sind, in Abb. 4.3 sämtliche Bestandteile mit ihren jeweiligen Bezeichnungen

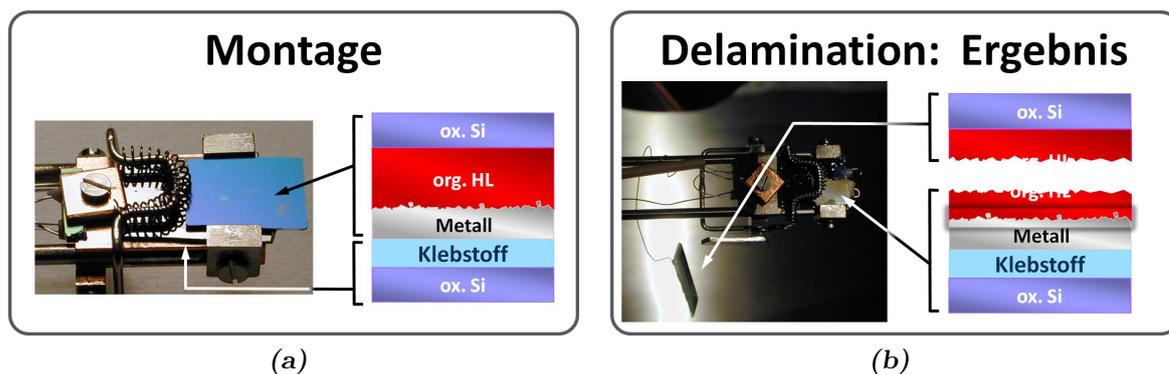


Abbildung 4.2: (a) Montage der geklebten Probe auf den Probenhalter. Die Probenkomponenten sind zur Erläuterung angegeben. (b) Probe nach der Delamination. Der Teil mit der verborgenen Grenzfläche (hervorgehoben) befindet sich auf dem Probenhalter, der Bottom-Kontakt hängt am Draht und steht für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

aufgeführt. Abb. 4.3(a) zeigt anschaulich die Bezeichnung des Bottom- und des Top-Kontakts. Der Bottom-Kontakt wird in dieser Arbeit von der Seite her untersucht, auf welcher sich die organische Schicht befindet. Als Top- bzw. Metallkontakt wird in dieser Arbeit ausschließlich der Metallfilm selbst bezeichnet. In Abb. 4.3(b) ist die Bezeichnung des delaminierten Kontakts (links) und der verborgenen Grenzfläche (rechts) gezeigt. Während beim delaminierten Kontakt die vollständige Metallschicht zusammen mit dem Rest des aktiven Mediums gemeint ist, bezeichnet die verborgene Grenzfläche ausschließlich den direkten Wechselwirkungsbereich zwischen Metall und aktivem Medium.

Im nächsten Abschnitt werden die Klebwerkstoffe und deren Anforderungen sowie Einsetzbarkeit für die Delamination und das UHV besprochen.

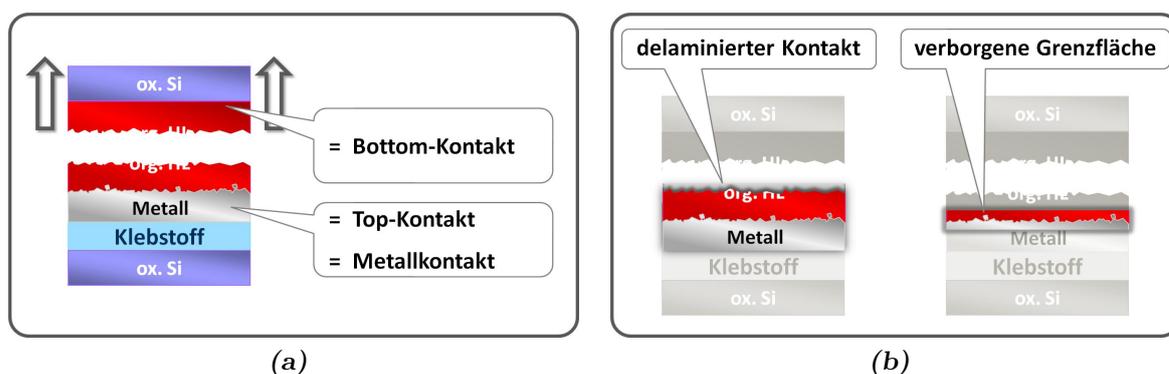


Abbildung 4.3: Erläuterungen zur verwendeten Terminologie. (Näheres siehe Text.)

4.3 Klebwerkstoffe –Anforderungen und Einsetzbarkeit

Bevor auf die Anforderungen an die Klebstoffe eingegangen wird, soll eine kurze Einführung in die Aushärtvorgänge und Haltewirkung von Klebstoffen gegeben werden, die inhaltlich an [71] angelehnt ist: Klebstoffe bestehen vor ihrer Aushärtung aus Monomeren und Oligomeren

(Edukte). Erst bei der Aushärtungsreaktion wird das eigentlich klebende Polymer gebildet (Produkt). Es gibt zweierlei Prozesse, die bei der Aushärtung (Abbindung) stattfinden: Auf der einen Seite ist die physikalische Aushärtung bei Klebstoffen zu nennen, bei der die Produkte in Lösung/Mischung bereits vorhanden sind und ein Abbinden durch ein Verflüchtigen des Lösungsmittel stattfindet. Auf der anderen Seite, ist die chemische Abbindung, bei der die Edukte zunächst getrennt vorhanden sind und erst bei der Vermengung miteinander reagieren, Polymere bilden und somit Aushärten. Dabei gibt es Klebstoffe, die währenddessen Nebenprodukte abscheiden (z.B. Essigsäure bei Silikonklebern).

Initiiert wird die Aushärtung je nach Klebstoff bzw. je nach Art des Aushärtetyps unterschiedlich. So können Feuchtigkeit, Luft, Lichteinstrahlung aber auch Luftabschluss ein Abbinden initiieren. Zudem kann dies auch durch Kontakt von Harz und Härter geschehen. Die Wirkung des Klebstoffs erfolgt durch Kohäsion bzw. Adhäsion. Die Adhäsion schließt zwei Aspekte ein: die sog. spezifische Adhäsion auf der einen und die mechanische auf der anderen Seite. Die spezifische Adhäsion umfasst intermolekulare und chemische Wechselwirkungen, während die mechanische Adhäsion die Haftung durch Oberflächenrauheiten (Verklammerung) umschreibt.

Die Anforderungen an einen Klebstoff für den Einsatz bei einer Delamination von Metall-Organik-Grenzschichten im UHV sind hoch. Ein perfekter Klebstoff für eine UHV-Delamination sollte dabei folgende Eigenschaften haben:

Klebefestigkeit: Die Adhäsivkräfte müssen größer als die Wechselwirkungskräfte innerhalb der aktiven Schicht sein.

Kurze Aushärtezeit: Eine kurzzeitige Exposition der zu delaminierenden Probe an Luft ist von Vorteil.

Herstellung dünner Schichten: Unebene delaminierte Kontakte und thermische Verformungen werden durch dünne und vor allem gleichmäßige Klebstoffschichten vermindert.

Thermische Stabilität: Der Klebstoff darf sich bei Erhitzung nicht zersetzen.

UHV-Tauglichkeit: Im UHV dürfen keine Lösungsmittel oder andere Nebenprodukte ausgasen, da diese die offengelegte Grenzfläche kontaminieren könnten.

Unterschied zur Probe: Die Bestandteile des Klebstoffs sollten nicht dieselben Bestandteile wie das zu untersuchende System vorweisen, um eindeutige analytische Aussagen treffen zu können.

Elektrische Leitfähigkeit: Falls der Klebstoff leitfähig ist, wird eine elektr. Kontaktierung durch Zusatzvorrichtungen überflüssig.

Diesen Anforderungen sind je nach Anwendungsbedarf weitere Gesichtspunkte hinzuzufügen, jedoch decken sie die wichtigsten Kriterien ab. Für eine Anwendung in der Praxis sind jedoch Abstriche zu machen. So ist es unausweichlich, dass Klebstoffe aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen oder Lösungsmittelreste sich im UHV verflüchtigen. Um eine Einsetzbarkeit von Klebstoffen für die in dieser Arbeit durchgeführten Delaminationstechnik auszuloten, wurden verschiedene Klebstoffe untersucht. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben und die Erfahrungen knapp zusammengefasst, so dass die Informationen für Anwendungen auf andere Metall-Molekül-Systeme dienlich sein können.

LOCTITE 1C HYSOL

LOCTITE 1C HYSOL ist ein zwei komponentiger Epoxidharzklebstoff. Härter und Harz sind zähflüssig und werden im Verhältnis 1 : 1 gemischt. Nach Herstellerangaben härtet der Klebstoff bei Raumtemperatur (RT) nach 72 Stunden aus, wobei die Härtezeit bei höheren Temperaturen verkürzt werden kann (2 Std. bei 60°C und 20 – 30 Minuten bei 120°C). Zu den Vorteilen zählen neben der schnellen Aushärtung und der hohen Festigkeit, auch die relativ kurze Härtezeit. Im Vakuum gast der Klebstoff nicht aus und ist thermisch bis zu Temperaturen belastbar, die über den Desorptionstemperaturen der in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter liegen.

Dünne Klebstoffschichten mittels Spin-Coating sind mit dem gelartigen LOCTITE HYSOL 1C nicht umzusetzen. Das Gemisch lässt sich, mit Aceton versetzt zwar dünn auftragen, jedoch sind im verdünnten wie im unverdünnten Gemisch kleinere Körner vorhanden, die unlöslich sind und eine inhomogene Klebstoffschicht ergeben. In Abb. 4.4 ist das XP-Übersichtsspektrum einer LOCTITE HYSOL 1C-Probe zu sehen. Dominierende Bestandteile sind Sauerstoff (O1s) und Kohlenstoff (C1s). Daneben ist auch Stickstoff (N1s), Silizium (Si2p) wie auch Natrium (Na1s) als weitere Bestandteile des Klebstoffs zu sehen. Das Au4f-Signal stammt von einer vergoldeten Beilagscheibe, die die Klebstoffschicht elektrisch kontaktiert. Im Inset von Abb. 4.4 zeigt sich, wo das C1s-Signal im Vergleich zu den C1s-Signalen von PTCDA und NTCDA liegt. Die Schulter im Spektrum deutet mehrere C-Spezies im Klebstoff an. Das Delaminationsergebnis einer Au/PTCDA-Grenzfläche unter Verwendung von LOCTITE, ist in Abb. 4.8(a) Abschnitt 4.5.1 (S. 26) gezeigt.

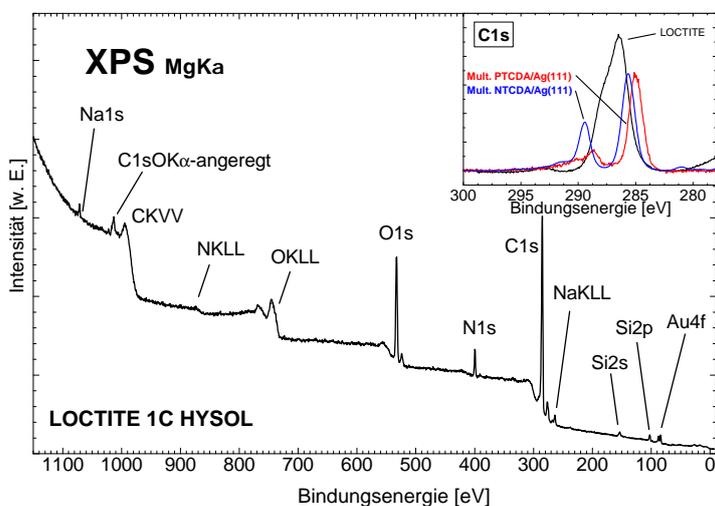


Abbildung 4.4: XPS-Aufnahme des Klebstoffs LOCTITE 1C HYSOL. Das Au4f-Signal stammt von der Kontaktierung. Gold ist kein Bestandteil des Klebstoffs. Inset: C1s-Spektrum des LOCTITE zusammen mit PTCDA- und NTCDA-Referenzspektren.

ELECOLIT 3423

ELECOLIT 3423 ist ein mit Silber versetzter zweikomponentiger Epoxid-Klebstoff (Verhältnis 1 : 1) mit elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Der Hersteller gibt bei Temperaturen von 80°C und 175°C Aushärtezeiten von 90 Minuten bzw. 45 Sekunden an, wobei die Endfestigkeit erst nach 24 Stunden erreicht ist.

Für die Delaminationstechnik bringt ELECOLIT 3423 sowohl Vakuumtauglichkeit als auch thermische Belastbarkeit sowie kurze Aushärtezeiten mit. Die pastöse Konsistenz verhindert ein dünnes Auftragen mit der Spin-Coating-Methode. Bei einer Verdünnung mit Aceton

bilden sich zum einen Klümpchen und zum anderen werden die homogen verteilten Silberpartikel herausgelöst, so dass letztere auf der Oberfläche des Klebstoffgemisches abgeschieden werden. Diese sind nach dem Spin-Coating kaum mehr vorhanden. Es werden also keine homogenen Klebstoffschichten gebildet. In Abb. 4.5 ist ein XPS-Übersichtsspektrum des ELECOLIT abgebildet. Neben den Ag-Signalen sind auch Au-Signale zu sehen. Letztere stammen von einer Schraube mit Beilagscheibe, die als elektrische Kontaktierung fungierte und vergoldet war. Zusätzlich ist neben dem O1s- sowie C1s-Signal auch das Si2s-Signal zu sehen. Das sonst sichtbare Si2p-Signal ist hingegen durch den Satelliten des Au4f-Signals kaum sichtbar. Im gezeigten Inset ist der C1s-Bereich dargestellt. Hier liegt der gleiche Sachverhalt wie beim vorhin diskutierten Klebstoff vor. Die C1s-Position des Klebstoffs liegt im Bereich der C1s-Signale der verwendeten PTCDA- und NTCDA-Moleküle, ist aber deutlich unterscheidbar. Die Schulter im Spektrum zeigt auch hier mehrere Kohlenstoffkomponenten im Klebstoff an. Ein Ergebnis einer mit ELECOLIT 3423 delaminierten Au/PTCDA-Grenzfläche ist in Abb. 4.8(b) Abschnitt 4.5.1 (S. 26) gezeigt.

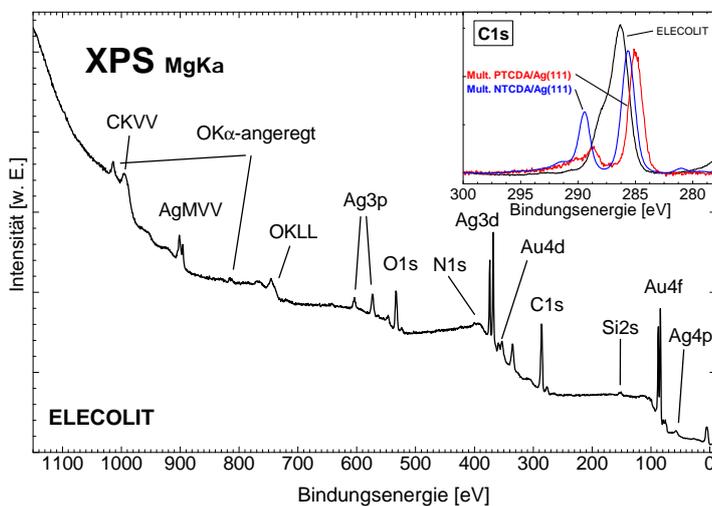


Abbildung 4.5: XPS-Aufnahme des ELECOLIT 3423. Die Gold-Signale rühren von der elektrischen Kontaktierung her und nicht von Bestandteilen des Klebstoffs. Inset: C1s-Spektrum des ELECOLIT zusammen mit PTCDA- und NTCDA-Referenzspektren. (Näheres siehe Text.)

VACSEAL

VACSEAL wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet und ist eher ein unkonventioneller Klebstoff. Eigentlich dient VACSEAL zum Abdichten kleinerer Lecks an UHV-Kammern und ist handelsüblich als Spray, Zement oder im Fläschchen mit Pinsel erhältlich. Da für UHV-Anwendungen entwickelt, eignet sich VACSEAL sehr gut für die Delamination der verborgenen Grenzfläche. Laut Herstellerbeschreibung sind unter anderem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Trichlorethen und Xylol Bestandteile des Klebstoffs. Aber auch Kohlenwasserstoffe mit Siliziumbestandteilen sind darin enthalten. Des Weiteren härtet VACSEAL bei 300°C nach 30 – 40 Minuten oder innerhalb einer Stunde bei 260°C aus. Ferner stellt der Hersteller fest, dass VACSEAL bei Raumtemperatur mehrere Wochen benötigt um auszuhärten. Allerdings ist VACSEAL nicht elektrisch leitfähig. Dem steht der Vorteil gegenüber, dass dünne Schichten mittels Spin-Coating hergestellt werden können. Es muss darauf hingewiesen werden, dass vor dem VACSEAL ein Haftvermittler³ aufgetragen

³Ti-Prime, ein in der Fotoprozessierung eingesetzter Stoff zur Verbesserung der Haftung entsprechender Fotolacke und bei niedrig-viskosen Lacken zur besseren Benetzung des Substrates; besonders bei der Herstellung von dünnen Lackschichten.

werden muss, damit der Klebstoff die Substratoberfläche vollständig benetzt. Erst mit dieser Voraussetzung können dünne und vor allem homogene Klebstoffschichten präpariert werden.

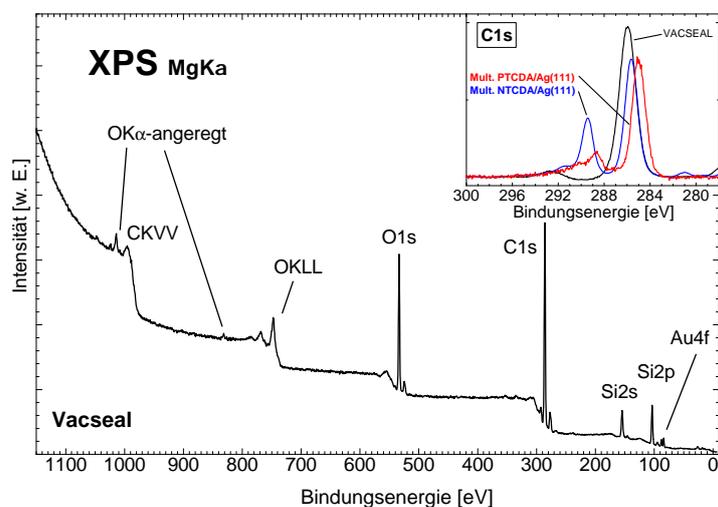


Abbildung 4.6: VACSEAL mit XPS aufgenommen. Das Inset zeigt den Ausschnitt des C1s-Signals zusammen mit PTCDA- und NTCDA-Referenzspektren. Die Gold-Signale rühren von der elektrischen Kontaktierung her: Gold ist kein Klebstoffbestandteil. (Näheres siehe Text.)

Im Vergleich mit den oben genannten Klebstoffen hat VACSEAL zwar eine schlechtere Klebefestigkeit, diese reicht jedoch aus, um verborgene Grenzflächen zu delaminieren. Die Herstellung dünner Schichten ist einfach zu handhaben und die Aushärtetparameter sind günstig. Die Vakuumtauglichkeit ist gegeben, wenn der Klebstoff vollständig ausgehärtet ist. Im nicht vollständig ausgehärteten Zustand gasen verbliebene Lösungsmittel aus. Der Druck in der UHV-Kammer sinkt innerhalb von 30 Minuten von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar bei einem Basisdruck von $8 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Präparationskammer. In Abb. 4.6 ist das XP-Übersichtsspektrum des VACSEAL abgebildet. Neben dem O1s- und C1s-Signal, sind Signale (Si2s und Si2p) der Siliziumverbindungen zu sehen. Ganz schwach ist im Spektrum ein Au4f-Signal von der Kontaktierung zu sehen. Im Inset von Abb. 4.6 ist das C1s-Spektrum des Klebstoffs zusammen mit PTCDA- und NTCDA-Referenzspektren abgebildet. Das Klebstoffsignal besteht aus einem Hauptsignal (ca. 285,5 eV) und einem Nebensignal (292 eV). Man kann an der energetischen Position erkennen, dass das Hauptsignal des Spektrums von C-C-H-Verbindungen herrührt und das kleinere Signal von stärker gebundenen Kohlenstoffen wie C=O und Carbonaten. Das Hauptsignal befindet sich in der Nähe der C1s-Positionen von PTCDA und NTCDA. Wie sich im Zuge dieser Arbeit herausstellen wird, können die Anteile des Klebstoffs von denen der Molekülspektren unterschieden werden. Aufgrund der elektrisch schlecht leitenden Eigenschaft des VACSEAL kommt es bei XPS-Untersuchungen zu Aufladungen, so dass das C1s-Signal des Klebstoffs in seiner energetischen Position variieren kann. Auch wurde festgestellt, dass selbst nach guter Kontaktierung gewisse Klebstoffbereiche Aufladungen im Spektrum zeigen. Ergebnisse von delaminierten Kontakten sind u.a. in Abb. 4.9 Abschnitt 4.5.1 zu finden.

UHV-Klebeband

UHV-Klebebänder sind elastische, beidseitig klebende Streifen, deren Klebstoff auf Acrylverbindungen basiert. Für die Delamination von Proben mit Metallschichtdicken von $5 \mu\text{m}$ kamen Carbon- und Kupfer-Klebebänder (Cu-Klebeband) zum Einsatz. Laut Hersteller ist das Carbon-Klebeband zu einem gewissen Maß und das Cu-Klebeband im vollen Maße elektrisch leitfähig, was auf die leitfähige acrylbasierende Klebesubstanz zurückzuführen ist.

Des Weiteren sind Temperaturbereiche von -20°C bis 140°C möglich, ohne die Klebewirkung zu beeinträchtigen. Bei Temperaturen oberhalb 140°C zersetzt sich der Klebestreifen. Der Vorteil dieser Klebestreifen liegt darin, dass eine thermische Aushärtung wegfällt. Ein weiterer Vorteil liegt auch darin, dass wegen der fehlenden flüssigen Lösungsmittel eine Diffusion in die Metallschicht nahezu auszuschließen ist. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass es zwar keine Diffusion gibt, aber im UHV dennoch ein Ausgasen stattfindet, welches mehr als eine Stunde dauert, bis der Druck in der Kammer wieder Basisdruck erreicht. Sowohl das Carbon- als auch das Cu-Klebeband bestechen durch ihre einfache Handhabung. Gerade bei Kontakten mit Metallschichtdicke von $5\ \mu\text{m}$ und NTCDA-Dicke von $600\ \text{nm}$, die sich sehr leicht delaminieren lassen, sind die Klebestreifen wertvolle Hilfsmittel. XPS-Untersuchungen wurden an diesen Klebstoffen nicht durchgeführt. Ein Ergebnis einer Delamination unter Verwendung von Cu-Klebeband ist in Abb. 4.11 (rechts) in Abschnitt 4.5.2 zu sehen.

4.4 Kontaktverklebung – Lohnt sich eine Präparation in situ?

Nachdem ein Schichtsystem aus Substrat, organischem Halbleiter und Metall-Top-Kontakt hergestellt wurde, beginnt der Schritt der Kontaktverklebung. Darin wird die Probe an Luft mit dem Klebesubstrat verklebt und ausgehärtet. Die Herstellung des VACSEAL-Klebesubstrats folgt einem bestimmten Rezept. Dieses und die Probenverklebung werden im Folgenden stichpunktartig beschrieben:

1. Von einem oxidierten Si-Waferstück wird Wasser mit Hilfe einer Heizplatte desorbiert (120°C , 10 Min).
2. Im Anschluss daran wird das Waferstück im Spin-Coater mit dem Haftvermittler Ti-Prime benetzt (Parameter: $Speed = 2000\ \text{rpm}$, $Accl = 4$, $Time = 20\ \text{s}$).
3. Das mit Ti-Prime benetzte SiO_x -Substrat wird dann bei 120°C für zwei Minuten auf der Heizplatte ausgeheizt.
4. Im nächsten Schritt wird im Spin-Coater das vorbehandelte Waferstück mit VACSEAL benetzt (Parameter: $Speed = 1000\ \text{rpm}$, $Accl = 4$, $Time = 20\ \text{s}$).
5. Danach erfolgt die Verklebung des Klebesubstrats mit der Probe.
6. Aushärtung: Bei 180°C eine Stunde, bei 100°C sechs Stunden und bei 80°C acht Stunden.

Nach dem Aushärten wird die Probe wieder ins UHV-System geschleust und der Kontakt delaminiert.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Proben präpariert und delaminiert. Bei einem Teil der Proben hatte die Exposition an Luft keinerlei Kontamination auf der delaminierten Kontaktschicht durch Luftbestandteile zur Folge. Ein anderer Teil zeigte jedoch eine Kontamination durch Wasser. Kontamination lässt sich durch eine vollständige Präparation und Delamination in-situ ausschließen. Dieses ist nur durchführbar, weil sich zum einen die präparierten $\text{Ag}(5\ \mu\text{m})/600\ \text{nm}$ NTCDA-Kontakte sehr leicht delaminieren lassen und zum andern die Klebewirkung im UHV noch gegeben ist. Darüber hinaus ist

beim Einsatz von Carbon- oder Cu-Klebeband und den leicht zu delaminierenden Kontakten ein geringer Anpressdruck notwendig. Der Einsatz von flüssigen Klebstoffen ist dabei schwierig, denn die meisten flüssigen Klebstoffe härten im UHV durch das „Abpumpen“ der Lösungsmittel schneller aus, was zur Folge hat, dass beim Delaminationsvorgang die Klebewirkung nicht mehr gegeben ist. Dies trifft bei den Klebestreifen nicht zu.

Die in-situ Delamination, welche in der vorliegenden Arbeit erfolgreich durchgeführt wurde, erfolgte in einer sehr einfachen Art und Weise. Dazu wurden zwei Probenhalter verwendet, die sich beide im UHV befanden. Ein auf dem Manipulator befindlicher Probenhalter wurde mit einem Klebestreifen ausgestattet und der andere, auf dem das Metall/Organik Schichtsystem präpariert worden war, befand sich auf einer Transferstange. Durch den dreh- und höhenverstellbaren Manipulator wurde der Probenhalter mit Klebestreifen so gedreht, rangiert und positioniert, dass der Klebestreifen den Top-Kontakt delaminieren konnte. Die Druckverhältnisse waren wegen der nicht ausgeheizten Schleuse bei ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

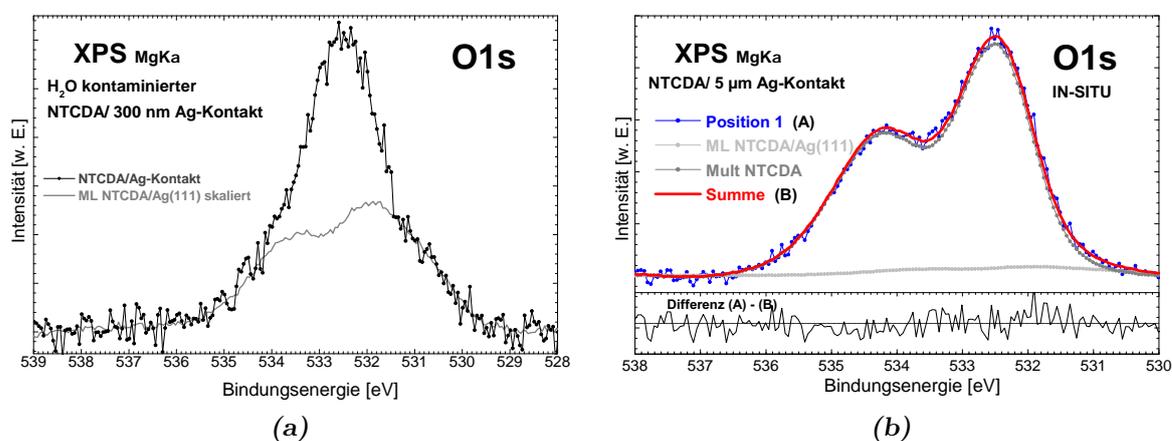


Abbildung 4.7: (a) O1s-Signal eines delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakts, welcher während der Kontaktverklebung an Luft kontaminiert wurde (Wasser). (b) O1s-Signal eines in-situ delaminierten Ag(5 μ m)/NTCDA-Kontakts. Das Probensignal wurde durch Mono- und Multilagenreferenzen reproduziert (Flächenverhältnis Multi- : Monolage 17,7 : 1). Kein Beitrag von Wasser ist festzustellen (Differenz).

In Abb. 4.7 wird zwischen einem an Luft geklebten und einem in-situ präparierten, jeweils delaminierten Kontakt verglichen. In Abb. 4.7(a) ist das O1s-Signal einer delaminierten Ag/NTCDA-Grenzfläche (an Luft verklebt) im Vergleich mit einer NTCDA-Monolagenreferenz zu sehen. Es ist kein Doppelsignal zu erkennen, das aufgrund der unterschiedlich gebundenen Sauerstoffe im NTCDA-Molekül zu sehen sein sollte. Lediglich eine Schulter im Spektrum bei ca. 531 eV deutet auf die vorhandene NTCDA-Schicht. Es ist nur ein Signal dominant, dessen Maximum bei ca. 532,8 eV Bindungsenergie liegt. Das Sauerstoffsignal von Wasser liegt genau in diesem Bereich (533 eV [17, 72] und 532,8 eV [73]). Somit ist in diesem Fall eine Exposition an Luft von Nachteil. Wie in Abb. 4.7(b) gezeigt, hat der in-situ delaminierte Ag(5 μ m)/NTCDA-Kontakt keinerlei Wasserkontamination. Die Kombination von O1s-Signalen von Mono- und Multilagenreferenzspektren in Abb. 4.7(b) bilden das Probensignal sehr gut ab. Das Multilagensignal wurde dafür um 185 meV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben (Flächenverhältnis von Multi- : Monolage 17,7 : 1).

Die hier durchgeführte in-situ-Delamination ist ein Erfolg, weil mit einfachsten Mitteln eine verborgene Grenzfläche offengelegt werden konnte und Kontaminationen seitens Luftbestandteilen ausgeschlossen werden können.

4.5 Delaminierte Systeme

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der delaminierten Grenzflächen mit den jeweiligen Klebstoffen vorgestellt. Nach einer Delamination sind zwei Dinge von großem Interesse: eine intakte Kontaktfläche, die frei von Rissen und Löchern ist und eine große zusammenhängende Fläche, die für PES-Untersuchungen ausreichend ist. Der erste Aspekt kann am besten mit XPS untersucht werden (siehe dazu Kapitel 5 „Untersuchung verborgener Grenzflächen“ Seite 36), letzterer wird hier behandelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Proben delaminiert. Hier wird lediglich eine kleine Auswahl präsentiert.

4.5.1 Metall/PTCDA

In Abb. 4.8(a) ist das Ergebnis einer delaminierten Au/PTCDA-Grenzfläche zu sehen, bei welcher Aceton-verdünnter LOCTITE 1C HYSOL zum Einsatz kam (Acetonmenge: 1 ml Aceton pro Gramm Klebstoff, Härtezeit: 60 Minuten, Temperatur: 60°C). Die roten Flächen in Abb. 4.8(a) sind Teile der PTCDA-Schicht. Die zusammenhängenden Flächen sind mit ca. 5×2 mm (größte Fläche) sehr klein.

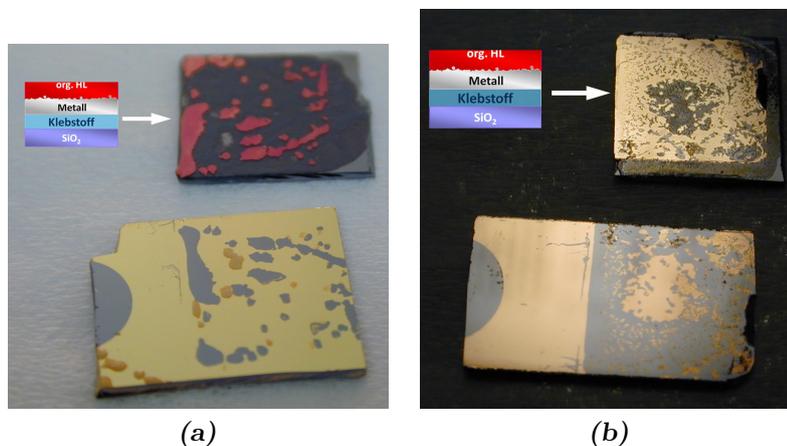


Abbildung 4.8: Ergebnis einer delaminierten Au/PTCDA-Grenzfläche unter Verwendung von (a) Aceton-verdünntem LOCTITE 1C HYSOL und (b) ELECOLIT 3423.

Der mit Silber versetzte ELECOLIT 3423 wurde neben den oben genannten Eigenschaften auch deswegen nicht ausgewählt, da die Abrissflächen nicht zusammenhängend und mit unzähligen kleineren Fragmenten delaminiert wurden (Abb. 4.8(b)). Es sind keine roten PTCDA-Flächen sichtbar, da die PTCDA-Schicht dünn aufgedampft wurde und PTCDA erst bei einer Schichtdicke ab etwa 50 nm die typische rote Farbe aufweist. Daher erscheinen die Flächen in Abb. 4.8(b) golden. Für eine dünne Klebstoffschicht wurde ELECOLIT mit 4 ml Aceton pro Gramm Klebstoff verdünnt. Die Härtetemperatur betrug 80°C und die Härtezeit 60 Minuten.

In Abb. 4.9(a) ist das Ergebnis einer delaminierten Au/PTCDA-Grenzfläche zu sehen (VACSEAL), bei welchem das Substrat nicht mit dem Haftvermittler Ti-Prime vorbehandelt wurde. Nur der Randbereich des Substrats zeigt einen größeren, zusammenhängenden Teil der offengelegten verborgenen Grenzfläche. Denn ohne Ti-Prime, war das Substrat nach dem Spin-Coating nicht homogen, sondern überwiegend an dessen Randbereich mit VACSEAL benetzt. So konnte hauptsächlich der Randbereich erfolgreich verklebt werden und entsprechend die verborgene Grenzfläche offenlegen. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 4.9(b) das Ergebnis einer Delamination gezeigt, bei welcher Ti-Prime zur Vorbehandlung eingesetzt wurde. Die delaminierte Au/PTCDA-Grenzfläche entspricht der Fläche, die verklebt wurde. Ein ebenfalls sehr gutes Ergebnis einer Delamination ist in Abb. 4.9(c) abgebildet. Die PTCDA-Multi-Schichten wurden bei dieser delaminierten Ag/PTCDA-Grenzfläche bereits thermisch desorbiert. Es ist hinzuzufügen, dass es bei Ag(100 nm)/PTCDA-Kontakten eine größere Herausforderung ist, Kontaktflächen dieser Größe zu delaminieren. Die Abmessungen sind angegeben. Bei den Au/PTCDA-Kontakten wurde das VACSEAL mit 180°C in 90 Minuten und beim ebenso gezeigten Ag/PTCDA-Kontakt mit 180°C in 60 Minuten ausgehärtet.

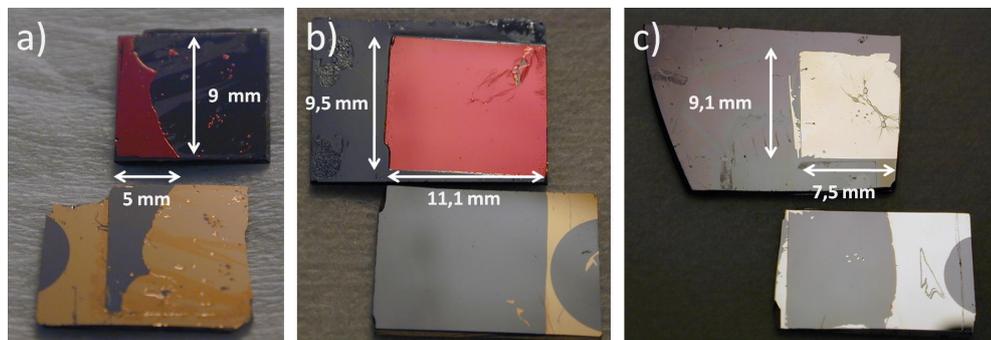


Abbildung 4.9: Ergebnis delaminierter Grenzflächen unter Verwendung von VACSEAL. (a) Ohne Substratvorbehandlung mit einem Haftvermittler (Au/PTCDA-Grenzfläche). (b) Mit Vorbehandlung (Au/PTCDA-Grenzfläche). (c) Ebenfalls mit Vorbehandlung, jedoch wurde das PTCDA bereits thermisch desorbiert (Ag/PTCDA-Grenzfläche).

4.5.2 Metall/NTCDA

Da VACSEAL bei Metall/PTCDA-Grenzflächen die besten Ergebnisse liefert, wurde für Ag/NTCDA-Grenzflächen hauptsächlich VACSEAL verwendet. Ausnahmen bilden die Proben, die mit Carbon- bzw. Cu-Klebeband delaminiert wurden. Im Folgenden werden nur die delaminierten Grenzflächen gezeigt, die in Abschnitt 5.2 (Seite 56) hinsichtlich ihrer elektronischen- und topographischen Beschaffenheiten untersucht werden.

Die delaminierte Grenzfläche eines Ag(100 nm)/NTCDA(50 nm)-Kontakts ist in Abb. 4.10(a) zu sehen. Die zusammenhängenden Bereiche wurden auf einer Fläche von ca. 4,8 × 6,4 mm delaminiert. Als Substrat diente hier ein VA-Stahlplättchen⁴. Trotz der guten Klebstoffbenetzung war die delaminierte Fläche nicht sehr groß. Die verklebte Probe wurde für 60 Minuten bei 180°C ausgehärtet.

⁴Teilweise können die mit Klebstoff beschichteten oxidierten Si-Wafer bei der Delamination brechen. Um bei der ohnehin schwierigen Delamination eine geringere Fehlerrate durch brechende Klebesubstrate zu vermeiden, wurde diese Variante gewählt.

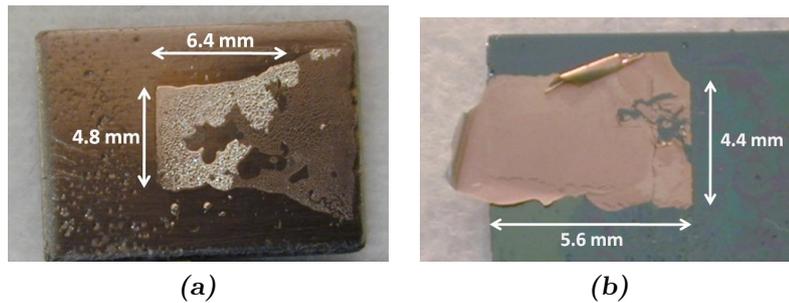


Abbildung 4.10: Ergebnis einer delaminierten (a) Ag(100 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche und einer (b) Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche unter Verwendung von VACSEAL.

Durch eine Erhöhung der Metallschichtdicke auf 300 nm konnte eine Verbesserung in der Größe der delaminierten Fläche erzielt werden. Abb. 4.10(b) zeigt eine delaminierte Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche. Die Maße des delaminierten Kontakts sind ca. $5,6 \times 4,4$ mm, so dass dieser sogar laterale PES-Untersuchungen zulässt (bspw. mit der kleinsten Apertur des Analysators mit 2 mm Messbereich auf der Probe). Zu beachten ist, dass der delaminierte Kontakt auch Flächen aufweist, die nicht mit dem Klebesubstrat verbunden sind. Mit einer Temperatur von 80°C und einer Zeit von 8 Stunden wurde der verklebte Kontakt ausgehärtet.

Ab einer Silberschichtdicke von $2,5 \mu\text{m}$ (Abb. 4.11 (a)) und einer NTCDA-Schichtdicke von ca. 600 nm kann der Kontakt vollständig delaminiert werden. Die Kontakte können sogar mit Carbon- oder Cu-Klebeband delaminiert werden, was in Abb. 4.11 (b) bei einem Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA(600 nm)-Kontakt demonstriert wird. Der Ag($2,5 \mu\text{m}$)/NTCDA(600 nm)-Kontakt wurde mit VACSEAL verklebt und bei 80°C für 8 Stunden ausgehärtet. Beim Cu-Klebeband war hingegen keine Aushärtung nötig. Die jeweiligen Maße sind in den Abbildungen angegeben.

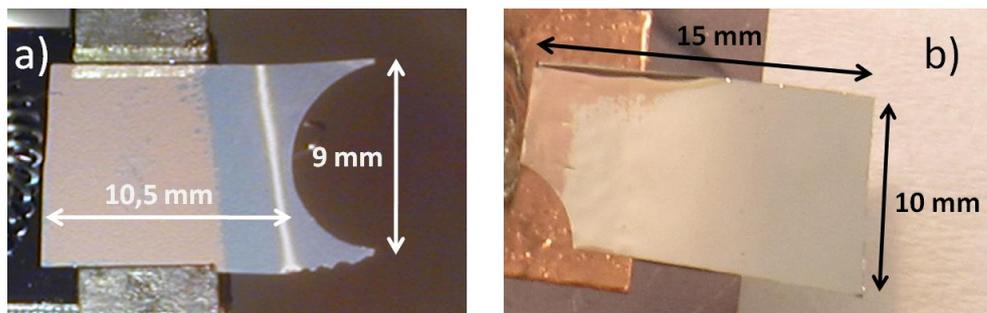


Abbildung 4.11: (a) Das Ergebnis einer delaminierten Ag($2,5 \mu\text{m}$)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche unter Verwendung von VACSEAL. (b) Das Ergebnis einer delaminierten Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche unter Verwendung von Cu-Klebeband.

4.6 Ausdünnung/Entfernung der organischen Schicht nach der Delamination

Nachdem eine verborgene Grenzfläche offengelegt ist, ist es wünschenswert, wenn sich eine einzige Moleküllage nach der Delamination auf der gesamten verborgenen Grenzfläche

befinden würde. Die delaminierten Au/DIP-Kontakte von *M. Paul et al.* zeigten mehr als eine einzige Moleküllage auf dem Kontakt [70]. Auch die im vorigen Abschnitt delaminierten Au/PTCDA-Kontakte zeigen durch ihre rote Färbung, dass die Kontakte mit einer dicken Molekülschicht bedeckt sind. Um mit oberflächensensitiven Methoden wie der PES oder der RKM nicht nur dicke Molekülschichten zu untersuchen, sondern die verborgene Grenzfläche selbst, muss die Grenzfläche durch einen weiteren Schritt zugänglich gemacht werden. Dazu wird im folgenden Abschnitt auf die Entfernung der Molekülschicht (PTCDA) durch thermische Desorption eingegangen. Zum Vergleich wird gezeigt, wie sich polykristalline Silber- und Goldfilme ohne Molekülschicht nach Erhitzen in ihrer Rauheit ändern. Im zweiten Teil des nächsten Abschnitts wird ausgelotet, mit welchen chemischen Mitteln man PTCDA-Schichten entfernen kann, um RKM-Untersuchungen an molekülfreien verborgenen Grenzflächen durchführen zu können.

4.6.1 Thermische Ausdünnung

Das Desorptionsverhalten von PTCDA und NTCDA wurde in der Literatur eingehend auf verschiedenen Substraten untersucht (PTCDA: [74–76] NTCDA: [44, 46, 77]) (Heizraten ca. $60^{\circ}\text{C}/\text{Min}$). Demnach können von Silberoberflächen PTCDA-Schichten bei Temperaturen um 260°C bis 350°C und NTCDA-Schichten bei ca. 80°C bis 160°C desorbiert werden, so dass sich nach dem Heizschritt eine Monolage Moleküle auf dem Substrat befindet. Die Molekülschichten wurden in dieser Arbeit auf dieselbe Art und Weise, mit einem am Probenhalter integrierten Heizfilament desorbiert. Das Heizelement befindet sich dabei unterhalb der Probe, so dass der delaminierte Kontakt über den oxidierten Si-Wafer und über den Klebstoff erhitzt wird.

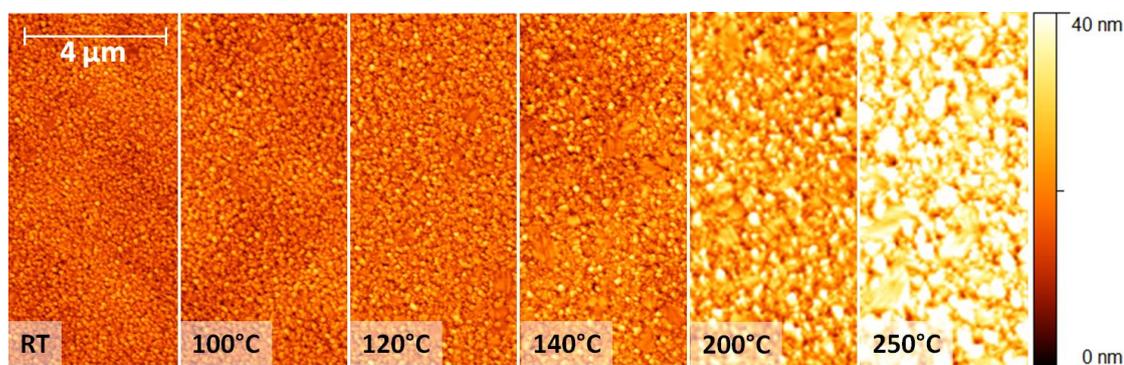


Abbildung 4.12: RKM-Aufnahmen zeigen die Oberflächentopographien von Ag-Schichten auf SiO_x, die jeweils auf unterschiedliche Temperaturen geheizt wurden.

Gerade bei polykristallinen Metallschichten die thermisch beansprucht werden, stellt sich die Frage, inwieweit diese in ihrer Rauheit durch den Heizschritt verändert werden. Um dies zu klären, wurden Ag- und Au-Schichten (ca. 100 nm nominelle Schichtdicke) auf SiO_x-Substraten präpariert und anschließend jeweils separat auf unterschiedliche Temperaturen geheizt (Heizraten $20^{\circ}\text{C}/\text{Min}$, jeweilige Endtemperatur wurde für 1 Minute konstant gehalten). Im Anschluss daran wurden die Schichten mit dem RKM untersucht. Abb. 4.12 zeigt Ausschnitte von RKM-Aufnahmen der Ag/SiO_x-Proben (die entsprechenden Temperaturen sind von links nach rechts aufsteigend angegeben). Durch die gleiche Höhenskalisierung (siehe Farbskala rechts) können die verschiedenen Oberflächen direkt miteinander verglichen werden. Man erkennt dabei sehr deutlich, dass sich mit steigender Temperatur die Rauheit der

Ag-Oberfläche stark ändert. Um quantitative Aussagen zu treffen, wurden die Oberflächen hinsichtlich ihrer RMS-Rauheit analysiert. Der Verlauf der Rauheitswerte der analysierten Silberschichten ist in 4.13(a) in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Bis 80°C ändert sich die RMS-Rauheit der Silberschicht zunächst nicht (RMS ca. 3,5 nm). Ab 100°C ist die Änderung der RMS-Rauheit zwar signifikant, jedoch nur minimal vom RMS-Wert bei 80°C verschieden (RMS 3,8 nm \pm 0,1 nm). Erst bei 120°C steigt die RMS-Rauheit stark an und erreicht bei 250°C einen RMS-Rauheitswert von ca. 9,3 nm.

In Abb. 4.13(b) sind analog dazu RMS-Rauheitswerte der präparierten Goldschichten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist auch hier die Tendenz der RMS-Rauheitswerte hin zu höheren Werten ersichtlich. Es fällt auch auf, dass sich bei Gold erst bei höheren Temperaturen Rauheitswerte ergeben, die bei Silber bereits bei viel niedrigeren Temperaturen zu verzeichnen sind. Dieses kann auf die höhere Schmelztemperatur von Gold zurückgeführt werden.

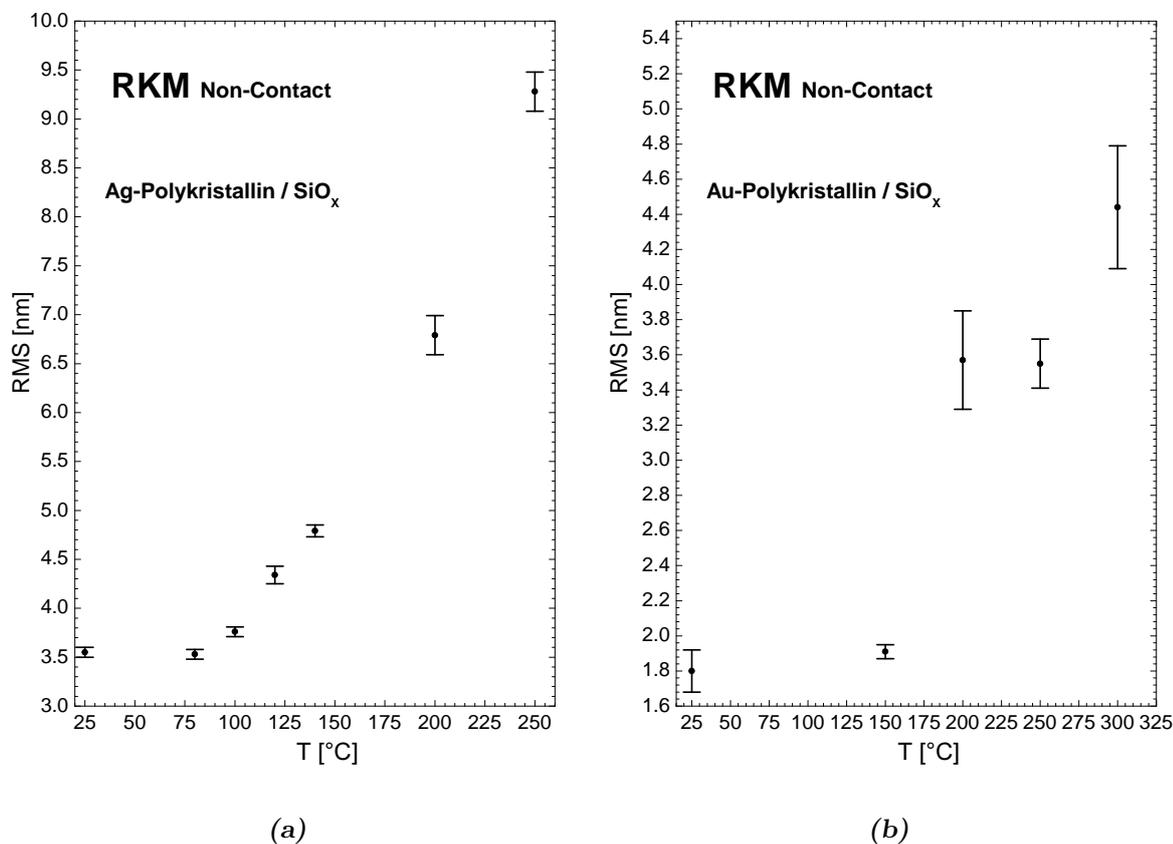


Abbildung 4.13: RMS-Rauheiten von geheizten (a) Silber- und (b) Goldschichten auf SiO_x-Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Betrachtet man die Temperaturen, bei welchen deutliche Änderungen in der Rauheit bei Gold- und Silberschichten erfolgen, und vergleicht diese mit den Desorptionstemperaturen des PTCDA bzw. NTCDA, die im Bereich zwischen 80°C und 260°C liegen, so geht aus beiden Graphen hervor, dass sich die Oberflächenmorphologie in den Temperaturbereichen ändert, in welchen die NTCDA- bzw. PTCDA-Moleküle von der Metalloberfläche desorbiert werden sollen. Die Änderungen fallen dabei wegen der unterschiedlichen Desorptionstemperaturen verschieden stark aus – geringere bei NTCDA und starke bei PTCDA. Darüber hinaus

gibt es weitere Untersuchungen an getemperten Metalloberflächen, die dieses Ergebnis stützen bzw. ergänzen. So zeigen Untersuchungen an auf Glas-Substraten aufgetragenen Au-Schichten, die auf Temperaturen von 50°C bis 250°C erhitzt wurden, eine Änderung in ihrer Kristallstruktur sowie eine Erhöhung ihrer RMS-Rauheit und Korngröße [78–80]. Bei höheren Temperaturen von 300°C - 900°C fallen die Veränderungen noch deutlicher aus [81]. Bei Au-Schichten auf DIP konnten *Dürr et al.* mit Röntgendiffraktometrie (XRD) zeigen, dass sich bereits ab ca. 120°C die Au-Schichten in ihrer Kristallinität verändern und zunehmend [111]-Orientierungen zeigen [54]. Bei Silberschichten konnten nicht nur Änderungen in der Morphologie, sondern auch in den elektrischen Eigenschaften (Widerstand) der Schicht festgestellt werden [82, 83]. Ähnliche Effekte tauchen auch auf, wenn Silberschichten an Luft (200°C - 400°C) geheizt werden [84]. Daher sind niedrige Temperaturen auch für den Aushärtprozess der Klebstoffe zu präferieren. Auch wenn in dieser Arbeit Topographien und deren Änderungen untersucht werden, geht mit den topographischen Änderungen, wie an den Beispielen gezeigt, immer eine morphologische Änderung einher. Daher wird auch von morphologischen Änderungen gesprochen.

Um die Erwärmung des Metallkontakts sehr klein zu halten, aber dennoch die Molekülschicht dabei zu entfernen, wurde systematisch untersucht, ob dies mittels Wärmestrahlung einer Lampe gelingt. Der Vorteil durch eine ins UHV eingebaute Halogenlampe ist dabei, dass die Molekülschicht direkt von oben, geheizt werden kann. Dabei kamen zur Beobachtung und Überprüfung des Desorptionsvorgangs ein Quadrupol-Massenspektrometer und XPS zum Einsatz. Im Folgenden werden die Resultate an PTCDA/Au/SiO_x- und PTCDA/Ag/SiO_x-Systemen kurz zusammengefasst:

Es konnten kurze Heizphasen zwar dadurch erzielt werden, dass man die Proben mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten unter der leuchtenden Halogenlampe hindurch bewegte oder bei statischer Positionierung der Probe unterschiedliche Puls-Pausen-Verhältnisse der Lampe einstellte, jedoch waren die Temperaturen zu gering, um die Molekülschicht hinreichend auszudünnen. Ein thermisches Ausdünnen konnte schließlich nur erreicht werden, wenn die Probe unterhalb der Halogenlampe platziert und als Abstand zwischen Probe und Lampe wenige Millimeter gewählt wurden. Die dabei erreichten Temperaturen der Metallschicht und die Dauer waren allerdings die gleichen, wie bei einer Moleküldesorption mittels Heizfilament von unten. Daher macht es im Hinblick auf eine Veränderung der Oberflächenrauigkeit keinen Unterschied, ob die Molekülschicht mittels Heizfilament von unterhalb oder mittels Lampe von oberhalb der Probe desorbiert wird.

Diese Ergebnisse können entsprechend auf NTCDA/Metall/SiO_x-Systeme übertragen werden.

4.6.2 Chemisches Entfernen für Rauheitsuntersuchungen des Metallkontakts

Wie oben besprochen, gestaltet sich die Desorption der aktiven Schicht als schwierig, wenn der darunter liegende Metallkontakt in seiner gesamten Morphologie nicht verändert werden soll. Wird die Wechselwirkung zwischen dem aktiven Medium und dem Metallkontakt mittels PES untersucht und dafür der Kontakt für eine Ausdünnung der aktiven Schicht erwärmt, erhält man ungeachtet der morphologischen Änderung des Metallkontakts dennoch Informationen über die elektronischen und chemischen Eigenschaften an der Grenzfläche. Eine im Anschluss daran durchgeführte RMS-Rauheitsmessung bildet den Metallkontakt jedoch nicht in seiner eigentlichen Form ab. Befinden sich beispielsweise nach der Desorption

noch Multilagen auf dem Metallkontakt, erscheint die Kontaktoberfläche in der RKM eher glatt. Gelingt eine Desorption bis auf eine Monolage, erhält man - gleichgültig wie hoch geheizt wurde und wie lang der Heizschritt dauerte - eine signifikante Änderung der RMS-Rauheit im Vergleich zum ursprünglichen bzw. ungeheizten Kontakt.

Um dennoch bei delaminierten Kontakten die Struktur der Metallkontaktfläche mittels RKM untersuchen zu können, wird in diesem Abschnitt am Beispiel von PTCDA/Metall-Proben ausgelotet, wie die PTCDA-Schicht chemisch entfernt werden kann. Dabei werden neben PTCDA/Metall/SiO_x-Systemen für die Beobachtung des Lösens vom Metall auch delaminierte PTCDA/Metall-Kontakte verwendet, bei welchen VACSEAL beteiligt ist, um einen möglichen Einfluss auf das VACSEAL festzustellen. Als Kontaktmetalle wurden Gold und Silber verwendet. Der Lösevorgang fand in Reagenzgläsern statt, die von Hand geschwenkt wurden. Die Entfernung der PTCDA-Schicht, bzw. des im Reagenzglas befindlichen Kontakts, mittels Ultraschall (Ultraschallbad) stellt für den Metallkontakt eine zu hohe mechanische Beanspruchung dar, so dass dieser nach kürzester Zeit (2 Minuten) als Granulat im Reagenzglas zu finden ist.

Lösungsmittel Die Auswahl an Lösungsmitteln ist immens, so dass für die Entfernung der PTCDA-Schicht zunächst die gängigsten Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Dazu zählen: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Toluol, Chloroform und Aceton. Bei diesen Lösungsmitteln konnte, wenn überhaupt, nur eine kleine Menge PTCDA entfernt werden, was mit bloßem Auge durch ein Verblässen der roten PTCDA-Farbe zu sehen war. Zudem wird durch diese Lösungsmittel das VACSEAL entfernt.

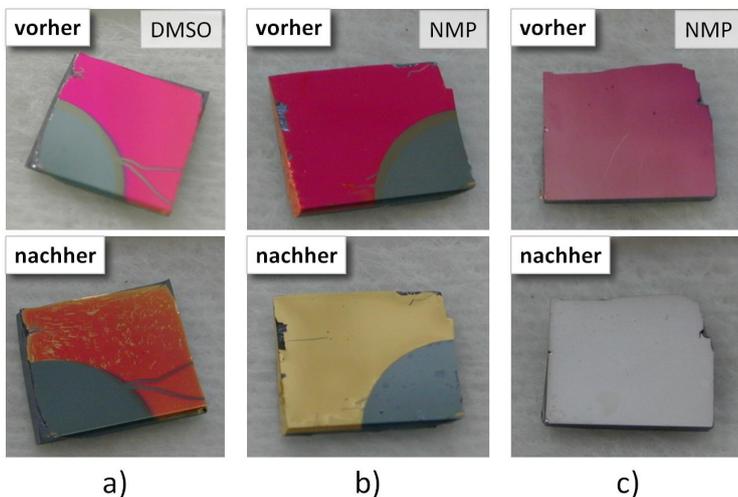


Abbildung 4.14: (a) Delaminierter PTCDA/ Au-Kontakt, der mit Dimethylsulfoxid (DMSO) behandelt wurde. Das VACSEAL hält dem DMSO stand, jedoch wird das PTCDA nur teilweise entfernt. (b) PTCDA/ Au/ SiO_x-Schichtsystem und (c) PTCDA/ Ag/ SiO_x-Schichtsystem mit N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) behandelt. Das PTCDA wurde entfernt, aber das NMP ist für VACSEAL ungeeignet.

Außer diesen wurden zwei weitere Lösungsmittel verwendet, die als Lösungsmittel für PTCDA verwendet werden. Das erste Lösungsmittel, Dimethylsulfoxid (DMSO) [85, 86], löst zwar das VACSEAL nicht auf, jedoch kann es die dicke PTCDA-Schicht nicht von Au- bzw. Ag-Schichten vollständig lösen, welches dadurch mit bloßem Auge noch zu sehen ist. Das zweite Lösungsmittel ist N-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) [86], das zwar PTCDA von Au- und Ag-Metallflächen löst, jedoch mit dem Klebstoff VACSEAL inkompatibel ist. In Abb. 4.14 sind die Resultate eines DMSO behandelten PTCDA/Au-Kontakts mit VACSEAL als Klebstoff (4.14(a)) sowie von NMP behandelten PTCDA/Au/SiO_x- bzw. PTCDA/Ag/SiO_x-Schichten ohne VACSEAL zu sehen (4.14(b) bzw. (c)). Bei den NMP behandelten Proben sieht man sehr deutlich, wie gut das PTCDA im Vergleich zu den mit

DMSO behandelten Proben entfernt wurde. In Kombination mit anderen Klebstoffen, könnte NMP durchaus die Topographie der verborgenen Grenzfläche eines delaminierten Kontakts u.a. für RKM Untersuchungen zugänglich machen. Da im weiteren Verlauf dieses Projekts mit VACSEAL gearbeitet wurde, wurden keine weiteren Untersuchungen im Zusammenhang mit NMP und PTCDA durchgeführt.

Säuren Bei der Verwendung von Säuren wurden nur zwei Arten getestet. Die Salzsäure (HCL), die das PTCDA nicht zu entfernen vermochte, und die Schwefelsäure (H_2SO_4), mit welcher sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Sowohl Gold durch seine Eigenschaft als Edelmetall als auch VACSEAL werden durch konzentrierte Schwefelsäure nicht beeinträchtigt. Silber hingegen wird durch konzentrierte Schwefelsäure aufgelöst (Bildung des Salzes Silbersulfat (Ag_2SO_4)). Um dennoch PTCDA von Silberschichten abzulösen, kann die oxidierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure durch eine Verdünnung mit Wasser verringert werden, so dass das Silber nicht zersetzt wird. Die besten Ergebnisse wurden mit 86%iger Schwefelsäure erzielt (Schwefelsäure : Wasser = 8,5 g : 1 g). Man kann jedoch davon ausgehen, dass die Oberflächenstruktur eines Silberkontakts an bestehenden Spitzen und Kanten trotz Verdünnung verändert wird, wenn auch nicht in dem Maße, wie es bei konzentrierter Schwefelsäure der Fall ist. Abb. 4.15(a) zeigt einen mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten delaminierten PTCDA/Au-Kontakt. Dieser wurde mit der RKM in Abschnitt 5.1.2.2 auf Seite 54 hinsichtlich seiner Oberflächenrauheit untersucht. Abb. 4.15(b) zeigt das Ergebnis eines PTCDA/Ag/SiO_x-Schichtsystems (kein VACSEAL), bei welchem die PTCDA-Schicht mit 86%iger Schwefelsäure entfernt wurde.

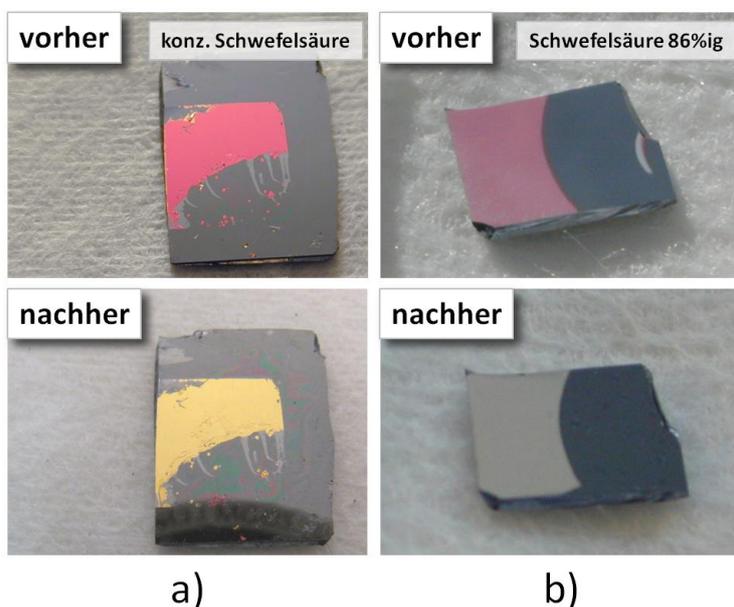


Abbildung 4.15: (a) Delaminierter PTCDA/Au-Kontakt, der mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurde. Es wurde das PTCDA entfernt, und das VASEAL ist beständig. (b) Das PTCDA/Ag/SiO_x-Schichtsystem wurde mit verdünnter 86%iger Schwefelsäure behandelt. Während das PTCDA sehr gut entfernt wurde, wurde das Silber nicht zersetzt.

Mit dem bloßen Auge ist zwar kein PTCDA sichtbar, jedoch wurde das behandelte PTCDA/Ag/SiO_x-Schichtsystem mit XPS hinsichtlich etwaiger Rückstände untersucht. Dafür wurde es nach der PTCDA-Entfernung in destilliertem Wasser gereinigt. In Abb. 4.16(a) ist das XPS-Übersichtsspektrum dieser Probe zu sehen. Daraus ist ersichtlich, dass sich noch kleinere Mengen Kohlenstoff auf der Probe befinden. Im Inset von Abb. 4.16(a) ist ein schwaches Schwefelsignal (S2p) bei ca. 161 eV zu sehen. Es handelt sich dabei nicht um eine Verbindung des Schwefels mit Silber in Form von Ag_2SO_4 , da dafür ein Signal bei 168,6

eV [87] auftreten müsste. Vielmehr handelt es sich um eine Sulfid-Verbindung, vermutlich Ag_2S (160,7 eV) [88, 89]. Die Silberschicht ist damit nicht vollständig frei von Schwefelrückständen. Inwieweit das PTCDA entfernt werden konnte, lässt sich aus den C1s-Spektren in Abb. 4.16(b) schließen. Dort ist das Probenspektrum zusammen mit dem Spektrum einer skalierten Multilagen-PTCDA/Ag(111)-Referenz gezeigt. Im Bereich der Carboxyl-Gruppe des PTCDA (ca. 287 eV) konnte das Probensignal weder mit dem Spektrum der Multilagenreferenz allein noch mit einer Kombination mit dem Spektrum einer Monolagenreferenz reproduziert werden. Auch ist der Abstand zwischen Haupt- und Carboxyl-Signal von Probe und Multilagenreferenz nicht gleich, so dass keine Übereinstimmung vorliegt. Es befinden sich demzufolge ein geringer Anteil an Molekülen bzw. eventuelle PTCDA-Bruchstücke auf der Silberschicht, die sich in C-O, C=O-Verbindungen äußern.

Aus beiden Spektren, dem Übersichtsspektrum und dem Spektrum der C1s-Linie, wird abgeleitet, dass die Molekülschicht für RKM-Untersuchungen dünn genug ist. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass nm-dicke Molekülschichten die Oberflächentopographie bei der RKM-Untersuchung zu sehr verfälschen, sehr gering.

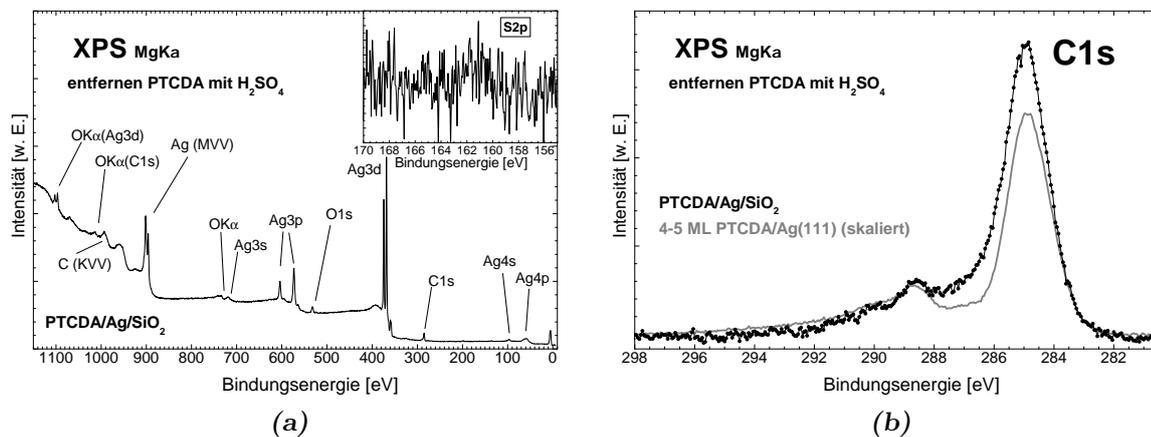


Abbildung 4.16: (a) Übersichtsspektrum einer mit 86%iger Schwefelsäure entfernten PTCDA-Schicht einer PTCDA/Ag/SiO_x-Probe. Kohlenstoffreste sind zu sehen. Inset oben: Detailaufnahme der S2p-Linie. Schwefel blieb nach der Reinigung mit destilliertem Wasser in sehr kleinen Mengen zurück. (b) Detailaufnahme der C1s-Linie zusammen mit dem skalierten Spektrum einer PTCDA-Multilagenreferenz. Höchstwahrscheinlich sind neben weiteren Kohlenstoffverbindungen in geringer Konzentration nur noch PTCDA-Bruchstücke auf der Oberfläche zu finden.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde am Beispiel von Metall/NTCDA und Metall/PTCDA-Kontakten gezeigt, wie verborgene Grenzflächen erfolgreich für oberflächensensitive Methoden zugänglich gemacht werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass es mit ausreichender Sorgfalt möglich ist, einen unmittelbaren Zugang zu solchen Grenzflächen zu erhalten und dass der verwendete Klebstoff für die Qualität der Delamination eine entscheidende Rolle spielt. Dessen chemische Zusammensetzung bestimmt das Klebeverhalten und damit die mögliche Delaminationsfläche, aber aufgrund seines Ausgase- und Diffusionsverhaltens auch den Grad an Kontamination auf den Kontaktflächen. Mit Hilfe von dickeren Metallschichten kann

der Einfluss des Klebstoffs dahingehend minimiert werden, dass leichter zu verarbeitende Klebstoffe (Klebestreifen) verwendet sowie Klebstoffkontaminationen verringert werden können. Auch kann die gesamte Prozedur, eine verborgene Grenzfläche zu präparieren und zu delaminieren, erfolgreich *in-situ* durchgeführt werden, wodurch Kontaminationen des delaminierten Kontakts ausgeschlossen werden. Als schwierig erweist sich die Desorption der Molekülschicht von delaminierten Metallkontakten. Beim thermischen Ausdünnen einer Molekülschicht von wenigen Nanometern auf einige wenige Monolagen wird unweigerlich die darunter liegende Metallschicht mit verändert. Um aber zumindest die Oberflächenrauheit der delaminierten Kontakte zu untersuchen, können Molekülschichten erfolgreich bis auf eine geringe Menge an Restmolekülen mit Lösungsmitteln entfernt werden.

Vorgreifend sei hier das nächste Kapitel erwähnt, in welchem es gelingt, Kontakte zu delaminieren, auf deren offengelegten Grenzflächen sich eine Moleküllage befinden, ohne diese thermisch ausgedünnt zu haben.

5

Untersuchung verborgener Grenzflächen

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie verborgene Metall/PTCDA- und Metall/NTCDA Grenzflächen zugänglich gemacht werden können. In diesem Kapitel werden delaminierte Metall/PTCDA- und Metall/NTCDA-Kontakte hinsichtlich ihrer elektronischen- und topographischen Eigenschaften untersucht. Jeder Abschnitt wird durch einen kurzen Überblick über die bereits bekannten elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Moleküls sowie über dessen Wachstum auf unterschiedlichen Substratoberflächen eingeleitet. Anschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den verborgenen Metall/PTCDA- bzw. Metall/NTCDA-Grenzflächen diskutiert. Es kommen dabei XPS für die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der Molekül-Metall-Wechselwirkung sowie UPS für die Untersuchung der besetzten Valenzzustände zum Einsatz. Es kann gezeigt werden, dass eine direkte Untersuchung der Molekül-Metall-Wechselwirkung bei PTCDA aufgrund der Dicke der Molekülschicht nur sehr eingeschränkt möglich ist (selbst nach thermischer Desorption), während dies im Falle von NTCDA besser gelingt. Die topographische Beschaffenheit des Kontakts wird mittels Rasterkraftmikroskopie erschlossen.

5.1 Metall/PTCDA-Grenzfläche

5.1.1 Einleitung

Die Dicken der in dieser Arbeit hergestellten PTCDA-Schichten liegen im Bereich von 50 nm bis 200 nm. Gerade bei höherer Bedeckung (> 2 ML) ist das Wachstum ein entscheidender Faktor in Bezug auf die Morphologie und das elektronische Verhalten der Metall-Organik-Grenzfläche [68]. Ferner hängt das PTCDA-Wachstum von Präparationsparametern wie Substrattemperatur und -morphologie ab [90–92]. So können bei RT und darunter homogene Schichten präpariert werden, deren Rauigkeit bei tieferen Temperaturen zunimmt [91]. PTCDA wächst bspw. auf Ag(111) bei geringer Bedeckung (1 – 2 ML) in geschlossenen Schichten (Frank-van der Merwe-Wachstum) auf [93]. Bei Raumtemperatur und höheren

Bedeckungen erkennt man ein zusätzliches Inselwachstum, was auf einen Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus hinweist [75]. Wie stark der Einfluss der Temperatur auf die Größe solcher Inseln ist, wird eindrucksvoll in [90] gezeigt. Demnach ergibt sich bei tiefen Temperaturen (-93°C) ein lagenweises Wachstum, bei RT eine Art „feinkörniges“ Wachstum (Kristallitgröße im Bereich mehrerer nm) und bei hohen Temperaturen (ca. 150°C) ein Wachstum von μm -großen PTCDA-Kristalliten auf Ag(111). Beim Kristallwachstum gibt es, wie in Abschnitt 2.3 (Seite 8) beschrieben, zwei Phasen (α - und eine β -Phase). Einflüsse der Substratmorphologie auf das PTCDA-Wachstum auf Metalloberflächen werden u.a. eingehend in [93–97] besprochen.

In dieser Arbeit wurden die PTCDA-Schichten bei RT präpariert. Daher kann hier von kristallinem Wachstum mit Kristallitgrößen im nm-Bereich ausgegangen werden.

Wie eingangs im experimentellen Teil erwähnt, dienten für die in dieser Arbeit hergestellten Au- bzw. Ag/PTCDA-Schichten oxidierte Si-Wafer-Bruchstücke als Substrate. Strukturuntersuchungen von *Heutz et al.* an PTCDA-Schichten auf SiO_x zeigen, dass die kristallinartigen Schichten bei Raumtemperatur bevorzugt in der α -Phase wachsen [98]. Des Weiteren wird von relativ glatten Oberflächen (RMS-Rauigkeit von 4 nm) berichtet, die aus 50 – 100 nm-großen Kristalliten bestehen [28, 98]. Hingegen findet man für bei RT aufgebraute PTCDA-Schichten auf Glas-Substraten eine RMS-Rauigkeit von ungefähr 13 nm bis 16 nm [99]. Dabei hat die Dicke der Schicht keinen Einfluss auf Korngröße und RMS-Rauigkeit selbst [98]. So kann davon ausgegangen werden, dass die Metalle Gold und Silber in dieser Arbeit auf relativ glatte Molekülschichten aufgedampft werden.

Die Wechselwirkung zwischen organischem Halbleiter und Metallkontakt beeinflusst maßgeblich die elektronischen Eigenschaften des Metall-Organik-Systems. Als Referenz für die elektronischen Eigenschaften von Gold/PTCDA- bzw. Silber/PTCDA-Kontakten können hier die idealisierten Systeme von PTCDA auf Gold- bzw. auf Silber-Einkristallen herangezogen werden.

| | XPS | | | | UPS | |
|---------------------|-------------------------|----------|------------|----------|--------|--------|
| | <i>C1s</i> | | <i>O1s</i> | | HOMO | FLUMO |
| | <i>C_{Ring}</i> | C–O | O– | O= | | |
| ML/Ag(111) [74] | 284,4 eV | 286,7 eV | 532,8 eV | 530,7 eV | 1,6 eV | 0,3 eV |
| ML/Ag(110) [74] | – | – | – | – | 1,8 eV | 0,6 eV |
| ML/Au(111)[74, 100] | 284,4 eV | 287,8 eV | 533 eV | 531 eV | 1,6 eV | – |
| Multilage [101] | 285 eV | 288,5 eV | 533,8 eV | 531,8 eV | 2,2 eV | – |
| Ag/PTCDA [68] | – | – | – | – | 1,7 eV | 0,5 eV |

Tabelle 5.1: PES-Bindungsenergien der Rumpf- und Valenzelektronen des PTCDA auf verschiedenen Substraten. (Referenzen sind angeführt.)

Betrachtet man die Abstände der PTCDA-Moleküle von verschiedenen Substraten (Cu(111), Ag(111) und Au(111)) mittels X-Ray Standing Wave (Absorptionsspektroskopie in stehenden Röntgenfeldern (XSW)) – einer Methode, die mit stehenden Röntgenwellen auf Molekül-Substrat-Abstände schließen lässt [102] – fallen deutlich unterschiedliche Abstände von $d_{\text{Cu}(111)} = 2,61 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ag}(111)} = 2,86 \text{ \AA}$ [103–105] und $d_{\text{Au}(111)} = 3,27 \text{ \AA}$ [106] auf. Diese Abstände hängen mit der Stärke der Bindung zum jeweiligen Substrat zusammen [107].

Vergleicht man jene Werte mit dem mittleren Abstand von PTCDA-Molekülen innerhalb eines van-der-Waals-gebundenen PTCDA-Kristalls ($d = 3,2 \text{ \AA}$) [108, 109], sind die Abstände bei Cu(111) und Ag(111) viel geringer und somit die Bindungen stärker. Bei der Bindung des PTCDA zur Au(111)-Oberfläche kann folglich von einer sehr schwachen Bindung ausgegangen werden [106, 107]. Während PTCDA auf Cu und Ag chemisorbiert (kovalente Bindung), findet auf Au eine Physisorption statt (Bindung durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Molekül und Substrat).

Die unterschiedlichen Bindungen des PTCDA zum Substrat äußern sich in der PES in unterschiedlichen Bindungsenergien der Rumpf- und Valenzzustände des Moleküls. *Y. Zou et al.* konnten zeigen, dass das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des freien PTCDA-Moleküls durch die Wechselwirkung mit einem Silbersubstrat (Ladungstransfer) unter die Fermikante wandert und teilweise besetzt wird [74]. Somit besitzt das adsorbierte Molekül ein „neues“ oberstes besetztes Molekülorbital (HOMO) an der Fermikante. Im Folgenden wird dieses „neue“ HOMO als ehemalig unterstes unbesetztes Molekülorbital (FLUMO) bezeichnet. (Das „F“ steht dabei für *former*; *(engl.)*) Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die energetische Lage verschiedener elektronischer Niveaus auf unterschiedlichen Substraten.

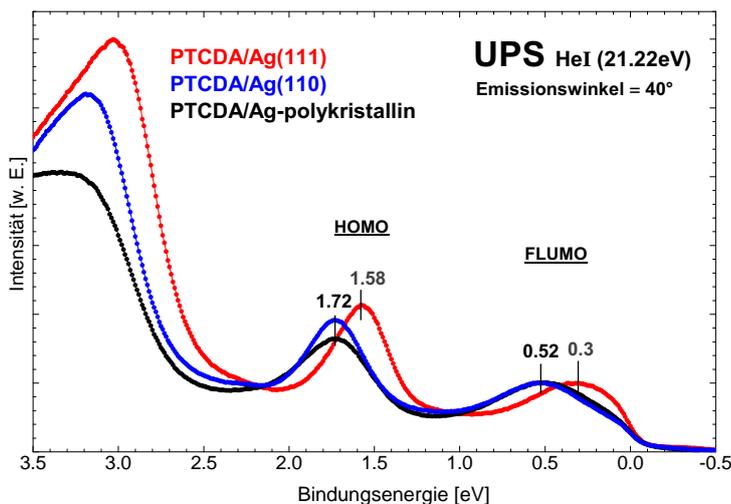


Abbildung 5.1: Vergleich des UPS Referenzspektrums einer PTCDA-Monolage auf polykristallinem Silber mit Referenzspektren auf Einkristallen. Das (110)-Referenzsignal liegt im Vergleich mit Literaturwerten (Tabelle 5.1) um ca. 0,1 eV näher an der Fermikante. Das polykristalline Referenzsignal liegt nahe an der (110)-Referenz.

Die energetischen Positionen für HOMO und FLUMO sind auch in Abb. 5.1 für die in dieser Arbeit hergestellten „Einkristall-Referenzen“ (ML PTCDA/Ag(111) bzw. Ag(110)) und eine PTCDA-Monolagenreferenz auf polykristallinem Silber gezeigt. Deutlich fällt die Ähnlichkeit zwischen der polykristallinen Referenz und der Ag(110)-Referenz auf. Die Valenzzustände der Ag(110)-Referenz liegen in diesem Fall um ca. 0,1 eV näher an der Fermikante, als die in Tabelle 5.1 aufgeführten Literaturwerte. Nach Rastertunnelmikroskopie (STM) Untersuchungen von *Polop et al.* wurde festgestellt, dass bei RT und auf amorphen Substraten aufgewachsene Silberschichten Kristallite gebildet werden, deren [111]-Kristallebenen ca. $15^\circ - 20^\circ$ zur Flächennormalen verkippt sind [110]. Die Oberflächen der Kristallite, können daher andere Orientierungen aufweisen. Dies könnte dazu führen, dass sich eine Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem polykristallinen Metallsubstrat ähnlich wie auf der Ag(110)-Oberfläche ausbildet. Das könnte den ähnlichen Intensitätsverlauf zwischen den Spektren der polykristallinen- und der einkristallinen-Referenz erklären.

5.1.2 Eigenschaften der Metall/PTCDA-Grenzfläche

5.1.2.1 Elektronische Eigenschaften des Kontakts

Au/PTCDA-Grenzfläche

Nach der Delamination eines Au/PTCDA-Kontakts ist es zunächst von Interesse, ob die Kontaktfläche intakt ist und geeignet freigelegt wurde. Bei der Betrachtung der Grenzfläche mit XPS erhält man das in Abb. 5.2 gezeigte Übersichtsspektrum. Neben dem deutlichen C1s-Signal und dem gedämpften Au4f-Signal ist das vom Klebstoff (VACSEAL) herrührende Si2p-Signal erst im Detailspektrum (Inset Abb. 5.2 (a) oben) zu erkennen. Dass der Klebstoff sichtbar ist, könnte beispielsweise durch mechanisch verursachte Risse, durch partielles Delaminieren (stellenweises Abreißen der Schicht) oder durch Diffusion des Klebstoffs hervorgerufen werden. Ferner besteht die Möglichkeit, dass kleinste Bruchstellen während der Härtung des Klebstoffs in der Goldschicht entstehen und so der Klebstoff zum Vorschein tritt. Klebstoffe wie VACSEAL ändern während der Aushärtung durch Verdampfen des Lösungsmittels ihr Volumen, wodurch Verspannungen auftreten können. Abbildung 5.2(b) zeigt das intensitätsnormierte C1s-Spektrum des ungetemperten Metallkontakts im Vergleich mit einem Multilagenreferenzspektrum. Das Spektrum der getemperten Grenzfläche wurde dafür entlang der Energieachse um 0,4 eV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben, um die Signalformen besser vergleichen zu können. Das Spektrum der ungetemperten Grenzfläche wurde nicht verschoben. Der C1s-Anteil des Klebstoffs führt im Spektrum des PTCDA/Au-Kontakts zu einer im Vergleich zur Referenz verbreiterten Flanke auf Seiten höherer Bindungsenergie. Somit ist auch im C1s-Spektrum die Existenz des Klebstoffs sichtbar.

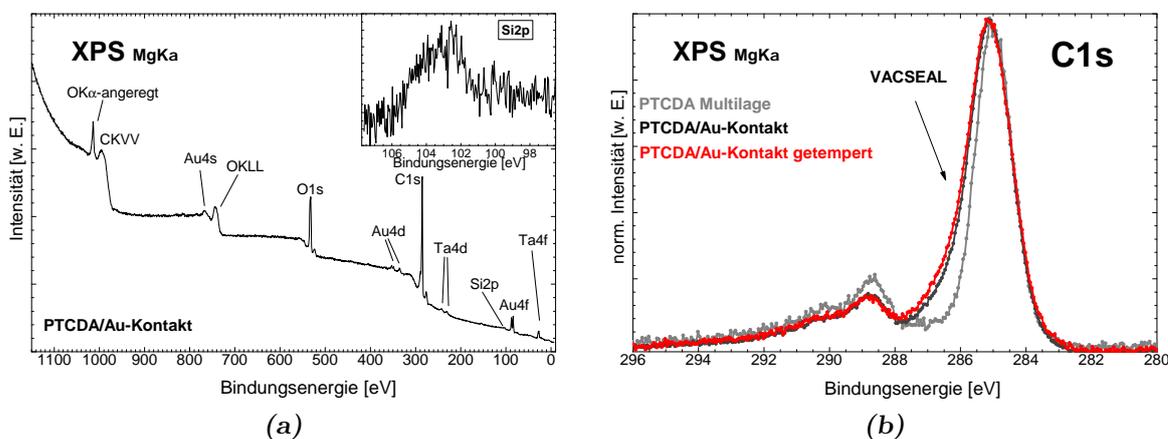


Abbildung 5.2: (a) XPS-Übersichtsspektrum ($MgK\alpha$) eines delaminierten Au/PTCDA-Kontakts. Neben den gedämpften Au4f-Signalen sind das C1s- und O1s-Signal deutlich zu sehen. Erst im Detailspektrum (oben rechts) kann man die Si2p-Signatur, welche vom Klebstoff herrührt, deutlich erkennen. (b) Intensitätsnormierte C1s-Spektren. Das Spektrum des getemperten Kontakts wurde um 0,4 eV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Die breitere Flanke in den (un-) getemperten Kontaktspektren stammt vom Beitrag des Klebstoffs.

Weil Wasser während der Verklebung aber auch durch verschlechterte UHV-Bedingungen während der Delamination eindiffundiert sein könnte, wird aus diesem Grund in Abb. 5.3(b) das O1s-Spektrum des Metall-Kontakts mit dem der Mono- und Multilagenreferenzspektren

hinsichtlich ihrer Form verglichen. Die Spektren sind intensitätsnormiert, und das Spektrum der getemperten Grenzfläche wurde dazu um 0,3 eV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben, weil bei geringerer PTCDA-Bedeckung sich das Spektrum rechts des Multilagenspektrums befindet. Bei beiden Metallkontakten, getempert wie ungetempert, fällt im Vergleich mit der Multilagenreferenz die etwas schwächer ausgeprägte Senke auf, die zwischen den beiden Hauptsignalen liegt (532,8 eV). Die zusätzlichen Beiträge können vom Klebstoff oder dessen Bestandteilen aus der Gasphase stammen. Andererseits könnte diese Schulter durch eine geringe Menge adsorbierten Wassers erklärt werden, dessen Sauerstoffsignal bei etwa 533 eV liegt [17, 72]. Im vorliegenden Fall wird kein Beitrag von adsorbiertem Wasser angenommen, weil das Spektrum nach dem Heizen immer noch die Schulter aufweist. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass das Signal vom Klebstoff herrührt.

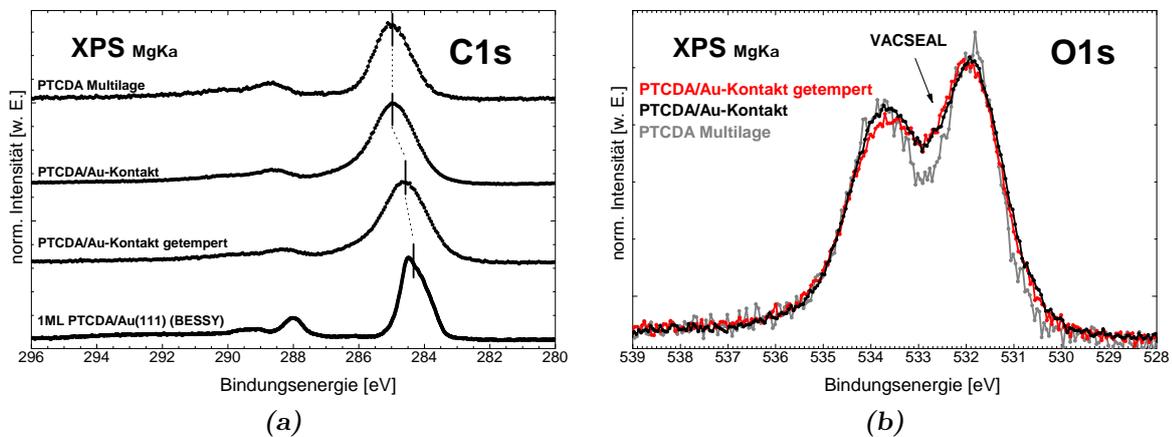


Abbildung 5.3: (a) C1s-Spektren und O1s-Spektren (b) eines Au/PTCDA-Kontakts nach der Delamination und nach dem Heizen im Vergleich mit Referenzspektren. Das Referenzspektrum der Monolage PTCDA/Au(111) ist aus [74]. Die intensitätsnormierten O1s-Spektren (b) des delaminierten Kontakts (das Spektrum der getemperten Grenzfläche wurde um 0,3 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben) zeigen eine Schulter bei 532,8 eV, welche vom Klebstoff stammt. Der Wasseranteil ist zu vernachlässigen.

Im Folgenden soll näher auf die Eigenschaften der Kontaktprobe eingegangen werden. Einen ersten direkten Aufschluss darüber, ob sich eine dicke oder eine dünne Molekülschicht auf dem Metallkontakt befindet, gibt das Übersichtsspektrum. Anhand der stark gedämpften Au4f-Signale (Abb. 5.2(a)) handelt es sich um eine mehrere Lagen dicke Schicht. Zum selben Ergebnis gelangt man durch den in Abb. 5.3(a) angeführten Vergleich der C1s-Spektren des Metallkontakts (energiekalibriert auf die Au4f-Linie) mit denen der Mono- und Multilagenreferenz. Hier finden sich, außer den oben diskutierten Abweichungen in der Signalform aufgrund des Klebstoffbeitrags, eine gute Übereinstimmung mit der PTCDA-Multilagenreferenz und keine Hinweise auf einen Beitrag der Monolage. Es liegt nahe, dass der Bruchverlauf innerhalb der Molekülschicht weit ab von der Metall-Grenzfläche verlaufen könnte, da die Stärke der Wechselwirkung PTCDA-Goldoberfläche und der Molekül-Molekül-Wechselwirkung in derselben Größenordnung liegen [106, 108]. Für die Stärke der Wechselwirkung zwischen PTCDA und passivierten (anorganischen) Halbleiteroberflächen (hier SiO_x) wird angenommen, dass diese physisorptiv ist, was UPS-Untersuchungen von PTCDA auf H- sowie S-terminierten GaAs-Oberflächen nahelegen [111]. Daher wird angenommen, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen PTCDA

und SiO_x im Bereich der Wechselwirkung PTCDA-Gold und PTCDA-PTCDA liegt. Somit wären in diesem Fall die PTCDA-Moleküle an allen Grenzflächen – einschließlich der Molekül-Molekül-Grenzfläche – ähnlich stark gebunden und es würde keine Präferenz des Bruchverlaufs vorliegen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, Bereiche mit überwiegender Multilagenbedeckung auf der Oberfläche vorzufinden.

Eine Abschätzung der Schichtdicke kann an dieser Stelle nicht direkt gemacht werden, weil eine Bestimmung über die Dämpfung des Signals nur dann quantitativ möglich ist, wenn neben dem gedämpften Signal zusätzlich auch das eines ungedämpften, des sauberen Substrats, vorhanden ist [20]. Da letzteres nicht zum Vergleich zur Verfügung steht, wird auf die Dicke der Schicht weiter unten bei der Ausdünnung der PTCDA-Schicht eingegangen.

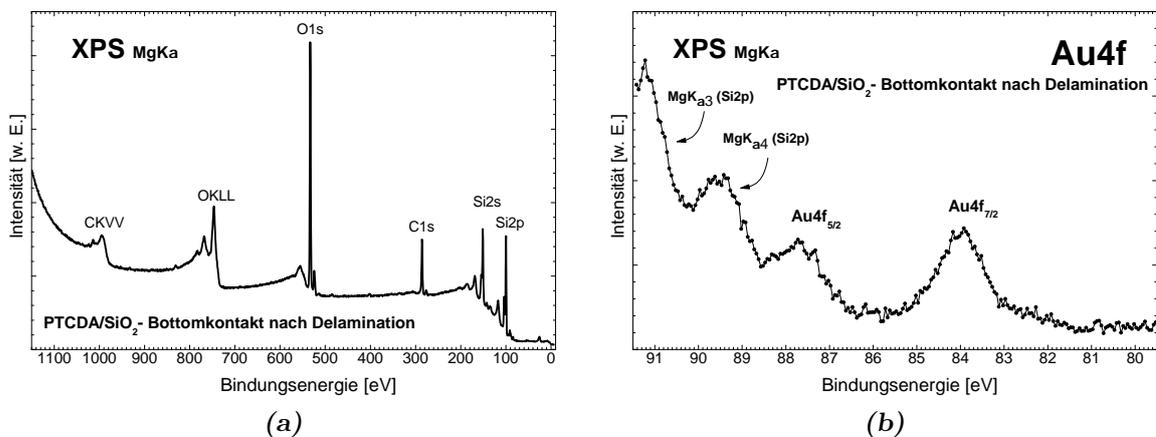


Abbildung 5.4: (a) XPS-Übersichtsspektrum eines Substrats (Bottom-Kontakt) nach der Delamination. C1s- und Si2p-Signale sind sichtbar. Das starke O1s-Signal stammt vom Sauerstoff des SiO_x -Substrats. (Näheres siehe Text.) (b) Detailaufnahme der Au4f-Signale, die deutlich zu sehen sind, trotz der MgK_α Satelliten des Si2p. Die Existenz des Goldsignals zeigt, dass der Metallkontakt nicht homogen delaminiert wurde.

Ein weiterer Anhaltspunkt, wie die Grenzfläche delaminiert wurde, ist die Bottom-Seite des delaminierten Kontakts. Im Übersichtsspektrum (Abb. 5.4 (a)) kann ein deutliches Kohlenstoffsignal ausgemacht werden. Allerdings wird das Spektrum durch die Linien des O und des Si dominiert, und im O1s-Detailspektrum (nicht gezeigt) ist die Signatur des PTCDA-Sauerstoffs nicht auszumachen. Weiterhin ist die Signatur des C1s-Signals sehr vom PTCDA-Kohlenstoff verschieden. Eine mögliche Herkunft könnten kohlenstoffhaltige Verunreinigungen aus der Umgebungsluft sein. Eine weitere Erklärung sind Rückstände der bei der Reinigung verwendeten Alkohole (Aceton und Isopropanol). Als Konsequenz muss angenommen werden, dass die Spaltfläche bei der Delamination direkt bzw. deutlich näher am SiO_x -Substrat, als am Metallkontakt liegt. In Abb. 5.4(b) sieht man ein schwaches Au4f-Signal auf dem SiO_x -Substrat. Dies weist darauf hin, dass kleine Mengen des Metalls am Bottom-Kontakt verbleiben. Folglich könnte es zu Löchern in der Au-Schicht an der Kontaktseite gekommen sein, was zum Sichtbarwerden des Klebstoffs auf der Kontaktseite führte.

Die These, dass eine Multilage auf dem Metallkontakt verbleibt, wird durch die Daten der UV-Photoelektronenspektroskopie unterstützt (Abb. 5.5). Das Signal des HOMO liegt bei ca. 2,3 eV, was gut mit Literaturwerten für die Multilage übereinstimmt [112]. Der Vergleich

des Spektrums mit der Referenz einer ML PTCDA/Au(111) aus [100] in Abb. 5.5 zeigt keinerlei Beitrag von PTCDA-Monolagen im Bereich zwischen 2 und 1,5 eV unterhalb der Fermikante.

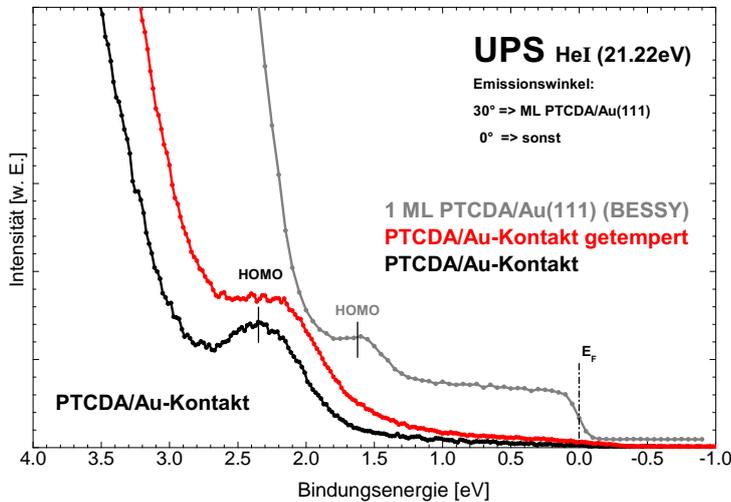


Abbildung 5.5: UP-Spektroskopie an einem PTCDA/Au-Kontakt vor und nach dem Heizschritt im Vergleich mit einem Referenzspektrum. Die HOMO-Position des PTCDA auf dem delaminierten Kontakt entspricht der einer Multilage. Das Referenzspektrum der Monolage PTCDA /Au(111) aus [100]

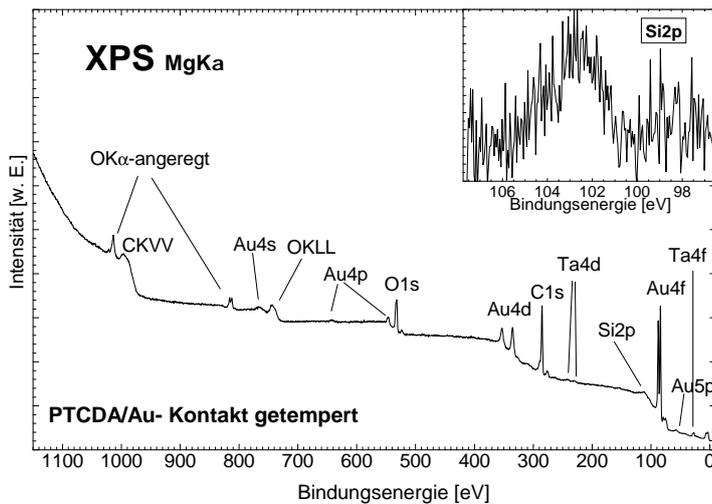


Abbildung 5.6: XPS Übersichtsspektrum des auf ca. 350°C geheizten Au/PTCDA-Kontakts. Die Au-Signale sind im Vergleich zur ungetemperten Probe angewachsen, die C1s- sowie O1s-Intensitäten haben im selben Maß abgenommen.

Um eine direkte Untersuchung der PTCDA-Gold-Wechselwirkung durchführen zu können, muss also die Molekülschicht ausgedünnt werden. Im nächsten Schritt wird daher die PTCDA/Au-Kontakt-Schicht für ca. 15 Min auf etwa 350°C durch ein Filament unterhalb der Probe erhitzt. Das nach dem Heizschritt aufgenommene Übersichtsspektrum in Abb. 5.6 zeigt anhand eines deutlichen Anstiegs der Au4f-Intensität und einer Abnahme der C1s-Intensität eine Ausdünnung der PTCDA-Schicht. Beim C1s-Spektrum des getemperten Kontakts in Abb. 5.3(a), zeigt sich eine Verschiebung um 0,4 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie, d.h. in Richtung der energetischen Position des Monolagenreferenzspektrums. Beim O1s-Spektrum sind es hingegen 0,3 eV. Durch den Heizschritt ist es zwar gelungen, die organische Schichtdicke zu reduzieren, nicht jedoch so weit, dass einige wenige Lagen (1 – 2 ML) übrig bleiben. In Abb. 5.6 ist das C1s-Signal noch zu hoch für eine Monolage. Ein Ausdünnen auf eine einzige Lage wäre wünschenswert.

Wie bereits oben erwähnt, steht für eine unmittelbar einfache Schichtdickenbestimmung mit Hilfe eines ungedämpften und eines gedämpften Signals das Spektrum des ungedämpften

Au4f-Signals nicht zur Verfügung. Die weitere Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung, sich die mit unterschiedlichen Anregungsenergien einhergehenden unterschiedlichen effektiven Dämpfungslängen λ von Photoelektronen für ein Element (in diesem Fall Gold) zunutze zu machen, kann auch nicht genutzt werden, da die im Labor zur Verfügung stehenden Anregungsenergien für XPS nicht weit genug auseinander liegen (~ 230 eV), um eindeutige Unterschiede im Betrag der Dämpfungslänge λ zu erhalten und belastbare Aussagen über die Dicke der Schicht zu machen [19].

Folglich werden, um zumindest die Dicke der desorbierten Schicht abzuschätzen, die gedämpften Au4f-Signale vor- und nach dem Heizschritt nach Gleichung 2.14 ins Verhältnis gesetzt. Mit einer effektiven Dämpfungslänge von 7 – 10 ML (ca. 2,3 nm - 3,2 nm), gemessen für PTCDA [19], kann eine maximale desorbierte Schichtdicke von ca. 24 ML (ca. 8 nm) – für Elektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 1200 eV (Au4f) – abgeschätzt werden. Dieser Wert entspricht bei einer nominellen Bedeckung von ca. 50 nm etwa 16 Prozent. Die Abschätzung ist jedoch mit Fehlern behaftet. Der Grund liegt in den Annahmen, welche in Gleichung 2.14 vorausgesetzt werden [20, 113]. In diesem Fall liegt für den delaminierten Kontakt keine geschlossene sowie lagenweise Anordnung der Moleküle vor, so dass die Annahme einer exponentiellen Dämpfung nur begrenzt gilt [20]. Jedoch lässt sich aus dieser Erkenntnis eine Aussage treffen, dass es sich bei dem delaminierten Kontakt um keine homogene, sondern eher um eine mit „Löchern“ versehene Schicht handelt. Bestätigt wird dieser Befund durch Mikroskopaufnahmen von delaminierten Kontakten in Abb. 5.15(c) Abschnitt 5.1.2.2 Seite 55.

Im UP-Spektrum (Abb. 5.5) zeigt sich zwar bei der Position des HOMO-Signals eine leichte Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien, doch die Änderung der Kurvenform könnte auch auf den Anstieg der Intensität der Flanke des Au5d-Bandes zurückzuführen sein.

Gründe für den Verbleib einer Multilage nach dem Heizen könnte ein unterschiedliches Desorptionsverhalten des PTCDA auf dem Goldkontakt, aber auch eine Ungenauigkeit der gemessenen Temperatur sein. Bei diesem Kontakt wurde die Temperatur nicht direkt an der Probenoberfläche, sondern mit einem Thermoelement am Probenhalter nahe der Probe gemessen. Aufgrund der schlechten Wärmeleitung des SiO_x -Substrats könnte daraufhin die tatsächliche Temperatur deutlich unter der gemessenen gelegen haben. Denn bei Desorptionsexperimenten von PTCDA-Multilagen (ca. 2 – 3 ML) auf Ag(111) zeigt sich bereits bei einer Temperatur von ungefähr 260°C eine vollständige Desorption der Bilage [74]. Ergänzend ist zu betonen, dass der hier besprochene Au/PTCDA-Kontakt sowohl in der Größe der delaminierten Fläche als auch in seiner Intaktheit für Untersuchungen bestens geeignet ist. Andere im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Kontakte konnten diese Qualität nicht erreichen. Beim Versuch die Molekülschicht mit einem zweiten Heizschritt bei höherer Temperatur zu desorbieren, dehnte sich der Klebstoff zu stark aus und zeigte zudem eine starke Blasenbildung. Dabei wurde die mechanische Belastbarkeitsgrenze des Au/PTCDA-Kontakts überschritten und dieser somit zerstört.

Ag/PTCDA-Grenzfläche

In diesem Abschnitt wird statt Gold Silber als Top-Kontakt verwendet. Alle anderen Parameter bleiben die gleichen. Ob sich dabei eine günstigere Position der Bruchstelle ergibt, die näher an der Silberoberfläche liegt, wird im Folgenden untersucht.

Nach der Delamination eines Ag/PTCDA-Kontakts ist es auch hier von Interesse, ob

die Kontaktfläche intakt ist und geeignet freigelegt wurde. Abb. 5.7 zeigt dazu das XPS-Übersichtsspektrum. Am deutlichen C1s-Signal und dem gedämpften Ag3d-Signal ist zu erkennen, dass eine Multischicht den Kontakt bedeckt. Jedoch sind die Ag3d-Linien im Vergleich zu den Goldlinien schwächer gedämpft. Dadurch, dass in der Präparation nur das Metall gewechselt und die nominelle Bedeckung von 100 nm beibehalten wurde, gibt das Spektrum in Abb. 5.7 einen Hinweis auf die Beschaffenheit der Molekülschicht. Es liegt nahe, dass es Stellen gibt, die entweder dünner sind oder das Silbersubstrat nur teilweise bedecken. Da im Übersichtsspektrum die Augerlinien des Silbers zu sehen sind, kann die Schichtdicke mit Hilfe der Auger- und Ag3d-Linienintensität nach Gleichung 2.11 (Seite 7) abgeschätzt werden. Mit den Ausdringtiefen $\lambda_{Auger} = 2,8$ ML und $\lambda_{Ag3d} = 6$ ML [19] erhält man mit den jeweiligen Intensitäten eine Schichtdicke von ca. 5 ML (ca. 1,6 nm). Diese Dicke gibt einen groben unteren Wert für die Schichtdicke an, da bei der Präparation ca. 200 nm nominell aufgedampft wurden und nicht davon ausgegangen werden kann, dass der Metallkontakt von einer homogenen Schicht bedeckt ist. Man kann also nicht folgern, dass der Bruchverlauf näher am Metallkontakt liegt, sondern vielmehr, dass die Molekülschicht inhomogen ist.

Es stellt sich die Frage, ob sich ein Unterschied in der Stabilität bezüglich einer homogenen, bruchfreien Delamination des Silberkontakts im Vergleich zur Goldschicht feststellen lässt.

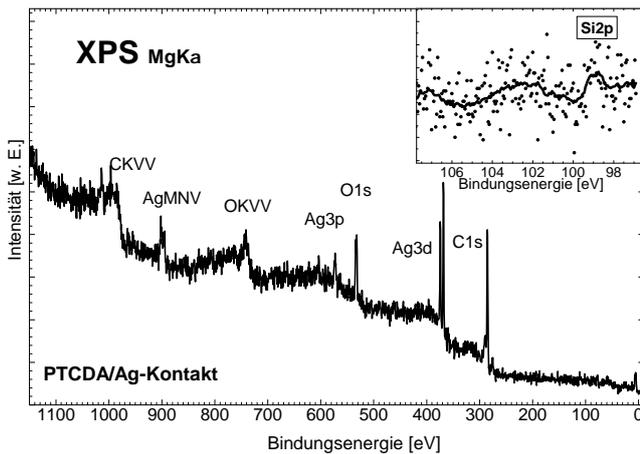


Abbildung 5.7: XPS-Aufnahme eines Übersichtsspektrums einer delaminierten Ag/PTCDA-Grenzfläche. Das C1s-Signal ist deutlich zu sehen. Das Ag3d-Signal ist im Vergleich zum Au4f-Signal des Goldkontakts im vorherigen Abschnitt leicht gedämpft. Inset: Das Si2p-Signal ist sehr klein und nicht eindeutig (die Linie ist eine Glättung der Datenpunkte).

Aufschluss darüber, ob die Silberschicht intakt ist, kann das Si2p-Detailspektrum im Inset von Abb. 5.7 geben. Hier ist zu erkennen, dass das Si2p-Signal nahezu im Rauschen untergeht, wobei im Vergleich zum PTCDA/Au-Kontakt die Integrationszeit hier nur die Hälfte betrug. Jedoch ist aufgrund der gezeigten Daten nicht eindeutig, ob es tatsächlich Klebstoffanteile sind, die durch eine schadhafte Metallschicht dringen. Der Beitrag des Klebstoffs ist, wenn überhaupt, vergleichsweise sehr gering. Daraus kann man folgern, dass es möglich ist, PTCDA-Silber-Kontakte größten Teils intakt zu delaminieren. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass Kontakte dieser Flächengröße und Qualität mit nur 100 nm Dicke äußerst schwierig herzustellen sind.

Um den Beitrag des Klebstoffs am C1s-Signal zu klären, ist in Abb. 5.8 das C1s-Spektrum der PTCDA/Ag-Grenzfläche mit dem Multilagenreferenzspektrum überlagert. Das Spektrum der Referenz wurde für die Ermittlung des Klebstoffbeitrags am C1s-Signal um 0,4 eV verschoben und das Spektrum geeignet skaliert, um eine Übereinstimmung der beiden PTCDA-Satelliten zu erzielen. Die Verschiebung steht mit PTCDA/Ag/Si(111)-Untersuchungen von *Gustafsson et al.* in Einklang [114]. Für die Größe des Energiebetrags

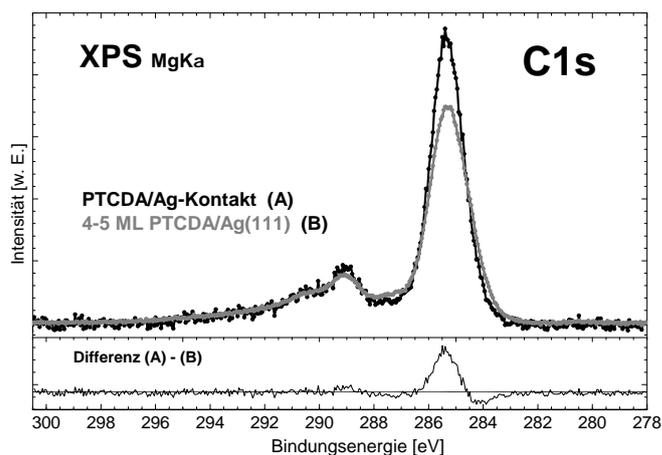


Abbildung 5.8: Die Reproduktion des C1s-Signals der verborgenen Ag/ PTCDA-Grenzfläche mit einem Multilagenreferenzspektrum. Zusätzliche Kohlenstoff-Anteile des Klebstoffs sind sichtbar. (Näheres siehe Text.)

von 0,4 eV ist der Unterschied der Molekülschichtdicken zwischen Probe (mehrere Nanometer) und Referenz (4 – 5 ML) für die energetische Position des PTCDA-Signals verantwortlich. Deutlich wird dies durch eine Differenzbildung der entsprechenden Werte aus Tabelle 5.1 auf Seite 37.

Betrachtet man das Spektrum in Abb. 5.8, sind kleine Diskrepanzen zwischen dem Signal der Probe und der Referenz sowohl im Bereich des C1s-Signals der Carboxylgruppe (ca. 287 eV), als auch auf der Seite niedriger Bindungsenergien des Perylensignals zu sehen (284 eV). Diese Diskrepanzen können auf die Eigenschaften der Referenz zurückgeführt werden. Da die PTCDA-Bedeckung der Referenz bei etwa 4 – 5 Lagen lag, sind aufgrund des Stranski-Krastanov-Wachstums geringe Beiträge der Bilage im Spektrum der Multilagenreferenz zu sehen. Dadurch wird das Perylen-Signal des Referenzspektrums auf der rechten Flanke etwas breiter und der Untergrund zwischen Perylen- und Carboxyl-Kohlenstoff (287 – 288 eV) stärker. Der Hauptunterschied der beiden Spektren illustriert durch die in Abb. 5.8 gezeigte Differenz aus Proben- und Referenzsignal kann jedoch auf diese Weise nicht erklärt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um Beiträge des Klebstoffs handelt. Nachdem die Silberschicht größtenteils intakt sein sollte, ist neben einer Diffusion des Klebstoffs ein Ausgasen von Lösungsmittelresten des Klebstoffs nach Einschleusen der Probe ins UHV eine mögliche Erklärung, wodurch diese Kohlenstoffverbindungen auf die Probenoberfläche gelangen konnten. Es wurde in diesem Zusammenhang beobachtet, dass selbst einige Zeit nach dem Einschleusen der Probe ein erhöhter Druck (10^{-8} mbar) in der UHV-Kammer vorhanden war, der Probenverunreinigungen (aus der Gasphase) verursacht haben könnte.

Außerdem lässt sich mit Abb. 5.8 beiläufig eine Frage über die Bedeckung beantworten: Große Kontaktbereiche, die nur von wenigen Molekülschichten bedeckt sind, sind nicht vorhanden. Denn das Kontaktspektrum konnte im Bereich der PTCDA-Satelliten nicht zufriedenstellend mit Mono- plus Multilagenspektrum reproduziert werden. Entweder ergab die Summe der Referenzspektren eine Überhöhung des PTCDA-Satelliten mitsamt Untergrund zwischen Satellit und Hauptsignal, oder das Summenspektrum zeigte am Hauptsignal auf der Seite niedriger Bindungsenergien eine Schulter. Diese Abwesenheit der Monolagensignatur weist auf eine durchgehende Multischicht hin.

In Abb. 5.9 sind die UPS-Daten der PTCDA/Ag-Grenzfläche zusammen mit einem 4 – 5 ML PTCDA/Ag(111)-Referenzspektrum nahe der Fermikante zu sehen. Das Signal des HOMO ist beim Probenpektrum sehr deutlich (2,3 eV). Generell entspricht der Verlauf

dem der Referenz. Die Senke auf der linken Seite des HOMO, ist im Vergleich zum Referenzspektrum weniger ausgeprägt, was auf einen Unterschied im Signal der Ag4d-Bänder zurückgeführt werden kann. Die HOMO-Position des Probenspektrums ist gegenüber der des Referenzspektrums um ca. 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Bei UPS-Untersuchungen von *L. Kilian et al.* an PTCDA-Multilagen (10 – 30 Monolagen) waren die HOMO-Positionen ebenfalls im Bereich von 2,3 eV [75]. Ferner wurde die Referenz mit einem Emissionswinkel $\varphi = 30^\circ$ aufgenommen, um eine höhere Intensität der Valenzstrukturen zu erhalten ¹ [115–117]. Die Probe wurde dagegen in Normalemission aufgenommen um zu vermeiden, dass Randbereiche mit Klebstoff bei der Messung erfasst werden. Des Weiteren ist anzumerken, dass bei genauerer Betrachtung des Multilagenreferenzspektrums im Bereich um 0,3-0,4 eV, ein schwaches FLUMO-Signal zu erkennen ist. Zurückgeführt wird dieses Signal auf das Stranski-Krastanov-Wachstum des PTCDA auf der Ag(111)-Referenz, wie bereits bei der Behandlung der XPS-Daten besprochen.

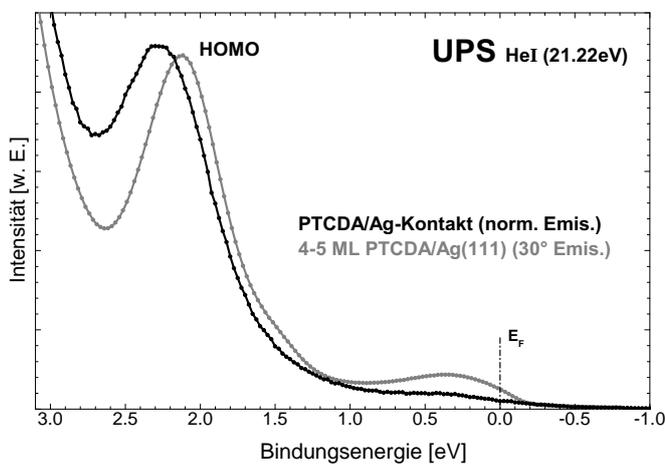


Abbildung 5.9: UPS-Daten der delaminierten Ag/PTCDA-Grenzfläche im Vergleich mit einem Referenzspektrum einer Multilage. Das HOMO (2,3 eV) ist deutlich zu sehen. Die Multilagenreferenz zeigt bei ca. 0,3 eV ein schwaches FLUMO-Signal. (Näheres siehe Text.)

Ähnlich der delaminierten Au/PTCDA-Grenzfläche wurde auch die delaminierte Ag/PTCDA-Grenzfläche durch Heizen (ca. 20 – 30 Minuten auf 260°C) ausgedünnt. Die vergleichsweise niedrige Temperatur im Vergleich zu der beim Gold-Kontakt verwendeten wurde gewählt, um eine weitere mögliche thermische Zerstörung des Kontakts zu vermeiden. Zum Ausgleich wurde die Temperzeit verlängert.

Das Übersichtsspektrum der getemperten Probe ist in Abb. 5.10(a) dargestellt. Die Ausdünnung zeigt sich am starken Rückgang des Kohlenstoff- und des Sauerstoffsignals auf der einen, und an der Zunahme des Ag3d-Signals auf der anderen Seite. Im Inset in Abb. 5.10(a) (oben) ist das Si2p-Signal gezeigt. Die Integrationszeit ist mit der des Si2p-Signals in Abb. 5.7 identisch. Es zeigt sich kein Si-Signal.

Ein C1s-Detailspektrum der getemperten Probe ist in Abb. 5.10(b) zusammen mit Mono- und Multilagenreferenzspektren gezeigt. Die Referenzspektren wurden so skaliert, damit das zugehörige Summensignal das Carboxylsignal abbildet, weil das VACSEAL im Bereich von 288-291 eV kein Signal zeigt und so der PTCDA-Anteil besser ermittelt werden kann. Mono- und Multilagenreferenzspektrum wurden auf die Ag3d-Linie energiekalibriert und für die Anpassung nicht weiter entlang der Energieachse verschoben. Am Probenspektrum in Abb.

¹Eine Winkelabhängigkeit der Photoelektronenintensität ergibt sich aus der Orbitalgeometrie des Moleküls bzw. der geordneten Molekülschichten. Daraus resultiert, dass sich unter gewissen Winkeln höhere Intensitäten im Spektrum ergeben [115–117].

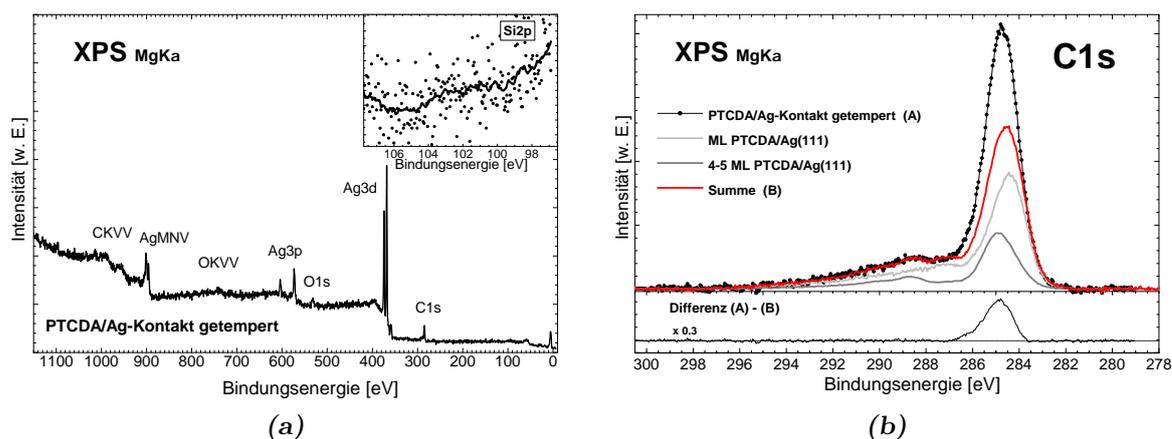


Abbildung 5.10: (a) Übersichtsspektrum einer delaminierten und getemperten Ag/ PTCDA-Grenzfläche. Die PTCDA-Schicht wurde ausgedünnt. Sichtbar ist das am im Vergleich zu Abb. 5.7 intensiveren Ag3d-Signal sowie an den deutlich kleineren Signalen von C1s und O1s. Inset: Ein Si2p-Signal ist nicht vorhanden. Das bestätigt, dass die Silberschicht intakt ist. (b) XP C1s-Spektrum des getemperten PTCDA/Ag-Kontakts. Das Spektrum wird mit zwei Referenzspektren (Mono- und Multilage auf Ag(111)) im Flächenverhältnis 0,45 : 1 überlagert. Die Differenz ergibt den C1s-Anteil des Klebstoffs bzw. der Verunreinigung aus der Gasphase.

5.10(b) zeigt sich ebenso die Ausdünnung durch die Änderung der Signalstärke des Carboxyl-Signals nach dem Heizschritt (Bereich 290–278 eV). Der Untergrund zwischen Carboxyl- und Perylen-Signal ist nahezu auf demselben Niveau wie das Carboxyl-Signal. Eine Kombination aus Mono- und Multilagenreferenzspektren (Flächenverhältnis: Multilage:Monolage = 0,45 : 1) konnte das Kontakt-Spektrum nicht in derselben Qualität abbilden, wie es beim ungetemperten Kontakt der Fall war. Die Diskrepanz ist dabei im C1s-Hauptsignal um ca. 30 Prozent größer. Weil nach dem Heizschritt im XPS keine deutlichen Si2p-Signale gemessen wurden, ist der Zuwachs mehr den Verunreinigungen aus der Gasphase zuzuschreiben als den Klebstoffanteilen. Dies wiederum bedeutet, dass sich in diesem Fall die Integrität des Kontakts durch das Heizen nicht sehr verändert hat. So lässt sich zwar sagen, dass es möglich ist, in einem überschaubaren Zeitrahmen die PTCDA-Schicht an diesem Kontakt auszudünnen, jedoch beeinflusst diese Temperatur die Beschaffenheit des Kontakts. Wie bereits in Abschnitt 4.6.1 gezeigt, ändert sich die RMS-Rauigkeit bereits ab einer Temperatur von 150°C signifikant und damit auch die Morphologie. Für die Desorption von PTCDA lässt sich zwar die Temperatur auf ca. 230°C [75] herabsetzen, woraus sich eine sehr lange Desorptionszeit ergibt, jedoch gibt es ebenso eine morphologische Änderung des Metallkontakts bei dieser Temperatur.

Um auch an dieser Stelle die Dicke der Molekülschicht nach dem Heizschritt mit Hilfe der Auger- und Ag3d-Linienintensität abzuschätzen, wird hier analog zum ungeheizten Kontakt verfahren. Dabei erhält man eine Schichtdicke von ca. 4 ML (ca. 1,3 nm). Zusammen mit dem Resultat des oben erhaltenen Flächenverhältnisses der C1s-Referenzspektren deutet sich eine dünne Molekülschicht an, die im Bereich von 2 bis 4 Lagen liegt.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wird die getemperte PTCDA/Ag-Grenzfläche hinsichtlich ihrer Valenzzustände diskutiert. In Abb. 5.11(a) ist das UP-Spektrum der getemperten Probe im Vergleich zu dem einer PTCDA Monolage auf Ag(111) dargestellt. Das Spektrum der getemperten Probe weist zwei schwache und breite Strukturen auf. Diese

liegen im Bereich der HOMO- und FLUMO-Signale der Ag(111)-Referenz. Laut *Zou et al.* [74] liegt die FLUMO- und HOMO-Position der PTCDA-Monolage auf Ag(110) etwas weiter unterhalb der Fermikante (0,6 eV bzw. 1,8 eV, vgl. Tabelle 5.1 Seite 37). Für die Positionen des HOMO und des FLUMO ergibt sich ein Wert von ca. 2,1 bzw. 0,8 eV. Diese Werte liegen nahe den Literaturwerten von PTCDA/Ag(110) [74]. Aber auch bei Systemen, deren Silberschicht sukzessive auf PTCDA aufgedampft wird, liegen diese Werte nahe den hier gefundenen [68] (Siehe dazu auch Tabelle 5.1). Des Weiteren findet man eine deutlich größere Linienbreite bei der getemperten Probe im Vergleich zur Referenzmessung. Die Rolle der HeI-Satelliten des Ag4d-Bandes wurde überprüft. Die d-Band-Satelliten waren zwar bei 2,5 eV Bindungsenergie zu finden, diese waren jedoch sehr flach, so dass Satelliten für die Verbreiterung keine Rolle spielen.

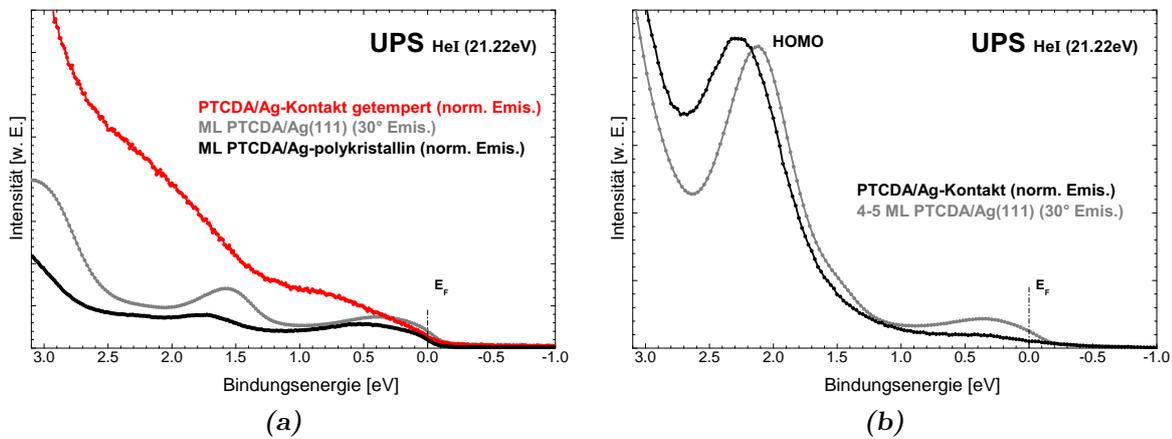


Abbildung 5.11: (a) Valenzspektrum der getemperten Ag/PTCDA-Grenzfläche im Vergleich mit einem ML PTCDA/Ag(111)-Referenzspektrum sowie einem Referenzspektrum bestehend aus einer Monolage PTCDA, die auf eine polykristalline Silberschicht aufgedampft wurde. Es sind zwei schwache Signale im Bereich der Referenzsignale zu sehen. Das Spektrum der Probe ähnelt dem der Referenz ML-PTCDA/Ag-polykristallin. (Näheres siehe Text.) (b) Für eine bessere Vergleichbarkeit der Signale vor und nach dem Heizschritt ist Abb. 5.9 nochmals abgebildet.

Um eine Referenz zu erhalten, die morphologisch näher am delaminierten Kontakt liegt, wurde auf eine 100 nm-dick aufgedampfte Silberschicht eine PTCDA-Monolage präpariert. Das UP-Spektrum ist in Abb. 5.11(a) gezeigt. Der Emissionswinkel wurde bewusst bei $\varphi_{Emiss} = 0^\circ$ gehalten, um ähnliche Untersuchungsbedingungen wie bei der delaminierten Grenzfläche zu schaffen. Eine Verbreiterung der Linien von HOMO und FLUMO ist bei der polykristallinen Referenz dagegen nicht zu sehen. Während die Position des FLUMO bei etwa 0,5 eV und die des HOMO bei ca. 1,7 eV für die polykristalline Referenz liegt, könnten beide Zustände bei der delaminierten Ag/PTCDA-Grenzfläche um 0,2 eV in Richtung höherer Bindungsenergien liegen. Beim Vergleich verschiedener Referenzen, d.h. PTCDA-Monolagen auf verschiedenen Silbereinkristallen (siehe Seite 38), fällt auf, dass die polykristalline Referenz bezüglich der Valenzzustände der PTCDA/Ag(110)-Referenz stark ähnelt. Abb. 5.11(b) ist identisch mit Abb. 5.9 und ist an dieser Stelle zum besseren Vergleich der Spektren vor und nach dem Heizschritt angeführt.

Im spektroskopischen Vergleich zu Goldkontakten, sind die mit gleichen Parametern präparierten Ag/PTCDA-Kontakte nach der Delamination nahezu intakt. Die Desorption der

PTCDA-Schichten auf 2 – 4 ML konnte bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (260°C) durchgeführt werden, wobei eine Zunahme des „Klebstoffsignals“ jedoch nicht verhindert werden konnte. Auch konnten nach dem Heizschritt schwache Signale des FLUMO und HOMO gemessen werden.

5.1.2.2 Topographische Beschaffenheit der Grenzfläche

Wie Untersuchungen gezeigt haben, hängen die elektronischen Eigenschaften der PTCDA-Monolage empfindlich von der Orientierung des verwendeten Silbersubstrats ab. Eng damit verknüpft ist die morphologische Struktur der Top-Kontakte. So wird im Folgenden Abschnitt auf die Kontaktopographie eingegangen. Abweichend von der Reihenfolge in Abschnitt 5.1.2.1 wird hier zuerst die Topographie der PTCDA/Silberkontakte behandelt, um den Gedankengang des vorherigen Abschnitts abzurunden. Darauf folgend wird auf PTCDA/Goldkontakte eingegangen. Zu beiden Abschnitten gehören Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop, wobei für den Goldkontakt zusätzlich noch eine Untersuchung mittels optischer Mikroskopie durchgeführt wurde.

Ag/PTCDA-Grenzfläche

Wie am Ende des letzten Abschnitts gezeigt, verhält sich das getemperte PTCDA/Ag-Kontakt-System elektronisch ähnlich dem System von PTCDA auf polykristallinem Silber. Der auffälligste Unterschied dieser beiden Systeme ist der sehr verbreiterte Verlauf des Spektrums des getemperten PTCDA/Ag-Kontakts. Ob das an unterschiedlichen Topographien und damit Morphologien beider Grenzflächen liegt, wird im Folgenden mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Typische RKM-Aufnahmen sind in Abb. 5.12 gezeigt.

Die polykristalline Silberschicht mit präparierter PTCDA-Monolage (Abb. 5.12(a)) besitzt bei einer RMS-Rauheit von $(2,1 \pm 0,1)$ nm eine glatte, feinkörnige Oberfläche. Die im Bild sichtbaren regelmäßigen Streifen sind Artefakte, die auf das Topometrix Rasterkraftmikroskop zurückzuführen sind². Diese gehen bei der Ermittlung der Rauheitswerte nicht mit ein, was durch Verwendung von parallel zu den Artefakten gelegten Profilen erreicht werden konnte. Der auf 260°C geheizte Silberkontakt aus Abschnitt 5.1.2.1 zeigt dagegen gröbere Strukturen (Abb. 5.12(b)). Zudem sind im Ausschnitt drei Erhebungen (helle Stellen) zu sehen. Der Ursprung dieser Erhebungen kann durch eine mögliche Blasenbildung des Klebstoffs während der thermischen Desorption erklärt werden. Ebenso können unterschiedlich starke Ausdehnungseffekte des Klebstoffs Unebenheiten hervorrufen. Die Profile der jeweiligen RKM-Ausschnitten sind in Abb. 5.12(c) bzw. (d) abgebildet. Eine Kamera-Aufnahme in Abschnitt 4.5.1 auf Seite 27 des hier besprochenen Kontakts zeigt sogar Unebenheiten im großen Maßstab. Ein Beispiel für eine Blasenbildung kann in Abb. 5.15 (b) bei einem getemperten Au-Kontakt betrachtet werden.

Die bei der Analyse der RKM-Aufnahmen ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. *Heutz et al.* berichten von länglichen ($1 - 4 \mu\text{m}$) Kristalliten, nachdem eine bei RT präparierte PTCDA-Schicht (Glas-Substrat) auf 290°C für 2 Stunden geheizt wurde [98]. Da der delaminierte Kontakt für eine kürzere Zeit und bei einer etwas niedrigeren Temperatur geheizt wurde, werden längliche Kristallite zwar nicht erwartet, doch könnte eine Vergrößerung der Kristallite zur Zunahme der Rauheit beitragen. Die Zunahme der

²Dass es sich tatsächlich um Artefakte handelt, wurde durch eine erneute Aufnahme mit der um ca. 90° gedrehten Probe getestet, bei der sich das gleiche Streifenmuster zeigte.

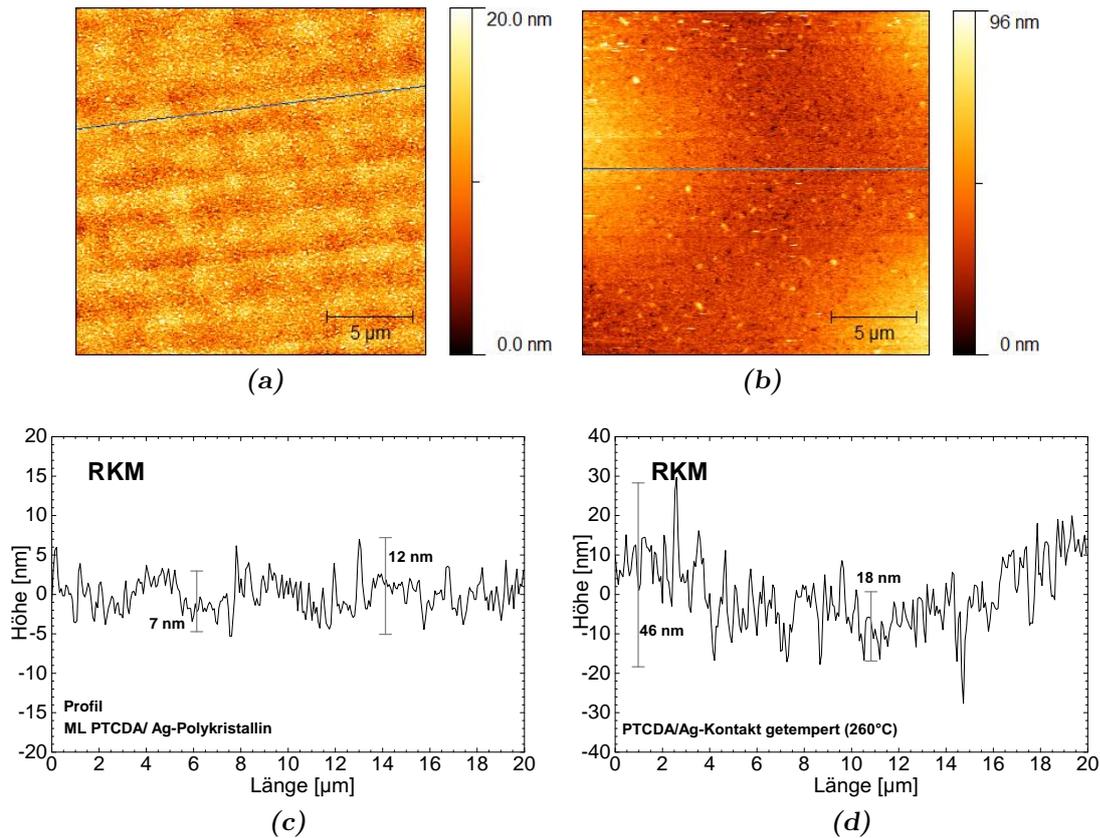


Abbildung 5.12: (a) RKM-Aufnahme eines polykristallinen Ag-Substrats mit präparierter PTCDA-Monolage. (b) Delaminierte, sowie getemperte (260°C) Ag/PTCDA-Grenzfläche. (c) Profil des obigen polykristallinen Ag-Substrats. (d) Profil der getemperten (260°C) Ag/PTCDA-Grenzfläche. Beide Grenzflächen zeigen unterschiedliche Beschaffenheiten. Während (a) feinkörnige Strukturen zeigt (RMS $(2,1 \pm 0,1)$ nm), ist (b) grobkörniger (RMS $(5,2 \pm 0,3)$ nm). Höhenwerte sind farblich am Rand angegeben.

RMS-Rauigkeit liegt jedoch nicht in derselben Größenordnung wie die in Abschnitt 4.6.1 auf Seite 29 ermittelten Rauheitswerten von getemperten Ag-Schichten. Während die auf 250°C geheizte polykristalline Silberschicht eine RMS-Rauigkeit von 9,3 nm aufweist, wurde bei diesem Kontakt 5,2 nm ermittelt. Es wird daher angenommen, dass die noch vorhandene Multilagenschicht die verborgene Grenzfläche nur weich abbilden lässt und sich so niedrigere RMS-Rauheitswerte ergeben.

| | RMS-Rauigkeit [nm] | Skewness |
|------------------------------|-----------------------|----------------|
| PTCDA/Ag-Kontakt | $2,7 \pm 0,1$ | $-0,6 \pm 0,2$ |
| PTCDA/Ag-Kontakt (getempert) | $5,2 \pm 0,3$ | $0,3 \pm 0,2$ |
| PTCDA/Ag-polykristallin | $2,1 \pm 0,1$ | $0,3 \pm 0,1$ |

Tabelle 5.2: Rauheitsparameter verschiedener PTCDA/Ag-Proben

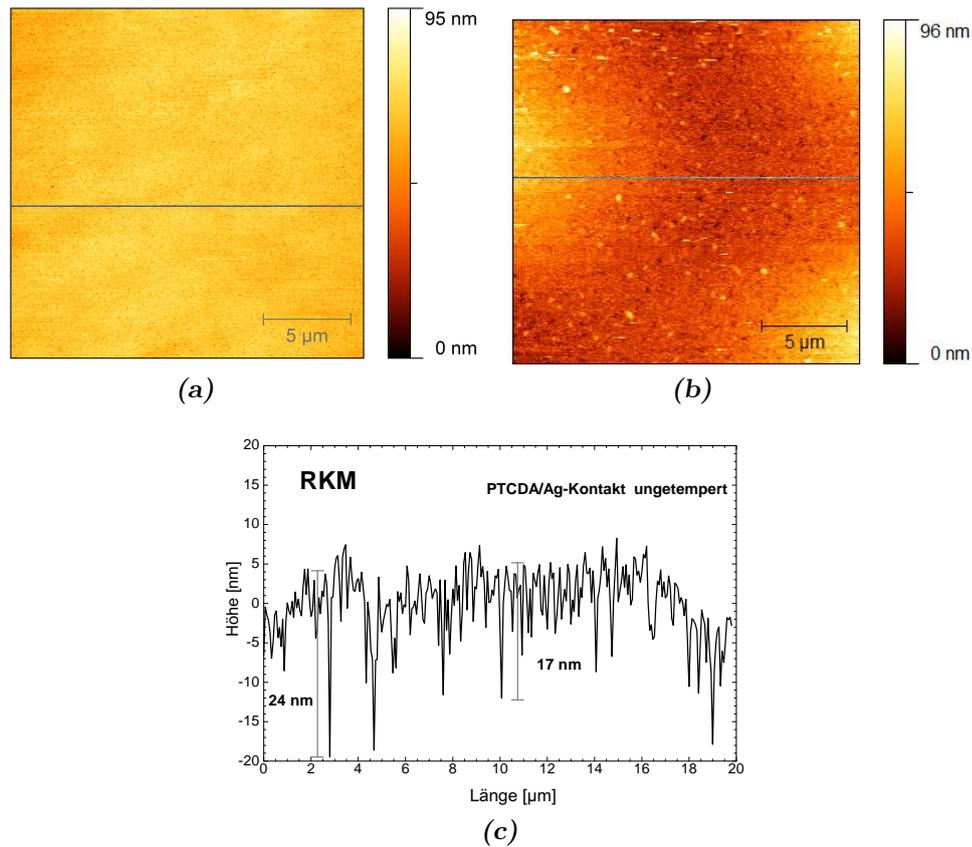


Abbildung 5.13: (a) RKM-Aufnahme einer ungetemperten sowie (b) sowie einer getemperten (260°C) Ag/PTCDA-Grenzfläche. Beide Grenzflächen zeigen unterschiedliche Beschaffenheiten. Während (a) eine glatte Oberfläche vorweist (RMS $(2,7 \pm 0,1)$ nm), zeigt (b) eine rauere Oberfläche (RMS $(5,2 \pm 0,3)$ nm). Höhenwerte sind farblich am Rand angegeben. (c) Profilaufnahme von (a) (Linie). Das Profil zeigt kleine Löcher in der Oberfläche.

Der oben in Abb. 5.11(a) beschriebene verbreiterte Verlauf in der Valenzstruktur des geheizten PTCDA/Ag-Kontakts im Vergleich zur polykristallinen Referenz lässt sich an diesem Punkt nur ansatzweise erklären. Formiert sich Silber bei der Deposition auf PTCDA in ähnlicher Weise wie auf Polyethylenaphthalat [118], so ist der überwiegende Teil der Ag-Kristallite in einer [111]-Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche zu erwarten. Diese könnte in gewissen Bereichen [111]-orientierte Terrassen aufweisen. Demnach ließe sich für den delaminierten Kontakt eher eine Valenzstruktur ähnlich der der Ag(111)-Referenz im UPS vermuten, wenn sich entsprechende [111]-Terrassen ausbildeten. Wie in [119–121] gezeigt, steigt jedoch bei erhöhter Temperatur der Anteil der in [111]-Richtung orientierten Kristallite, was wiederum eine Umstrukturierung der Kristallitoberfläche mit sich zieht. Auch STM Untersuchungen von *Polop et al.* zeigen an Silberschichten, die auf SiO₂-Oberflächen aufgedampft wurden, nach einer Erwärmung auf ca. 230°C deutliche morphologische Veränderungen [110]. Dass der geheizte PTCDA/Ag-Kontakt im UPS eine andere Charakteristik als die polykristalline Referenz aufweist, könnte hinsichtlich der RKM-Aufnahmen durchaus auf die Morphologie zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass der Silberkontakt zur Klebstoffaushärtung und Desorption geheizt wurde, und sich die Metallkristallite beim Heizen des Metallkontakts in Größe und Form ändern und somit sich auch deren Oberflächen und vizinalen Orientierungen, könnte den Unterschied zwischen dem

geheizten PTCDA/Ag-Kontakt und der polykristallinen Referenz erklären. Doch letzten Endes sind die Vizinalflächen der Kristallite des Metallkontakts nicht bekannt und man muss davon ausgehen, dass sowohl die Vizinalflächen, als auch darauf unterschiedlich orientierte und -gebundene Moleküle in gewisser Weise zum obigen UP-Spektrum beitragen. Darüber hinaus ist der Kontakt nicht frei von Klebstoffanteilen bzw. Verunreinigungen aus der Gasphase, was einen weiteren Beitrag zum obigen Verlauf liefern könnte. Weitere Untersuchungen in Bezug auf den Zusammenhang zwischen Valenzstrukturen und vizinalen Eigenschaften der Metallkristallite auf dem Kontakt sind daher wünschenswert.

Der Vergleich zwischen ungetempertem und getempertem Kontakt ist in Abb. 5.13 zu sehen. Während der ungetemperte Kontakt sehr glatt, jedoch mit einigen „Löchern“ versehen ist, zeigt der getemperte Kontakt, wie eben besprochen, eine raue Oberfläche. Der in diesem Absatz verwendete Begriff „Löcher“ beschreibt keine Löcher, die bis in die Metallschicht bzw. Klebstoffschicht reichen, sondern ist im Sinne von örtlich begrenzten Senken zu verstehen. Die sehr glatte Beschaffenheit des unbehandelten Kontakts kann auf die dicke Molekülschicht zurückgeführt werden, die hier mit dem RKM abgebildet wurde. Dass es sich bei dem ungetemperten Kontakt um eine relativ glatte, mit „Löchern“ versehene Oberfläche handelt, ist neben dem Profil (Abb. 5.13(c)) auch aus der negativen Skewness (Tabelle 5.2) abzulesen, die sich aus den ausgewerteten Linienprofilen ergibt. Die polykristalline Referenz hat dagegen mit derselben Rauigkeit eine positive Skewness. Somit kann beim delaminierten Ag/PTCDA-Kontakt, wegen seiner dicken Molekülschicht, keine genaue Aussage über die wirkliche Rauigkeit der Metalloberfläche gemacht werden. Jedoch kann eine Aussage über die Bruchfläche der PTCDA-Schicht gemacht werden. Im Profil in Abb. 5.13(c) sind keine μm -großen „Löcher“ bzw. Erhebungen zu sehen. Die Kristallitstrukturen in Abb. 5.13(b) sind kleiner als $2,5 \mu\text{m}$. Bei *Heutz et al.* [98] wurden PTCDA-Kristallite in der Größenordnung von 10 nm gefunden. Das zeigt, dass sich das PTCDA nicht in großen Kristalliten formiert hat.

Au/PTCDA-Grenzfläche

Die PTCDA-Schichten auf dem delaminierten Goldkontakt konnten nicht, wie oben in Abschnitt 5.1.2.1 diskutiert, in dem Maße ausgedünnt werden, wie es bei den PTCDA-Schichten auf Silber der Fall war. Somit befinden sich getemperte PTCDA-Multilagen auf dem Kontakt. Bevor die Oberflächenstrukturen der delaminierten Au/PTCDA-Kontakte mittels RKM untersucht werden, soll an dieser Stelle kurz auf das Verhalten von PTCDA-Schichten bei erhöhten, jedoch unterhalb der Desorptionstemperatur liegenden, Temperaturen eingegangen werden.

Wie *Kilian et al.* [75] und *Chkoda et al.* [90] haben auch *Heutz et al.* [98] und *Lovinger et al.* [30] PTCDA-Schichten und deren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Werden die PTCDA-Schichten bei Substrattemperaturen weit über Raumtemperatur aufgedampft ($> 290 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. werden diese nach dem Aufdampfen (bei RT) geheizt ($240 - 290 \text{ }^\circ\text{C}$), so hat dies in beiden Fällen sowohl eine Erhöhung der Korngröße, als auch der RMS-Rauigkeit (auf ungefähr 19 nm) zur Folge. Dabei können, je nach Präparationsparametern der Schicht, längliche (ca. $10 \mu\text{m}$ lange) oder kleinkörnige (Durchmesser ca. 200 nm) PTCDA-Kristallite beobachtet werden [98]. Die Substrat-Temperatur hat hierbei kaum einen Einfluss auf die Orientierung der Kristallite, die fast parallel zur Substratoberfläche verläuft [30]. Bei verschiedenen Halbleiter-Substraten wie beispielsweise passivierten Si(100) oder GaAs(100) treten beide Phasen (α und β) auf [122]. Dabei bevorzugt das PTCDA bei

höheren Substrat-Temperaturen die β -Phase bei S-GaAs(100) (schwefelpassiviertes GaAs) und die α -Phase bei H-terminierten Si(100) [123]. Weiterführende Untersuchungen zu diesem Thema finden sich u.a. in [124–130].

In Abb. 5.14 sind die Ergebnisse der RKM-Aufnahmen von ungetemperten, getemperten (350°C) und chemisch behandelten PTCDA/Au-Grenzflächen gezeigt. Auch hier sind Unterschiede in der Topographie festzustellen. Die ungetemperte Grenzfläche (Abb. 5.14(a)) hat, ähnlich wie der ungetemperte PTCDA/Ag-Kontakt, eine glatte Oberfläche, die tendenziell mehr Vertiefungen bzw. Löcher als Erhöhungen besitzt (negative Skewness siehe Tabelle 5.3). Die getemperte Oberfläche zeigt analog zum Ag-Kontakt eine aufgeraute Struktur. Hinzuzufügen ist, dass die Strukturänderung in Abb. 5.14(b) und (c) durch den vergrößerten Ausschnitt von $5 \times 5 \mu\text{m}$ zwar stärker hervortritt, jedoch lassen sich die RMS-Rauheitswerte miteinander vergleichen (siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 14). Der Fehler beträgt dabei max. 20%. Die jeweiligen Rauheitsparameter sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Auch im Fall der geheizten Probe wurden keine länglichen, $1 - 4 \mu\text{m}$ -großen Kristallite entdeckt, die sich bei *Heutz et al.* [98] ergeben haben. Im Allgemeinen ist die Zunahme der RMS-Rauheit, verglichen mit den getemperten Au-Schichten (Abschnitt 4.6.1 auf Seite 30) in derselben Größenordnung, d.h. konkret 3,9 nm RMS-Rauheit für den hier getemperten Kontakt und 4,4 nm für die auf 300°C getemperte Au/SiO_x-Schicht in Abschnitt 4.6.1. Der Unterschied zwischen beiden liegt wohl an der Existenz von Multilagenschichten auf dem getemperten Kontakt, welche die Metalloberfläche bei einer RKM-Untersuchung mit niedrigeren RMS-Rauheitswerten erscheinen lassen.

Bei den getemperten Kontakten kann die Änderung RMS-Rauheitswerte bei Erwärmung aber sowohl auf das Substrat, als auch auf die Änderung der PTCDA-Kristallite zurückgeführt werden. Es ist jedoch schwer abzuschätzen, wo bei Erwärmung die stärksten topographischen Änderungen auftreten. Auf der einen Seite kann man argumentieren, dass die PTCDA-Moleküle im Vergleich zum Gold mobiler sind und sich dadurch die Topographie durch zunehmendes Inselwachstum stärker verändert. Auf der anderen Seite kann wiederum argumentiert werden, dass die Goldschicht durch Vergrößerung bzw. Änderung der Goldkristallite beim Erhitzen [79] eine größere Wirkung auf die Morphologie der Grenzfläche hat. Welcher Effekt nun überwiegt, kann an nicht eindeutig geklärt werden.

Bei Abb. 5.14(c) handelt es sich ebenfalls um einen $5 \times 5 \mu\text{m}$ großen RKM-Ausschnitt eines mit Schwefelsäure behandelten PTCDA/Au-Kontakts; wie bereits in Abschnitt 4.6.2 auf Seite 33 beschrieben. Sowohl aus der Abbildung als auch aus den Rauheitsparametern in Tabelle 5.3 ist ersichtlich, dass die Kontaktfläche rauer als die getemperte ist. Auf dem chemisch behandelten Kontakt können schroffe und mäanderartige Strukturen ausgemacht werden. Es ist anzumerken, dass der mit Säure behandelte Kontakt vorher nicht für eine Desorption geheizt wurde. Prinzipiell kann allerdings die PTCDA-Schicht mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt und danach die Metallkontaktoberfläche vollständig mit dem RKM ohne ein „Weichzeichnen“ durch eine Multischicht abgebildet werden, wobei nicht sichergestellt ist, dass sich die Topographie durch die chemische Behandlung nicht ändert. Insgesamt kann man folgern, dass für die Erschließung der Rauheitsparameter der Metallfläche des delaminierten PTCDA/Au-Kontakts chemische Mittel eingesetzt werden können.

Zusätzlich zur den RKM-Messungen wurde die verborgene Au/PTCDA-Grenzfläche lichtmikroskopisch untersucht. In Abb. 5.15(a) ist eine delaminierte Au/PTCDA-Grenzfläche gezeigt. Die dicke PTCDA-Schicht ist deutlich anhand ihrer roten Farbe zu erkennen. Die

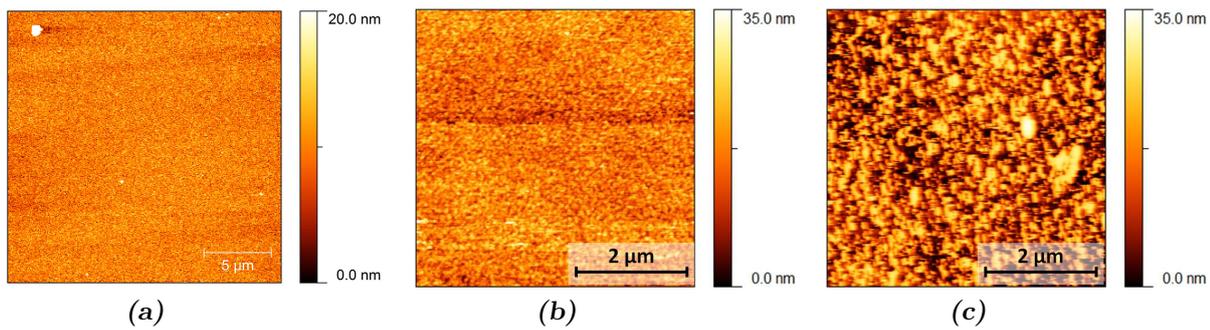


Abbildung 5.14: (a) RKM-Aufnahme eines ungetemperten-, (b) eines getemperten (350°C) und (c) eines mit Schwefelsäure behandelten PTCDA/Au-Kontakts. Unterschiedliche Beschaffenheiten sind auf allen drei Grenzflächen zu finden. (a) besitzt eine glatte, mit kleinen Löchern versehene Oberfläche (RMS ($1,83 \pm 0,03$) nm, Skewness ($-0,12 \pm 0,07$)). (b) eine raue Oberfläche (RMS ($3,9 \pm 0,2$) nm, Skewness ($0,04 \pm 0,07$)). (c) ist am rauesten mit RMS ($4,5 \pm 0,3$) nm, Skewness ($0,34 \pm 0,08$). Höhenwerte sind farblich am Rand angegeben.

| PTCDA/Au-Kontakt | RMS-Rauigkeit [nm] | Skewness |
|------------------------|-----------------------|------------------|
| delaminiert | $1,83 \pm 0,03$ | $-0,12 \pm 0,07$ |
| getempert | $3,9 \pm 0,2$ | $0,04 \pm 0,07$ |
| Schicht chem. entfernt | $4,5 \pm 0,3$ | $0,34 \pm 0,08$ |

Tabelle 5.3: Rauheitsparameter der in Abb. 5.14 dargestellten PTCDA/Au-Proben

Abbildung, die mit 200-facher Vergrößerung aufgenommen wurde, zeigt eine ca. $100 \mu\text{m}$ große offene Stelle, in welcher der Klebstoff durch bunte Schlieren sichtbar ist (A)³. Daneben sind in der Vergrößerung Abb. 5.15(c) auch kleinere, offene Stellen (ca. $10 - 20 \mu\text{m}$) sichtbar. Die mit (B) gekennzeichnete Stelle ist ein Loch in der PTCDA-Schicht. Die wellenartige Struktur ist entweder bei der Aushärtung des Klebstoffs entstanden, oder durch die mechanische Verspannung beim Delaminationsvorgang. Die dunkle Stelle in Abb. 5.15(a) ist vermutlich ein Staubpartikel aus der Luft.

Die entsprechende lichtmikroskopische Aufnahme der auf 350°C getemperten PTCDA/Au-Grenzfläche ist in Abb. 5.15(b) angeführt. Deutlich sind Blasen sichtbar, welche während der Desorption durch den Klebstoff entstanden sind. Die Abbildung zeigt auch von links oben nach rechts unten einen Farbverlauf von dunkel- nach hellrot. Hier wurde die PTCDA-Schicht nicht homogen desorbiert. In der 500-fachen Vergrößerung (Abb. 5.15(d)) kann zudem ein welliges Profil (rechts unten) ausgemacht werden. Ferner sind in Abb. 5.15(d) neben offenen Stellen in der Au-Schicht (A) auch intakte- (B) sowie kollabierte Blasen zu sehen (C). Aus den Lichtmikroskopaufnahmen zeigt sich, dass die thermische Desorption auf mikroskopischer Skala einen Einfluss auf die Integrität des delaminierten Kontakts hat. Diese Beobachtungen des Klebstoffeinflusses auf die Morphologie sind auch auf den Silberkontakt übertragbar.

³Dass es sich dabei nicht um Lichtreflexionen von Gold handelt, stimmt mit Beobachtungen an anderen Proben überein, die fernab der Metallflächen im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

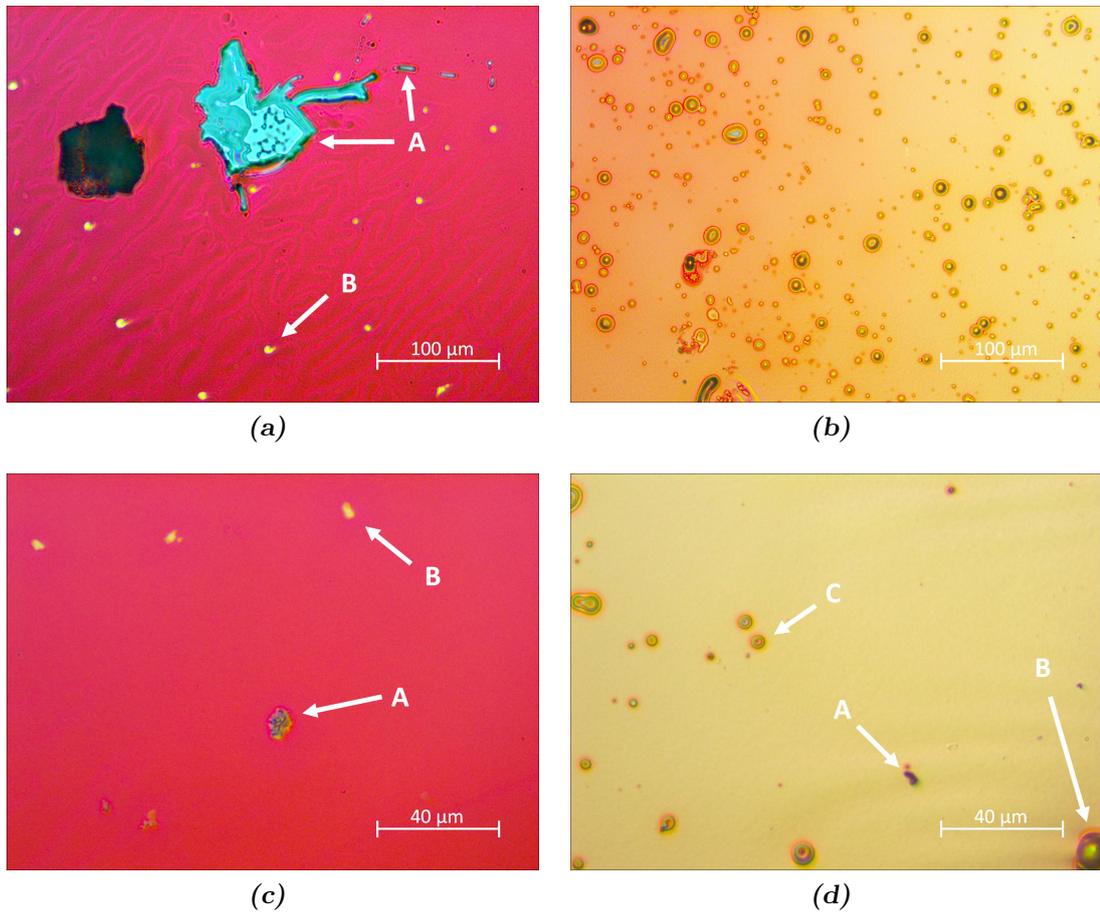


Abbildung 5.15: (a): Ungetemperte PTCDA/Au-Kontakt-Schicht in 200-facher Vergrößerung. Die Aufnahme zeigt eine etwa $100\mu\text{m}$ große Stelle, an der der Klebstoff sichtbar ist (A). Die dunkle Stelle ist eine Verunreinigung aus der Luft. Neben schwachen mäanderförmigen Strukturen ist der Goldkontakt stellenweise sichtbar (B). (b) Stelle auf einem auf 350°C getemperten PTCDA/Au-Kontakt (200-fach). Das Heizen hat eine Blasenbildung des Klebstoffs verursacht. Der Farbverlauf von links oben nach rechts unten deutet auf eine ungleichmäßige Erwärmung an dieser Stelle hin. (c) Ungetemperter PTCDA/Au-Kontakt (500-fache Vergrößerung). Zwei bis $10\mu\text{m}$ große Klebstoffstellen (A) sind zu sehen. Circa $5\mu\text{m}$ große Stelle mit sichtbarem Goldsubstrat (B). (d) Getemperter Kontakt vergrößert (500-fach). Neben offenen Klebstoffflächen (A) sind kollabierte- sowie intakte Klebstoffblasen sichtbar (B bzw. C).

5.2 Metall/NTCDA-Grenzfläche

5.2.1 Einleitung

Wie im vorangegangenen Abschnitt gesehen, stellt die Untersuchung von verborgenen Metall/PTCDA-Grenzflächen eine experimentelle Herausforderung dar. An erster Stelle ist die Kontamination durch den Klebstoff zu nennen. Denn dieser diffundiert entweder während der Präparation in das Schichtsystem ein oder sorgt bei der Aushärtung für Schäden an der Metallschicht. Zusätzlich können Klebstoffbestandteile aus der Gasphase zur Kontamination beitragen. An zweiter Stelle besteht die Möglichkeit, dass durch den Delaminationsvorgang selbst, die mechanische Belastbarkeit der ca. 100 nm dicken Metallschicht nicht ausreicht, um Kontakte intakt zu delaminieren. Beides hat letztlich einen Einfluss auf die Charakterisierung eines PTCDA/Metall-Kontakt-Systems. Eine der schwierigsten Herausforderungen ist aber, die organische Multilagenschicht auf eine ein- bis zwei-lagige Schicht auszudünnen, um an die verborgene Metall/Molekül-Grenzfläche zu gelangen. Erst bei dieser Schichtdicke kann die Art und Stärke der Molekül-Metall-Wechselwirkung bestimmt werden. Gelänge ein Ausdünnen der Molekülschicht, bei welchem der Metallkontakt nicht in seiner ursprünglichen Morphologie verändert wird, wäre ein bedeutender Schritt in Richtung der Untersuchung eines realen Kontakts getan. Wie schwierig es ist, dies ohne topographische Veränderungen am Metallkontakt durchzuführen, wurde mit PTCDA-Systemen deutlich.

Weil die thermische Desorption durch ein Heizfilament am Probenhalter am einfachsten und reproduzierbarsten umzusetzen ist, aber bei PTCDA hohe Desorptionstemperaturen (260°C bis 350°C) benötigt werden, wird in diesem Abschnitt das Molekülsystem gewechselt.

NTCDA, bereits in Abschnitt 2.3.2 Seite 9 vorgestellt, desorbiert bereits ab ca. 80 – 120°C [46, 77], einem Temperaturbereich, in welchem die morphologische Änderungen der Ag- oder Au-Metallkontakte gering bleiben sollten (siehe Abschnitt 4.6). Die topographischen Änderungen sind zwar bei Goldschichten geringer als bei Silberschichten, doch als Material für den Top-Kontakt wird im Folgenden weiterhin Silber verwendet. Dieses System eignet sich aufgrund des sich bildenden Hybridzustands [131] (FLUMO) des NTCDA besonders, da dieser Zustand Auskunft über die Stärke der Molekül-Metall-Wechselwirkung geben kann. Im folgenden Abschnitt wird die Metallschichtdicke systematisch verändert, um durch eine verbesserte Integrität des Metallfilms den Kontaminationsgrad des Klebstoffs zu reduzieren.

Um die gewonnenen Ergebnisse besser einordnen zu können, wird zunächst die relevante Literatur über das Wachstum des NTCDA auf Metall- sowie anorganischen Halbleitersubstraten und anschließend über die elektronischen Eigenschaften und Bindungen vorgestellt. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Silber und SiO_x .

Ähnlich wie bei PTCDA ist das Wachstum von NTCDA auch von Präparationsbedingungen, wie die Art des Substrats und dessen Temperatur während des Aufbringens der Schicht abhängig. Wird NTCDA bei Bedeckungen bis zu einer Monolage auf Ag(111) aufgebracht, ordnen sich die Moleküle flach auf der Oberfläche an [46, 77]. Dies ist auch bei anderen Substraten wie Cu(110) und Ni(111) der Fall, mit welchen NTCDA kovalente Bindungen eingeht [132]. Aber auch auf Substraten mit welchen NTCDA schwächere Bindungen eingeht wie Graphit, MoS_2 und GeS wächst NTCDA bei einer Bedeckung unterhalb einer Monolage flach auf. Wird bei diesen inerten Substraten die Bedeckung erhöht, stehen die Moleküle hingegen senkrecht zur Substratoberfläche ohne liegende Monolage, was nicht temperatur-,

sondern bedeckungsabhängig geschieht [133, 134]. Bei Systemen mit stärkerer NTCDA-Substrat-Wechselwirkung wie beispielsweise Ag(111) ist dies hingegen anders. Von *Gador et al.* konnten zwar geschlossene Multilagenschichten bei tiefen Temperaturen (etwa ab -100°C) mit flach liegenden Molekülen präpariert werden [47], bei einer Präparation von Multilagen bei höheren Temperaturen jedoch, waren bei *Gador, Shklover und Groh et al.* ebenfalls Molekül-Inseln mit nicht flach liegenden Molekülen zu beobachten (siehe Seite 10), wobei die Monolage stets parallel zur Substratoberfläche orientiert war [45, 48, 49]. Grund hierfür ist die π -Wechselwirkung des Naphthalinrings mit dem Substrat. Bei hoher Bedeckung ist ab der Monolage/Bilage die Molekül-Molekül-Wechselwirkung jedoch stärker, so dass sich Kristallite ausbilden [47]. Anzumerken ist, dass sich NTCDA auf HOPG scheinbar auch mit Submonolagenbedeckung senkrecht zur Substratoberfläche ausrichtet, wie von *Miyamoto et al.* [135] berichtet.

| | XPS | | | | UPS | |
|------------------|-------------------------|----------|------------|----------|--------|--------|
| | <i>C1s</i> | | <i>O1s</i> | | HOMO | FLUMO |
| | <i>C_{Ring}</i> | C–O | O– | O= | | |
| ML/Ag(111) [136] | 285 eV | 287 eV | 530,8 eV | 533,3 eV | 2,4 eV | 0,4 eV |
| [45] | 284,1 eV | 286,7 eV | 531,1 eV | 532,7 eV | [131]↑ | [131]↑ |
| Multilage [136] | 285,9 eV | 289,7 eV | 532,6 eV | 534,4 eV | | |
| [45] | 285,4 eV | 289,2 eV | 532,1 eV | 534,0 eV | 2,9 eV | – |

Tabelle 5.4: Bindungsenergien der Rumpf- und Valenzelektronen von Mono- und Multilagen von NTCDA auf Ag(111). (Multilagen: 20 Monolagen bei [136] und 50 Monolagen bei [45])

An dieser Stelle ist es sinnvoll, kurz auf die Beschaffenheit der NTCDA-Schichten einzugehen, die in dieser Arbeit präpariert wurden. Wie in Abschnitt 3.1.1 bereits erwähnt, wurden NTCDA-Schichten nomineller Dicke von 100 – 600 nm bei Raumtemperatur auf SiO_x -Substraten präpariert. Die Bedingungen geben also ein Kristallitwachstum vor, in welchem die Moleküle nicht flach auf der Oberfläche angeordnet sind (vgl. dazu 2.3.2). Es stellt sich daher die Frage, welche Oberflächenbeschaffenheit eine solche Schicht hat, auf welche letztendlich Silber aufgedampft wird. Bei der Arbeit an NTCDA Dünnschicht-Transistoren wurden von *Tanida et al.* eine 50 nm dicke NTCDA-Schicht auf SiO_2 -Substrate mittels Molekularstrahldeposition präpariert und mit der RKM sowie Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die RKM-Bilder zeigen eine granulare Oberflächenstruktur. Die XRD-Daten belegen, dass es sich um Kristallite handelt [32]. Es wird daher erwartet, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Molekülschichten in gleicher Weise granulare Strukturen auf der Oberfläche entstehen lassen.

Wenn delaminierte Metall/NTCDA-Kontakte nm-dicke NTCDA-Schichten aufweisen, müssen diese ebenfalls durch Desorption thermisch ausgedünnt werden. Die Bedingungen dafür wurden oben bereits geklärt. Doch wie es mit Veränderungen in der Kristallitstruktur und -größe des NTCDA dabei aussieht, ist noch offen. Während, wie oben diskutiert, für PTCDA das Heizen sowohl eine Erhöhung in der Korngröße, als auch in der RMS-Rauigkeit zur Folge hat und dabei längliche PTCDA-Kristallite beobachtet werden können, findet man für NTCDA in der Literatur keine Hinweise dazu. Aufgrund des unterschiedlichen

Wachstums von NTCDA gegenüber PTCDA ist nicht davon auszugehen, dass NTCDA sich beim Heizen ähnlich wie PTCDA verhält. Die Frage, ob sich ganze Kristallite neu orientieren oder Korngrößen während der Erwärmung zu- oder abnehmen, kann auch im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Wie bereits angesprochen, bestimmt die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat je nach Temperatur das Wachstum der Molekülschicht. Diese ist für Silber kovalent [47] und kann mittels XSW durch den Molekül-Substrat-Abstand deutlich gemacht werden [102]. Zwischen den NTCDA-Molekülen in einer Monolage und dem Ag(111)-Substrat beträgt der Abstand in etwa 3 Å [137, 138]. Das ist mehr als bei PTCDA und Ag(111) ($d_{\text{Ag}(111)} = 2,86 \text{ Å}$ [105]), woraus eine relativ dazu schwächere Bindung gefolgert wird. Jedoch ist der Abstand kleiner als der einer van-der-Waals-Bindung [139]. Bindungsenergien der Rumpf- und Valenzzuständen von NTCDA-Molekülen auf unterschiedlichen Substraten (Ni(111), Cu(100), In-polykristallin, Au-polykristallin) sowie deren Variation wurden in [45, 77, 140, 141] mit PES untersucht. In Tabelle 5.4 sind die für diese Arbeit relevanten Rumpf- und Valenzzustände angeführt. Einen Überblick sowie weitere Aspekte finden sich in [44, 142].

5.2.2 Eigenschaften der Metall/NTCDA-Grenzfläche

Im Folgenden werden elektronische und topographische Eigenschaften von offengelegten Ag/NTCDA-Grenzflächen untersucht. Dazu wird zuerst auf die elektronischen Eigenschaften (XPS, UPS) eingegangen, wobei die Molekül- wie auch die Silberschichtdicke systematisch variiert wurden, um den Einfluss des Klebstoffs zu minimieren. Für die XPS- und UPS Messungen wurde am Analysator die kleinste Apertur ($\varnothing 2 \text{ mm}$ Messbereich) eingestellt. Dadurch konnten zum einen kleinere delaminierte Kontaktflächen und bei großflächig delaminierten Kontakten laterale Unterschiede untersucht werden. Mit Hilfe der optischen Mikroskopie und der RKM wurden die Kontakte hinsichtlich ihrer Topographie untersucht. Es zeigt sich, dass bei Silberschichtdicken $> 2,5 \mu\text{m}$ der gesamte Kontakt delaminiert werden kann. Hier konnten durch eine geschickte Präparation bzw. Delamination störende Eigenschaften des Klebstoffs (evtl. Diffusion, Zerstörung der Kontaktintegrität während der Aushärtung) vollständig ausgeschlossen werden. Es war sogar möglich, einfach zu handhabende, UHV-taugliche Klebestreifen für die Delamination zu verwenden, so dass der Einsatz des Klebstoffs VACSEAL vermieden werden konnte. Dadurch entfiel zudem der zur Aushärtung des VACSEAL benötigte Heizschritt.

Für die deutliche Kennzeichnung der jeweiligen Schichtsysteme, werden die nominellen Schichtdicken in den Diagrammen mit angegeben. Entweder befinden sich die Angaben hinter den jeweiligen Komponenten in Klammern oder vor den Komponenten ohne Klammern. Für die bessere Lesbarkeit wird darauf weitgehendst verzichtet und nur für klarere Zuordnungen angeführt. Des Weiteren wird im Folgenden mit „Klebstoff“ das VACSEAL bezeichnet und für die UHV-tauglichen Klebestreifen wird der Begriff „Klebeband“ verwendet.

5.2.2.1 Elektronische Eigenschaften des Kontakts

Ag(100 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche

In Abb. 5.16(a) ist der delaminierte Ag(100 nm)/NTCDA-Kontakt zu sehen, an welchem PES-Untersuchungen durchgeführt wurden (mit weißem Kreis gekennzeichnete Stelle). Das dazugehörige Übersichtsspektrum, wie auch das Inset oben, zeigen deutlich in Abb. 5.16(b)

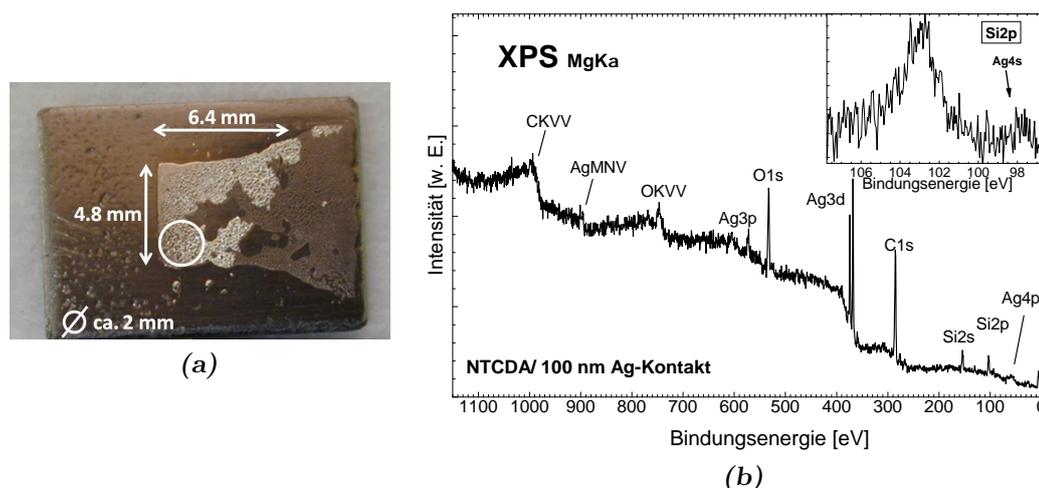


Abbildung 5.16: (a) Bild eines delaminierten Ag(100 nm)/NTCDA(50 nm)-Kontakts. Die Stelle mit $\varnothing 2$ mm, an der gemessen wurde, ist eingezeichnet. (b) Übersichtsspektrum direkt nach der Delamination des Kontakts. Der Klebstoff ist durch seine Si-Bestandteile deutlich sichtbar (siehe auch Si2p-Detaillspektrum im Inset).

die vom Klebstoff herrührenden Si-Signale. Der stufige Verlauf des Untergrunds beim Ag3d-Signal deutet bereits auf eine dicke Kohlenstoffschicht auf dem Kontakt hin [143]. Abb. 5.17(a) zeigt die C1s-Spektren des Kontakts direkt nach der Delamination sowie nach Heizen auf 120°C (für 20 Minuten). Beide Spektren (getempert und ungetempert) liegen übereinander und zeigen ein Hauptsignal (ca. 285,5 eV) und ein Nebensignal (292 eV). Zudem gibt es keine Übereinstimmung mit dem NTCDA/Ag(111)-Multilagenreferenzspektrum, das ebenfalls aus Haupt- und Nebensignal besteht und für eine bessere Vergleichbarkeit skaliert wurde. Das Hauptsignal des NTCDA-Referenzspektrums stammt vom C-Ringsystem des NTCDA und liegt bei 285,6 eV, das Nebensignal bei 289,5 eV stammt vom Anhydrid-Kohlenstoff. Dabei ist die Intensität des Anhydridsignals etwa halb so hoch wie die des Ring-Kohlenstoffs. Die Intensitäten von Haupt- und Nebensignals verhalten sich beim Probenspektrum in keinsten Weise wie die des Referenzspektrums. Daher ist das Probensignal kein NTCDA-Signal. Vergleicht man sowohl die Position des Nebensignals des Probenspektrums sowie das ungefähre Intensitätsverhältnis zum Hauptsignal mit denselbigen des Klebstoffspektrums in Abschnitt 4.3 (Seite 23 Abb. 4.6 (VACSEAL)) fallen deutliche Ähnlichkeiten auf⁴. Offensichtlich ist im Probenspektrum hauptsächlich Klebstoff zu sehen. Da dies auch für das Spektrum der getemperten Probe gilt, kann daraus gefolgert werden, dass abermaliges Heizen keine nennenswerten Veränderungen im C1s-Signal bewirkt hat, wie auch im Übersichtsspektrum (Abb. 5.17(b)) zu sehen ist. Somit ist die Silberschicht des Kontakts nicht über die gesamte Fläche vollständig geschlossen. Dies wird durch lichtmikroskopische Aufnahmen in Abb. 5.39 Abschnitt 5.2.2.2 auf Seite 82 bestätigt.

Im UP-Spektrum (hier nicht gezeigt) konnte weder die Signatur der Fermikante noch der Molekülvalenzzustandes beobachtet werden. Die fehlende Fermikantensignatur kann damit erklärt werden, dass die mittlere freie Ausdringtiefe in der UPS um den Faktor 4 geringer ist, als bei XPS. Im Fall der nicht sichtbaren Molekülzustände wird das starke Auftreten des Klebstoffs als Ursache angesehen. Hier zeigt sich, wie bereits bei den PTCDA/Ag-Kontakten

⁴Beachte, je nach dem, wie gut der schlecht leitende Klebstoff kontaktiert ist, sind die Aufladungseffekte und somit die Verschiebung des C1s-Signals mal größer oder kleiner.

erwähnt, die Schwierigkeit, nur 100 nm dicke Silberkontakte großflächig und vor allem intakt zu delaminieren.

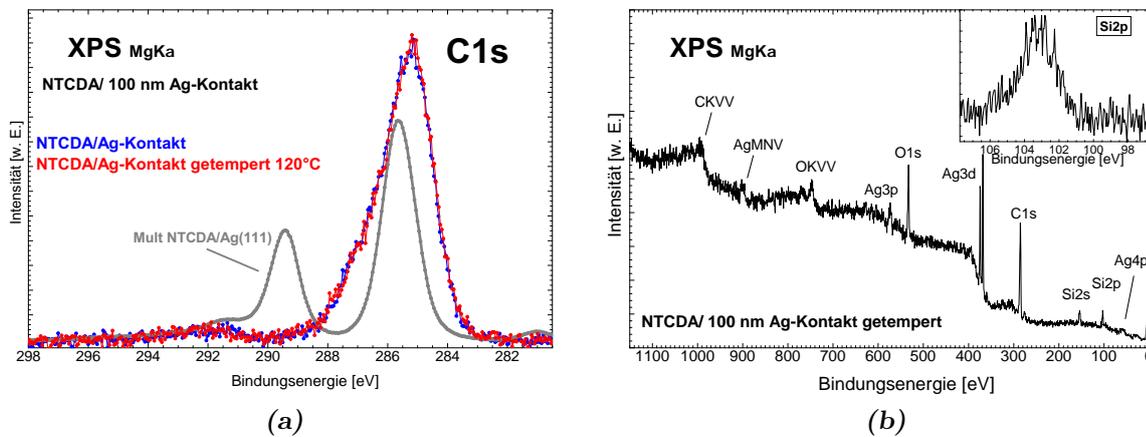


Abbildung 5.17: (a) C1s-Signal direkt nach der Delamination des Ag(100 nm)/NTCDA-Kontakts und nach 20 minütigem Heizen bei 120°C. (b) Übersichtsspektrum des getemperten Kontakts. Das Spektrum zeigt lediglich beim Si2p-Signal im Untergrund geringfügige Veränderungen.

Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche

Im nächsten Schritt wird die Grenzfläche weiterhin mit einer NTCDA-Schicht von 50 nm Dicke präpariert, doch die Silberschicht wird auf 300 nm verdreifacht. In Abb. 5.18(a) ist ein großflächig delaminierter Kontakt zu sehen (Maße ca. $5,6 \times 4,4$ mm). Es fällt auch auf, dass neben den delaminierten Kontaktstellen, die an der Klebstoffschicht haften, auch Stellen am Rand zu sehen sind, die fetzenartig vom Substrat weghängen (linker Kontaktrand). Unter diesen freihängenden Kontaktbereichen befand sich keine Klebstoffschicht. Die beachtliche Größe der offengelegten Grenzfläche zusammen mit der kleinsten Apertur (Messbereich 2 mm im Durchmesser)⁵ des Analysators ermöglichte es, den Kontakt lateral mit XPS und UPS zu untersuchen. Die nummerierten Markierungen zeigen in etwa die untersuchten Positionen an. Die wegstehenden Kontaktstellen sind zu klein, um sie mit dieser Apertur mittels PES zu untersuchen. Das Übersichtsspektrum von Position 1 in Abb. 5.18(b) zeigt repräsentativ die Verhältnisse auf der delaminierten Grenzfläche. Dass die Metallschicht Löcher aufweist, sieht man am deutlichen Si2p-Signal. Das C1s- und das O1s-Signal sind zwar stark ausgeprägt, jedoch ist auch das Ag3d-Signal deutlich sichtbar. Ebenso ist das Ag4p-Signal schwach zu erkennen. Somit befinden sich auf dem Kontakt, aller Voraussicht nach, keine geschlossenen NTCDA-Schichten.

Zur Betrachtung eventueller lateraler Unterschiede in der Molekülschicht der Probe, sind die Kohlenstoffsignale der drei Positionen in Abb. 5.19 gezeigt. Die Formen der Spektren sind ähnlich⁶. Zum Vergleich sind in Abb. 5.19 auch die passend skalierten Spektren von einer NTCDA/Ag(111)-Multilagenreferenz und einer NTCDA/Ag(111)-Monolage (gestrichelte Linien) gezeigt. Im Gegensatz zur Ag(100 nm)/NTCDA-Grenzfläche kann eine starke

⁵Diese Apertur mit 2 mm Messbereich im Durchmesser ist die kleinste wählbare.

⁶Die Energieachse des delaminierten Kontakts wurde mit Hilfe des Ag3d_{5/2}-Signals korrigiert.

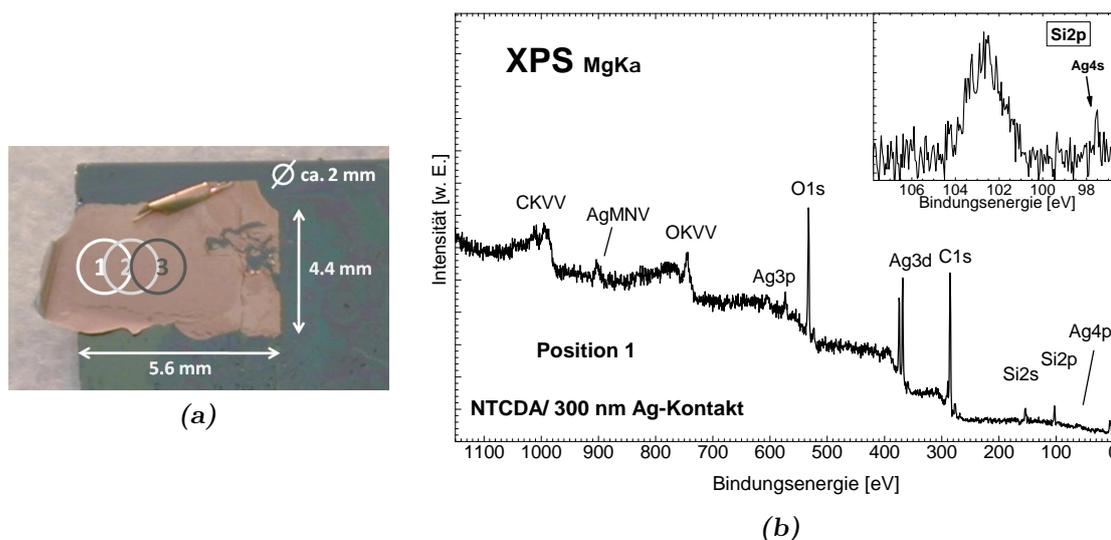


Abbildung 5.18: (a) Bild des delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Kontakts. Die Längenmaße sind angegeben. (b) Übersichtsspektrum der Position 1 des delaminierten Kontakts. Im Spektrum ist das Si2p-Signal deutlich zu erkennen.

Ähnlichkeit zwischen der Form der Spektren der delaminierten Probe und der Multilagenreferenz festgestellt werden. Basierend auf dieser Beobachtung wird das Multilagenspektrum skaliert⁷, um eine gute Übereinstimmung des Anhydridsignals mit dem Spektrum an Position 1 zu erreichen. Dies gelingt sehr gut, allerdings haben die Spektren der Probe ein deutlich stärkeres Signal bei 284,5 eV. Zwar würde das Monolagenspektrum nahe dieser Bindungsenergie Intensität zeigen, jedoch fehlt in den Spektren der Proben Intensität bei 288 eV (Anhydrid-Kohlenstoff), weshalb die zusätzliche Intensität im Hauptsignal (285,4 eV) nicht durch zusätzliche Monolagenanteile erklärt werden kann. Stattdessen wird die erhöhte Intensität auf Klebstoffbeiträge oder Verunreinigungen aus der Gasphase zurückgeführt. Bestätigt wird dies durch eine Analyse der stöchiometrischen Verhältnisse⁸ in Tabelle 5.5. Die Anteile der untersuchten Elemente sind für Position 2 und 3 relativ zueinander gleich. Der Anteil des Klebstoffs (Si) bei Position 1 ist deutlich geringer.

Das C1s-Spektrum von Position 1 wird aufgrund des geringen Klebstoffanteils im Folgenden näher analysiert. Es soll untersucht werden, inwiefern sich das Probenspektrum durch eine Kombination aus Mono- und Multilagenreferenzspektren abbilden lässt. Die Anpassung zielt darauf ab, das Anhydrid-Kohlenstoffsignal zu reproduzieren, weil das VACSEAL im Bereich von 288-291 eV kein Signal zeigt und so der NTCDA-Anteil besser erfasst wird. So kann im weiteren Verlauf der Anteil des Klebstoffs am C1s-Signal ermittelt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.20 gezeigt. Wie in Abb. 5.19 ist hier das Anhydridsignal des Multilagenspektrums in derselben Weise an das Anhydridsignal des Probenspektrums angepasst. Zusätzlich ist in diesem Fall das Monolagenreferenzspektrum in der Anpassung zum Probensignal mit einbezogen. Das Flächenverhältnis zwischen Multi- und Monolagensignal beträgt 9,3 : 1, wobei eine ähnlich gute Beschreibung des Spektrums auch ganz ohne Anteile der Monolage möglich ist. Die sich ergebende Differenz zwischen Probensignal und Summensignal

⁷Zusätzlich wurde die Referenz der Multilage um ca. 0,14 eV zu höheren Bindungsenergien geschoben, um den Anhydrid-Satelliten abzubilden.

⁸Die Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse ist in den Grundlagen auf Seite 7 zu finden.

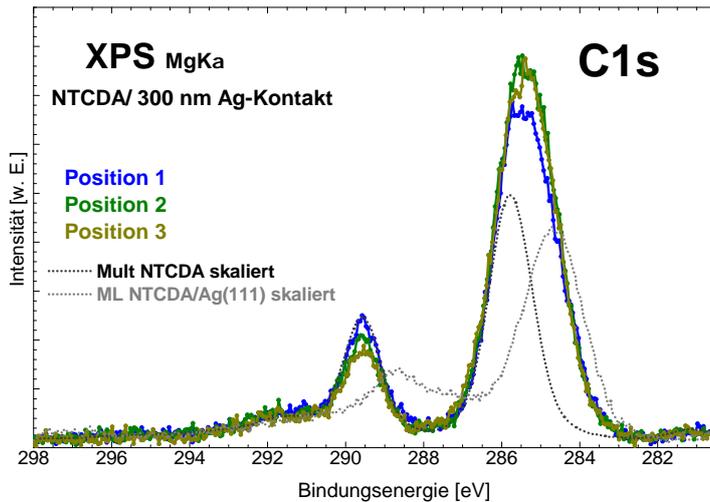


Abbildung 5.19: C1s-Spektren an drei Positionen der Probe aufgenommen. Lateral sind ähnliche Molekülschichtdicken vorzufinden. Anhand der skalierten Referenzen zeigt sich Position 1 als Stelle, mit geringerem Klebstoffanteil.

repräsentiert möglicherweise nicht nur den Kohlenstoffanteil des Klebstoffs, der durch Löcher in der Silberschicht sichtbar ist, sondern auch mögliche zusätzliche Lösungsmittelreste des Klebstoffs, die nach dem Einschleusen im UHV ausgasen können und auf der Grenzfläche adsorbieren (Gasphase). Dafür spricht der erhöhte Druck in der UHV-Kammer kurz nach dem Einschleusen. Der Klebstoffanteil ist beim C1s-Gesamtsignal viel kleiner als beim zuvor diskutierten Kontakt. Es zeigt sich also, dass durch eine dickere Silberschicht der Löcheranteil in der Metallschicht der Probe vermindert werden konnte.

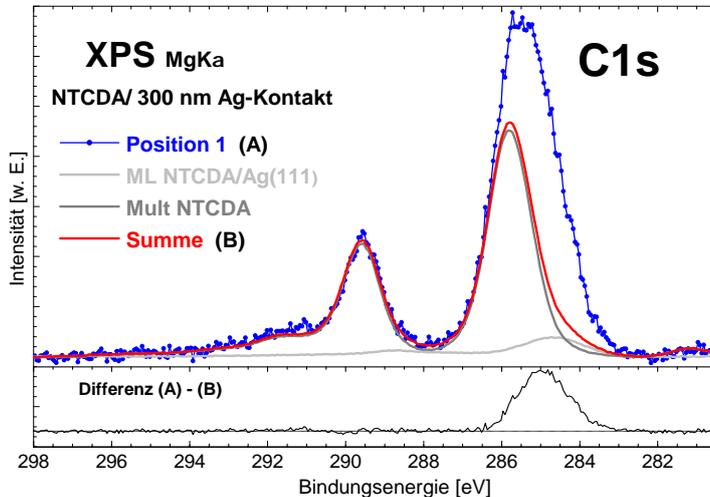


Abbildung 5.20: Reproduktion des C1s-Signals der delaminierten Ag(300 nm) / NTCDA-Grenzfläche mittels Mono- und Multilagenreferenzspektrum. Zusätzliche Kohlenstoffanteile des Klebstoffs sind durch die Differenz von Proben- und Summensignal sichtbar.

Nach den XPS-Untersuchungen wurde die Probe an denselben Stellen auch mit UPS untersucht. Nur das Spektrum der Position 1 zeigte dabei den in Abb. 5.21(a) abgebildeten Verlauf mit deutlich sichtbarem HOMO. Ansonsten war lediglich ein schwaches Knie im Bereich des HOMO zu sehen. Dies könnte auf einen möglichen Einfluss des Klebstoffs zurückzuführen sein. Die Energiekalibrierung des Signals erwies sich als schwierig, da trotz Erdung des Metallfilms keinerlei Struktur der Fermikante zu sehen war. Auch im Inset von Abb. 5.21(a), in der der Bereich um die Fermikante noch einmal vergrößert dargestellt ist, ist keine Fermikante zu sehen. Die Fermikante der Referenz ist hingegen sichtbar. Der Einsatz des Ag4d-Bandes zur Kalibrierung des Spektrums erweist sich bei diesem Kontakt als problematisch, da die elektronischen Strukturen des Substrats sich

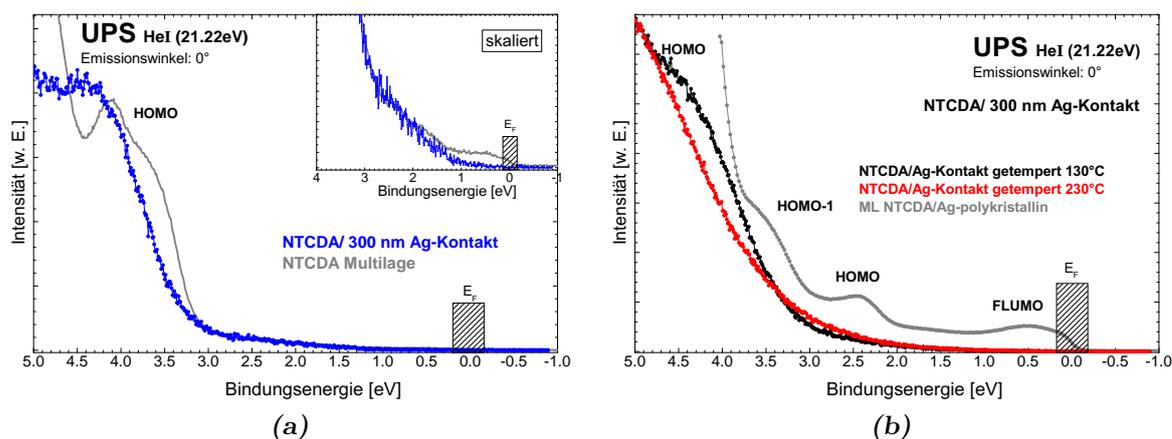


Abbildung 5.21: (a) UP-Spektrum der delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche im Bereich der Fermikante. Eine Signatur der Fermikante ist selbst im hochskalierten Inset (oben) nicht sichtbar. (b) Delaminierte Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche, die sukzessiv auf 230°C getempert wurde. Hier sind weder FLUMO noch die Fermikante zu sehen. Lediglich ein sehr schwaches HOMO-Signal einer Multilage ist nach dem ersten Heizschritt (130°C) sichtbar. Alle weiteren Heizschritte führten zu einer Schwächung im HOMO-Signal, wobei sich dabei keinerlei Signale der Molekülvalenzzustände zeigten.

nicht eindeutig zuordnen ließen. Aus diesem Grund ist ein schraffierter Bereich um 0 eV Bindungsenergie eingezeichnet. Das HOMO-Signal der NTCDA/Ag-Grenzfläche liegt im Rahmen der Unsicherheit im Bereich der HOMO-Position der Referenz. Bei der Betrachtung des HOMO-Signals des Referenzspektrums fällt eine Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie auf. Diese Schulter stammt von Ag4d-Bandstrukturen, die aufgrund von Satelliten der He-Entladungslampe, wie beispielsweise der 23,09 eV-Linie, an dieser Position spektroskopiert werden.

Für die Ausdünnung der NTCDA-Schicht wurde der Kontakt in mehreren Schritten erhitzt (130, 140, 170⁹, 180 und 230°C für je ca. 10 Minuten) und jeweils im Anschluss mit PES untersucht. Auch wenn sich die Morphologie des Metallkontakts bei diesen Temperaturen verändert, war es das Ziel, einen möglichst dünnen Molekülfilm zu erhalten. Alle C1s-Spektren zeigten nach jedem Heizschritt eine stufenweise Verringerung der Intensität. Um eine weitere mögliche thermische Zerstörung des Kontakts zu vermeiden, wurde der letzte Desorptionsschritt mit 230°C durchgeführt. Es werden im Folgenden die PES-Spektren der delaminierten und getemperten Ag/NTCDA-Grenzfläche bei 130°C gezeigt, da sich bereits bei dieser Temperatur die größten Änderungen vollzogen haben.

Abbildung 5.22 zeigt das Übersichtsspektrum der bei 130°C getemperten Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche. Bei der Betrachtung der Ag-Signale kann man Veränderungen erkennen. Nicht nur eine deutliche Zunahme des Ag3d-Signals, sondern auch ein deutlicheres Hervortreten der Ag3p- und Ag4p-Signale kann festgestellt werden. Darüber hinaus zeigt sich eine Veränderung des Untergrunds. Diese Änderungen deuten auf eine Ausdünnung der Molekülschicht hin. Der Bereich im Inset in Abb. 5.22 (oben) ist gleich skaliert wie in Abb. 5.18(b) des ungetemperten Kontakts. Beim Vergleich beider Si2p-Spektren ist ein leichter Zuwachs im Si2p-Signal der getemperten Probe zu verzeichnen. Deutlicher werden

⁹Die Grenzfläche wurde bei dieser Temperatur 10 Minuten länger geheizt.

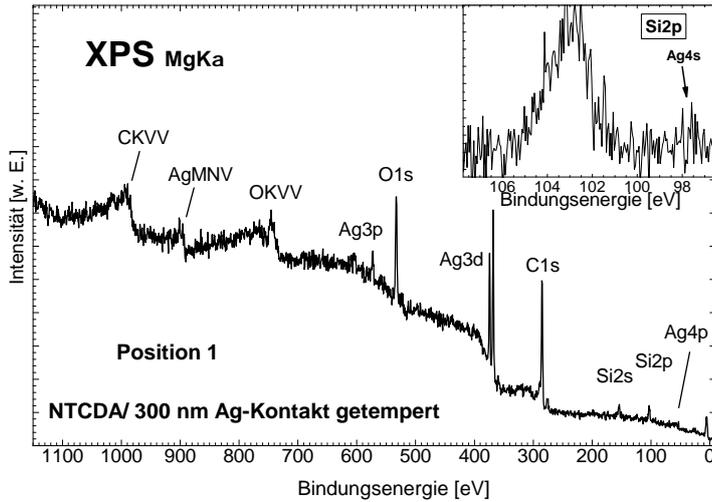


Abbildung 5.22: Das Übersichtsspektrum des delaminierten Ag(300 nm)/ NTCDA(50 nm)- Kontakts nach der Desorption der NTCDA-Schicht bei 130°C. Das Ag3p- und auch das Ag4p-Signal treten nach dem Heizschritt deutlicher hervor. Das Si2p-Signal (Inset) oben nimmt leicht an Intensität zu.

| | Position 1 | | | Position 2 | | | Position 3 | | |
|----|------------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| | RT | 130°C | 230°C | RT | 130°C | 230°C | RT | 130°C | 230°C |
| C | 77% | 61% | 59% | 63% | 60% | 60% | 64% | 59% | 58% |
| O | 14% | 22% | 22% | 21% | 22% | 21% | 21% | 20% | 19% |
| Ag | 4% | 4% | 6% | 3% | 6% | 8% | 3% | 7% | 9% |
| Si | 5% | 13% | 13% | 12% | 12% | 12% | 12% | 14% | 15% |

Tabelle 5.5: Tabelle der prozentualen Anteile der Bestandteile an drei Positionen der delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA(50 nm)-Grenzfläche. Der Beitrag des Klebstoffs (Si) ist bei Position 1 am geringsten im Vergleich zu Position 2 und 3, welche gleich in ihrer Zusammensetzung sind. (Durch Rundungen können Summenbeträge um einen Prozentpunkt vermindert sein.)

die Unterschiede beim Vergleich der stöchiometrischen Verhältnisse der Grenzfläche vor und nach dem Heizschritt. In Tabelle 5.5 werden die Verhältnisse der auf der Oberfläche befindlichen Elemente bei den drei verschiedenen Positionen jeweils vor dem Heizen, nach dem ersten Heizschritt bei 130°C und nach dem letzten (230°C) gezeigt. Es ist bei allen drei Positionen erkennbar, dass sich die größte Veränderung bereits durch das Heizen bei 130°C ergibt. Dort erhöhten sich die Anteile des Si und des Ag einerseits, und andererseits sanken die C- sowie O-Anteile deutlich. Die größten relativen Änderungen haben sich bei Position 1 ergeben. Hier verringern sich die C- und O-Anteile am stärksten, verglichen mit den anderen beiden Positionen. Der Ag-Anteil verdoppelt sich fast und der Si-Anteil verdreifacht sich beinahe. Daraus kann eine erfolgte NTCDA-Desorption geschlossen werden. Zwar steigt der Si-Anteil bei Position 1 auf das beinahe Dreifache, aber der sehr starke Anstieg bei Si ist auch den sinkenden C- und O-Anteilen zuzuschreiben. Dass der Si-Anteil aber zunimmt, wird vom Anstieg im Si2p-Signal im Inset von Abb. 5.22 unterstützt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich während des Heizens der Klebstoff ausdehnt und an manchen Stellen die darüberliegende Silberschicht aufreißt, so dass durch diese Spalten in der Metallschicht mehr vom Klebstoff im XPS sichtbar wird. Somit liegt es nahe, dass es sich bei Position 1

nach dem Heizschritt um eine Kontaktstelle mit dünnerer Molekülschicht handelt, die einen Zuwachs an Klebstoffanteilen verzeichnet, statt eines Anstiegs an Verunreinigungen aus der Gasphase. Da vor allem das Si2p-Signal in Abb. 5.22 zunimmt, wird davon ausgegangen, dass die Metallschicht durch das Heizen weiter zerstört wird.

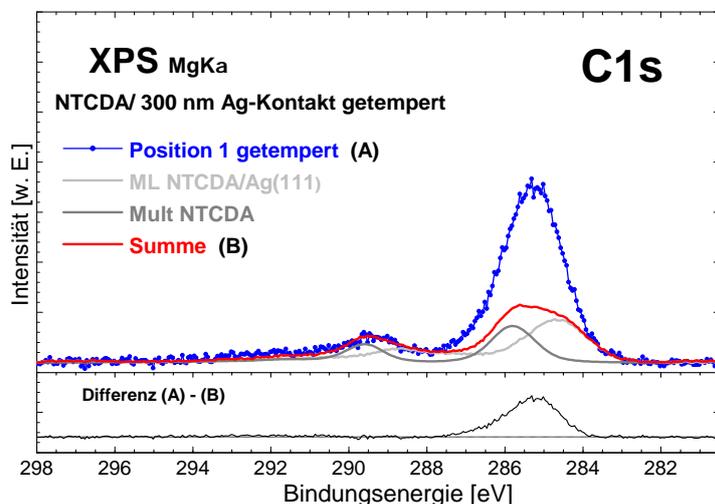


Abbildung 5.23: Eine Sukzessiv auf 230°C getemperte Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche mit Mono- und Multilagenreferenzspektren zur Reproduktion. Deutliche Intensitätsänderungen sind nach dem Heizschritt im Bereich des Anhydridsignals zu erkennen.

Inwieweit der Klebstoff die Grenzfläche nach dem Heizschritt dominiert, kann aus den Beiträgen zum C1s-Probenspektrum mit dessen Rekonstruktion aus NTCDA-Mono- und NTCDA-Multilagenreferenzspektrum (Abb. 5.23) deutlicher herausgestellt werden. Auch hier wurden die Spektren auf die Ag3d-Linie energiekalibriert und für die Anpassung eine möglichst gute Übereinstimmung an das Anhydridsignal des Probenspektrums angestrebt. Die Ausschnitte von Abb. 5.23 und Abb. 5.20 sind für eine bessere Vergleichbarkeit gleich skaliert. Es ist augenfällig, dass sich der Anteil des Multilagenspektrums stark verringert hat. Der Beitrag des Monolagenreferenzspektrums ist deutlich größer. Das Flächenverhältnis von Mono- und Multilagenspektrum liegt nunmehr bei 0,7 : 1 – das Spektrum der Multilagenreferenz wurde dabei um 0,17 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Somit liegt eine stark ausgedünnte NTCDA-Schicht vor, wobei der Klebstoff nun stark dominiert. Die Verschiebung des Multilagenreferenzspektrums kann durch ein noch vorhandene Multischicht auf dem delaminierten Kontakt erklärt werden. Ein möglicher Einfluss des durch das Heizen morphologisch veränderten Metallkontakts ist ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Die UP-Spektren der getemperten NTCDA/ 300 nm Ag-Grenzfläche in Abb. 5.21(b) sind zusammen mit einem NTCDA/Ag-polykristall-Referenzspektrum gezeigt. Beim Referenzspektrum ist FLUMO wie HOMO des NTCDA deutlich sichtbar. In den Probenspektren hingegen sind weder eine Fermikante noch Strukturen des FLUMO des NTCDA-Moleküls zu sehen. Lediglich ein schwaches Signal des HOMO ist nach dem ersten Heizschritt (130°C) noch sichtbar. Da auch hier keine Fermikante zu sehen ist, wurde wie in Abb. 5.21(a) um 0 eV ein schraffierter Bereich eingezeichnet. Jeder weitere Heizschritt (Zwischenschritte hier nicht weiter gezeigt) führte zu einer weiteren Abschwächung des HOMO-Signals, bis dieses bei 230°C nicht mehr auszumachen war. Weder ein FLUMO-Signal noch eine Fermikante haben sich dabei gezeigt. Es besteht die Annahme, dass durch das Erhitzen Moleküle bzw. Molekülbruchstücke des Klebstoffs auf die Oberfläche der Probe diffundiert sind und so das Fermisignal dämpfen.

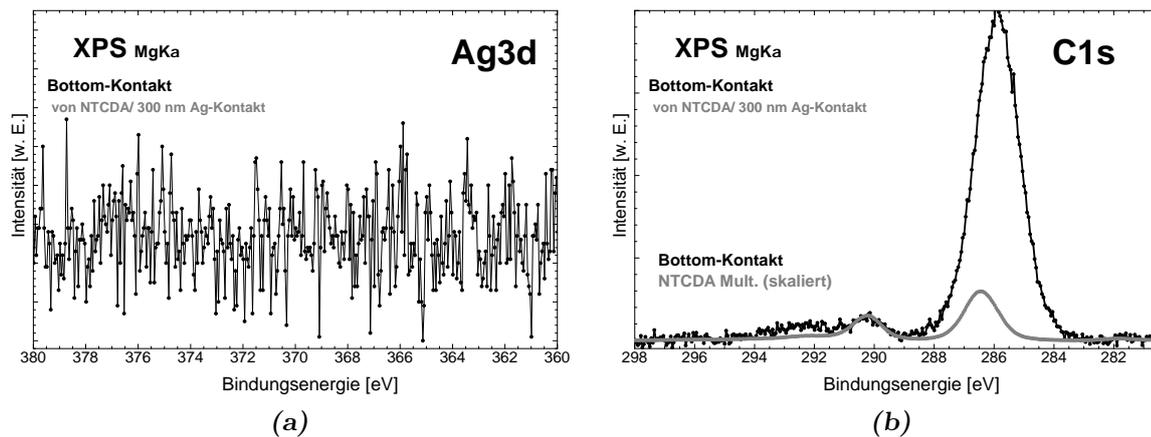


Abbildung 5.24: (a) XPS-Spektrum des Bottom-Kontakts (SiO_x -Substrat) im Bereich der Ag3d-Linien. Es lassen sich keinerlei Silber Spuren finden. (b) Kohlenstoff- wie NTCDA-Multilagenspektrum (durch Referenzspektrum repräsentiert), der sich auf dem Bottom-Kontakt befindet. Der Anteil der NTCDA-Multilagen ist klein im Verhältnis am übrigen, aus der Luft stammenden Kohlenstoff.

Um zu untersuchen, auf welche Weise der Kontakt delaminiert wurde, wird im Folgenden kurz auf den Bottom-Kontakt (SiO_x -Substrat) eingegangen. In Abb. 5.24(a) ist der Spektralbereich der Ag3d-Linien abgebildet. Es ist keinerlei Ag3d-Signal auszumachen und damit sind keinerlei Silber Spuren auf dem Bottom-Kontakt. Das bedeutet, der Kontakt wurde vollständig - ohne Löcher - delaminiert. Als Konsequenz daraus muss der Klebstoff durch Diffusion oder auch durch Veränderungen des Kontakts (Risse) während der Härtung auf den NTCDA/Ag-Kontakt gelangt sein. Abb. 5.24(b) zeigt das C1s-Signal des Bottom-Kontakts zusammen mit einem Multilagenreferenzspektrum. Die Multilagenreferenz wurde wegen Probenaufladungen (aufgrund des schlecht leitenden SiO_x -Substrats) um ca. 0,8 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, um die Signatur bei 290 eV im Probenspektrum abzubilden. Der größte Anteil am C1s-Spektrum des delaminierten Bottom-Kontakts ist neben NTCDA-Multilagen jedoch NTCDA-fremder Kohlenstoff. Dieser stammt aller Wahrscheinlichkeit nach aus der Luft, weil der Bottom-Kontakt während der Untersuchung des Top-Kontakts an Luft gelagert wurde. Jedoch lässt das angepasste Multilagenreferenzspektrum eine weitere Schlussfolgerung zu: Man kann von einem Bruchverlauf innerhalb der Molekülschicht ausgehen, der fern ab der Grenzfläche liegt.

Für das weitere Vorgehen ist es sinnvoll sich nochmals vor Augen zu führen, dass es beim delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakt zwar auf der einen Seite gelungen ist den Klebstoffanteil im Vorfeld durch eine dickere Silberschicht zu verringern, sowie die NTCDA-Schicht durch thermische Desorption auszudünnen, doch andererseits ist wahrscheinlich der Klebstoffanteil zu groß, um die entsprechenden Zustände im UPS zu beobachten. Es liegt daher nahe, die Dicke der Metallschicht im nächsten Schritt weiter zu erhöhen.

Ag(2,5 μm)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche

Beim hier besprochenen Kontakt liegt die Dicke der NTCDA-Schicht nominell bei 600 nm und die der Silberschicht bei 2,5 μm . Mit dem Schritt, die Dicke der Molekülschicht zu erhöhen, verfolgt man das Ziel, mögliche Durchkontaktierungen des Silbers durch die Molekülschicht

hindurch zu verhindern. Diese könnten der Grund für nur teilweise delaminierte und damit kleine Kontaktflächen sein. Außerdem zielt die sehr deutliche Erhöhung der Silberschichtdicke darauf ab, eventuelle Löcher in der Kontaktschicht zu vermeiden und damit den Einfluss des Klebstoffs zu vermindern.

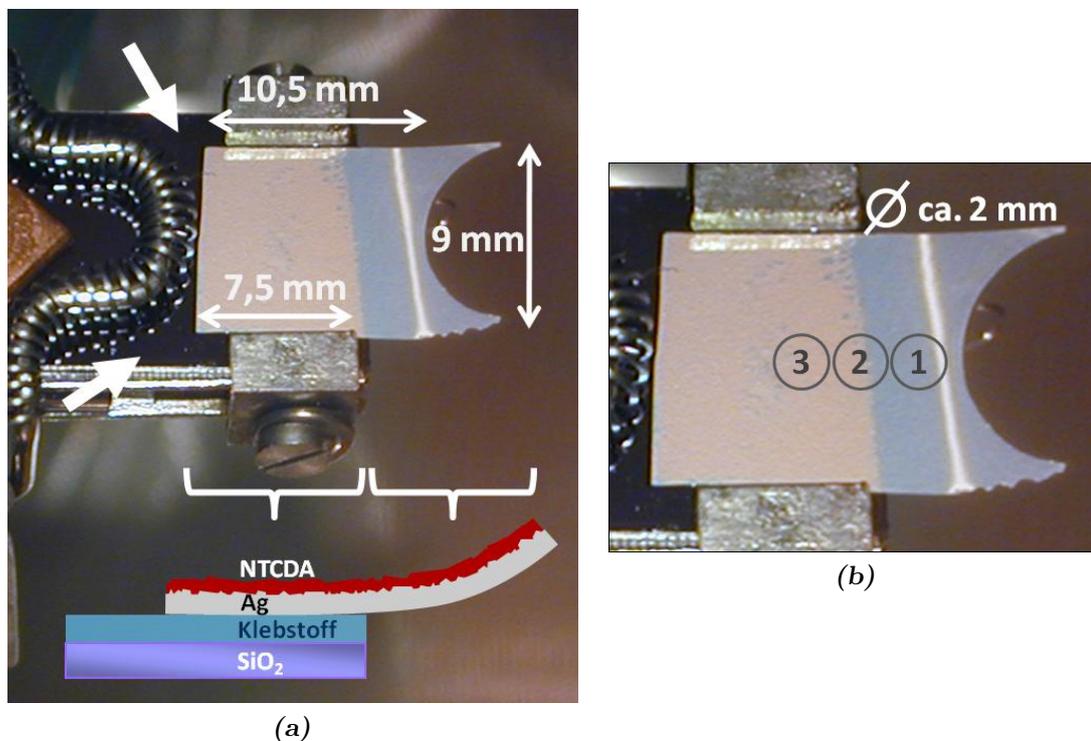


Abbildung 5.25: (a) Delaminierter Ag(2,5 μm)/NTCDA(600 nm)-Kontakt mit ca. 10,5 \times 9 mm Gesamtabmessung. Der Metallkontakt rechts der Molybdänklammern ist freistehend (Fläche mit halbreisförmigem Ausschnitt) und war nicht verklebt, was die darunter liegende Skizze verdeutlicht. (b) Nummerierte Positionen (\varnothing 2 mm) auf der Grenzfläche, die mit PES untersucht werden. (Näheres siehe Text.)

Neben dem optischen Ergebnis der Kontakt-delamination sind in Abb. 5.25 noch weitere Details gezeigt. Man sieht das Klebesubstrat (Klebstoff/SiO_x) (Pfeil), das sich unter dem delaminierten Kontakt befindet und mit Klammern aus Molybdän (ober- und unterhalb des delaminierten Kontakts) festgehalten wird. Im linken Teil des Bildes sieht man einen Bügel mit Metallspirale, welcher dazu dient, die NTCDA/Ag-Grenzfläche elektrisch zu kontaktieren. Das Bild zeigt eindrucksvoll, dass bei der Delamination des Kontakts im UHV die komplette verborgene Grenzfläche delaminiert wurde. Ferner lässt sich der Kontakt in zwei Bereiche einteilen: Den linken Teil der Grenzfläche (Maße ca. 7,5 \times 9 mm), welcher am eingespannten oxidierten Si-Wafer auf der Klebstoffschicht haftet, und den rechten Teil (Maße 3 \times 9 mm), der frei vom Klebesubstrat absteht (Abb. 5.25(a)). Der Unterschied der beiden Flächen besteht darin, dass unter der rechten Kontaktfläche kein Klebstoff vorhanden ist. Zudem ist die rechte Kontaktseite leicht nach oben gebogen, im Bild am Lichtreflex (heller Streifen) sichtbar. Eine Skizze der Anordnung ist unten in Abb. 5.25(a) angegeben, um den Probenaufbau zu verdeutlichen.

Es ist nun möglich, einen delaminierten Ag/NTCDA-Kontakt zu untersuchen, der möglichst frei von Klebstoffanteilen ist. In Abb. 5.25(b) sind die Bereiche (1, 2 und 3) angegeben (\varnothing 2 mm Messbereich bei kleinster Apertur des Analysators), die im Folgenden mit XPS und

UPS untersucht werden. Dabei ist zu beachten, dass sich in Abb. 5.25(b) bereits optische Unterschiede an den jeweiligen Positionen feststellen lassen. Ob es sich um Unterschiede in der Oberflächenstruktur des Metallkontakts oder um einen Unterschied in der Molekülbedeckung handelt, lässt sich vorerst nur vermuten. Position 1 ist auf dem gebogenen, frei hängenden Kontaktstück nahe der Kante des Klebesubstrats zu finden. Der Kontakt ist an dieser Stelle hell glänzend. Der Übergang von der hell glänzenden zur matt erscheinenden Kontaktoberfläche wird von Position 2 abgedeckt. Schließlich befindet sich Position 3 an einer Stelle, die sowohl matt erscheint, als auch komplett in dem Bereich liegt, der mit Klebstoff mit dem Si-Wafer verbunden ist.

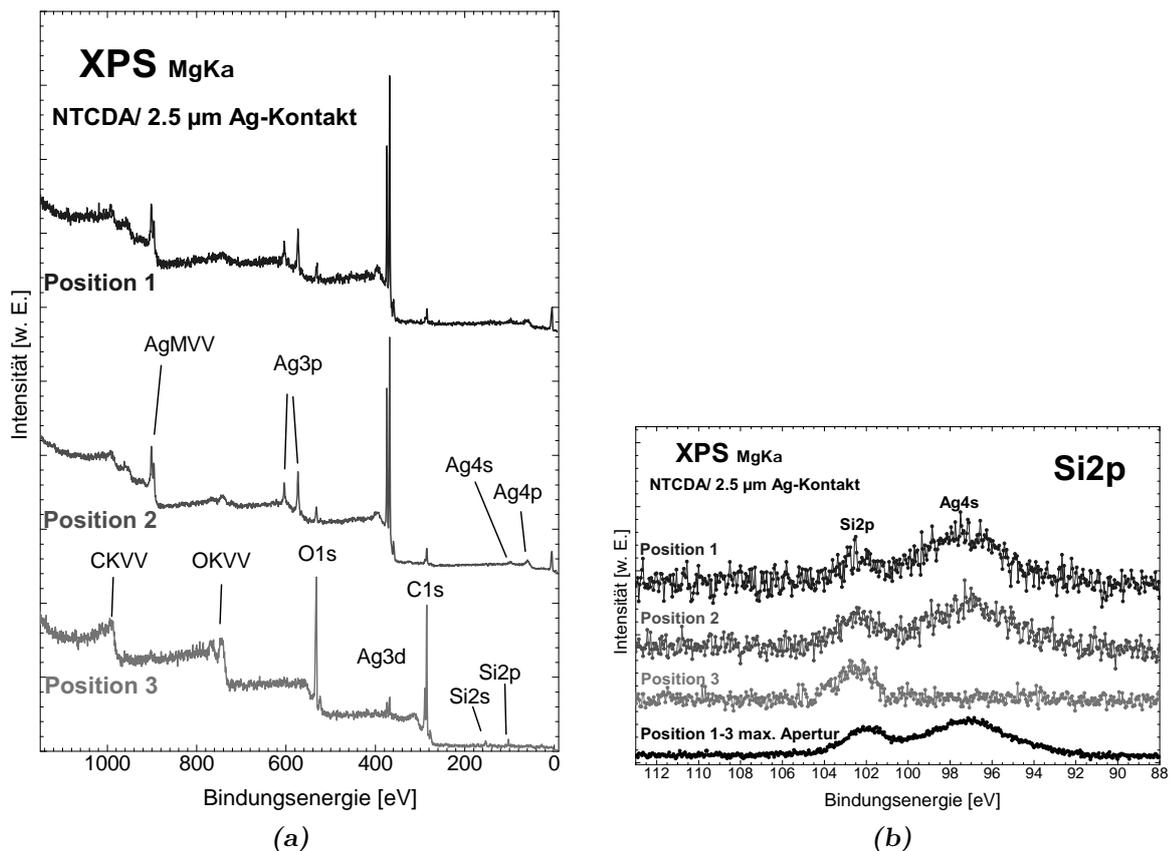


Abbildung 5.26: (a) Übersichtsspektren von Position 1 bis 3 des delaminierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakts. Während bei Position 1 und 2 das O1s- wie C1s-Signal klein und das Ag3d-Signal groß sind, ist das Ag3d-Signal beim Spektrum von Position 3 sehr schwach und das O1s- wie C1s-Signal sind sehr stark. Dies weist darauf hin, dass stark unterschiedliche Molekülschichtdicken auf der delaminierten Grenzfläche vorliegen, d.h. bei Position 3 liegen eine hohe und bei 1 sowie 2 eine geringe Molekülbedeckung vor. (b) Si2p-Spektren (intensitätsnormiert) der drei Positionen, aufgenommen mit kleinster Apertur und Messbereich von 2 mm im Durchmesser. Zusätzlich ist ein Spektrum gezeigt, das mit der maximalen Apertur von ca. 10 mm Messbereich aufgenommen wurde und in etwa den Bereich aller drei Positionen abdeckt. Die drei Positionen zeigen unterschiedliche Beschaffenheiten. (Näheres siehe Text.)

Die Übersichtsspektren von Position 1 – 3 sind in Abb. 5.26(a) zusammen dargestellt. Die jeweiligen Bestandteile sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur einmal aufgeführt. Beim Vergleich der Spektren fallen Ähnlichkeiten zwischen den Spektren von Position 1 und 2 auf. Das Spektrum von Position 3 hingegen zeigt starke Unterschiede. Während bei den

Spektren von Position 1 und 2 das O1s- und das C1s-Signal klein und das Ag3d-Signal groß sind, ist beim Spektrum von Position 3 das Gegenteil der Fall: Hier ist das Ag3d-Signal sehr klein und das O1s- und C1s-Signal sind sehr stark. Zudem sind das Ag3p- und das Ag-Auger-Signal (AgMVV) nicht sichtbar. Die starke Dämpfung der Silbersignale kann nur von einer dicken Molekülschicht herrühren. Andererseits sind demzufolge bei Position 1 und 2 eher dünne Molekülschichten vorhanden. Darüber hinaus fällt bei der Betrachtung der Signalintensitäten von Ag3d und C1s in den Spektren von Position 1 und 2 auf, dass bei keiner delaminierten Grenzfläche zuvor, sei es mit PTCDA- oder NTCDA-Molekülen, das Signalverhältnis zum Ag3d-Signal so klein ist, wie bei dieser Probe.

Die Frage nach dem Einfluss des Klebstoffs lässt sich in Abb. 5.26(b) mit den Intensitätsnormierten Si2p-Spektren beantworten. Neben den drei Positionen, die mit einem Messbereichsdurchmesser von 2 mm aufgenommen wurden, ist zusätzlich ein Spektrum gezeigt, das mit der maximalen Apertur und ca. 10 mm Messbereich im Durchmesser aufgenommen wurde und in etwa den Bereich aller drei Positionen abdeckt. Bei allen Spektren sind Signale des Klebstoffs (Si2p) zu sehen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Intensität der Si2p-Signale ca. um die Hälfte kleiner sind als die jeweiligen Ag4s-Signalintensitäten¹⁰. Vergleicht man die Intensitäten der Si2p- und Ag4s-Signale mit jenen der vorherigen delaminierten Kontaktfläche (Ag(300 nm)/NTCDA), wie im Inset der Abb. 5.18(b) auf Seite 61 dargestellt, wird dort das Ag4s-Signal vom Si2p-Signal überragt. Dieses zeigt, wie gering der Anteil des Klebstoffs bei dieser delaminierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Grenzfläche ist (siehe dazu auch Tabelle 5.6).

Es erscheint jedoch merkwürdig, ein Klebstoffsignal an einer Stelle (Position 1) zu erhalten, die nicht mit dem Klebesubstrat verklebt und frei hängend vorliegt. Es könnte sein, dass dieser Klebstoff auf andere Weise durch die Silberschicht hindurch tritt. Wie später in Abschnitt 5.2.2.2 auf Seite 87 bei der lichtmikroskopischen Untersuchung gezeigt wird, befindet sich genau im Bereich von Position 1 ein Loch. Durch dieses ist vermutlich der Klebstoff im XPS zu sehen. Dieses Loch muss mechanisch während der Delamination des Kontakts entstanden sein. Fraglich ist jedoch, wie Klebstoff an eine Stelle des Kontakts kommen kann, die nicht mit dem Klebesubstrat verklebt wurde. Da sich Position 1 nahe am darunter liegenden Rand des Klebesubstrats befindet, können zwei Möglichkeiten zutreffen: Zum einen kann sich beim Verkleben ein Klebstoffmeniskus vom Klebesubstrat zum Metall hin ausgebildet haben oder zum Anderen kann bei der Verklebung der Metallkontakt auf dem flüssigen Klebstoff verrutscht sein, so dass sich an Position 1 Klebstoff befindet. Andererseits wäre es auch möglich, dass es sich über die Gasphase ergeben hat.

Die C1s-Spektren von Position 1 bis 3 in Abb. 5.27 wurden mit kleinster Apertur und 2 mm Messbereich aufgenommen. Das Spektrum, das den gesamten Bereich von Position 1 bis 3 abdeckt, wurde wie die NTCDA-Referenzspektren mit maximaler Apertur aufgenommen (ca. \varnothing 10 mm Messbereich). Vergleicht man die intensitätsnormierten C1s-Spektren der Proben mit den Referenzen, fallen mehrere Gemeinsamkeiten auf: Das Spektrum von Position 1 hat nicht nur im Bereich des Anhydrid-Kohlenstoffs (ca. 289 eV) und des C1s-Hauptsignals sehr große Ähnlichkeit mit dem Monolagenreferenzspektrum, sondern es stimmt auch bindungsenergetisch mit diesem überein. Position 3, die in Abb. 5.26(b) kein Ag4s-Signal aufweist,

¹⁰Eine Ausnahme bildet dabei das Spektrum von Position 3, welches im Gegensatz zu den anderen Spektren kein Ag4s-Signal zeigt. Dies kann allerdings auf die dicke NTCDA-Schicht an dieser Position zurückgeführt werden.

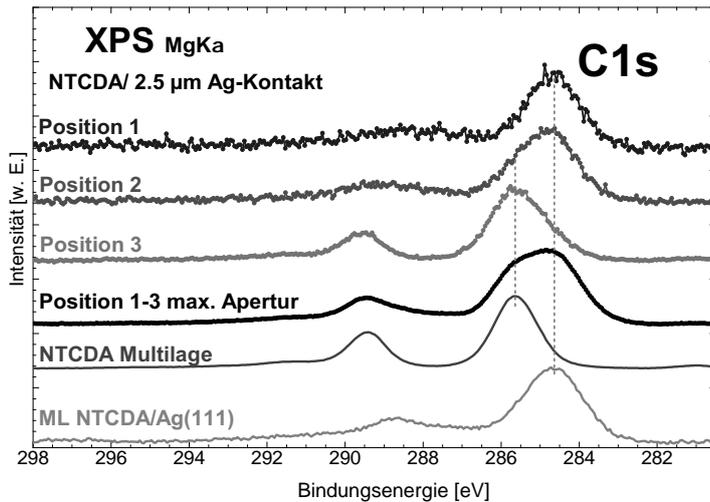


Abbildung 5.27: C1s-Spektren, die an drei verschiedenen Stellen des delaminierten Ag(2,5 µm)/ NTCDA-Kontakts aufgenommen wurden, im Vergleich mit Referenzspektren von Multi- und Monolagen. Der Kontakt weist Stellen mit unterschiedlichen NTCDA-Bedeckungen auf. Es sind Bereiche mit Mono- und Multilagenbedeckungen vorhanden.

stimmt im C1s-Spektrum in Form und energetischer Lage mit dem Multilagenspektrum überein. Position 2, der Übergangsbereich zwischen dem verklebten- und dem frei hängenden Teil des Kontakts, der in Abb. 5.25(b) optisch sichtbare Oberflächenunterschiede aufweist, zeigt im C1s-Spektrum eine leichte Schulter bei ca. 285,5 eV. Diese Schulter liegt auf der Energieachse im Bereich der Multilagenreferenz. Sehr deutlich ist die Schulter der Multilage im C1s-Spektrum, das alle drei Positionen abdeckt. Wie die Übersichtsspektren, jedoch detaillierter, zeigen die C1s-Spektren in Abb. 5.27 sehr deutlich, dass es nach der Delamination laterale Unterschiede vom Multi- bis Monolagenbedeckung des NTCDA auf dem Metallkontakt gibt. Die Bruch durch die NTCDA-Schicht verläuft demnach nicht homogen sondern abrupt.

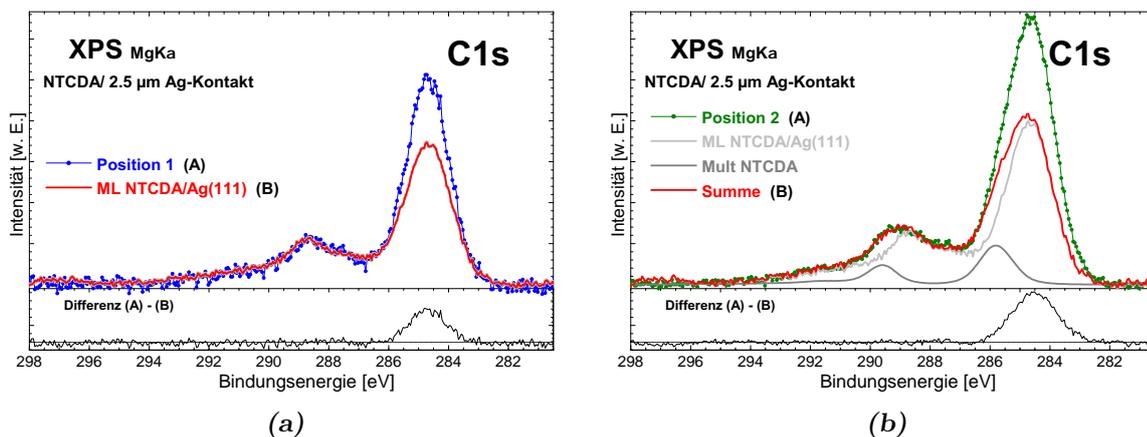


Abbildung 5.28: (a) Reproduktion des C1s-Signals an Position 1 des delaminierten Ag(2,5 µm)/ NTCDA-Kontakts mit dem Monolagenreferenzspektrum. Die Differenz der Signale zeigt den Beitrag des Klebstoffs zum Spektrum (b) Reproduktion des C1s-Signals (Position 2) mit Mono- und Multilagenreferenzspektrum (Flächenverhältnis Multilage : Monolage = 0,2 : 1). (Näheres siehe Text.)

Weil die NTCDA-Schichten bei Position 1 und 2 des delaminierten Ag/NTCDA-Kontakts sehr dünn sind, werden diese genauer untersucht. Es werden wie bei anderen Kontakten auch die entsprechenden C1s-Spektren als eine Summe aus Mono- und Multilagenspektrum

abgebildet. In Abb. 5.28(a) wird das C1s-Spektrum von Position 1 mit dem Monolagenreferenzspektrum abgebildet. Im Bereich des Anhydrid-Kohlenstoffs (ca. 289 eV) stimmt die Referenz sehr gut mit dem Signal der Probe überein. Im Bereich des C1s-Hauptsignals beruht die Diskrepanz darauf, dass der Klebstoff seinen Anteil zum Signal beiträgt. Ein möglicher Multilagenbeitrag zum Probensignal kann nicht gefunden werden (eine Hinzunahme des Multilagenreferenzspektrums zum Monolagenspektrum konnte die Anpassung an das Probensignal nicht verbessern). Der Anhydrid-Kohlenstoff beim C1s-Spektrum von Position 2 in Abb. 5.28(b) konnte hingegen nur mit einer Kombination aus Mono- und Multilagenspektrum reproduziert werden. Für eine gute Anpassung wurde das Signal der Multilage um ca. 0,17 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Verschiebung des Multilagenreferenzspektrums ist gering und kann erklärt werden (siehe oben). Multilagen- und Monolagenspektrum stehen dabei im Flächenverhältnis von 0,2 : 1.

Die Reproduktion der C1s-Spektren von Position 1 und 2 bestätigt, dass es sich an diesen Stellen um sehr dünne NTCDA-Schichten handelt. In beiden Fällen sind zudem geringe Anteile des Klebstoffs vorhanden (siehe Differenz). Im Fall von Position 1 ist sogar nur eine einzige Moleküllage NTCDA vorhanden. Dadurch, dass für den Analysator die kleinste Apertur und damit ein Messbereich von 2 mm Durchmesser gewählt wurde, kann die Größe des Bereichs für die Monolage auf ≥ 2 mm geschätzt werden. Mit der Monolagenschicht auf dem delaminierten Ag/NTCDA-Kontakt (Position 1) kann unmittelbar die Wechselwirkung zwischen NTCDA und dem Metallkontakt untersucht werden. Dabei ist zu beachten, dass der Kontakt für eine thermische Ausdünnung der Moleküllschicht nicht geheizt wurde. Sowohl der Metallkontakt als auch die adsorbierten NTCDA-Moleküle, liegen (fast) thermisch unbeeinflusst vor¹¹. Bevor der Bereich von Position 1 auf der NTCDA/Ag-Grenzfläche mit UPS untersucht wird, soll zunächst sehr kurz auf die stöchiometrischen Zusammensetzungen an den drei Positionen auf der Grenzfläche eingegangen werden.

| | Position 1 | Position 2 | Position 3 |
|----|------------|------------|------------|
| C | 44% | 52% | 72% |
| O | 18% | 20% | 25% |
| Ag | 37% | 23% | 1% |
| Si | 1% | 5% | 2% |

Tabelle 5.6: Tabelle der prozentualen Anteile der Bestandteile an drei Positionen der delaminierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Grenzfläche. Der Beitrag des Klebstoffs (Si2p) ist bei Position 1 am geringsten. (Durch Rundungen können Summenbeträge um einen Prozentpunkt vermindert sein.)

In Tabelle 5.6 sind die stöchiometrischen Verhältnisse der drei Positionen aufgelistet. Um den Grad der Bedeckung durch NTCDA qualitativ nachzuprüfen, eignet sich die Betrachtung des prozentualen Anteils des Silbers am besten. Hier zeigt sich, dass die Molekülbedeckung bei Position 3, aufgrund des relativ kleinen Ag-Signals am größten und analog bei Position 1 am geringsten ist. Generell ist der prozentuale Anteil des Si bei allen Positionen sehr klein. Die Erhöhung der Silberschichtdicke auf 2,5 μm kann demnach den Einfluss des Klebstoffs

¹¹Lediglich bei der Aushärtung des Klebstoffs (80°C für 8 Stunden) wurde der Kontakt thermisch beeinflusst.

stark verringern. Ob der Klebstoff bei der Verklebung durch Diffusion bzw. während der Härtung oder durch die Gasphase an die Grenzfläche von NTCDA und Silber gelangt, kann dabei nicht beantwortet werden. Dass der Klebstoffanteil bei Position 1 sehr klein ist, verdeutlichen die in Tabelle 5.6 angegebenen Werte.

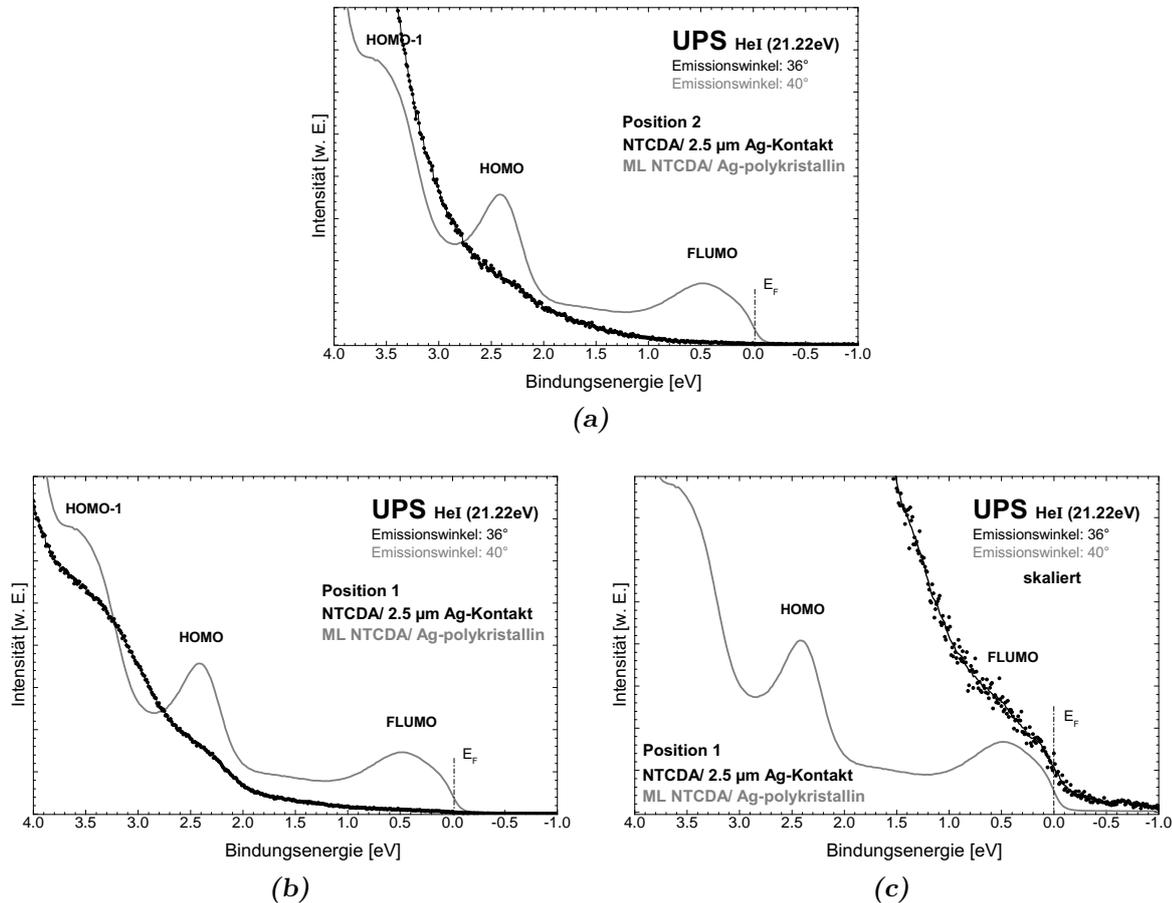


Abbildung 5.29: (a) UP-Spektrum Position 2. Trotz Skalierung ist das HOMO sehr schwach ausgeprägt. Grund könnte der Einfluss des vorhandenen Klebstoffs sein. (b) Spektrum von Position 1. Neben dem HOMO-1 ist auch das HOMO zu sehen. Jedoch kann kein FLUMO ausgemacht werden. (c) Skaliertes Spektrum von Position 1. Nach Skalierung des Spektrums kann im Bereich des FLUMO eine angedeutete Struktur ausgemacht werden. Die Fermikante ist deutlich sichtbar. (Weiteres siehe Text.)

In Abb. 5.29(b)(c) sind die UP-Spektren der delaminierten Ag/NTCDA-Grenzfläche bei Position 1 im Vergleich mit einem Monolagenreferenzspektrum dargestellt. Die Referenz besteht aus einer Monolage NTCDA auf polykristallinem Silbersubstrat. Diese Referenz wurde gewählt, um den Bedingungen der NTCDA/Ag-Kontaktgrenzfläche so nahe wie möglich zu kommen. Alle Spektren wurden auf die Position der Fermikante kalibriert und zur besseren Vergleichbarkeit skaliert. Das Referenzspektrum zeigt in Abb. 5.29(b) neben dem HOMO-1- auch das HOMO- und FLUMO-Signal des NTCDA. Dabei stimmt die HOMO-Position der Referenz mit Werten aus der Literatur (siehe Tabelle 5.4 Seite 57) überein. Das FLUMO-Signal der Referenz befindet sich ca. 0,5 eV unterhalb der Fermikante. Dieses ist gegenüber der Ag(111)-Referenz (Tabelle 5.4) um 0,1 eV weiter von der Fermikante entfernt, was jedoch innerhalb des Fehlers liegt. Der Unterschied kann dadurch erklärt werden,

dass NTCDA, wie PTCDA an unterschiedlichen Substraten unterschiedlich stark bindet. Das PTCDA-FLUMO, beispielsweise, liegt energetisch bei einem Ag(110)-Substrat um 0,3 eV tiefer als beim Ag(111)-Substrat (vgl. dazu Tabelle 5.1 Seite 37).

Im skalierten Spektrum von Position 1 (Abb. 5.29(c)) kann andeutungsweise eine Struktur im Bereich des FLUMO ausgemacht werden, welche jedoch für eine genaue Bestimmung zu schwach ist. Während bei Position 1 andeutungsweise das FLUMO aber dafür das HOMO-1 sowie HOMO deutlich im Spektrum sichtbar sind, zeigt das skalierte UP-Spektrum von Position 2 in Abb. 5.29(a) nur ein schwach erkennbares HOMO. Dies könnte am Einfluss des Klebstoffs liegen. Dies legt den Schluss nahe, dass bei geringeren Klebstoffanteilen HOMO und FLUMO deutlicher sichtbar werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es mit einer $2,5 \mu\text{m}$ dicken Silberschicht gelingt, den Klebstoffanteil auf dem Kontakt zu verringern und die Ag/NTCDA-Grenzfläche zu hundert Prozent zu delaminieren. Durch eine geschickte Delamination können Kontaktbereiche erschlossen werden, die darunter keine Klebstoffschicht und darüber Monolagenbedeckung aufweisen. Eine thermische Ausdünnung der Molekülschicht ist damit nicht notwendig und es gelingt durch einen geringeren Klebstoffanteil ($\leq 1\%$) die Valenzzustände besser zu untersuchen. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Klebstoff eine UPS-Untersuchung stark beeinflusst. Für die Untersuchung verborgener Grenzflächen ist dieser delaminierte Kontakt wegweisend für weiterführende Untersuchungen.

Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche

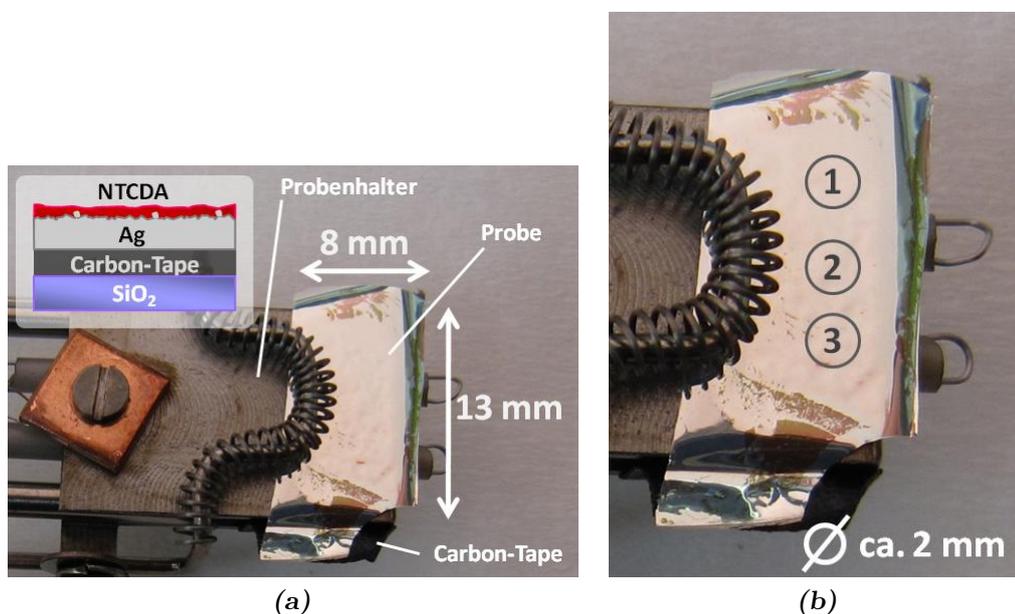


Abbildung 5.30: (a) Delaminierter Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Kontakt mit ca. $13 \times 8 \text{ mm}$ Gesamtmaßung. Unten rechts ist schwarz der Klebestreifen (Carbon-Klebeband) sichtbar. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Carbon-Klebebands wurde der Kontakt mit einer Vorrichtung (Bügel mit Metallspirale) kontaktiert. Das eingezeichnete Piktogramm verdeutlicht die Schichtabfolge der Probe. (b) Nummerierte Positionen ($\varnothing 2 \text{ mm}$) auf der Grenzfläche, die mit PES untersucht wurden.

Im vorangegangenen Abschnitt konnte durch die Erhöhung der Metallkontaktstärke der Einfluss des Klebstoffs stark reduziert und der Kontakt vollständig delaminiert werden. Im Folgenden wird ein delaminierter Kontakt diskutiert, dessen Silberschicht eine Dicke von 5 μm und die NTCDA-Schicht eine von 600 nm aufweist. Bei verschiedenen Präparationen dieser 5 μm -Kontakte fiel auf, dass sich die Silberschichten sehr leicht delaminieren lassen. So kann man für die Delamination im UHV auf den Einsatz des VACSEAL verzichten und stattdessen einen UHV-tauglichen Klebestreifen (Carbon-Klebeband) verwenden. Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, dass der Kontakt für eine Aushärtung des Klebstoffs nicht erwärmt werden muss und damit mit weniger Diffusion gerechnet werden kann. Zudem ist der Kontakt thermisch völlig unbeeinflusst. Mit dem Carbon-Klebeband besteht allerdings dennoch die Möglichkeit, dass etwaige Bestandteile durch ein Ausgasen im UHV auf den delaminierten Kontakt gelangen. Auch bei diesem Kontakt wurde die offengelegte Grenzfläche lateral an drei Stellen ($\varnothing 2$ mm Messbereich bei kleinster Apertur des Analysators) auf Unterschiede in der Molekülbedeckung untersucht. In Abb. 5.30 ist der delaminierte Ag (5 μm)/NTCDA-Kontakt mit entsprechender Bemaßung (a) und eingezeichneten Positionen (b) gezeigt. Die eingesetzte Skizze in Abb. 5.30(a) (oben) verdeutlicht die im Bild nicht unmittelbar sichtbare Schichtfolge.

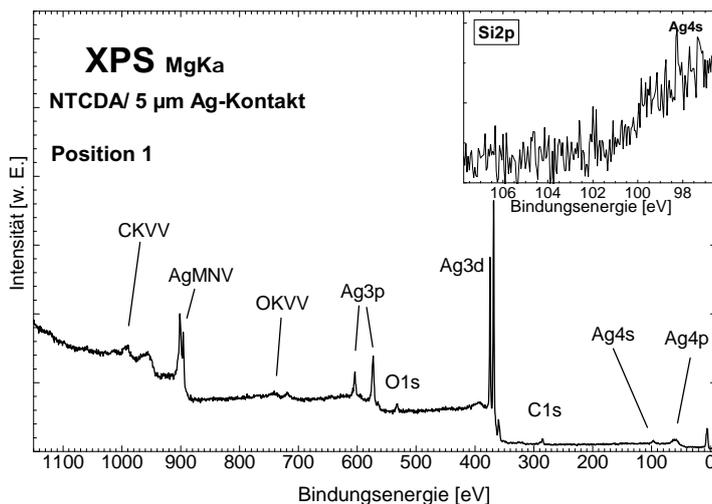


Abbildung 5.31: XPS-Übersicht aufgenommen an Position 1 des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts. Das Ag3d-Signal ist dominierend. Es handelt sich somit um einen Kontakt mit geringer Molekülbedeckung. Im Inset (oben) kann kein Si2p-Signal detektiert werden. Auch zeigt das Spektrum keinerlei zusätzliche Bestandteile.

In Abb. 5.31 ist das Übersichtsspektrum von Position 1 (exemplarisch für alle drei Positionen) zu sehen. Es fällt ein großer Unterschied zwischen den Intensitäten des Ag3d- und des C1s- bzw. O1s-Signals auf. Das Ag4s-Signal ist deutlich zu erkennen. So handelt es sich ebenfalls um eine offengelegte Grenzfläche, die nach dem Trennen eine sehr dünne NTCDA-Schicht aufweist. Im Inset in Abb. 5.31 ist kein Si2p-Signal sichtbar. Da weder im Übersichtsspektrum noch im vergrößerten Ausschnitt Hinweise auf weitere Komponenten außer eventuellen Kohlenwasserstoffverbindungen des Klebestreifens gefunden werden, geht man davon aus, dass mit keinem Einfluss des Klebestreifens auf die Spektren zu rechnen ist.

Abbildung 5.32(a) zeigt neben dem C1s-Mono- und dem Multilagenreferenzspektrum auch die C1s-Probenspektren des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts, die an drei verschiedenen Positionen der Probe aufgenommen wurden. Alle drei Probenspektren zeigen Anteile des Mono- und Multilagenspektrums. Ausgeprägt sind die Schultern (vom Monolagenanteil) am Signal des Ring-Kohlenstoffs auf der Seite niedriger Bindungsenergie. Es zeigt sich anhand der Spektren, dass es auch hier laterale Unterschiede in der NTCDA-Schichtdicke

gibt. Die Gesamtschichtdicke liegt jedoch im Bereich einiger weniger Lagen. Demnach findet man nach der lateralen Untersuchung bei Position 3 eine höhere Bedeckung mit NTCDA (möglicherweise Inselwachstum) und die niedrigste bei Position 1.

Das Flächenverhältnis von Multi- zu Monolagensignal an Position 1 wird im Folgenden näher untersucht. In Abb. 5.32(b) ist die Reproduktion des C1s-Signals von Position 1 mittels Referenzspektren aus Mono- und Multilage gezeigt. Das Flächenverhältnis von Multi- zu Monolagensignal beträgt hier 0,61 : 1 (Die Flächenverhältnisse der anderen Positionen sind: Position 2 (0,9 : 1), Position 3 (1,2 : 1)). Dabei wurde das Multilagenspektrum nicht energetisch verschoben. Die Differenz $A - B$ aus Probensignal und Summenspektrum (Summe aus Monolagen- und Multilagenreferenzspektrum) zeigt, wie gut die Beschreibung des Spektrums als Summe der Spektren von Mono- und Multilagenreferenz funktioniert und zeigt darüber hinaus keinerlei Anteile eines Klebstoffs (Klebestreifen). Der Anteil der Multilage ist im Vergleich zum vorhin diskutierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakt etwas höher. Es wird vermutet, dass NTCDA-Bedeckungen im Monolagenbereich wie sie beim Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakt zu finden waren, vom Delaminationsvorgang abhängen, denn die Kontakte mit 2,5- und 5 μm Silberkontaktdicke wurden unter denselben Bedingungen präpariert (siehe Abschnitt 3.1.1 auf Seite 12).

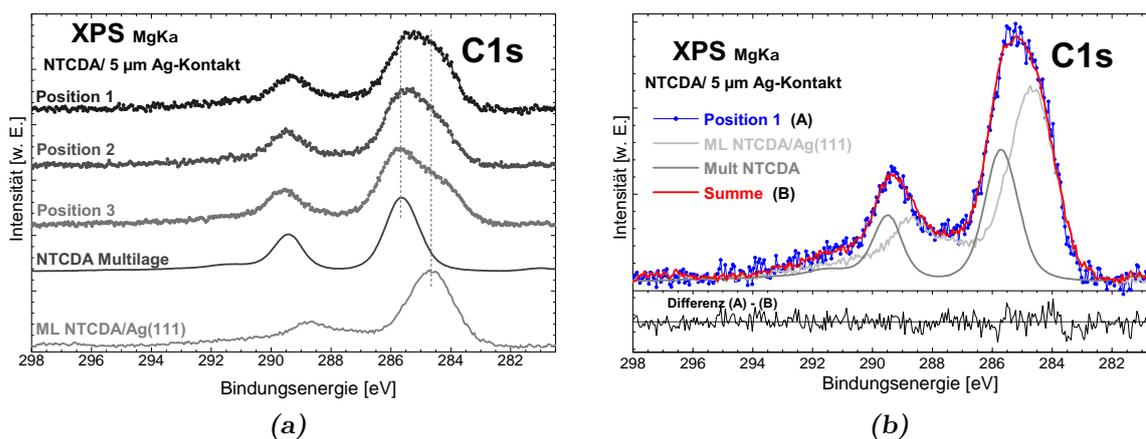


Abbildung 5.32: (a) C1s-Spektren an verschiedenen Stellen des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts. Die NTCDA-Schichtdicke zeigt laterale Unterschiede auf. (b) Reproduktion des C1s-Signals der Position 1 (dünnste NTCDA-Schicht) des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts. Die Differenz der Signale zeigt keinerlei Beitrag des Klebestreifens zum Spektrum. Das Flächenverhältnis von Multi- und Monolagensignal ist 0,61 : 1. Das Multilagenspektrum wurde dabei energetisch nicht verschoben.

Es kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, inwieweit die Art des Delaminationsvorgangs (Hebelkraft, Winkel, Delaminationsgeschwindigkeit, Verformung des Kontakts) auf die Molekülschichtdicke Einfluss nimmt, so dass beispielsweise beim Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakt (Seite 67) der frei hängende Kontakt Monolagenbedeckung und der fest verklebte, starre Kontaktteil Multilagen aufweist. Wie bereits erwähnt, untersuchten *Gador et al.* die molekulare Orientierung von NTCDA Multi- sowie Monolagen und kamen zu der Erkenntnis, dass sich die erste Moleküllage flach auf dem Substrat ausbildet und die weiteren 2-3 Lagen zum größten Teil auch [45]. Ferner wurde auch ausgeführt, dass von *Gador, Shklover und Groh et al.* festgestellt wurde, dass bei weiterer Bedeckung sich die NTCDA-Moleküle nicht mehr parallel zum Substrat und zu den vorherigen, flach liegend adsorbierten Molekülen

anordnen [45, 48, 49]. Bei der Betrachtung der Wachstumsmodelle auf Seite 10 kann die NTCDA-Schicht in zwei Bereiche unterteilt werden, den stärker wechselwirkenden direkt flach auf dem Substrat liegenden und den stehenden Bereich, in dem die Moleküle mit van-der-Waals-Kräften miteinander wechselwirken. Eine Ausrichtung der Moleküle wird bei den mehrere Nanometer dicken Schichten, wie sie in dieser Arbeit hergestellt wurden, nicht in der Ordnung zu finden sein, wie es im Modell des Delaminationsvorgangs in Abb. 5.33 zu sehen ist. Das Bild soll jedoch verdeutlichen, dass es Moleküle gibt, die direkt mit dem Metall wechselwirken (eine einzige Lage) und damit stärker an das Metall gebunden sind als der übrige Teil der Moleküle, die nicht im direkten Kontakt mit dem Metall stehen. Die senkrechten Balken sollen dabei das allgemeine Stehen der Moleküle darstellen. Wird der Metallkontakt während der Delamination mechanisch verformt, wie im Schaubild in Abb. 5.33 dargestellt, entsteht eine Verspannung, die die Bindung zwischen den Molekülen schwächt, wodurch diese Bindungen leichter aufgebrochen werden können. Da die direkt mit dem Metall in Berührung stehende Molekülschicht sehr stark mit dem Metall wechselwirkt, bleibt diese nach der Delamination alleine übrig. Wenn dieses einfache Modell stimmt, sollte es möglich sein, durch einen flexiblen Metallkontakt die Lage der Bruchlinie in der Molekülschicht so zu verschieben, dass diese vorzugsweise zwischen erster und zweiter Moleküllage liegt, wodurch gezielt Monolagen während der Delamination hergestellt werden können. Damit wäre eine thermische Desorption überflüssig.

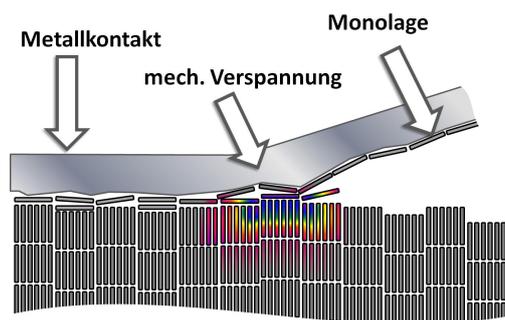


Abbildung 5.33: Speklatives Modell des Delaminationsvorgangs: Während der Delamination entsteht durch einen flexiblen Metallkontakt eine Verspannung, die dazu führt, dass die Bindung an der Diskontinuität energetisch ungünstig wird. Dadurch wird die Diskontinuitätslinie zur Bruchlinie in der organischen Schicht, die sich direkt am Metallkontakt befindet, so dass auf dem delaminierten Kontakt Monolagen zurückbleiben. (Näheres siehe Text.)

Wie bereits oben diskutiert, gibt es keine Hinweise auf vom Klebestreifen herrührende Kontaminationen. Daher kann erwartet werden, dass die Untersuchung mit UPS für diese Proben gut möglich ist. In Abb. 5.34(a) ist das UP-Spektrum von Position 1 im Vergleich mit weiteren Referenzspektren, bestehend aus einer Monolage NTCDA auf unterschiedlichen Silbersubstraten, aufgeführt. Alle Spektren wurden bei etwa 0° Emissionswinkel aufgenommen; die Energieskala wurde mit der Position der Fermikante kalibriert. Das Probenspektrum zeigt sämtliche Signaturen der Referenzen (vgl. dazu auch Abb. 5.34(b)). So ist neben HOMO-1 und HOMO vor allem auch das FLUMO zu sehen. Es ist zu erkennen, dass das HOMO der polykristallinen- und der Ag(111)-Referenz bei ca. 2,4 eV liegt und das der Probe bei 2,5 eV. Das HOMO des Ag(110)-Referenzspektrums ist aufgrund des schwachen Signals nur mit größerem Fehlerbalken bestimmbar, da der Emissionswinkel bei 0° liegt. Mit den Ausschnitten in Abb. 5.34(b) kann das FLUMO der Spektren genauer untersucht werden. Während das FLUMO der Ag(111)-Referenz bei 0,4 eV liegt, ist das der Ag(110)-Referenz sehr breit und intensitätsschwach. Die Position des FLUMO der Ag(110)-Referenz wurde auf ca. 0,6 eV abgeschätzt. Das polykristalline Substrat zeigt das FLUMO bei 0,5 eV. Die energetische Lage des FLUMO der offengelegten verborgenen Grenzfläche in Abb. 5.34(b) kann zu ca. 0,6 eV unterhalb der Fermikante bestimmt werden. Dabei wurde das FLUMO an dieser Position der Probe unter verschiedenen Emissionswinkeln gemessen und es ergab sich

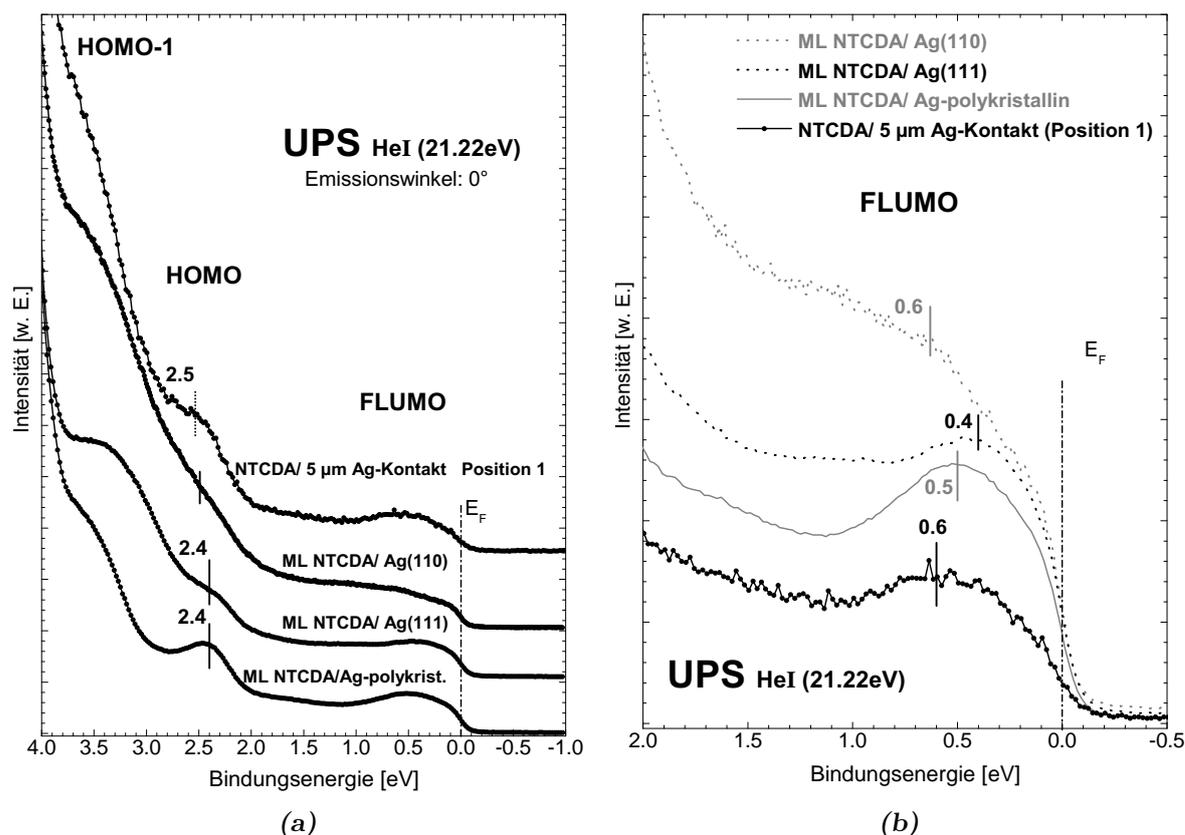


Abbildung 5.34: (a) Valenzspektren des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts im Vergleich mit Monolagenreferenzspektren. (b) Detailaufnahme des Fermikantenbereichs. (Näheres siehe Text.)

jeweils das gleiche Spektrum, das in Signalform und energetischer Lage dem Probenspektrum in Abb. 5.34(b) gleicht (vgl. auch dazu die UP-Spektren von Position 2 in Abb. 5.35(b)). Reproduziert wurde die Position des FLUMO der offengelegten Ag/NTCDA-Grenzfläche im Abschnitt „IN-SITU Delamination Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche“ auf Seite 80. Die Lage des FLUMO ist also 0,1 eV tiefer als beim polykristallinen Referenzspektrum.

Der Grund, weshalb das FLUMO-Signal der delaminierten Grenzfläche bei 0,6 eV zu finden ist, kann nicht nur an der kristallinen Struktur des Ag-Kontakts liegen, sondern auch an der Bedeckung des Kontakts. Die XPS-Daten des delaminierten Kontakts zeigen eine Bedeckung von ca. 1,7 ML, also einer Bilage oder Multilageninseln. Dass die Position des HOMO bei Multilagenschichten bei höheren Bindungsenergien zu finden ist, wurde von *Gador et al.* und *Duhm et al.* gezeigt [45, 107]. Bei UP-Untersuchungen von *Graber et al.*, bei welchen das größere Molekül PTCDA in Bi- und Multilagenschichten auf Ag(111) aufgebracht wurde, deutet sich beim FLUMO ebenfalls eine Verlagerung der Position hin zu höheren Bindungsenergien an [144]. Somit liegt es nahe, dass die Position des FLUMO bei einer reinen Monolage in etwa im Bereich der polykristallinen Referenz zu finden ist. Damit liegt die Wechselwirkung zwischen NTCDA und Silber beim delaminierten Ag/NTCDA-Kontakt im Bezug auf Einkristallreferenzen in etwa im Bereich der NTCDA/Ag(110)-Referenz, jedoch mit größerem Fehler. Die hier nicht gezeigten UP-Spektren der restlichen gemessenen Positionen zeigten in ihrer Position und Charakteristik dasselbe Verhalten wie

die vorgestellten Spektren.

Beim UP-Übersichtsspektrum (Abb. 5.35(a)), welches für die Bestimmung der Austrittsarbeit herangezogen wird, zeigt sich ein steiler Cut-Off und breite Strukturen der Ag-Bänder. Die Austrittsarbeit der NTCDA/ 5 μm Ag-Grenzfläche kann damit zu 4,89 eV bestimmt werden. Vergleicht man den Wert mit den Austrittsarbeiten der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Monolagenreferenzspektren (Tabelle 5.7), so fällt die Austrittsarbeit des delaminierten Kontakts in den Bereich zwischen einer Monolage NTCDA auf Ag(111) und auf Ag(110). Dabei ist eine Tendenz näher zur Austrittsarbeit der Ag(110) zu erkennen. Einschränkend ist zu sagen, dass die Austrittsarbeiten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Einkristalle im Vergleich mit Referenzwerten ([18]) in Tabelle 5.7 systematisch kleiner sind. Die Austrittsarbeit der NTCDA/Ag(110)-Referenz ist hingegen sehr groß. Der Grund für diese Abweichung konnte nicht gefunden werden.

| System | Austrittsarbeit Φ / eV | Literaturwerte Φ / eV |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Ag(111) | 4,44 | 4,75 [18] |
| Ag(110) | 4,29 | 4,52 [18] |
| ML NTCDA/Ag(111) | 4,19 | — |
| ML NTCDA/Ag(110) | 5,06 | — |

Tabelle 5.7: Austrittsarbeiten von NTCDA-Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sowie die Austrittsarbeiten der sauberen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Einkristalle im Vergleich mit Referenzwerten. Die Austrittsarbeiten der verwendeten Einkristalle sind systematisch kleiner als die in der Referenz [18]. Die Austrittsarbeit der NTCDA/Ag(110)-Referenz ist hingegen sehr groß. (Weiteres siehe Text.)

Zusätzlich wurde das FLUMO-Signal von Position 2 in Abhängigkeit vom Emissionswinkel untersucht (Abb. 5.35(b)). Dabei kann keinerlei Veränderung in Intensität und Position des FLUMO-Signals im Vergleich zum Spektrum in Abb. 5.34(b) beobachtet werden. Es scheint, dass die Moleküle keine bevorzugte Orientierung vorweisen. Es handelt sich hier jedoch um eine polykristalline Oberfläche mit entsprechender Rauheit, so dass sich auf den einzelnen Vizialflächen der Kristallite durchaus eine bevorzugte Orientierung ausbilden kann. Diese mittelt sich aber im UP-Spektrum wegen der statistisch verteilten Orientierungsrichtungen der Vizialflächen aus.

Es wurde bei diesem Kontakt ferner versucht, eine Ausdünnung der NTCDA-Schicht durch behutsames Erwärmen (120°C 20 Minuten) zu erreichen, um die Valenzstruktur ohne Multilagen-Anteile zu untersuchen. Das Ergebnis der winkelabhängig gemessenen UP-Spektren nach Erhitzen ist in Abb. 5.35(b) gezeigt. Weder ein HOMO- noch ein FLUMO-Signal sind sichtbar. Im Vergleich zum gelösten Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakt auf Seite 63 ist hier jedoch eine Signatur der Fermikante zu sehen. Daraus kann man folgern, dass der Klebstoff bei den vollständig delaminierten Kontakten, die mit VACSEAL delaminiert wurden, die Untersuchung der Valenzstruktur erschwert. Im Fall des hier delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts kann jedoch eine vollständige Desorption der Moleküle als Ursache für die Abwesenheit der HOMO- und FLUMO-Signale ausgeschlossen werden,

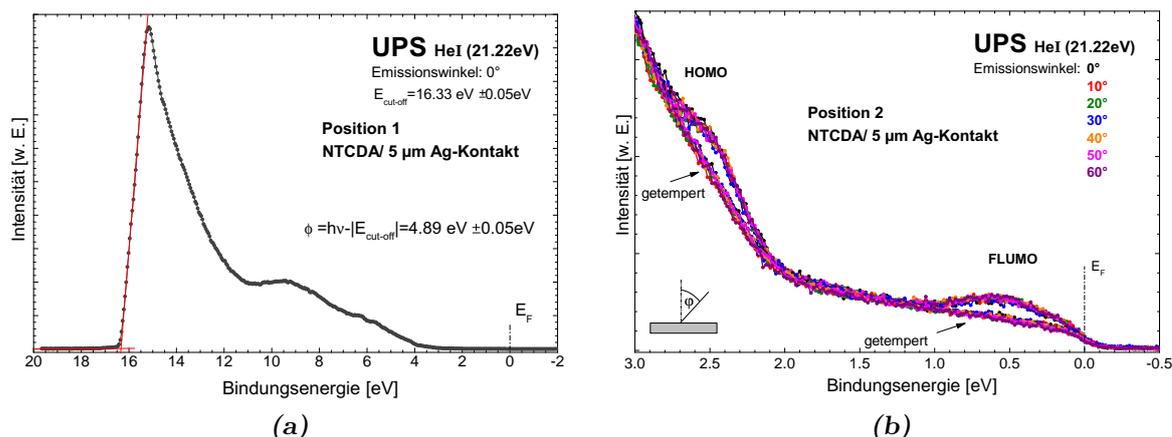


Abbildung 5.35: (a) Bestimmung der Austrittsarbeit des delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts. (b) Die Winkelabhängigkeit des FLUMO wurde untersucht. Es lässt sich keine Winkelabhängigkeit feststellen. Nach dem Heizschritt (120°C 20 Minuten) sind weder HOMO- noch FLUMO-Signale zu sehen. (Näheres siehe Text.)

da in den unten gezeigten C1s-Spektren NTCDA auf dem Kontakt vorhanden ist. Die Spektren zeigen zudem nach dem Heizschritt eine Kontamination mit Kohlenstoff aus der Gasphase. Es konnte nicht geklärt werden, ob und in welchem Maße die Abwesenheit der Molekülzustände im UPS mit Kontaminationen oder strukturellen Änderungen des Substrats bzw. der Molekülschicht in Zusammenhang stehen. Es zeigt sich aber, dass das UP-Spektrum der verborgenen Grenzflächen sehr stark von äußeren Einflüssen abhängt.

Nach dem Heizschritt kann im C1s-Spektrum (Abb. 5.36(b)) eine Verringerung des Flächenverhältnisses von Multi- zur Monolage von 0,9 : 1 bei der ungetemperten Grenzfläche hin zu 0,8 : 1 bei der getemperten festgestellt werden, jedoch ist diese Änderung nicht signifikant. Der Kontakt wurde zudem während des Heizschritts kontaminiert – sichtbar am Differenzspektrum. Für die Anpassung des Probenspektrums durch Mono- und Multilagenreferenzspektren wurde das Multilagenspektrum um 0,17 eV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Die Zunahme des C1s-Signals durch die Kontamination aus der Gasphase könnte ein Grund für die zusätzliche Verschiebung sein. Den Herstellerangaben folgend sollte das Carbon-Klebeband thermisch relativ stabil sein. Jedoch zeigt sich, dass es während der Erwärmung im UHV zum Ausgasen kommt, wodurch die offengelegte Grenzfläche möglicherweise kontaminiert wird. Die Untersuchung der verborgenen Grenzfläche mittels thermischer Desorption führt in diesem Fall zu unbrauchbaren Ergebnissen.

Die bisherigen Ergebnisse konnten bei weiteren Präparationen mit 5 μm dicker Silberschicht und nominell 600 nm dicker NTCDA-Schicht reproduziert werden. Dabei zeigten sich weitere Aspekte: So kann beispielsweise von delaminierten Kontakten berichtet werden, deren Oberflächen mit Wasser kontaminiert waren. Ebenso stellten Aufladungen der Proben eine Herausforderung dar, so dass eine Kontaktierung durch den oben gezeigten Bügel mit Kontaktspirale unverzichtbar ist. Der Versuch, die Kontaktierung statt mit Bügel und Kontaktspirale mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen Klebestreifens (Cu-Klebeband) zu erreichen, um die vollständig delaminierte Kontaktfläche mit maximaler Apertur aufzunehmen¹²,

¹²Der Bügel mit Kontaktspirale deckt einen Teil des delaminierten Kontakts ab und verkleinert damit die für Messungen zur Verfügung stehende Fläche.

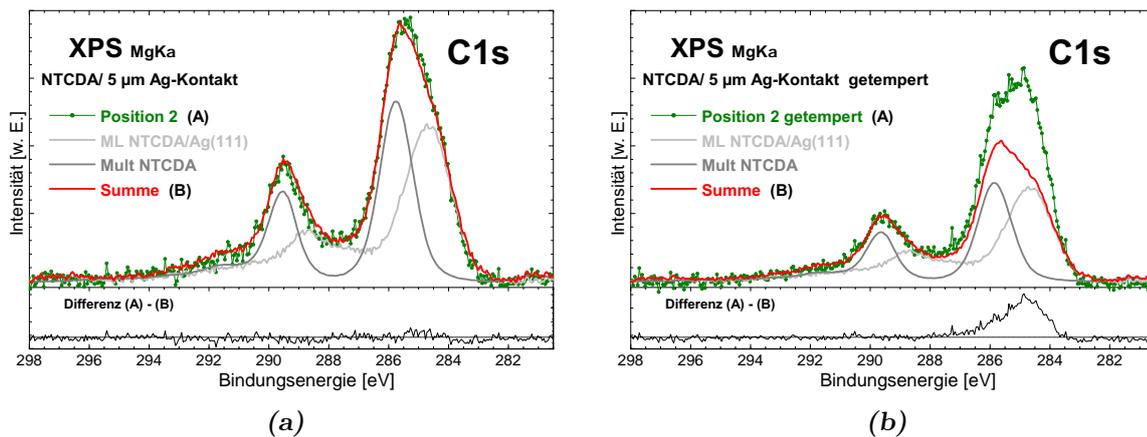


Abbildung 5.36: (a) Die NTCDA/ 5 μm Ag-Grenzfläche an Position 2. Das Spektrum kann als Summe von Multilagen- und Monolagenreferenzspektrum reproduziert werden. Das Flächenverhältnis Multilage : Monolage ist 0,9 : 1 (Verschiebung der Multilage um 0,12 eV in Richtung höherer Bindungsenergie). (b) Durch den Heizschritt (120°C für 20 Minuten) wurde die NTCDA-Schicht nicht signifikant ausgedünnt (Multilage : Monolage ist 0,8 : 1), doch führt ein Erhitzen des Carbon-Klebebands zu einer Kontamination der delaminierten Grenzfläche. (Verschiebung der Multilage um 0,17 eV Richtung zu höherer Bindungsenergie) (Weiteres siehe Text.)

scheiterte an der schlechten Leitfähigkeit des Cu-Klebebands. Erst durch die zusätzliche Kontaktierung der Bügelvorrichtung konnte die Aufladung begrenzt werden. Es konnte bei diesen Proben FLUMO- und HOMO-Signale detektiert werden, die identisch mit den hier diskutierten sind. Auch hier konnten nach dem Heizschritt der Kontakte keine HOMO- und FLUMO-Signale festgestellt werden.

IN-SITU Präparation und Delamination Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Grenzfläche

Um die Kontamination mit Wasser auszuschließen, wurde ein Kontakt in-situ präpariert und delaminiert. Die Umsetzung wird in Abschnitt 4.4 auf Seite 24 behandelt. Für einen genauen Vergleich wird dazu der in-situ präparierte und delaminierte Kontakt im Folgenden dem oben diskutierten Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Kontakt gegenübergestellt und der Vergleich auf die wesentlichen Merkmale beschränkt. Es sei jedoch bemerkt, dass sich auch auf der vollständig in-situ hergestellten Probe Bereiche befinden, die unterschiedliche Molekülschichtdicken vorweisen. Hier wird allerdings nur eine Position besprochen, die dem oben diskutierten Kontakt ähnlich ist.

Anhand von Sauerstoffspektren lässt sich eine Kontamination durch Wasser sehr einfach feststellen. Aus diesem Grund sind in Abb. 5.37 das O1s-Spektrum der in-situ präparierten und delaminierten Probe ((a)) (ab hier „in-situ-Probe“ genannt) sowie das des oben diskutierten Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Kontakts ((b)) gezeigt. Das Spektrum der in-situ-Probe kann sehr gut mit Mono- und Multilagenreferenzspektren rekonstruiert werden (Multilage : Monolage = 1 : 1) und zeigt bei der Differenz von Proben- und Summensignal keinerlei Wasseranteile (Sauerstoffsignal des Wassers bei etwa 533 eV [17, 72]). Das Spektrum des oben diskutierten Kontakts hat zwar aufgrund der kurzen Integrationszeit ein vergleichsweise schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis, doch lässt sich auch dieses gut

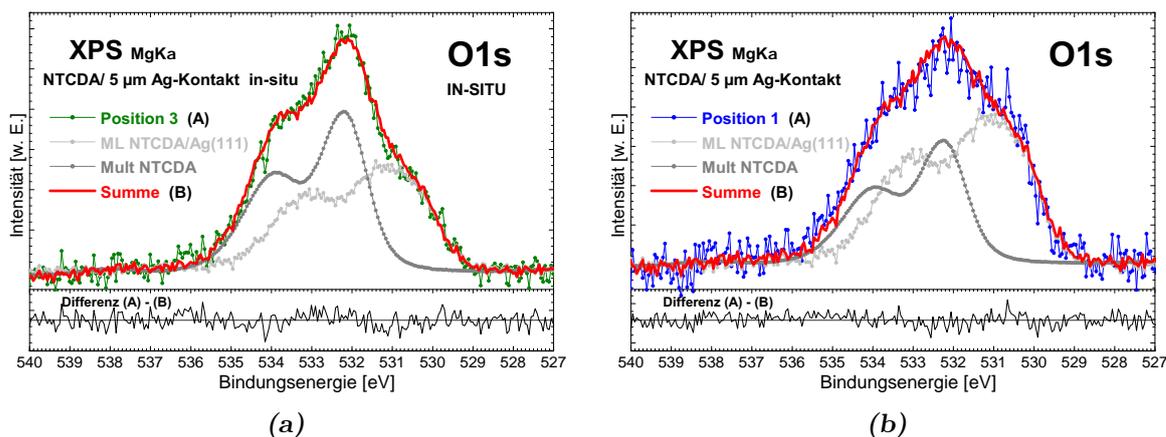


Abbildung 5.37: (a) O1s-Spektrum der in-situ präparierten und delaminierten NTCDA/ 5 μm Ag-Grenzfläche. Das O1s-Spektrum kann als Summe von Multilagen- und Monolagenreferenzspektrum reproduziert werden und zeigt in der Differenz aus Proben- und Summensignal (unten) keinerlei Beiträge zusätzlichen Sauerstoffs (vom Wasser). Das Flächenverhältnis Multilage : Monolage ist etwa 1 : 1. (b) O1s-Spektrum des im vorherigen Abschnitt diskutierten Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Kontakts. Aufgrund der kurzen Integrationszeit hat dieses ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis, weshalb das Flächenverhältnis Multilage : Monolage von 0,58 : 1 mit einem größeren Fehler behaftet ist. Auch hier ist nach Bildung der Differenz aus Proben- und Summensignal kein zusätzlicher Sauerstoffbeitrag am Signal sichtbar. (Weiteres siehe Text.)

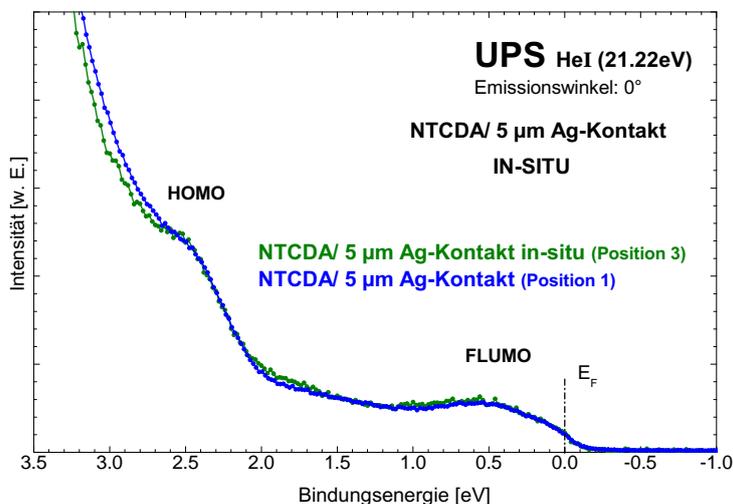


Abbildung 5.38: UPS-Aufnahme des Ag(5 μm)/ NTCDA-Kontakts, der in-situ präpariert und delaminiert wurde, im Vergleich mit dem Kontakt aus dem vorherigen Abschnitt. Die energetischen Positionen der HOMO und FLUMO sind gleich. Der Unterschied im Signalverlauf beim HOMO auf Seiten höherer Bindungsenergien wird auf die unterschiedliche Molekülbedeckung zurückgeführt.

rekonstruieren (Multilage : Monolage = 0,58 : 1). Auch hier kann keinerlei Wasseranteil festgestellt werden. Das Flächenverhältnis von Multi- und Monolagensignal ist aufgrund des Signal/Rauschverhältnisses zwar mit einem größeren Fehler behaftet, jedoch stimmt das Flächenverhältnis in etwa mit der bereits diskutierten C1s-Analyse überein. Nachdem eine Wasserkontamination ausgeschlossen werden kann und die Bedeckungsverhältnisse der jeweiligen Kontakte geklärt wurden, wird im Folgenden kurz auf die Ergebnisse der UP-Spektroskopie eingegangen.

In Abb. 5.38 ist das UP-Spektrum der in-situ-Probe zusammen mit dem des oben diskutierten Ag(5 μm)/NTCDA(600 nm)-Kontakts dargestellt. Beim Vergleich der beiden Spektren

fallen keinerlei Unterschiede hinsichtlich der energetischen Positionen der Valenzstrukturen auf. Lediglich der unterschiedliche Signalanstieg auf der Seite höherer Bindungsenergien beim HOMO-Signal zeigt eine kleine Diskrepanz, welche auf die unterschiedliche Molekülbedeckung auf den Grenzflächen zurückgeführt wird. Trotz kleiner Unterschiede zwischen beiden Grenzflächen zeigt sich die Äquivalenz der Ergebnisse von Kontakten, die zur Verklebung an Luft gebracht wurden und denjenigen, welche in-situ präpariert und delaminiert wurden.

5.2.2.2 Topographische Beschaffenheit der Grenzfläche

Nachdem im vorherigen Abschnitt die elektronischen Eigenschaften delaminierter Ag/-NTCDA-Grenzflächen untersucht wurden, wird im Folgenden die Topographie der Kontakte diskutiert. Es wird dabei systematisch nach Kontaktschichtdicken vorgegangen.

Ag(100 nm)/NTCDA-Grenzfläche

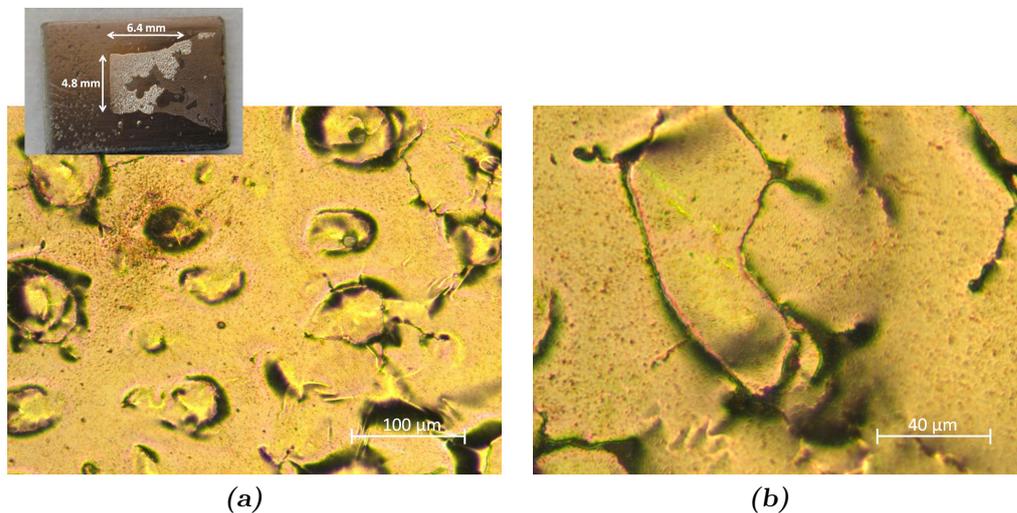


Abbildung 5.39: Optische Mikroskopie: (a) 200- und (b) 500-fache Vergrößerung des delaminierten und getemperten (120°C für 20 Minuten) Ag(100 nm)/NTCDA-Kontakts. Durch das Heizen des Kontakts entstehen Blasen und Verwerfungen. Oben links ist der delaminierte Kontakt nochmals gezeigt.

Bei den XPS-Untersuchungen zeigte der delaminierte Ag(100 nm)/NTCDA-Kontakt (Seite 58) einen starken Anteil des Klebstoffs im Spektrum. Es wurde daraufhin vermutet, dass Löcher in der Silberschicht dafür verantwortlich sein könnten. Nachdem der Kontakt zur NTCDA-Desorption für 20 Minuten auf 120°C geheizt wurde, zeigte die anschließende XPS-Untersuchung keine signifikante Erhöhung des Klebstoffsignals. Vor der thermischen Desorption wurde die Topographie des Kontakts nicht untersucht. Die 200- und 500-fache Vergrößerung in Abb. 5.39 ((a) bzw. (b)) zeigt die Oberfläche des geheizten Kontakts. Der Metallkontakt wurde durch das Erhitzen sehr stark beschädigt. Es sind zahlreiche Blasen, Risse und Verwerfungen sichtbar (vgl. dazu auch PTCDA/Au-Kontakt auf Seite 55). Es wird angenommen, dass der Kontakt vorher zahlreiche Löcher aufwies, so dass vor- wie nach dem Heizen der Klebstoffanteil am $\text{C}1\text{s}$ -Signal hoch war. Die Topographie des Kontakts ist in Abb. 5.40 durch einen $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen Ausschnitt einer RKM-Aufnahme gezeigt. Das RKM-Bild zeigt neben mäanderförmigen Strukturen auch die Welligkeit (hellere Bereiche)

des Kontakts, die durch die zahlreichen Verwerfungen auf der Kontaktfläche vorliegt. Das Profil in Abb. 5.40 (b) zeigt die Struktur der in Abb. 5.40(a) eingezeichneten Linie. Der getemperte Kontakt hat eine RMS-Rauheit von 19,2 nm ($\pm 0,7$ nm).

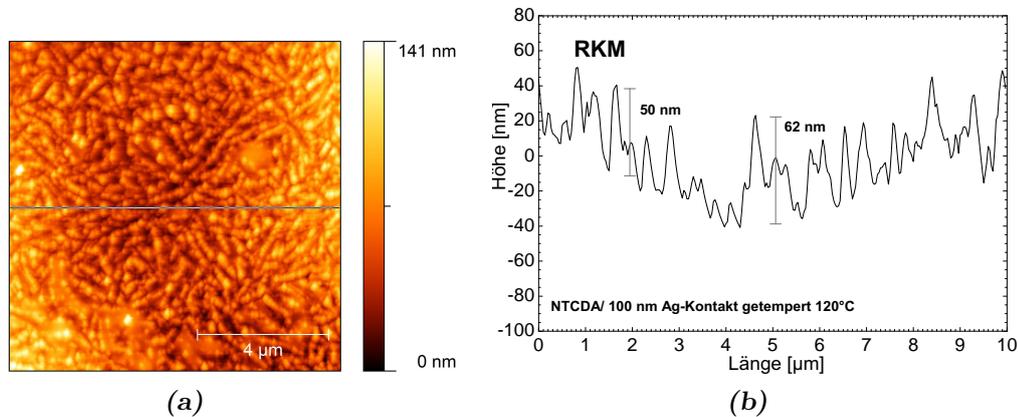


Abbildung 5.40: (a) RKM-Aufnahme ($10 \times 10 \mu\text{m}$) des getemperten NTCDA/100 nm Ag-Kontakts (120°C für 20 Minuten). Mäanderförmige Strukturen sind sichtbar. Die hellen Stellen deuten auf eine Welligkeit der Probenoberfläche hin. Die RMS-Rauheit beträgt $19,2 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$. Die Höhenwerte sind durch eine Farbskala am Rand angegeben. (b) Profil der in (a) eingezeichneten Linie. Das Profil zeigt neben der Welligkeit auch Strukturen von ca. 62 nm Größe.

Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche

In diesem Abschnitt wird die Topographie des Kontakts vor und nach dem Heizschritt untersucht. Der im obigen Abschnitt (Seite 60) PE-spektroskopisch diskutierte Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakt zeigte im XPS eine dicke Multilagen-NTCDA-Schicht, die durch thermische Desorption ausgedünnt werden konnte.

In Abb. 5.41(a) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des ungetemperten Kontakts an Position 1 in 200- und 500-facher Vergrößerung dargestellt. Der Kontakt zeigt leichte Riefen. Jedoch sind keine Löcher oder anderweitige Defekte sichtbar. Dass es sich bei den Rillen nicht um den Klebstoff handelt, zeigt die Färbung, welche im Fall von Klebstoff grün-bläulich wäre.

In Abb. 5.41(b) ist eine $10 \times 10 \mu\text{m}$ RKM-Aufnahme der Oberfläche und in (c) die $5 \times 5 \mu\text{m}$ Vergrößerung daraus dargestellt. In beiden Ausschnitten sind einheitlich gefärbte Bereiche, die mit dunklen Punkten und Linien durchsetzt sind, zu sehen. Bei der Betrachtung der Linienprofile in Abb. 5.41(d) und (e) fällt auf, dass es sich dabei um eine glatte Oberfläche handelt, die Löcher von ca. 75 – 88 nm Tiefe aufweist. Es bleibt spekulativ zu sagen, dass es sich bei den hier sichtbaren Linien möglicherweise um Korngrenzen der NTCDA-Kristallite handelt. Betrachtet man aber das Wachstum von NTCDA bei hohen Bedeckungen, ist es durchaus möglich, dass sich Grenzlinien bilden, wenn die stehenden NTCDA-Moleküle verschiedenartig orientiert sind. Es können zu dieser Beobachtung eindeutig Parallelen zu Untersuchungen von *Miyamoto et al.* und *Tanida et al.* gezogen werden [32, 135]. Die gezeigte Oberfläche hat zwar mit einer RMS-Rauheit von 6,1 nm einen großen Wert, jedoch zeugt eine Skewness von -2,1 von einer glatten Fläche, die tiefe Löcher aufweist. Die übrigen Positionen

| NTCDA/300 nm Ag-Kontakt | RMS-Rauigkeit [nm] | Skewness |
|-------------------------|-----------------------|------------------|
| ungetempert | | |
| Position 1 | $6,1 \pm 1,9$ | $-2,1 \pm 0,7$ |
| Position 2 | $8,8 \pm 1,7$ | $-4,2 \pm 0,9$ |
| Position 3 | $14,2 \pm 2,8$ | $-2,1 \pm 0,4$ |
| getempert | | |
| Position 1 | $15,7 \pm 1,2$ | $-0,5 \pm 0,1$ |
| Position 2 | $14,9 \pm 0,5$ | $-0,37 \pm 0,03$ |
| Position 3 | $14,8 \pm 0,7$ | $-0,9 \pm 0,1$ |

Tabelle 5.8: RMS-Rauigkeiten sowie Skewness-Werte der (sukzessive auf 230°C) getemperten und ungetemperten Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche.

2 und 3 zeigen sehr ähnliche RKM-Aufnahmen. Wie oben aus den XP-Spektren aller drei Positionen geschlossen werden konnte, ist ein Großteil der Ag(300 nm)-Kontaktfläche von einer dicken NTCDA-Schicht bedeckt, was die RKM-Untersuchungen somit bestätigen. Die Rauheitsparameter (RMS-Rauheit und Skewness) der drei Positionen können der Tabelle 5.8 entnommen werden.

Der Kontakt wurde in weiteren Verlauf der spektroskopischen Untersuchung sukzessive auf 230°C zur Desorption erhitzt. Abb. 5.42 (a) zeigt die Kontaktoberfläche in 200-facher Vergrößerung (Position 1). Auf der linken Hälfte sind zwar keine starken, topographischen Veränderungen zu erkennen, jedoch fallen leichte farbliche Veränderungen auf. Wird die Farbsättigung des Bildes verstärkt (rechte Bildhälfte desselben Bildausschnitts), kommen wellige Strukturen zum Vorschein. Diese stammen vom Klebstoff, welcher sich hier durch das Heizen etwas verformt hatte. Die RKM-Aufnahme (Abb. 5.42(c)) zeigt eine sehr raue Oberfläche. Neben der großen Ähnlichkeit mit dem Ag(100 nm)/NTCDA-Kontakt ist bei diesem Kontakt eine größere Anzahl an Löchern vorhanden. Obwohl hier die RMS-Rauheit und die Skewness auf 15,7 nm bzw. -0,5 gestiegen sind, bleibt die Skewness dennoch negativ. Die Grenzfläche hat sich also aufgeraut und weist zahlreiche Löcher bzw. Vertiefungen in der Metallschicht auf. Ob die Löcher bis zur Klebstoffschicht reichen, ist aufgrund der experimentellen Einschränkung durch die RKM-Spitze nicht eindeutig zu bestimmen. Dem Linienprofil in Abb. 5.42 (e) ist die Beschaffenheit der Grenzfläche zu entnehmen. Einen detaillierten Einblick in die Topographie der Grenzfläche zeigt die $1 \times 1 \mu\text{m}$ große RKM-Aufnahme in Abb. 5.42(d). Nutzt man beim RKM die Änderung der Cantilever-Phase zur Abbildung der Grenzfläche, ergibt sich das in 5.42 (b) gezeigte Bild. Im Phasenmodus können Korngrenzen kontrastreicher dargestellt werden. So sind in Abb. 5.42 (b) neben Bereichen mit zahlreichen „lose“ gepackten Kristalliten (A), deren Größe von ca. 40 nm bis 90 nm reicht, auch Bereiche zu sehen, die eine dichter gepackte Kristallitstruktur aufweisen (B). Spekulativ könnte dies wie folgt erklärt werden: Zum einen könnte sich diese Struktur ergeben, wenn nach dem Heizschritt auf dem Kontakt noch Bereiche mit NTCDA-Multilagen existieren, so dass diese Multilagen die darunter liegende Metallstruktur weicher erscheinen lassen. Zum anderen könnte die dichter gepackte Kristallitstruktur daher stammen, dass

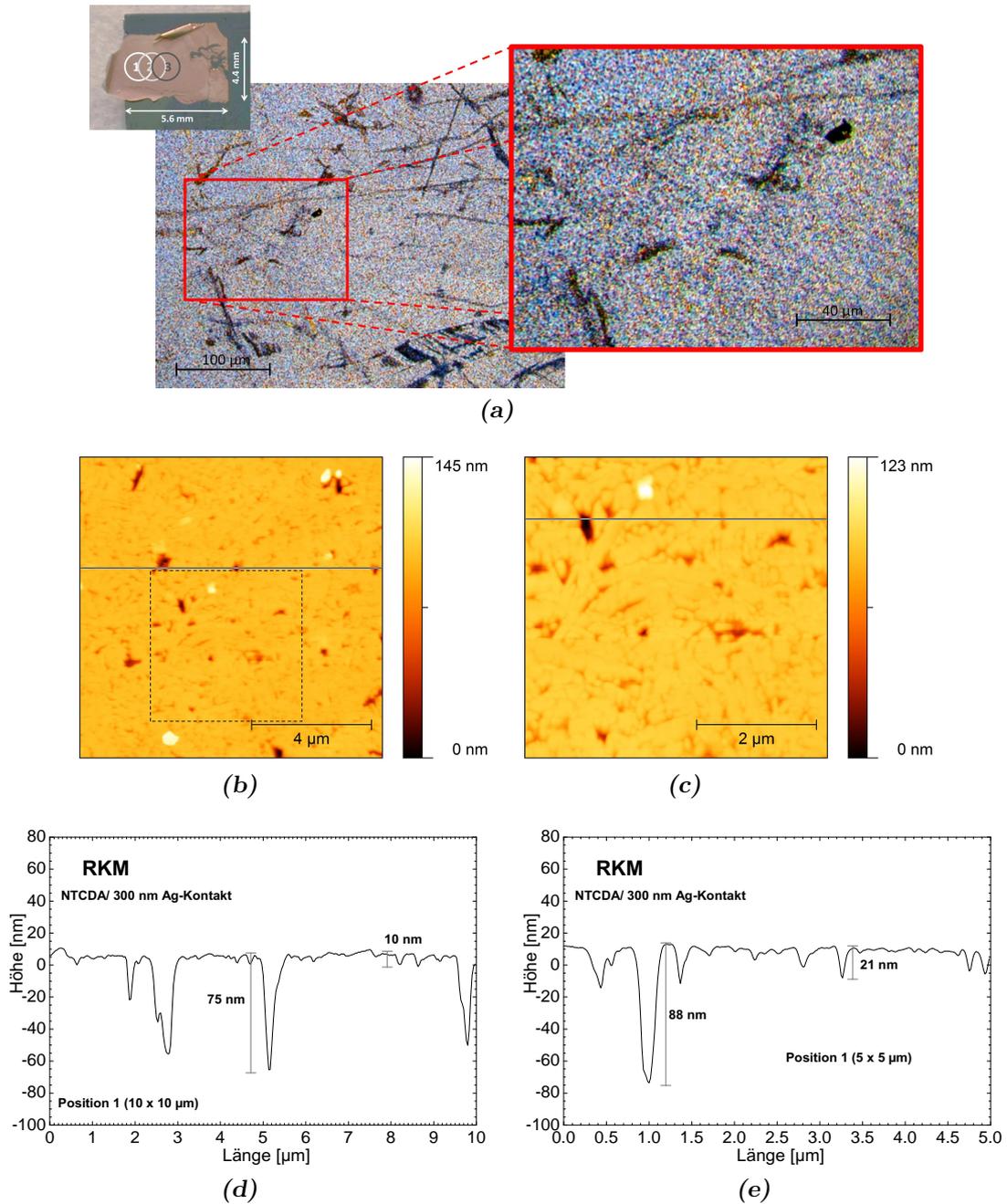


Abbildung 5.41: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA-Grenzfläche in 200- und 500-facher (links bzw. rechts) Vergrößerung. Weder Löcher noch anderweitige Defekte sind zu beobachten. Oben: Bild des delaminierten Kontakts. (b) $10 \times 10 \mu\text{m}$ -RKM-Aufnahme der Kontaktoberfläche, welche glatt und mit Löchern versehen ist. Der eingezeichnete Bereich wird vergrößert in (c) dargestellt. (c) Vergrößerter Ausschnitt ($5 \times 5 \mu\text{m}$). Sowohl die Löcher, als auch die feinen Linien sind besser zu sehen. Es liegt nahe, dass es sich bei den Linien um etwaige Korngrenzen der NTCDA-Kristallite handelt. (d) und (e) Profile aus den jeweiligen RKM-Abbildungen.

sich Ag-Kristallite durch das Heizen vergrößern. In anderen Untersuchungen wurden bei präparierten Ag-Schichten vergrößerte Kristallite nach Erwärmung beobachtet [82, 84, 119]. Somit wären Bereiche sichtbar, die zum Teil miteinander verschmolzen sind. Ein Linienprofil ist in Abb. 5.42(f) abgebildet.

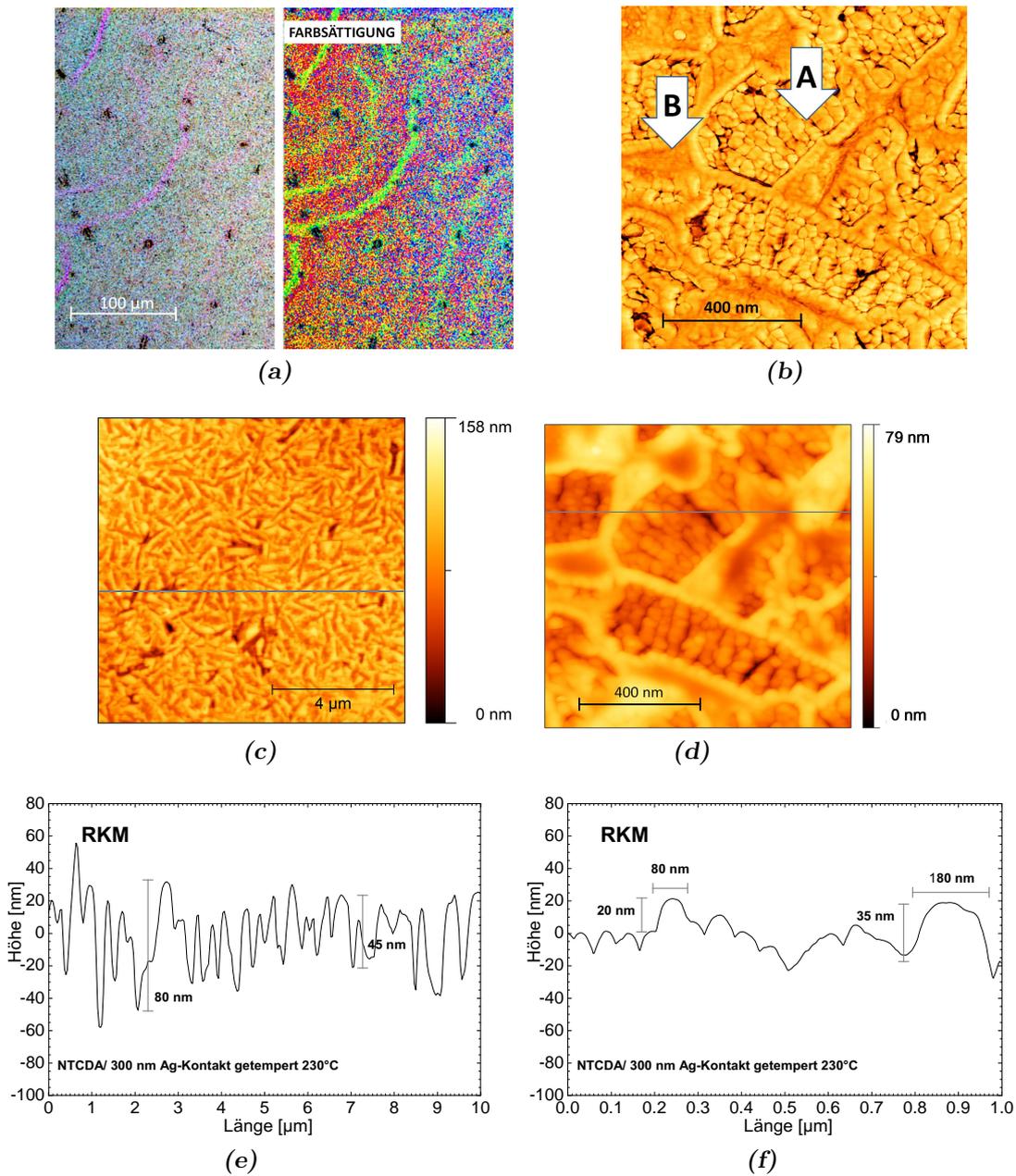


Abbildung 5.42: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der geheizten NTCDA/300 nm Ag-Grenzfläche. Im linken Teil sind zwar keine starken strukturellen Änderungen zu erkennen, jedoch sind leichte farbliche Unterschiede zu sehen. Im rechten Teil ist dieselbe Stelle mit verstärkter Farbsättigung dargestellt. Die durch den Klebstoff hervorgerufenen Unebenheiten werden sichtbar. (b) Phasenbild des darunter dargestellten RKM-Ausschnitts. Die Korngrenzen sind deutlich zu erkennen. (c) $10 \times 10 \mu\text{m}$ großer Ausschnitt einer RKM-Aufnahme des geheizten Kontakts. Auch hier sind mäanderartige Strukturen zu erkennen. (d) $1 \times 1 \mu\text{m}$ große RKM-Aufnahme des geheizten Kontakts. Es sind unterschiedliche Bereiche zu sehen: Zusammenhängende Kristallite und kleine, getrennte Kristallite. (e) und (f) Linienprofile der jeweils darüber gezeigten RKM-Aufnahmen.

Ag(2,5 μm)/NTCDA-Grenzfläche

Der Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakt stellt in der Untersuchung der Ag/NTCDA-Grenzflächen eine Besonderheit dar, weil dieser einen frei hängenden delaminierten Kontaktteil besitzt. (vgl. dazu Abb. 5.43(a) Seite 88 oder Abb. 5.25 Seite 66). In der PES-Untersuchung zeigte der Kontakt laterale Unterschiede nicht nur hinsichtlich der NTCDA-Bedeckung sondern auch in Bezug auf den Einfluss des Klebstoffs. Auch an der freihängenden Position 1, konnten Klebstoffanteile im XPS beobachtet werden. Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung des frei hängenden Kontakts können Löcher im Film ausgemacht werden. Dazu wurde der Kontakt rückseitig mit Licht bestrahlt. Die in Abb. 5.43 (b) durch Pfeile gekennzeichneten hellen Stellen sind Löcher, durch die das Licht hindurch strahlt. Wie bereits im obigen Abschnitt bei den elektronischen Eigenschaften des Kontakts diskutiert, müssen die 5 μm bis 15 μm großen Löcher mechanisch während der Delamination des Kontakts entstanden sein. Abb. 5.43 (a) zeigt die 500-fach vergrößerte Kontaktstelle bei Position 1. Die Unschärfe an der Bildunterseite stammt von der Krümmung des frei stehenden Kontakts. Sowohl Vertiefungen als auch Erhöhungen können im Lichtmikroskop als dunkle Stellen auftreten. Diese können nicht unterschieden werden. Im Lichtmikroskop scheint die Kontaktstelle rau zu sein. Die RKM-Untersuchung dazu zeigt ein ähnliches Bild, wie in Abb. 5.44 (a) (oben) im $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen RKM-Ausschnitt gezeigt wird – eine zerklüftete Oberfläche mit mäanderartigen Strukturen.

Bei der Betrachtung des gesamten delaminierten Kontakts fällt auf, dass der linke verklebte Kontaktteil weniger metallisch glänzt als der rechte Teil. Auch im XPS zeigte dieser Bereich eine höhere Bedeckung mit NTCDA. Wie die lichtmikroskopische Untersuchung der Kontaktstelle bei Position 3 zeigt, sind Bereiche mit stark unterschiedlichem Kontrast sichtbar. Auf der linken Seite von Abb. 5.44(a) sind diese beispielhaft gezeigt. Ein Teil der Fläche ist hier metallisch glänzend, der andere Teil dunkler, mit leichtem Farbstich und nicht metallisch glänzend. Die RKM-Aufnahmen zeigen im metallischen Bereich eine mäanderartige Struktur, im anderen Bereich hingegen eine glatte mit Löchern versehene Oberfläche. Die RKM-Bilder sind denen des delaminierten Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakts sehr ähnlich. Vor dem Heizschritt zeigte der Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakt eine Oberfläche wie im unteren Teil von Abb. 5.44(a) und nach dem Heizschritt eine wie im oberen Teil. Es wird daher davon ausgegangen, dass es sich bei der zerklüfteten Stelle um den Metallkontakt selbst und bei der glatten um eine NTCDA-bedeckte Kontaktstelle handelt. Werden sowohl die RMS-Rauheitswerte als auch die Werte der dazugehörigen Skewness der jeweiligen Positionen mit denen des delaminierten und getemperten Ag(300 nm)/NTCDA-Kontakts verglichen, können ebenfalls Parallelen zwischen beiden Proben gezogen werden. In Tabelle 5.9 sind die Rauheitsparameter von Position 1 im Vergleich mit den bereits beschriebenen Stellen des delaminierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Kontakts aufgelistet. Die Werte von RMS-Rauheit und Skewness von Position 1 und vom metallischen Bereich von Position 3 (Bezeichnung in der Tabelle Position 3*m*) sind innerhalb des Fehlerbalkens gleich. Der „dunkle“ Bereich bei Position 3 (Bezeichnung in der Tabelle Position 3*d*) unterscheidet sich gravierend in Rauheit und Skewness von den übrigen zwei.

Diese Erkenntnis ergänzt das Bild der delaminierten verborgenen Grenzflächen um ein weiteres Detail. Die bereits diskutierte Inhomogenität der NTCDA-Schicht auf dem Kontakt äußert sich auch in einem abrupten Übergang von Bereichen mit deutlicher Molekülbedeckung zu Bereichen mit deutlich geringeren NTCDA-Schichtdicken. Es ist, wenn man nur die RKM-Aufnahmen betrachtet, davon auszugehen, dass sich in letzteren Bereichen nur eine

Monolage NTCDA befindet. Zum einen sind sowohl die RKM-Aufnahmen als auch die Rauheitsparameter von Position 1 und Position 3 (Metallbereich) gleich. Wird zum Anderen das oben diskutierte des C1s-Spektrum von Position 1 (Abb. 5.28(a) Seite 70) hinzugezogen, kann tatsächlich von Schichtdicken im Monolagenbereich ausgegangen werden.

Das in Abb. 5.44(c) dargestellte Linienprofil zeigt die Struktur der Metallkontaktoberfläche, die etwa 100 nm große Erhebungen aufweist. Diese Obeflächenstruktur könnte dadurch entstanden sein, dass die Silberschicht während des Aufdampfens der Topographie der NTCDA-Schicht folgt. Dies würde bedeuten, dass das Silber auf eine sehr raue Oberfläche gedampft wurde, die Vertiefungen von ca. 100 nm aufweist. Somit könnte unter dieser Annahme die raue Topographie des delaminierten Metall-Kontakts auf die Präparation der NTCDA-Schicht bei Raumtemperatur zurückgeführt werden. Diese starke Rauheit der verborgenen Grenzfläche ließe sich wahrscheinlich durch eine Präparation bei tiefen Temperaturen (ca. -100°C) reduzieren, um der idealen Grenzfläche einen Schritt näher zu kommen.

| NTCDA/ $2,5\ \mu\text{m}$ Ag-Kontakt | RMS-Rauigkeit [nm] | Skewness |
|--------------------------------------|-----------------------|----------------|
| Position 1 | $27,3 \pm 1,8$ | $0,7 \pm 0,1$ |
| Position $3d$ | $4,8 \pm 0,6$ | $-4,2 \pm 0,6$ |
| Position $3m$ | $26,6 \pm 0,6$ | $0,7 \pm 0,2$ |

Tabelle 5.9: RMS-Rauigkeiten sowie Skewness-Werte verschiedener Bereiche der Ag($2,5\ \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzfläche. Die Bezeichnung „ $3m$ “ wird für den metallischen Bereich der Position 3 verwendet und „ $3d$ “ für den molekülbedeckten.

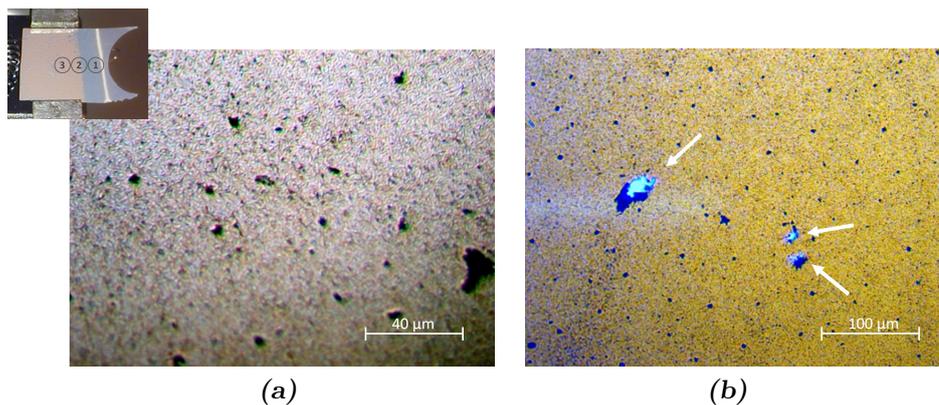
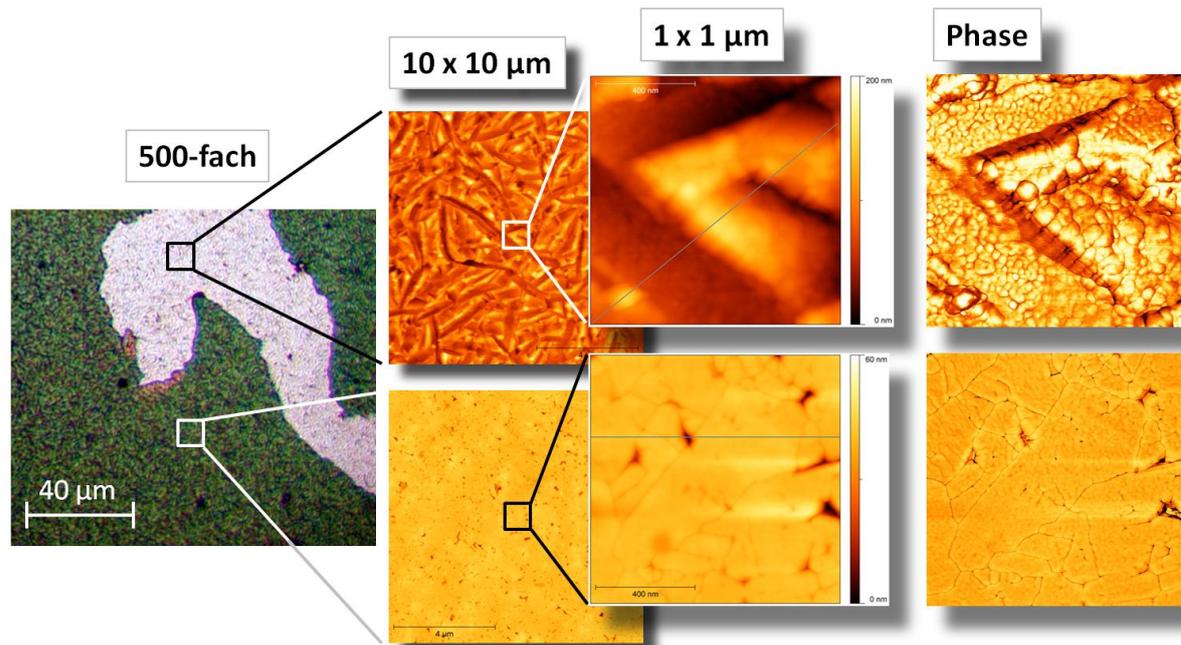
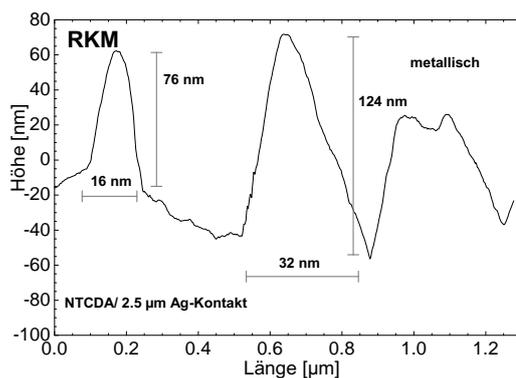


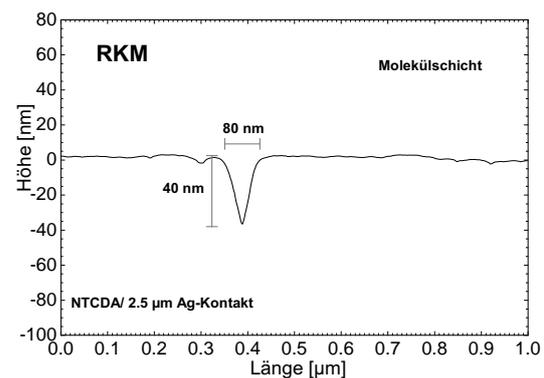
Abbildung 5.43: (a) 500-fache lichtmikroskopische Vergrößerung des freistehenden Kontaktteils (s.o. Position 1) der delaminierten Ag($2,5\ \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzfläche. Vertiefungen und Erhöhungen treten im Lichtmikroskop als kleine dunkle Stellen auf. (Hier nicht unterscheidbar.) (b) 200-fache Vergrößerung des frei hängenden Kontakts (Position 1). Die rückseitige Beleuchtung zeigt Löcher (Pfeile), die sich genau an der Stelle befinden, an welcher der Kontakt mit PES untersucht und Klebstoffanteile detektiert wurden.



(a)



(b)

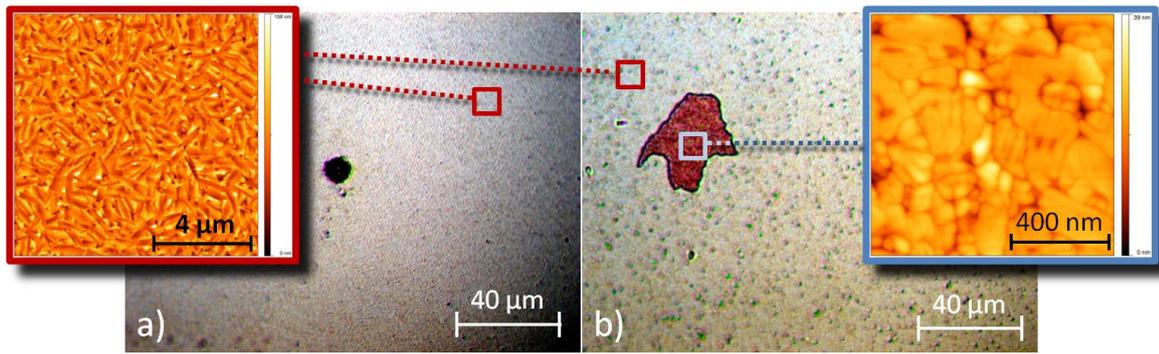


(c)

Abbildung 5.44: (a) Links: 500-fache Vergrößerung der delaminierten Ag($2,5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzfläche (Position 3), die zwei unterschiedliche Bereiche aufweist: einen metallischen und einen durch die Belichtung dunkel erscheinenden Bereich mit leichtem Farbstich. Obere Bildreihe: $10 \times 10 \mu\text{m}$ und $1 \times 1 \mu\text{m}$ RKM-Bildausschnitte zeigen eine zerklüftete metallische Fläche. Im Phasen-Bild sind Ag-Kristallit-Korngrenzen sichtbar. Untere Bildreihe: Die belichtungsbedingt dunkle Fläche stellt sich in den $10 \times 10 \mu\text{m}$ und $1 \times 1 \mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen als glatte Fläche mit Löchern heraus. (b) Linienprofil der $1 \times 1 \mu\text{m}$ RKM-Aufnahme des metallischen Bereichs (c) Linienprofil des $1 \times 1 \mu\text{m}$ großen RKM-Ausschnitts aus der unteren Bildreihe.

Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzfläche

Bei der topographischen Behandlung des delaminierten Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Kontakts werden die Ergebnisse mehrerer Proben zusammengefasst. Grundlegend unterscheiden sich die topographischen Eigenschaften der delaminierten Ag($5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzflächen nicht von denen der Ag($2,5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Grenzfläche, jedoch wird in diesem Abschnitt auf weitere Details eingegangen, die auch für den Ag($2,5 \mu\text{m}$)/NTCDA-Kontakt Gültigkeit besitzen.



| NTCDA/5 μm Ag-Kontakte | RMS-Rauigkeit [nm] | Skewness |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------|
| Probe I (metallisch) | $20,5 \pm 1,3$ | $0,8 \pm 0,3$ |
| Probe I (dunkle Stelle) | $4,1 \pm 0,5$ | $-1,1 \pm 0,8$ |
| Probe II (metallisch) | $18,8 \pm 0,8$ | $0,5 \pm 0,2$ |
| Probe II (dunkle Stelle) | $3,5 \pm 0,3$ | $-1,0 \pm 0,4$ |
| Probe III (metallisch) | $21,6 \pm 0,7$ | $1,6 \pm 0,1$ |

Abbildung 5.45: Oben: Lichtmikroskopische Aufnahmen von delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Grenzflächen in 500-facher Vergrößerung. Jeweils oben sind RKM-Aufnahmen exemplarisch gezeigt. Die offengelegten Grenzflächen zeigen im Lichtmikroskop schwarze, lochartige Stellen (a). Ebenso sind auf den Grenzflächen dunkle Bereiche zu finden, die einen leichten Farbstich aufweisen (b). Die linke RKM-Aufnahme zeigt exemplarisch die Oberflächenstruktur auf den metallischen Bereichen. Die rechte RKM-Aufnahme zeigt eine glatte, mit Löchern und Vertiefungen versehene Grenzfläche, wie sie auf den dunklen Bereichen zu finden sind. Unten: RMS-Rauheiten sowie Werte der Skewness verschiedener Ag(5 μm)/NTCDA-Grenzflächen. Die Bezeichnung „metallisch“ bezieht sich auf die untersuchten metallischen Stellen. Die mit Molekülen bedeckten Bereiche werden mit „dunkle Stelle“ bezeichnet. Die ermittelten Werte liegen in derselben Größenordnung.

In Abb. 5.45 sind zwei offengelegte verborgene Grenzflächen zu sehen, die mit dem Lichtmikroskop in 500-facher Vergrößerung aufgenommen wurden. Daneben sind RKM-Aufnahmen gezeigt. Die Lichtmikroskopaufnahmen zeigen exemplarisch die charakteristischen Merkmale der delaminierten Kontaktflächen, die in ähnlicher Art und Weise auf den verschiedenen Ag(5 μm)/NTCDA-Proben zu finden sind.

So sind, wie in Abb. 5.45(a), metallisch glänzende leicht strukturierte Oberflächen zu finden, die schwarze Bereiche aufweisen. Darüber hinaus sind auch Kontaktbereiche zu sehen, die zwar dunkel sind, aber im Lichtmikroskop einen leichten Farbstich zeigen (Abb. 5.45(b)). Wie bereits im vorherigen Abschnitt gefolgert wurde, handelt es sich bei dem dunklen Bereich um eine dicke NTCDA-Schicht, deren RKM-Aufnahme dies bestätigt (Abb. 5.45(b) oben). Die RKM-Aufnahme auf dem metallisch glänzenden Bereich (Abb. 5.45(a)) zeigt eine mäanderartige Oberfläche, welche auch bei den oben diskutierten verborgenen Grenzflächen beobachtet wurde. Diese mäanderartigen Strukturen finden sich auch in den Aufnahmen

der anderen Ag(5 μm)/NTCDA-Proben.

Somit haben die delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakte die gleichen charakteristischen Merkmale, schroffe mäanderartige Strukturen sowie Bereiche, die offensichtlich Molekülbedeckt sind. Die Werte der Rauheitsparameter in Tabelle 5.45 liegen in derselben Größenordnung wie bei den delaminierten Ag(2,5 μm)/NTCDA-Grenzflächen. Die Grenzflächen sind mit den oben diskutierten gleichwertig.

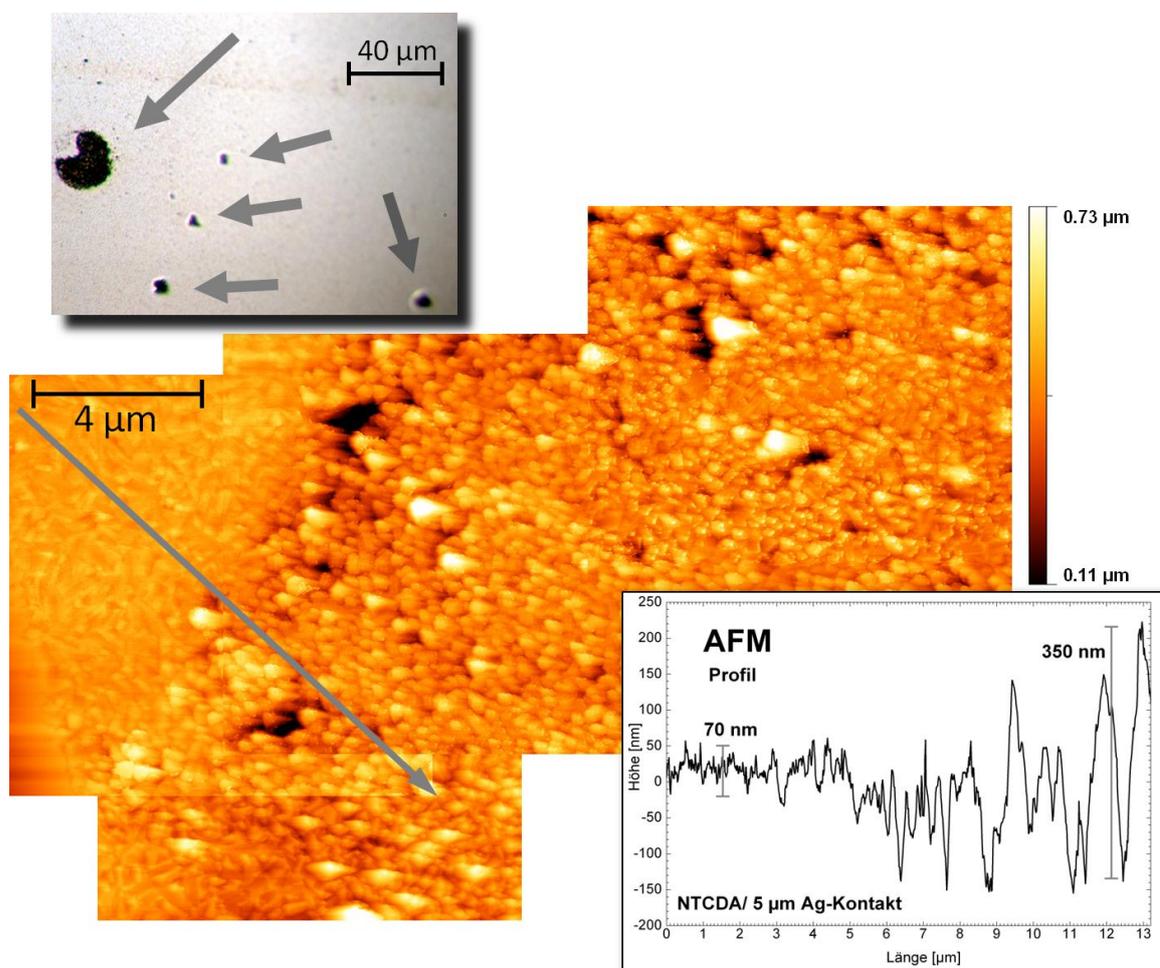


Abbildung 5.46: In der 500-fach vergrößerten Lichtmikroskopaufnahme (oben links) der offengelegten Ag(5 μm)/NTCDA-Grenzflächen sind schwarze Bereiche zu erkennen (Pfeile). Eine Zusammenstellung der aufgenommenen RKM-Aufnahmen sowie das dazugehörige Profil zeigen, dass es sich um anders strukturierte Bereiche des Metallkontakts handelt. (Näheres siehe Text.)

In diesem Zusammenhang ist es interessant, auf weitere Details einzugehen, die bei den delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakten näher untersucht wurden. Ein Detail, das immer wieder bei lichtmikroskopischen Aufnahmen und Untersuchungen der Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakte zu sehen ist, sind schwarze runde Bereiche, die Löcher zu sein scheinen. In Abb. 5.46 ist oben links ein Beispiel einer solchen lichtmikroskopischen Aufnahme in 500-facher Vergrößerung gezeigt und mehrere dieser Stellen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Durchmesser liegen bei ca. 2 – 25 μm . Eine schwarze Stelle, die in der Größenordnung der hier größten abgebildeten Stellen liegt, wurde mit der RKM untersucht. Abb. 5.46

zeigt in der Zusammenstellung mehrerer $10 \times 10 \mu\text{m}$ RKM-Aufnahmen einen Teil einer solchen „schwarzen“ Stelle. Im linken Teil der Aufnahme ist die mäanderförmige Struktur der Metalloberfläche zu sehen, dagegen zeigt der rechte Teil eine gröbere Struktur. Im Profil ist jedoch zu erkennen, dass es sich bei dieser Struktur um keine Erhöhungen oder Löcher handelt, sondern vielmehr um einen Bereich mit erhöhter Korngröße und Rauheit – also um Bereiche mit andersartiger Morphologie. Wie diese Bereiche zustande kommen und von welchen Präparationsparametern sie abhängen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ergründet werden.

Ein weiteres Detail, das näher untersucht wurde, ist der Übergangsbereich von dicker Molekülschicht zum Metallsubstrat. In Abb. 5.47(c) ist im $10 \times 10 \mu\text{m}$ großen RKM-Ausschnitt eine solche Grenze zu sehen. Man erkennt die erhöhte flache Molekülschicht (gleichmäßig heller Bereich) und auch das raue Metallsubstrat (dunkel). Um zu zeigen, dass es sich beim hell dargestellten Bereich tatsächlich um die Struktur der Molekülschicht handelt, wurde ein ca. $5 \times 5 \mu\text{m}$ großer Bildausschnitt aufgenommen. In Abb. 5.47(a) ist das Ergebnis dieser Aufnahme zu sehen. Die Struktur (flach, löchrig mit Korngrenzen) deckt sich mit denen der zuvor untersuchten Kontaktbereiche. Eingehender ist der Übergangsbereich in Abb. 5.47 (b) gezeigt ($5 \times 5 \mu\text{m}$). Der eingezeichnete Profilschnitt (1) ist in Abb. 5.47 (d) dargestellt. Dem Profil kann entnommen werden, dass die Molekülschicht an dieser Stelle etwa 500 nm bis 600 nm dick ist. Dieses Ergebnis wird durch weitere RKM-Messungen solcher Übergangsbereiche auf dieser Probe bestätigt. Bei einer nominell präparierten NTCDA-Schichtdicke von 600 nm entspricht das beinahe der gesamten präparierten Schichtdicke.

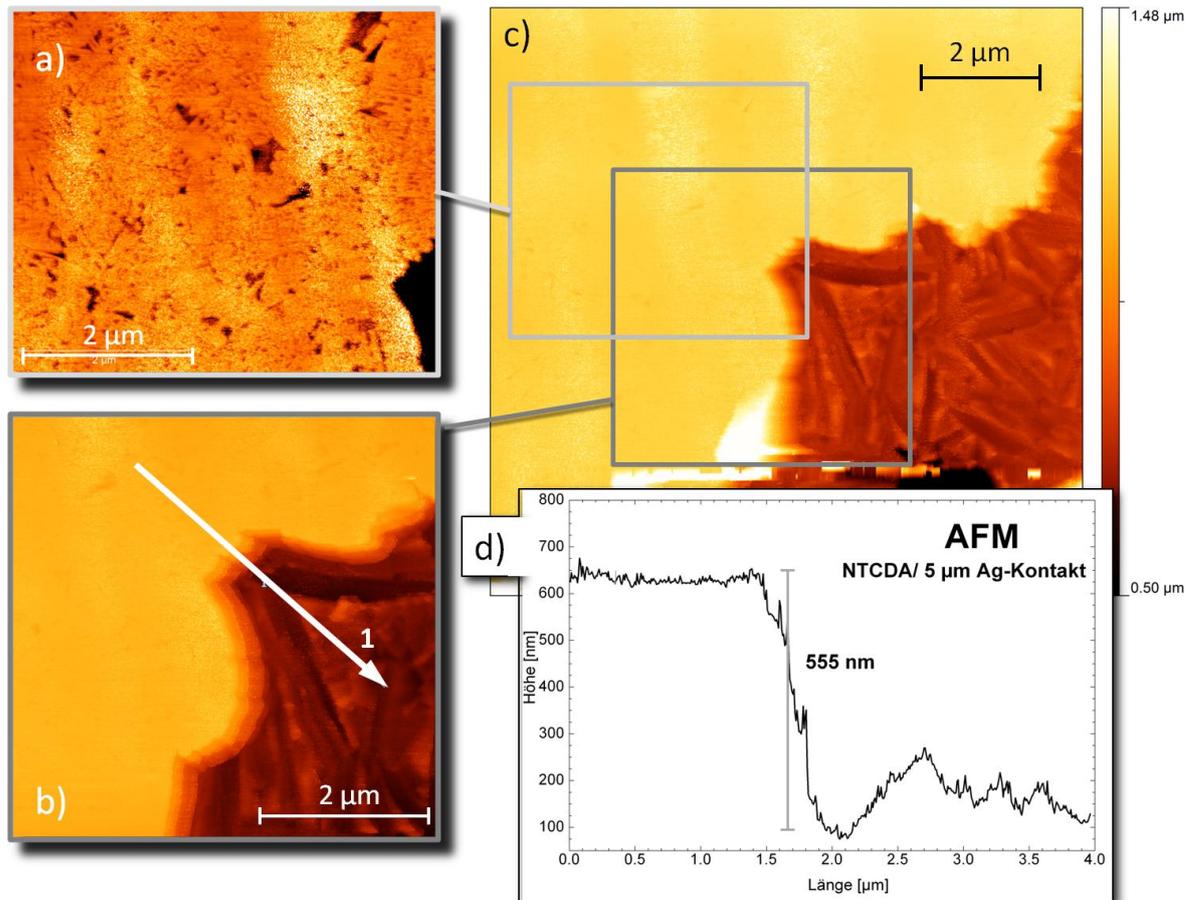


Abbildung 5.47: RKM-Untersuchung des Übergangs von der NTCDA-Schicht zum Ag-Substrat eines delaminierten Ag(5 μm)/NTCDA-Kontakts. (a) 5 × 5 μm Aufnahme der NTCDA-Schicht. Die für eine dicke NTCDA-Schicht charakteristische Oberfläche ist deutlich sichtbar. (b) 5 × 5 μm große RKM-Aufnahme der Schichtstufe mit eingezeichnetem Profilverlauf. (c) Untersuchter Bereich (10 × 10 μm). Neben der flachen NTCDA-Schicht ist die raue Substratschicht zu erkennen. (d) Profil das in (b) eingezeichnet ist.

5.3 Zusammenfassung

Im Kapitel 5 wurden verborgene Metall(Au,Ag)/PTCDA- und Ag/NTCDA-Grenzflächen nach ihrer Delamination untersucht. Für die untersuchten verborgenen Grenzflächen gelten einige Punkte, die sich generell zusammenfassen lassen: Der bedeutendste Aspekt ist der Einfluss des Klebstoffs. Dieser erschwert die PE-spektroskopische Untersuchung der Valenzzustände erheblich. Hinzu kommt, dass die Molekülschicht zwar thermisch ausgedünnt werden kann, jedoch nach wie vor keine Valenzzustände sichtbar werden lässt. Ein weiterer gemeinsamer Gesichtspunkt ist der topographische Einfluss des Klebstoffs, der durch dessen thermische Eigenschaften gegeben ist. Mikro- wie makroskopisch verändert der Klebstoff durch thermische Verformungen und Blasenbildung massiv die topographische Struktur des Kontakts. Neben dem Einfluss des Klebstoffs sind weitere Aspekte zu nennen, die allen delaminierten Kontakten gemein sind. Nach der Delamination der Top-Kontakte befindet sich auf dem Metallkontakt eine inhomogene Molekülschicht. Dabei sind auf den PTCDA-bedeckten Kontakten nur dickere Schichten (4 – 5 ML auf Ag-Kontakt), aber auf den NTCDA-bedeckten Kontakten ganze Bereiche mit Monolagen vorhanden. Auch topogra-

phisch gibt es Gemeinsamkeiten. So zeigen die mit Molekülmultilagen bedeckten Bereiche glatte Oberflächen während die Metalloberflächen selbst zerklüftete, mäanderartige und raue Oberflächen aufweisen. Die Morphologie der verborgenen Grenzfläche eines Aufgedampften Kontakts ist also verschieden von der einer idealen Oberfläche.

Im Folgenden werden Eigenschaften der verschiedenen verborgenen Grenzflächen dargestellt, die sich nicht mehr generell zusammenfassen lassen. Im ersten Teil des vorliegenden Kapitels wurden offengelegte Metall/PTCDA-Grenzflächen untersucht. Bei delaminierten Au/PTCDA-Kontakten ist die offengelegte Grenzfläche nach der Delamination nicht intakt. Es finden sich Löcher in der Metallschicht, die mehrere μm groß sind. Durch diese sind Bestandteile des Klebstoffs (VACSEAL) photoelektronenspektroskopisch und lichtmikroskopisch auf der verborgenen Grenzfläche zu sehen. Auf dem Bottom-Kontakt (PTCDA/ SiO_x) bleiben Reste des Au-Kontakts zurück. Das HOMO der Multilage liegt bei delaminierten Au/PTCDA-Kontakten bei etwa 2,3 eV.

Beim Ag/PTCDA-Kontakt ist der Metallfilm nach der Delamination intakt. Es gelingt zudem, die Molekülschicht thermisch bei 260°C auf 1 – 3 Monolagen auszudünnen, so dass Valenzzustände untersucht werden können. Der Klebstoff erschwert jedoch die Untersuchung. Aufgrund verbreiteter Spektren kann die Lage des HOMO und FLUMO ungefähr bei 1,9 eV bzw. 0,7 eV bestimmt werden.

Im zweiten Teil wurde NTCDA als Molekül und Silber als Kontaktmaterial verwendet. Es ist bei den Ag/NTCDA-Kontakten gelungen, durch ein sukzessives Erhöhen der Metallschichtdicke den Einfluss des Klebstoffs zu minimieren bzw. ohne Einsatz des Klebstoffs auszukommen. Bereits bei Silberschichtdicken ab $2,5 \mu\text{m}$ können verborgene Grenzflächen nicht nur offengelegt, sondern mit geschickter Technik so delaminiert werden, dass sich Kontaktbereiche ohne Klebstoffanteile ergeben. Ohne Verwendung eines Klebstoffs und aufgrund der Tatsache, dass nach der Delamination auf dem Metallkontakt eine NTCDA-Schicht im Monolagenbereich vorliegt, kann die direkte Wechselwirkung der Moleküle an der Grenzfläche untersucht werden, ohne dass der Kontakt für die Klebstoffaushärtung geheizt und die NTCDA-Schicht thermisch desorbiert werden muss. Das HOMO liegt dabei bei 2,3 eV und das FLUMO bei 0,6 eV. Zudem wurde eine Austrittsarbeit von 4,9 eV ermittelt. Die Valenzstruktur des vollständig in-situ präparierten und delaminierten Kontakts zeigte keinerlei Unterschiede zu derjenigen Kontakte, die für die Verklebung an Luft gebracht wurden. Daneben wurden zwei topographische Aspekte näher untersucht: Topographische Strukturen, die im Lichtmikroskop wie Löcher in der Metallschicht aussahen, erwiesen sich als lokal begrenzte Bereiche mit erhöhter Rauheit. Ferner fallen im Lichtmikroskop auf den delaminierten Ag/NTCDA-Kontakten dunkle Flecken verschiedener Größe auf. Bei diesen dunklen Bereichen handelt es sich um NTCDA-Kristallite. Sie zeigen eine glatte Oberfläche mit Korngrenzen, wie sie ebenfalls bei Kontakten mit dicker geschlossener NTCDA-Schicht beobachtet wurden. Am Rand der NTCDA-Schicht kann eine ca. 500 – 600 nm hohe Stufe zum Substrat beobachtet werden, was gut mit der nominellen Schichtdicke von ca. 600 nm übereinstimmt.

Nach der Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse soll an dieser Stelle kurz auf die Bedeutung der hier besprochenen Kontakt-Grenzflächen für auf organischen Halbleitern basierende elektronische Bauteile eingegangen werden. Dafür werden hauptsächlich die ungeheizten Ag/NTCDA-Kontaktsysteme herangezogen.

Wie bereits beschrieben, haben die delaminierten Kontakte eine sehr raue und zudem strukturierte Oberfläche. Sie stehen somit im starken Kontrast zu idealisierten Grenzflä-

chen, bei denen man ebene oder atomar stufenfreie Oberflächen annimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine wie in diesem Kapitel gezeigte, veränderte Topographie, die Leistungsfähigkeit von diesen Bauteilen verändern kann. *Scharnberg et al.* haben bei realen Metall-Top-Kontakten eine Zunahme der Rauheit einer Metall-Organik-Grenzfläche beobachtet, hervorgerufen durch ein verstärktes Eindringen des Metalls in die organische Schicht [145]. Dies führte zu einem höheren Kontaktwiderstand, wodurch sich die elektrischen Charakteristiken verschlechterten [145]. Auch die Oberflächen der hier gezeigten Ag/NTCDA-Kontakte könnten sich in ähnlicher Weise verhalten. Offensichtlich muss bei realen Kontakten der topographische Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Bauteils berücksichtigt werden.

Im Gegensatz dazu zeigten die elektronischen Untersuchungen an delaminierten Silber-NTCDA-Kontaktsystemen keine größeren Unterschiede zu den idealen Grenzflächen. In diesem Fall hat man bei einem realen Bauteil in der ersten Moleküllage ähnliche Eigenschaften wie bei einer idealen Grenzfläche. Neben den elektronischen Eigenschaften an der Grenzfläche selbst, ist jedoch auch zu erwarten, dass die Kristallstruktur der dicken organischen Schicht eine wichtige Rolle spielt. Dabei ist die Präparationsabfolge bei der Bauteilherstellung ein entscheidender Punkt. Es ist daher stark anzunehmen, dass eine auf einem Silbereinkristall gewachsene Multischicht eine andere Struktur hat als eine Multischicht, auf welche nachträglich eine Silberschicht aufgebracht wird. Unterschiedliche Strukturen im organischen Kristallit haben jedoch auch unterschiedliche Ladungsträgertransporteigenschaften innerhalb der aktiven Schicht zur Folge [146], die wiederum Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des elektronischen Bauteils haben können. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen notwendig, um diese Unterschiede zwischen realen und idealen Kontakten bezüglich der organischen Multilagennäher zu beleuchten.

6

Ausblick

Die in dieser Arbeit angewandte Delaminationstechnik hat großes Potential im Hinblick auf die Untersuchung verborgener Grenzflächen weiterer Systeme.

Experimentell ist einer der wichtigsten Gesichtspunkte die in-situ Präparation und Delamination, mit welcher in dieser Arbeit mit vergleichsweise einfachen Mitteln gute Ergebnisse erzielt wurden. Allerdings kann dies noch mit verbesserter Technik in-situ und vor allem unter optimalen Druckverhältnissen umgesetzt werden. Dazu kann beispielsweise der in dieser Arbeit verwendete Probenhalter so umgerüstet werden, dass man das Schichtsystem auf der Unterseite des Probenhalters auf dem Substrat präpariert und anschließend über eine Klappvorrichtung das Substrat mitsamt dem Schichtsystem auf die Oberseite des Probenhalters klappt. Auf der Oberseite, auf welcher zuvor ein Klebestreifen aufgebracht wurde, kann dann das Schichtsystem dann verklebt und delaminiert werden.

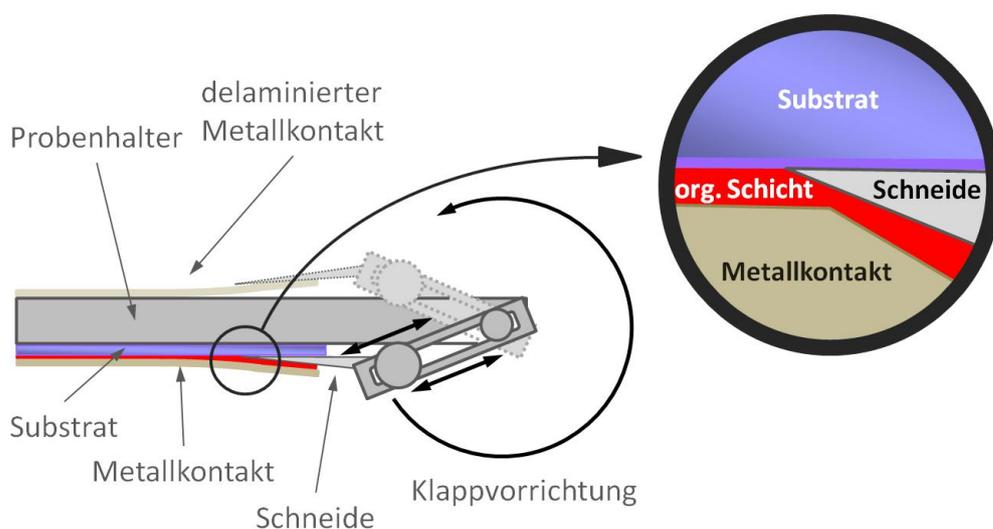


Abbildung 6.1: Skizze einer Delaminationsvorrichtung, die ohne Klebstoffe verborgene Grenzflächen zugänglich machen kann. (Näheres siehe Text.)

Wenn als weiterer Schritt gänzlich auf Klebstoffe verzichtet werden soll, kann der modifizierte Probenhalter mit einer kleinen Änderung weiterhin als Ausgangskonstrukt hergenommen werden. Dazu wird, wie in Abb. 6.1 gezeigt, an die Klappvorrichtung ein dünnes, jedoch stabiles, schneidenartiges Metallplättchen angebracht. Eine kommerzielle Rasierklinge würde sich dafür gut eignen. Diese „Rasierklinge“ kann an die Klappvorrichtung angebracht werden, so dass die Schneidkante flach auf dem noch unbeschichteten Substrat zu liegen kommt. Bei der Schichtpräparation wird so nun auch das schneidenartige Metallplättchen mitbedampft. Mit ausreichend dicken Schichten lässt sich dann das gesamte Kontaktsystem mit Hilfe des schneidenartigen Metallplättchens vom Substrat heben. Dadurch sind Klebstoffe überflüssig. Sowohl Metall/PTCDA-Systeme, als auch das vorherige optimierte Ag/NTCDA-System eignen sich gut für Präparationen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Auf der anderen Seite gibt es jedoch Kontaktschichtsysteme, die nicht auf kleinen Molekülen basieren, sondern auf Polymeren. Gerade im Bereich der Polymere [62, 147–154], in welchem die organischen Halbleiterschichten nicht thermisch im UHV verdampft werden können, sondern mittels Spin-Coating-Techniken auf Substrate aufgetragen werden, kann die Delaminationstechnik angewandt werden. Die prinzipielle Machbarkeit, wurde im Rahmen dieser Arbeit an AlCa / P3HT-PCBM / ITO-Systemen getestet. Die Ergebnisse waren aufgrund der sehr kleinen delaminierten Metallflächen (ca. 1 mm Durchmesser) noch nicht zufriedenstellend, können jedoch als aussichtsreich bezeichnet werden. *Schöll et al.* ist es gelungen, P3HT-PCBM-Misch-Systeme, die auf SiO₂-Substrate aufgebracht wurden, großflächig an Luft zu delaminieren und die verborgene Grenzfläche des Misch-Systems im UHV photoelektronenspektroskopisch zu untersuchen. Dabei kam das in dieser Arbeit ebenfalls verwendete Cu-Klebeband zum Einsatz [155]. Für den Ausschluss von Luftbestandteilen müsste das Verkleben und das anschließende Schleusen ins UHV in Stickstoffatmosphäre stattfinden.

Es wird vermutet, dass vor allem dünne organische Schichten am delaminierten Metallkontakt verbleiben, wenn die Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen der aktiven Schicht schwächer ist als die Wechselwirkung zum Metallkontakt. Das könnte sowohl für einkomponentige organische Schichten (wie hier NTCDA oder PTCDA) als auch für mehrkomponentige gelten. Bei letzteren können sog. Pufferschichten (Zwischenschichten) ebenfalls dienlich sein.

Wie bereits auf Seite 76 vermutet, könnten Verspannungen während des Delaminationsvorgangs des Metall/NTCDA-Kontakts dazu führen, dass präparativ Monolagen auf delaminierten Metallkontakten hergestellt werden können. Sollte dies tatsächlich routinemäßig möglich sein, ließe sich die dazu benötigte mechanische Verspannung einfach reproduzierbar umsetzen. Dazu müsste der Klebestreifen nur auf einen beweglichen Zylinder mit entsprechendem Radius aufgebracht und über das Schichtsystem abgerollt werden. Die sich leicht zu lösenden Ag/NTCDA-Grenzflächen wären dazu gut geeignet. Im weiteren Schritt könnte ein solcher für die Delamination präparierter Zylinder mittels einer UHV-Durchführung von außerhalb der UHV-Kammer gedreht werden. Dies dient nicht nur dem Zweck, die „Abroll-Delamination“ im Bezug auf die Delaminationsgeschwindigkeit systematisch zu untersuchen, sondern bietet auch die Möglichkeit organische Systeme zu untersuchen, die anfällig für Strahlenschäden sind.

Darüber hinaus können die in dieser Arbeit gefundenen Erkenntnisse weiter vertieft und ergänzt werden. Beispielsweise sind bei delaminierten Ag/NTCDA-Kontakten die inhomogenen NTCDA-Schichten auf dem Metallkontakt besonders interessant. Man könnte diese dazu nutzen, sie mit ortsaufgelöster PES zu untersuchen, so dass man die lokale Verteilung der Bandanpassungen an verborgenen Grenzflächen messen könnte. Interessant

ist auch die Frage, wie die NTCDA-Moleküle sowohl bei der Monolage, als auch bei den Multilagen auf dem delaminierten Kontakt orientiert sind, welche mit ortsaufgelöster Nahkanten-Röntgenabsorption (NEXAFS) beantwortet werden kann. Es besteht die Möglichkeit, dadurch neue „Wachstumsphasen“ von NTCDA bzw. PTCDA zu finden. Ebenfalls können mit hoher Ortsauflösung strukturelle Veränderungen in und an der delaminierten Grenzfläche während eines thermischen Desorptionsschritts mittels LEEM/PEEM untersucht werden. Dies ist am BESSY II in Berlin am SMART möglich (Details zum SMART können u.a. in [49, 156] gefunden werden).

Solche Untersuchungen könnten einen wichtigen Beitrag zur Optimierung von elektronischen Bauteilen, die auf organischen Halbleitern basieren, leisten.

7

Zusammenfassung

Das Wissen um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften verborgener Metall-Organik-Grenzflächen ist entscheidend für die Optimierung und Verbesserung der Leistungsfähigkeit von auf organischen Halbleitern basierenden Bauteilen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Delaminationskonzept für das Ultrahochvakuum (UHV) umgesetzt und optimiert, mit dessen Hilfe an Modellsystemen verborgene Grenzflächen für oberflächen-sensitive Methoden zugänglich gemacht und im Anschluss hinsichtlich ihrer elektronischen- und topographischen Eigenschaften untersucht wurden. Die Erfahrungen und Ergebnisse dieser Arbeit stellen im Bezug auf Untersuchungen und die Optimierung von organischen Bauteilen und ihre verborgenen Grenzflächen einen neuartigen Zugang dar.

Der erste Schwerpunkt der Arbeit befasste sich am Beispiel von verborgenen Metall/NTCDA- und Metall/PTCDA-Grenzflächen mit der Frage, wie verborgene Grenzflächen erfolgreich für oberflächensensitive Methoden zugänglich gemacht werden können. Nach einer Eruierung eines Klebstoffs, dessen Eigenschaften den Anforderungen hinsichtlich der Festigkeit, Verarbeitung und UHV-Tauglichkeit genügt, konnte gezeigt werden, dass es mit ausreichender Sorgfalt möglich ist, einen unmittelbaren Zugang zu verborgenen Grenzflächen zu erhalten. Es konnten dabei Kontakte von ca. $10 \times 15 \text{ mm}^2$ Größe offengelegt werden. Dabei zeigte sich auch, dass der Klebstoff für die Qualität der Delamination eine entscheidende Rolle spielt. Auf der einen Seite bestimmt das Klebeverhalten des Klebstoffs die Größe der möglichen Delaminationsfläche, und auf der anderen Seite bestimmt seine chemische Zusammensetzung das Ausgas- und Diffusionsverhalten, welche Einfluss auf den Kontaminationsgrad der delaminierten Grenzflächen haben. Mit Hilfe von dickeren Metallschichten konnte erreicht werden, dass leichter zu verarbeitende Klebstoffe (Klebestreifen) für die Delamination verborgener Grenzflächen verwendet werden können. Auch konnte die gesamte Prozedur, eine verborgene Grenzfläche zu präparieren und zu delaminieren, erfolgreich *in-situ* im UHV durchgeführt werden. Als schwierig zeigte sich die thermische Desorption von Molekülschichten von delaminierten Metallkontakten. Bei der thermischen Ausdünnung ($100\text{-}250^\circ\text{C}$) wird unweigerlich die Morphologie des darunter liegende Metallkontakts verändert. Zudem wurden Konzepte getestet, mit welchen PTCDA-Schichten von delaminierten Kontakten mittels Lösungsmitteln entfernt wurden, um im Anschluss

daran die Kontaktopographie zu untersuchen. Es wird vermutet, dass der Einfluss der Lösungsmittel auf den delaminierten Kontakt zwar gegeben, jedoch gering ist.

Im zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit konnten für verborgene Metall(Au,Ag)/PTCDA- und Ag/NTCDA-Grenzflächen nach ihrer Delamination einige Gemeinsamkeiten festgestellt werden: Nach der Delamination der Top-Kontakte befinden sich auf den Metallkontakten inhomogene Molekülschichten. Dabei waren auf den PTCDA-bedeckten Kontakten dickere Schichten (4-5 ML PTCDA auf Ag-Kontakt) und auf den NTCDA-bedeckten Kontakten große Bereiche von mindestens 2 mm im Durchmesser mit Monolagen vorhanden. Auch topographisch zeigten sich Gemeinsamkeiten. So wiesen die mit Molekülmultilagen bedeckten Bereiche glatte Oberflächen auf, während die Metalloberflächen selbst zerklüftete, mäanderartige und raue Oberflächen aufwiesen. Eine weitere Gemeinsamkeit war, dass der Klebstoff die PE-spektroskopische Untersuchung der Valenzzustände erheblich erschwerte. Des Weiteren konnte die Molekülschicht zwar thermisch ausgedünnt werden, jedoch konnten danach keine Valenzzustände untersucht werden. Als letzter gemeinsamer Gesichtspunkt waren topographische Einflüsse des Klebstoffs, welcher durch seine mikro- wie makroskopischen thermischen Verformungen und Blasenbildung massiv die topographische Struktur des Kontakts verändert.

Bei der Untersuchung von in-situ delaminierten verborgenen Grenzflächen stand zunächst die Metall(Au,Ag)/PTCDA-Grenzflächen im Fokus. Bei delaminierten Au/PTCDA-Kontakten war die offengelegte Grenzfläche nach der Delamination nicht intakt, und es fanden sich Löcher in der Metallschicht mit mehreren μm Durchmesser. Durch diese waren Bestandteile des Klebstoffs (VACSEAL) photoelektronenspektroskopisch und lichtmikroskopisch auf der verborgenen Grenzfläche zu sehen, die gerade in der UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) eine Untersuchung der Valenzzustände dünner PTCDA-Schichten besonders erschweren. Das HOMO der PTCDA-Multilage liegt bei delaminierten Au/PTCDA-Kontakten bei etwa 2,3 eV. Die Untersuchung von Ag/PTCDA-Kontakten zeigte intakte Metallkontaktfilme nach der Delamination. Es konnte zudem die Molekülschicht thermisch bei 260°C auf 2-4 Monolagen erfolgreich ausgedünnt werden, so dass Valenzzustände untersucht werden konnten. Der Klebstoff erschwerte jedoch auch hier die Untersuchung. Aufgrund verbreiteter Spektren konnten die Lagen des HOMO und FLUMO des in-situ delaminierten und ausgedünnten Ag/PTCDA-Kontakts ungefähr bei 1,9 eV bzw. 0,7 eV bestimmt werden.

Weiterhin wurden offengelegte Ag/NTCDA-Grenzflächen untersucht. Bei Ag/NTCDA-Kontakten ist es gelungen, durch sukzessives Erhöhen der Metallschichtdicke den Einfluss des Klebstoffs zu minimieren bzw. gänzlich ohne diesen auszukommen. Bereits ab Silberschichtdicken von 2,5 μm können verborgene Grenzflächen mit geschickter Technik so delaminiert werden, dass sich Kontaktbereiche ohne Klebstoffanteile ergeben. Dabei wurde ein Drittel des Kontakts verklebt und die restlichen zwei Drittel standen nach der Delamination frei von Klebstoffbestandteilen für Untersuchungen zur Verfügung. Ein weiterer Erfolg bezüglich der Delamination war nicht nur, dass leichter zu verarbeitende Klebstoffe (Klebestreifen) verwendet werden konnten, sondern vor allem, dass es gelang, Ag/NTCDA-Kontakte zu delaminieren, deren Molekülschichtdicken im Monolagenbereich vorlagen. Damit konnte zum ersten Mal die direkte Molekül-Metall-Wechselwirkung an der verborgenen Grenzfläche untersucht werden, ohne dass der Kontakt für die Klebstoffaushärtung geheizt und die NTCDA-Schicht thermisch desorbiert werden musste. Das mit UPS ermittelte HOMO lag dabei bei 2,3 eV und das FLUMO bei 0,6 eV. Zudem wurde eine Austrittsarbeit von 4,9 eV ermittelt. Ferner konnte die Valenzstruktur eines vollständig in-situ präparierten und delaminierten Kontakts im UHV untersucht werden. Die Ergebnisse zeigten keinerlei

Unterschiede zu den Kontakten, die für die Verklebung an Luft gebracht wurden. Ferner wurde ein Modell vorgestellt, mit dem erklärt werden kann, weshalb sich nach der Delamination nur einige wenige Moleküllagen auf dem Metallkontakt befinden. Bei den allgemeinen topographischen Untersuchungen ergab sich, dass die delaminierten Ag/NTCDA-Kontakte relativ rau mit einer RMS-Rauheit im Bereich von 18-24 nm und einer Skewness von 0,5 bis 1,5 waren. Ebenfalls wurden zwei Auffälligkeiten von delaminierten Ag/NTCDA-Kontakten untersucht: Die erste waren topographische Strukturen, die im Lichtmikroskop Löcher in der Metallschicht zu sein schienen. Diese erwiesen sich im Rasterkraftmikroskop (RKM) als lokal begrenzte Bereiche mit erhöhter Rauheit. Die zweite topographische Auffälligkeit waren Bereiche auf den delaminierten Ag/NTCDA-Kontakten, die im Lichtmikroskop als dunkle Flecken verschiedener Größe erschienen. Bei RKM-Untersuchungen konnten die dunklen Bereiche als NTCDA-Kristallite identifiziert werden, deren Dicke zwischen 500-600 nm lag.

Zum Abschluss soll an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass die Übertragung der Erfahrungen und Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Systeme möglich ist. Das hier erfolgreich angewandte Delaminationskonzept besticht durch einfache Handhabung und Untersuchungsmöglichkeiten im UHV. Gerade im Hinblick auf eine vollständige in-situ Präparation und Delamination gibt es jedoch noch erhebliches Optimierungspotential, bis die Untersuchung von verborgenen Grenzflächen anderer Systeme, die besonders empfindlich gegenüber Umgebungsbedingungen sind, erfolgreich durchgeführt werden und zur Optimierung von „organischen“ Bauteilen beitragen können.

8

Summary

The knowledge of structural and electronic properties of buried metal/organic semiconductor interfaces is crucial for the optimisation and the improvement of devices based on organic semiconductors. The present thesis establishes an optimised concept of a delamination technique suitable for ultra high vacuum (UHV) with which model systems of buried interfaces were made accessible for surface sensitive methods which were applied to investigate their electronic and topographical properties. The experience with and results of this work are valuable for the investigation and optimisation of organic devices and their buried interfaces.

A primary focus of this work is on the question how buried interfaces could be accessed successfully for surface sensitive methods using buried metal/NTCDA and metal/PTCDA interfaces as model systems. Having found an adhesive which was able to meet the demands of strength, processing and UHV-suitability it was proved that it is possible, with some care, to access the buried interfaces directly. Contacts of approximately $10 \times 15 \text{ mm}^2$ in size were accessed. Furthermore, the experience showed that the adhesive plays a decisive role for the quality of delaminated contacts: On the one hand the size of the delaminated contacts is determined by the properties of the adhesive, on the other hand its chemical compounds determine the degassing and diffusion properties which have an influence on the degree of contamination of the delaminated interface. Moreover adhesive tapes were successfully used, which were easy to handle for the delamination of buried interfaces by means of thicker metal contact layers. Moreover, the whole process of preparation and subsequent delamination of a buried interface was successfully performed in-situ in UHV. The thermal desorption of molecular layers from delaminated metal contacts proved to be difficult.

Thinning out the molecular layers thermally ($100 - 250^\circ\text{C}$), makes the change in morphology of the metal contact underneath inevitable. Additionally, concepts are discussed with which layers of PTCDA were removed from delaminated contacts by means of solvents in order to investigate the contact topography thereupon. It is assumed that there is an influence of the solvents on the delaminated contact but on a small scale.

The second focus of the thesis is on the investigation of the electronical and topographical properties of the buried interfaces, for which some similarities between delaminated me-

tal(Au,Ag)/ PTCDA- and Ag/NTCDA interfaces were found: After the delamination of top-contacts there were inhomogeneous layers of molecules on the metal contacts. Whereas PTCDA covered metal contacts had thicker molecular layers (4 – 5 ML PTCDA on Ag), NTCDA covered contacts showed only one monolayer coverage over large areas of at least 2 mm in diameter. There were also topographical similarities. Regions with multilayer coverage showed smooth surfaces whereas metal surfaces showed a fissured, meander-like and rough surface. Both contact systems also had in common that the adhesive made PES investigations of valence states very difficult. Furthermore, it was possible to thin out the molecular layers thermally but afterwards no valence states could be measured. The last aspect both contacts had in common was the influence of the adhesive on the topography of the metal surfaces. The topographical structures of the contacts were massively altered due to thermally induced, micro- and macroscopically noticeable changes as well as the creation of blisters of the adhesive.

Investigating in-situ delaminated buried interfaces, the focus was on metal(Au,Ag)/PTCDA interfaces first. The revealed interfaces of delaminated Au/PTCDA contacts were not intact after delamination and showed holes in the metal layer of several microns in diameter. Through these holes the adhesive (VACSEAL) could be measured and seen on the buried interface by means of PES and optical microscopy, respectively, which made UPS investigations of valence states of thin PTCDA layers rather difficult. The PTCDA multilayer HOMO was found to be at approx. 2.3 eV for delaminated Au/PTCDA contacts. The investigation of Ag/PTCDA contacts showed intact metal films after delamination. The molecular layers could be successfully desorbed thermally at 260°C to 1-3 monolayers so that valence states were investigated. The adhesive, however, made investigations rather difficult. The spectra of the in-situ delaminated and thermally desorbed Ag/PTCDA contact were noticeably broadened so that the positions of HOMO and FLUMO could only be estimated at 1.9 eV and 0.7 eV, respectively.

Additionally, interfaces of Ag/NTCDA contacts were investigated. By incrementally increasing the thickness of the metal layer the influence of the adhesive on the Ag/NTCDA contacts was successfully minimised or even made the use of the liquid adhesive dispensable. Even at silver thicknesses of 2.5 μm the buried interfaces can be delaminated in that way that there are parts of the contact having no adhesive underneath. In this case one third of the contact was glued to a substrate and the remaining two thirds were investigated without amounts of adhesive material. Not only the usage of adhesive tapes, which are easier to handle, was a further success as far the delamination process is concerned, but also the fact that Ag/NTCDA contacts were delaminated in that way which had a coverage of only a few monolayers. Consequently, the interaction between molecules and metal of the buried interface could be investigated without the contact being heated for curing the adhesive or for molecule desorption. With UPS it was found that the HOMO position was at 2.3 eV and the position of the FLUMO at 0.6 eV. Additionally, the work function was determined to be 4.9 eV. Furthermore, the valence structure of a contact was investigated which was prepared and delaminated completely in-situ without breaking the UHV. The results did not show any discrepancies to those where contacts were being exposed to air for gluing. Also, a model is presented which could help to explain why only monolayers remain on the metal contact after delamination. Investigations of the topography revealed that delaminated Ag/NTCDA contacts are relatively rough at a RMS-roughness in the range of 18-24 nm and had a skewness of 0.5 to 1.5. Finally, two peculiarities of delaminated Ag/NTCDA contacts were investigated: The first one were topographical structures which seemed to be holes in the metal layer seen through the optical microscope. By means of

atomic force microscopy (AFM) it was revealed that these structures were small areas of a higher roughness. The second topographical peculiarity were dark areas of different sizes on delaminated Ag/NTCDA contacts seen in the optical microscope. AFM investigations could identify these dark areas as NTCDA-crystallites which had a thickness between 500 to 600 nm.

Summing up, it should be noted that all experiences and results of this work can also be translated successfully to other systems. The advantages of the delamination concept used here is the simple handling and the possibility to do investigations under UHV conditions. Regarding the complete in-situ preparation and delamination there is still a potential to optimise the set-up. In doing so, other systems of buried interfaces being sensitive to ambient conditions could be investigated successfully in order to improve and to optimise organic based electronic devices.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|--|
| Ag | Silber |
| Au | Gold |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| FLUMO | ehemalig unterstes unbesetztes Molekülorbital |
| HOMO | oberstes besetztes Molekülorbital |
| IPES | inverse Photoelektronenspektroskopie |
| LUMO | unterste unbesetzte Molekülorbital |
| ML | Monolage |
| NEXAFS | Nahkanten-Röntgenabsorption |
| NMP | N-Methyl-2-pyrrolidinon |
| NTCDA | 1, 4, 5, 8-Naphthalin-Tetracarbonsäure-Dianhydrid |
| PES | Photoelektronenspektroskopie |
| PTCDA | 3, 4, 9, 10-Perylen-Tetracarbonsäure-Dianhydrid |
| RKM | Rasterkraftmikroskopie |
| RMS | Root mean square |
| RT | Raumtemperatur |
| STM | Rastertunnelmikroskopie |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| UPS | UV-Photoelektronenspektroskopie |
| XPS | Röntgen-Photoelektronenspektroskopie |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| XSW | Absorptionsspektroskopie in stehenden Röntgenfeldern |

Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Forrest: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 428(6986):911–918, April 2004.
- [2] R. Harrop, R.; Das: *Organic Electronics Forecasts, Players and Opportunities*. Far Field House, Cambridge, 2006.
- [3] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel und S. D. Theiss: *Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes*. Chemistry Of Materials, 16(23):4413–4422, November 2004.
- [4] G. Horowitz: *Organic field-effect transistors*. Advanced Materials, 10(5):365–377, März 1998.
- [5] H. Wang, Z. Y. Ji, M. Liu, L. W. Shang, G. Liu, X. H. Liu, J. Liu und Y. Q. Peng: *Advances in organic field-effect transistors and integrated circuits*. Science In China Series E-Technological Sciences, 52(11):3105–3116, November 2009.
- [6] Y. L. Gao: *Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices*. Materials Science & Engineering R-Reports, 68(3):39–87, April 2010.
- [7] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci und J. C. Hummelen: *Plastic solar cells*. Advanced Functional Materials, 11(1):15–26, 2001.
- [8] H. E. Katz, Z. N. Bao und S. L. Gilat: *Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductor*. Accounts Of Chemical Research, 34(5):359–369, Mai 2001.
- [9] T. B. Singh und N. S. Sariciftci: *Progress in plastic electronics devices*. Annual Review Of Materials Research, 36:199–230, 2006.
- [10] R. L. McCreery und A. J. Bergren: *Progress with Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenges in Design and Fabrication*. Advanced Materials, 21(43):4303–4322, November 2009.
- [11] C. A. Di, Y. Q. Liu, G. Yu und D. B. Zhu: *Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors*. Accounts of Chemical Research, 42(10):1573–1583, Oktober 2009.
- [12] S. N. Magonov und M. H. Whangbo: *Surface Analysis with STM and AFM*. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokio: VCH, 1996.
- [13] R. Garcia und R. Perez: *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 47(6-8):197–301, 2002.

- [14] F. J. Giessibl: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75(3):949–983, Juli 2003.
- [15] J. Loos: *The art of SPM: Scanning probe microscopy in materials science*. Advanced Materials, 17(15):1821–1833, August 2005.
- [16] S. N. Magonov und M. H. Whangbo: *Interpreting STM and AFM Images*. Advanced Materials, 6(5):355–371, Mai 1994.
- [17] D. Briggs und M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, Band 1. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2. Auflage, July 1996.
- [18] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin, 3. Auflage, 2003.
- [19] T. Graber: *Inelastische Streuung von Elektronen in organischen Festkörpern und Relevanz für spektroskopische Methoden*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [20] C. J. Powell und A. Jablonski: *Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives*. Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena, 178:331–346, Mai 2010.
- [21] M. P. Seah und M. T. Anthony: *Quantitative XPS: - The Calibration Of Spectrometer Intensity Energy Response Functions .1. The Establishment Of Reference Procedures And Instrument Behavior*. Surface And Interface Analysis, 6(5):230–241, 1984.
- [22] L. Weinhardt: *Elektronische und chemische Eigenschaften von Grenzflächen und Oberflächen in optimierten Cu(In, Ga)(S, Se)₂ Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2005.
- [23] J.J. Yeh und I. Lindau: *Atomic Subshell Photoionization Cross-section And Asymmetry Parameters: $1 < z < 103$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32(1):1–155, January 1985.
- [24] T. Graber, F. Forster, A. Schöll und F. Reinert: *Experimental determination of the attenuation length of electrons in organic molecular solids: the example of PTCDA*. Surface Science, accepted, 2011.
- [25] W. Kowalsky: *DFG-Abschlußbericht Ko 1040/7-1*. Technischer Bericht, TU Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik, 1998.
- [26] D. R. T. Zahn, S. Park und T. U. Kampen: *Tuning Schottky barrier heights by organic modification of metal-semiconductor contacts*. Vacuum, 67(1):101–113, September 2002.
- [27] K. Hunger W. Herbst: *Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1995.
- [28] A. J. Ferguson und T. S. Jones: *Photophysics of PTCDA and Me-PTCDI thin films: Effects of growth temperature*. Journal of Physical Chemistry B, 110(13):6891–6898, April 2006.

- [29] M. Möbus, N. Karl und T. Kobayashi: *Structure Of Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride Thin-Films On Alkali-Halide Crystal Substrates*. Journal of Crystal Growth, 116(3-4):495–504, Februar 1992.
- [30] A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt und T. Venkatesan: *Structural And Morphological Investigation Of The Development Of Electrical-Conductivity In Ion-Irradiated Thin-Films Of An Organic Material*. Journal of Applied Physics, 55(2):476–482, 1984.
- [31] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi und N. Karl: *3,4 : 9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 55:123–130, Februar 1999.
- [32] S. Tanida, K. Noda, H. Kawabata und K. Matsushige: *N-channel thin-film transistors based on 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride with ultrathin polymer gate buffer layer*. Thin Solid Films, 518(2):571–574, November 2009.
- [33] M. Zhu, G. R. Liang, T. H. Cui und K. Varahramyan: *Depletion-mode n-channel organic field-effect transistors based on NTCDA*. Solid-State Electronics, 47(10):1855–1858, Oktober 2003.
- [34] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. Dodabalapur und A. J. Lovinger: *n-channel organic transistor materials based on naphthalene frameworks*. Journal of The American Chemical Society, 118(45):11331–11332, November 1996.
- [35] T. Katsume, M. Hiramoto und M. Yokoyama: *Photocurrent multiplication in naphthalene tetracarboxylic anhydride film at room temperature*. Applied Physics Letters, 69(24):3722–3724, Dezember 1996.
- [36] L. Torsi, A. Dodabalapur, N. Cioffi, L. Sabbatini und P. G. Zambonin: *NTCDA organic thin-film-transistor as humidity sensor: weaknesses and strengths*. Sensors And Actuators B-Chemical, 77(1-2):7–11, Juni 2001.
- [37] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Sabbatini und P. G. Zambonin: *Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors*. Sensors and Actuators B-Chemical, 67(3):312–316, September 2000.
- [38] G. R. Liang, T. H. Cui und K. Varahramyan: *Electrical characteristics of diodes fabricated with organic semiconductors*. Microelectronic Engineering, 65(3):279–284, März 2003.
- [39] C. K. Chan, E. G. Kim, J. L. Bredas und A. Kahn: *Molecular n-type doping of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic dianhydride by pyronin B studied using direct and inverse photoelectron spectroscopies*. Advanced Functional Materials, 16(6):831–837, April 2006.
- [40] A. Werner, F. H. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, L. Fritz, K. Leo und S. Machill: *n-type doping of organic thin films using cationic dyes*. Advanced Functional Materials, 14(3):255–260, März 2004.

- [41] Y. M. Ai, Y. Liu, T. H. Cui und K. Varahramyan: *Thin film deposition of an n-type organic semiconductor by ink-jet printing technique*. Thin Solid Films, 450(2):312–315, März 2004.
- [42] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M. K. Riede und K. Leo: *Efficient p-i-n type organic solar cells incorporating 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride as transparent electron transport material*. Journal of Applied Physics, 104(3):034506, August 2008.
- [43] K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama und M. Hiramoto: *Large area organic solar cells with thick and transparent protection layers*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters, 45(17-19):L472–L474, Mai 2006.
- [44] R. Fink, D. Gador, U. Stahl, Y. Zou und E. Umbach: *Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers*. Physical Review B, 60(4):2818–2826, Juli 1999.
- [45] D. Gador: *Organische Dünnschichten auf Einkristalloberflächen: Wachstumsverhalten und elektronische Struktur an Grenzflächen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1999.
- [46] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink und E. Umbach: *Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study*. Surface Science, 414(3):423–434, September 1998.
- [47] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink und E. Umbach: *'Manipulation' of molecular orientation in ultrathin organic films: NTCDA on Ag(111)*. Europhysics Letters, 41(2):231–236, Januar 1998.
- [48] V. Shklover: *HREELS- und FTIRRAS-Untersuchungen an organischen Dünnschichten: PTCDA und NTCDA auf Ag*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002.
- [49] U. Groh: *Spektroskopische Untersuchungen an organischen Nanostrukturen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2006.
- [50] A. Schöll. persönliche Mitteilung., Mai 2011.
- [51] M. Scholz. persönliche Mitteilung., Mai 2011.
- [52] L. Born und G. Heywang: *Crystal-Structure Of 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Dianhydride (Ntda)*. Zeitschrift für Kristallographie, 190(1-2):147–152, 1990.
- [53] A. C. Durr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen und H. Dosch: *Morphology and thermal stability of metal contacts on crystalline organic thin films*. Advanced Materials, 14(13-14):961–+, Juli 2002.
- [54] A. C. Durr, 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):5201–5209, Mai 2003.

- [55] F. Erfurth: *Elektronenspektroskopie an Cd-freien Pufferschichten und deren Grenzflächen in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010.
- [56] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 129(1):1–8, 2003.
- [57] D. Necak und P. Klapetek: *Gwyddion 2.20*. <http://gwyddion.net/>.
- [58] C. A. Richter, C. A. Hacker, L. J. Richter, O. A. Kirillov, J. S. Suehle und E. M. Vogel: *Interface characterization of molecular-monolayer/SiO₂ based molecular junctions*. Solid-State Electronics, 50(6):1088–1096, 2006.
- [59] J. J. Blackstock, C. L. Donley, W. F. Stickle, D. A. A. Ohlberg, J. J. Yang, D. R. Stewart und R. S. Williams: *Oxide and carbide formation at titanium/organic monolayer interfaces*. Journal of the American Chemical Society, 130(12):4041–4047, 2008.
- [60] K. H. An, B. O'Connor, K. P. Pipe, Y. Y. Zhao und M. Shtein: *Organic light-emitting device on a scanning probe cantilever*. Applied Physics Letters, 89(11):111117, September 2006.
- [61] P. Thangadurai, Y. Lumelsky, M. S. Silverstein und W. D. Kaplan: *TEM specimen preparation of semiconductor-PMMA-metal interfaces*. Materials Characterization, 59(11):1623–1629, November 2008.
- [62] J. Hwang, A. Wan und A. Kahn: *Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field*. Materials Science & Engineering R-Reports, 64(1-2):1–31, März 2009.
- [63] A. C. Durr, N. Koch, M. Kelsch, A. Ruhm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J. J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch und A. Kahn: *Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces*. Physical Review B, 68(11):115428, September 2003.
- [64] Y. Hirose, C. I. Wu, V. Aristov, P. Soukiassian und A. Kahn: *Chemistry and electronic properties of metal contacts on an organic molecular semiconductor*. Applied Surface Science, 113:291–298, April 1997.
- [65] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov und P. Soukiassian: *Chemistry, diffusion, and electronic properties of a metal/organic semiconductor contact: In/perylene-tetracarboxylic dianhydride*. Applied Physics Letters, 68(2):217–219, Januar 1996.
- [66] M. Gorgoi und D. R. T. Zahn: *Charge-transfer at silver/phthalocyanines interfaces*. Applied Surface Science, 252(15):5453–5456, Mai 2006.
- [67] C. R. Hansen, T. J. Sorensen, M. Glyvradal, J. Larsen, S. H. Eisenhardt, T. Bjornholm, M. M. Nielsen, R. Feidenhans'l und B. W. Laursen: *Structure of the Buried Metal-Molecule Interface in Organic Thin Film Devices*. Nano Letters, 9(3):1052–1057, März 2009.

- [68] T. U. Kampen, A. Das, S. Park, W. Hoyer und D. R. T. Zahn: *Relation between morphology and work function of metals deposited on organic substrates*. Applied Surface Science, 234(1-4):333–340, 2004.
- [69] 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*. Advanced Materials, 16(19):1750–+, Oktober 2004.
- [70] M. Paul: *Spektroskopische Untersuchung von Metall/Organik-Kontakten am Beispiel von Au/DIP*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2005.
- [71] F. Leibinger: *BOND it: Nachschlagewerk zur Klebtechnik*. DELO, Landsberg am LECH, 3. Auflage, 2002.
- [72] C. D. Wagner, D. A. Zatko und R. H. Raymond: *Use Of The Oxygen Kll Auger Lines In Identification Of Surface Chemical-States By Electron-Spectroscopy For Chemical-Analysis*. Analytical Chemistry, 52(9):1445–1451, 1980.
- [73] N. Martensson, P. A. Malmquist, S. Svensson, E. Basilier, J. J. Pireaux, U. Gelius und K. Siegbahn: *Molecular And Solid Water, A Comparative Esca Study*. Nouveau Journal De Chimie-New Journal Of Chemistry, 1(3):191–195, 1977.
- [74] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states*. Surface Science, 600(6):1240–1251, 2006.
- [75] L. Kilian: *Adsorption, Struktur und Morphologie hochgeordneter organischer Adsorbatschichten*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002.
- [76] L. Kilian, E. Umbach und M. Sokolowski: *Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111)*. Surface Science, 573(3):359–378, Dezember 2004.
- [77] D. Gador, C. Buchberger, R. Fink und E. Umbach: *Characterization of high-quality NTCDA films on metal substrates*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 96(1-3):11–17, November 1998.
- [78] N. Mancini und E. Rimini: *Annealing Of Polycrystalline Au And Au-Ag Thin Films*. Surface Science, 22(2):357–&, 1970.
- [79] M. J. Rost, D. A. Quist und J. W. M. Frenken: *Grains, growth, and grooving*. Physical Review Letters, 91(2):026101, Juli 2003.
- [80] Y. Golan, L. Margulis und I. Rubinstein: *Vacuum-Deposited Gold-Films .1. Factors Affecting The Film Morphology*. Surface Science, 264(3):312–326, März 1992.
- [81] V. L. D. Santos, D. Lee, J. Seo, F. L. Leon, D. A. Bustamante, S. Suzuki, Y. Majima, T. Mitrelias, A. Ionescu und C. H. W. Barnes: *Crystallization and surface morphology of Au/SiO₂ thin films following furnace and flame annealing*. Surface Science, 603(19):2978–2985, Oktober 2009.

- [82] H. C. Kim, T. L. Alford und D. R. Allee: *Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films*. Applied Physics Letters, 81(22):4287–4289, November 2002.
- [83] H. C. Kim, N. D. Theodore und T. L. Alford: *Comparison of texture evolution in Ag and Ag(Al) alloy thin films on amorphous SiO₂*. Journal of Applied Physics, 95(9):5180–5188, Mai 2004.
- [84] J. Lv, F. C. Lai, L. M. Lin, Y. Z. Lin, Z. G. Huang und R. Chen: *Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation*. Applied Surface Science, 253(17):7036–7040, Juni 2007.
- [85] R. Scholz, A. Y. Kobitski, T. U. Kampen, M. Schreiber, D. R. T. Zahn, G. Jungnickel, M. Elstner, M. Sternberg und T. Frauenheim: *Resonant Raman spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride epitaxial films*. Physical Review B, 61(20):13659–13669, Mai 2000.
- [86] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin und M. E. Thompson: *Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) .1. Spectroscopic properties of thin films and solutions*. Chemical Physics, 210(1-2):1–12, Oktober 1996.
- [87] N. H. Turner, J. S. Murday und D. E. Ramaker: *Quantitative-Determination Of Surface-Composition Of Sulfur Bearing Anion Mixtures By Auger-Electron Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 52(1):84–92, 1980.
- [88] D. Wagner: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, MN, 1979.
- [89] W. X. Zhang, L. Zhang, Z. H. Hui, X. M. Zhang und Y. T. Qian: *Synthesis of nanocrystalline Ag₂S in aqueous solution*. Solid State Ionics, 130(1-2):111–114, Mai 2000.
- [90] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske und E. Umbach: *Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag(111)*. Chemical Physics Letters, 371(5-6):548–552, 2003.
- [91] B. Krause, A. C. Durr, 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.
- [92] H. Marchetto, U. Groh, T. Schmidt, R. Fink, H. J. Freund und E. Umbach: *Influence of substrate morphology on organic layer growth: PTCDA on Ag(111)*. Chemical Physics, 325(1):178–184, Juni 2006.
- [93] J. Taborski, P. Väterlein, H. Dietz, U. Zimmermann und E. Umbach: *NEXAFS investigations on ordered adsorbate layers of large aromatic molecules*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 75:129–147, Dezember 1995.
- [94] G. Witte und C. Wöll: *Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics*. Journal of Materials Research, 19(7):1889–1916, Juli 2004.

- [95] E. Umbach: *Characterization Of Organic Overlayers On Well-Defined Substrates*. Progress in Surface Science, 35(1-4):113–127, 1990.
- [96] F. S. Tautz: *Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA*. Progress In Surface Science, 82(9-12):479–520, 2007.
- [97] E. Umbach, K. Glöckler und M. Sokolowski: *Surface architecture"with large organic molecules: interface order and epitaxy*. Surface Science, 402(1-3):20–31, Mai 1998.
- [98] S. Heutz, A. J. Ferguson, G. Rumbles und T. S. Jones: *Morphology, structure and photophysics of thin films of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride*. Organic Electronics, 3(3-4):119–127, Dezember 2002.
- [99] A. B. Djurisić, C. Y. Kwong, W. L. Guo, Z. T. Liu, H. S. Kwok und W. K. Chan: *Spectroscopic ellipsometry of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA)*. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 77(5):649–653, Oktober 2003.
- [100] J. Ziroff: *N.N. Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [101] Y. Zou: *Electronic properties of organic molecular thin films in condensed- and interfacial states with metal substrates*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2003.
- [102] J. Zegenhagen: *Surface-Structure Determination With X-Ray Standing Waves*. Surface Science Reports, 18(7-8):199–271, 1993.
- [103] B. Krause, A. C. Durr, F. Schreiber, H. Dosch und O. H. Seeck: *Thermal stability and partial dewetting of crystalline organic thin films: 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on Ag(111)*. Journal of Chemical Physics, 119(6):3429–3435, August 2003.
- [104] A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, N. Koch und J. Zegenhagen: *Substrate-dependent bonding distances of PTCDA: A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111)*. Physical Review B, 75(4):045401, Januar 2007.
- [105] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz und M. Sokolowski: *Molecular distortions and chemical bonding of a large pi-conjugated molecule on a metal surface*. Physical Review Letters, 94(3):036106, Januar 2005.
- [106] S. K. M. Henze, O. Bauer, T. L. Lee, M. Sokolowski und F. S. Tautz: *Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type*. Surface Science, 601(6):1566–1573, März 2007.
- [107] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmänn, B. Broker, R. L. Johnson, F. Schreiber und N. Koch: *PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of interface charge transfer to bonding distance*. Organic Electronics, 9(1):111–118, Februar 2008.
- [108] Y. Hirose, S. R. Forrest und A. Kahn: *Quasiepitaxial Growth Of The Organic Molecular Semiconductor 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride*. Physical Review B, 52(19):14040–14047, November 1995.
- [109] S. R. Forrest: *Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques*. Chemical Reviews, 97(6):1793–1896, September 1997.

- [110] C. Polop, C. Rosiepen, S. Bleikamp, R. Drese, J. Mayer, A. Dimyati und T. Michely: *The STM view of the initial stages of polycrystalline Ag film formation*. New Journal of Physics, 9, 2007.
- [111] S. Park, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn und W. Braun: *Energy level alignment driven by electron affinity difference at 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride/n-GaAs(100) interfaces*. Applied Physics Letters, 79(25):4124–4126, Dezember 2001.
- [112] H. Vazquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Perez, F. Flores und A. Kahn: *Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: role of the charge neutrality level*. Europhysics Letters, 65(6):802–808, 2004.
- [113] C. J. Powell und A. Jablonski: *Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy*. Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment, 601(1-2):54–65, März 2009.
- [114] J. B. Gustafsson, H. M. Zhang, E. Moons und L. S. O. Johansson: *Electron spectroscopy studies of PTCDA on Ag/Si(111)-root 3x root 3*. Physical Review B, 75, 2007.
- [115] Y. Azuma, S. Akatsuka, K. K. Okudaira, Y. Harada und N. Ueno: *Angle-resolved ultra-violet photoelectron spectroscopy of In-[perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride] system*. Journal of Applied Physics, 87(2):766–769, Januar 2000.
- [116] J. Ziroff, F. Forster, A. Schöll, P. Puschnig und F. Reinert: *Hybridization of Organic Molecular Orbitals with Substrate States at Interfaces: PTCDA on Silver*. Physical Review Letters, 104(23):233004, Juni 2010.
- [117] S. Kera, S. Tanaka, H. Yamane, D. Yoshimura, K. K. Okudaira, K. Seki und N. Ueno: *Quantitative analysis of photoelectron angular distribution of single-domain organic monolayer film: NTCDA on GeS(001)*. Chemical Physics, 325(1):113–120, Juni 2006.
- [118] Y. Zoo und T. L. Alford: *Comparison of preferred orientation and stress in silver thin films on different substrates using x-ray diffraction*. Journal of Applied Physics, 101(3):033505, Februar 2007.
- [119] M. Adamik, P. B. Barna und I. Tomov: *Correlation between texture and average grain size in polycrystalline Ag thin films*. Thin Solid Films, 359(1):33–38, Januar 2000.
- [120] I. Tomov, M. Adamik und P. B. Barna: *Texture, twinning and secondary extinction of vacuum deposited silver thin films*. Thin Solid Films, 371(1-2):17–27, August 2000.
- [121] Y. X. Zeng, Y. L. Zou und T. L. Alford: *Texture in evaporated Ag thin films and its evolution during encapsulation process*. Thin Solid Films, 307(1-2):89–95, Oktober 1997.
- [122] A. Das, G. Salvan, T. U. Kampen, W. Hoyer und D. R. T. Zahn: *Influence of substrate surfaces on the growth of organic films*. Applied Surface Science, 212:433–437, Mai 2003.
- [123] G. Salvan, S. Silaghi, M. Friedrich, C. Himcinschi und D. R. T. Zahn: *Structural and morphological properties of perylene derivatives films on passivated semiconductor substrates*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8(2):604–610, 2006.

- [124] F. Schreiber: *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*. phys. stat. sol. (a), 201(6):1037–1054, 2004, ISSN 1521-396X.
- [125] S. Yim, K. I. Kim und T. S. Jones: *Growth morphology of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin films: Influence of intermolecular interactions and step-edge barriers*. Journal of Physical Chemistry C, 111(29):10993–10997, Juli 2007.
- [126] A. Gerlach, S. Sellner, S. Kowarik und F. Schreiber: *In-situ X-ray scattering studies of OFET interfaces*. Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science, 205(3):461–474, 2008.
- [127] S. Kowarik, A. Gerlach und F. Schreiber: *Organic molecular beam deposition: fundamentals, growth dynamics, and in situ studies*. Journal of Physics-Condensed Matter, 20(18), 2008.
- [128] D. Schlettwein, A. Back, B. Schilling, T. Fritz und N. R. Armstrong: *Ultrathin films of perylenedianhydride and perylenebis(dicarboximide) dyes on (001) alkali halide surfaces*. Chemistry of Materials, 10(2):601–612, Februar 1998.
- [129] C. Kendrick und A. Kahn: *Epitaxial growth and phase transition in multilayers of the organic semiconductor PTCDA on InAs(001)*. Journal of Crystal Growth, 181(3):181–192, November 1997.
- [130] M. Leonhardt, O. Mager und H. Port: *Two-component optical spectra in thin PTCDA films due to the coexistence of alpha- and beta-phase*. Chemical Physics Letters, 313(1-2):24–30, November 1999.
- [131] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach und F. Reinert: *Electronic structure of 1 ML NTCDA/Ag(111) studied by photoemission spectroscopy*. Surface Science, 601(18):4013–4017, September 2007.
- [132] D. Gador, Y. Zou, C. Buchberger, M. Bertram, R. Fink und E. Umbach: *NEXAFS investigations of NTCDA monolayers on different metal substrates*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 103:523–528, Juni 1999.
- [133] R. Strohmaier, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf und W. Eisenmenger: *STM investigations of NTCDA on weakly interacting substrates*. Surface Science, 351(1-3):292–302, Mai 1996.
- [134] N. Karl und C. Gunther: *Structure and ordering principles of ultrathin organic molecular films on surfaces of layered semiconductors organic-on-inorganic MBE*. Crystal Research and Technology, 34(2):243–254, 1999.
- [135] Y. Miyamoto, T. Nemoto, K. Yoshida, H. Kurata und S. Isoda: *In situ atomic force microscopy observation of the desorption process from monomolecular organic layers of a naphthalene derivative*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 43(7B):4606–4609, Juli 2004.
- [136] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *High-resolution photoemission study of different NTCDA monolayers on Ag(111): Bonding and screening influences on the line shapes*. Journal of Physical Chemistry B, 108(38):14741–14748, September 2004.

- [137] J. Stanzel, W. Weigand, L. Kilian, H. L. Meyerheim, C. Kumpf und E. Umbach: *Chemisorption of NTCDA on Ag(111): a NIXSW study including non-dipolar and electron-stimulated effects*. Surface Science, 571(1-3):L311–L318, November 2004.
- [138] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T. L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf und E. Umbach: *Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence x-ray standing wave study*. New Journal of Physics, 9:50, März 2007.
- [139] A. Bondi: *Van Der Waals Volumes + Radii*. Journal of Physical Chemistry, 68(3):441–&, 1964.
- [140] T. Maruyama, N. Sugawara, A. Hirasawa und K. Akimoto: *Chemical bonding and electronic properties of NTCDA/metal interfaces*. Surface Science, 493(1-3):697–701, November 2001.
- [141] T. Maruyama, A. Hirasawa, T. Shindow, K. Akimoto, H. Kato und A. Kakizaki: *Energy-level alignment at NTCDA/metal and PTCDA/NTCDA interfaces studied by UPS*. Journal of Luminescence, 87-9:782–784, Mai 2000.
- [142] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach: *Electron-vibron coupling in high-resolution X-ray absorption spectra of organic materials: NTCDA on Ag(111)*. Physical Review Letters, 93(14):146406, Oktober 2004.
- [143] S. Tougaard: *Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape*. Surface and Interface Analysis, 26(4):249–269, April 1998.
- [144] T. Graber: *Persönliche Mitteilung*. Dissertation, Würzburg, 2007.
- [145] M. Scharnberg, R. Adelung und F. Faupel: *Influence of top layer geometries on the electronic properties of pentacene and diindenoperylene thin films*. Physica Status Solidi A-Applications And Materials Science, 205(3):578–590, 2008.
- [146] R. R. Lunt, J. B. Benziger und S. R. Forrest: *Relationship between Crystalline Order and Exciton Diffusion Length in Molecular Organic Semiconductors*. Advanced Materials, 22(11):1233–+, März 2010.
- [147] D. R. Jung und A. W. Czanderna: *Chemical And Physical Interactions At Metal Self-Assembled Organic Monolayer Interfaces*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 19(1):1–54, 1994.
- [148] A. M. Bittner: *Clusters on soft matter surfaces*. Surface Science Reports, 61(9):383–428, 2006.
- [149] S. S. Lee und Y. L. Loo: *Structural Complexities in the Active Layers of Organic Electronics*. Annual Review Of Chemical And Biomolecular Engineering, Vol 1, 1:59–78, 2010.
- [150] W. H. Tang, J. F. Hai, Y. Dai, Z. J. Huang, B. Q. Lu, F. Yuan, J. A. Tang und F. J. Zhang: *Recent development of conjugated oligomers for high-efficiency bulk-heterojunction solar cells*. Solar Energy Materials And Solar Cells, 94(12):1963–1979, Dezember 2010.

-
- [151] M. Fahlman, A. Crispin, X. Crispin, S. K. M. Henze, M. P. de Jong, W. Osikowicz, C. Tengstedt und W. R. Salaneck: *Electronic structure of hybrid interfaces for polymer-based electronics*. Journal of Physics-Condensed Matter, 19(18):183202, Mai 2007.
- [152] A. Denneulin, A. Blayo, J. Bras und C. Neuman: *PEDOT : PSS coating on specialty papers: Process optimization and effects of surface properties on electrical performances*. Progress in Organic Coatings, 63(1):87–91, Juli 2008.
- [153] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang und K. G. Neoh: *Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms*. Progress In Polymer Science, 33(10):917–978, Oktober 2008.
- [154] H. Ma, M. S. Liu und A. K. Y. Jen: *Interface-tailored and nanoengineered polymeric materials for (opto)electronic devices*. Polymer International, 58(6):594–619, Juni 2009.
- [155] A. Schöll. persönliche Mitteilung., Januar 2011.
- [156] F. Maier: *Spectromicroscopic Characterisation of the Formation of complex interfaces*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2010.

Veröffentlichungen

- A1 Y. J. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, and A. Krueger, *Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond* *Journal Of Colloid And Interface Science*, Academic Press Inc Elsevier Science, 2011, 354, 23-30
- A2 S. Sachs, M. Paul, F. Holch, J. Pernpeintner, P. Vrdoljak, M. B. Casu, A. Schöll and E. Umbach; *Development of Single-Crystal OFETs Prepared on Well-Ordered Sapphire Substrates* *Organic Electronics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 281-298

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d. h. insbesondere selbständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Dissertation lag bisher in keinem anderen Prüfungsfach vor.

Würzburg, 13.05.2011

Pavo Vrdoljak

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihr Zutun bei der Entstehung dieser Arbeit einen Beitrag geleistet haben:

Bei **Prof. E. Umbach** möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, das freie wissenschaftliche Arbeiten sowie für die Unterstützung in entscheidenden Situationen dieses Promotionsprojekts danken.

Bei **Prof. J. Pflaum** bedanke ich mich für die Übernahme und die zügige Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn **Priv. Doz. Dr. R.F. Fink** danke ich, dass er sich als Prüfer zur Verfügung gestellt hat.

Herrn **Prof. F.T. Reinert** danke ich für die zahlreichen physikalischen Denkanstöße über den Tellerrand hinaus und vor allem für die Finanzierung des letzten Jahres.

Für die Betreuung und Unterstützung in diesem Projekt danke ich **Priv. Doz. Dr. A. Schöll** besonders. Zudem hoffe ich, dass neben Zugspitze und Watzmann (mit und ohne Ohropack) noch einige Berge auf der ultimativen Liste spontan abgehakt werden können – der Berg ruft! ... meist zur Mittagszeit. ;)

Für die Aufnahme als Promotionsstipendiat, die Hauptfinanzierung dieses Promotionsvorhabens sowie für die Möglichkeit an interessanten und zahlreichen Seminaren und Akademien teilnehmen zu können, die mich auf der persönlichen Ebene sehr viel weiter gebracht haben, bedanke ich mich bei der **Stiftung der Deutschen Wirtschaft - Studienförderwerk Klaus Murmann**. Dazu noch ein großes Dankeschön an die Regionalbetreuer Herrn F. Anders, Frau C. Silbernagl und Frau C. Zech.

Meinen Praktikanten **Michael Freitag, Michael Völker, Matt Wilde, Philipp Terberger** und **Steffen Schreyeck** danke ich für ihre guten Beiträge, die in dieses Projekt mit eingeflossen sind. Es war mir eine Freude euch zu betreuen!

Dr. Lothar Weinhardt danke ich für die unzähligen Diskussionen, kritischen Statements und kreativen Ideen, die dieses Projekt mitgeprägt haben. Ich hoffe dein beschränkt-gültiges Funkbetriebszeugnis erlaubt uns noch viele tolle Küsten zu sehen.

Jürgen Schuster (Technische Physik) danke ich für die Möglichkeit mit dem Spin-Coater zu arbeiten. Danke für das Vertrauen.

Andreas Baumann (EP6) möchte ich sehr herzlich für die Betreuung am ehem. Veeco jetzt Bruker AFM bedanken. (Möge der Satz Spitzen niemals ausgehen!) Danke auch, dass so manche Messung so kurzfristig möglich war. In diesem Zusammenhang danke auch an Daniel Rau.

Für die geopferte Zeit, einige Proben mit XRD zu untersuchen, bin ich **Andreas Steindamm** (EP6) sehr dankbar.

Maria Hammer und **Julia Schafferhans** (EP6) bin ich für die Einführung in das Spin-Coating Business und die Versorgung mit dem Haftvermittler Ti-Prime auch sehr dankbar.

Dass der undichte Elektronenanalysator in staubfreier Umgebung repariert werden konnte, sei **Dr. Martin Kamp** (Technische Physik) gedankt. Danke auch für die Bereitschaft, die Geduld und Zeit einige meiner Proben mit der Dual-Beam zu untersuchen.

Die Einführung am lehrstuhleigenen AFM (Topometrix) und die Hilfestellungen bei technischen Problemen übernahm **Dr. Sönke Sachs**. Danke für die Hilfe. Das Ding auf dem Grabstein hatte - wie kein anderes Gerät - einen eigenwilligen Charakter.

Dirk Hauschild, der die in-situ Delamination auf seiner Kamera in HD-Qualität festgehalten hat, bin ich ebenfalls zum Dank verpflichtet. Dein vorgezogenes Diplom-Geschenk hast Du sehr gut zum Einsatz gebracht. Wer weiß, vielleicht kann ich mich mit Aufnahmen in 3D-HD (in Farbe und bunt) revanchieren. ;)

Für das letzte Jahr im Büro und die wertvollen fachlichen aber auch zahlreichen gesellschaftskritischen Diskussionen danke ich **Tina Graber**.

Dr. Christoph Stadler möchte ich für seine Beratung am Anfang des Teilprojekts „Lampe“ sehr herzlich danken.

Dr. Florian Pollinger danke ich nicht nur für die vielen Kleinigkeiten, die das wissenschaftliche Auswerten leichter machen, sondern auch für die lehrreiche Zeit an seinem Projekt. In diesem Zusammenhang danke ich auch für seinen, mich prägenden, hohen wissenschafts-ethischen Standard. Danke auch, dass Du mich bei der Erlangung meines zweiten Spezial-Diploms unterstützt hast. Wenn Du diese Zeilen liest, ist's gewiss: „der Plan wurde nicht nur erfüllt, sondern übererfüllt!“

In dieser Arbeit wurden nicht nur meine Proben, sondern auch der Rest der Präparationskammer vergoldet bzw. versilbert. Den Verdampfer, der dieses Spektakel ermöglichte, stellte mir **Dr. Florian Holch** zur Verfügung. Merci.

Neben Dr. Florian Holch haben mich auch **Dr. Franziska Niederdraenk**, **Dr. Stefan Krause** und **Dr. Monika Blum** die letzten Jahre mit Rat und Tat sowie mit einer gehörigen Portion Ironie und Sarkasmus begleitet. Danke euch.

Auch **Dr. Felix Erfurth** sei hier für die sehr gute Freundschaft und das tolle Klima an der NNE gedankt. Ebenso hoffe ich, dass so manches schöne Wetterchen mit spitzen, nicht-ordinären, direkt beißbaren Jahrhundert-Weinen genossen werden kann. Aber auch, dass läuferisch das biologisch-dynamische Niveau gehalten wird - sei es im Flachen oder auf Bergen.

Bei allen restlichen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Auch den wissenschaftlichen Werkstätten sei gedankt. Vor allem bin ich für professionelle Umsetzung der mechanischen Werkstücke dankbar.

Dem Projekt-Team von „**Aktion-Erste-Hilfe.de**“, dem ich angehören durfte, danke ich für die tolle und erfahrungsreiche Zeit.

Den Familien **Nellen** und **Schmidt** danke ich für die zahlreichen ablenkenden Gespräche bei gutem Essen und für die vielen Möglichkeiten einen fahrbaren Untersatz zur Verfügung zu haben.

Danken möchte ich auch **Nina Nellen**, die mich in dieser Zeit sehr unterstützt und zudem sehr verständnisvoll und geduldig war.

Meinen Eltern, meiner Schwester und dem Rest der Familie danke ich für die seelische, unnachgiebige Unterstützung während der ganzen Zeit meines Promotionsvorhabens.

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------|------------------------------------|
| Name | Pavo Vrdoljak |
| Anschrift | St.-Lioba-Str. 1 97076 Würzburg |
| Geburtsdatum | 31.07.1978 |
| Geburtsort | Memmingen |
| Nationalität | Deutsch |
| Familienstand | ledig |

Ausbildung

| | |
|---------------|--|
| 09/85 - 07/95 | Grund-, Haupt-, Realschule Memmingen Mittlere Reife |
| 09/95 – 07/98 | Rohde & Schwarz Messgerätebau GmbH, Memmingen Ausbildung Kommunikationselektroniker Fa. Funktechnik |
| 09/98 – 07/99 | Berufsoberschule Memmingen Fachrichtung Technik Fachhochschulreife |
| 09/99 – 07/00 | Berufsoberschule Kempten (Allgäu) Fachrichtung Technik Allg. Hochschulreife |
| 09/00 – 08/06 | Julius-Maximilians-Universität Würzburg Studium der Physik (Diplom) |
| 09/03 – 07/04 | Heriot-Watt University in Edinburgh/Scotland (UK) Master of Physics in Physical Science |
| 02/07 – 06/11 | Julius-Maximilians-Universität Würzburg Promotion am Lehrstuhl für Experimentelle Physik VII |

Würzburg, 13.05.11