

Dünne Schichten und Einkristalle neuer organischer Ladungstransferkomplexe

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Milan Rudloff

aus Limburg an der Lahn

Frankfurt, 2013
(D30)

vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Joachim Stroth

Gutachter: Prof. Dr. Michael Huth
Prof. Dr. Cornelius Krellner

Datum der Disputation:

*"The undiscovered country from whose bourn
No traveller returns, puzzles the will
And makes us rather bear those ills we have
Than fly to others that we know not of?"*

William Shakespeare, Hamlet: 3. Akt, 1. Szene

Inhaltsverzeichnis

I	Grundlagen	3
1	Einleitung	5
2	Organische Ladungstransferkomplexe	9
2.1	Einführung	9
2.2	Spektroskopische Charakteristika und quantenmechanische Beschreibung	14
2.3	Elektronische Korrelation	16
2.4	Spezielle Klassen von CT-Komplexen	19
2.4.1	NI-Systeme	19
2.4.2	Organische Metalle	26
2.4.3	Organische Supraleiter	32
II	Materialsynthese und Probenpräparation	37
3	Donoren und Akzeptoren	39
3.1	Funktionelle Gruppen und Heteroatome	40
3.2	Verwendete Moleküle	41
3.2.1	Donoren	43
3.2.2	Akzeptoren	48
4	Synthese neuer Ladungstransferverbindungen	53
4.1	Lösungszüchtung	54
4.2	Alternative Methoden	58
4.2.1	Mörsern & Mahlen	58
4.2.2	Ultraschall	59
5	Präparation dünner Schichten	61
5.1	Einführung	61
5.2	Organische Molekularstrahldeposition	63
5.2.1	Allgemeines	63
5.2.2	OMBD-Kammern	66
5.3	Schichtwachstum	72

5.3.1	Teilprozesse	72
5.3.2	Wachstumsmodi	74
5.3.3	Entnetzung	76
5.4	Wachstum auf Isolatoren/Dielektrika	78
5.4.1	Allgemeines	78
5.4.2	Verwendete Substrate	79
III	Charakterisierung	85
6	Neue Ladungstransferkomplexe	87
6.1	Untersuchungsmethoden	88
6.1.1	Lichtmikroskopie	88
6.1.2	Rasterkraftmikroskopie	88
6.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	90
6.1.4	Röntgendiffraktion	92
6.2	Morphologie und Struktur neuer CT-Verbindungen	93
7	Elektrische Transportmessungen	137
7.1	Organische Feldeffekttransistoren	137
7.1.1	Allgemeines	138
7.1.2	Präparation und Messung von Transistorstrukturen	140
7.2	Elektrische Leitfähigkeit	143
7.2.1	Einführung	143
7.2.2	Probenpräparation und Messtechnik	145
7.2.3	Ergebnisse	149
8	Dielektrische Messungen	167
8.1	Dielektrische Phänomene in CT-Komplexen	167
8.2	Kondensator-Herstellung	175
8.3	Messung der Kapazitäten	178
8.4	Resultate	179
8.4.1	TMP-TCNQ	180
8.4.2	ET-DTF	181
9	Ergänzende Charakterisierung	187
9.1	IR-Spektroskopie und Ladungstransfergrad	187
9.2	Bandstruktur-Rechnungen	193
9.3	UV/VIS-Spektroskopie und V-Diagramm	200
10	Zusammenfassung	205
11	Diskussion und Ausblick	209

A	Verzeichnis organischer Verbindungen	213
B	Röntgendiffraktion bei tiefen Temperaturen	215
	Literaturverzeichnis	217
	Danksagung	230
	Lebenslauf	231
	Publikationen	232

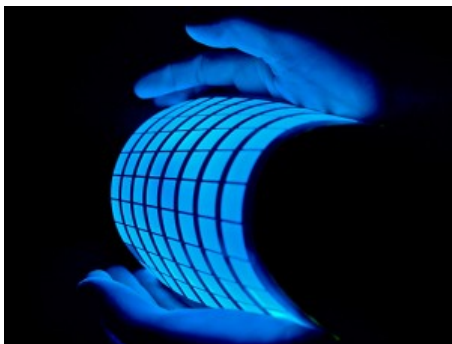
Teil I

Grundlagen

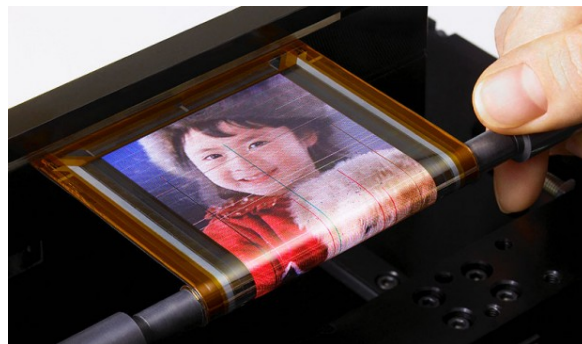
Kapitel 1

Einleitung

Die Physik organischer Festkörper fand über Jahrzehnte hinweg bedeutend weniger Aufmerksamkeit als die ihrer anorganischen Pendanten. Zwar stimulierte die Entdeckung fundamental neuer Phänomene wie der organischen Metalle stets aufs Neue ein gewisses Interesse, dennoch fristete dieser Bereich der Festkörperphysik weiterhin eher ein Schattendasein. Zum einen spielten sich die großen Phänomene wie Magnetismus oder Supraleitung primär in Elementen und anorganischen Verbindungen ab, zum anderen beruhen damit verbundene Anwendungen, insbesondere elektronischer Natur, bis heute fast ausschließlich auf anorganischen Materialien. Gerade die Anwendungsmöglichkeiten der organischen Verbindungen war dann aber auch der primäre Antrieb, sich ganz grundlegend mit ihren Charakteristika zu beschäftigen. Im Mittelpunkt stehen dabei primär Halbleiterbauelemente, deren aktives Material eine organische Verbindung in Form einer Dünnschicht ist, wobei organische Transistoren, Leuchtdioden (OLEDs) und Solarzellen zweifellos die größte Aufmerksamkeit auf sich ziehen.



(a) OLEDs als flächige und flexible Beleuchtungselemente [1].



(b) Ausrollbares OLED-Display inklusive organischen Dünnschichttransistoren als Schaltelemente [2].

Abbildung 1.1: Demonstration der speziellen Eigenschaften organischer Elektronikkomponenten auf Kunststoff-Substraten.

Das zunehmende Interesse speist sich insbesondere aus der Möglichkeit zur deutlich kostengünstigeren Herstellung, bei der bspw. in druckerartigen Verfahren große

Flächen mit den entsprechenden Elementen bestückt werden, die zudem noch eine große mechanische Flexibilität aufweisen können [3]. Die angestrebte Verknüpfung der Konstruktion möglichst kleiner Einzelbausteine bis hinunter in den Nanometerbereich mit einer großtechnischen Produktion bei möglichst hohem Durchsatz erfordert eine Optimierung der Präparation organischer Dünnschichten und zugleich eine grundlegende physikalische Auseinandersetzung mit deren Eigenschaften.

In der vorliegenden Arbeit ist der Fokus auf eine spezielle Klasse organischer Festkörper, den Ladungstransferkomplexen, gerichtet. Deren primäres Charakteristikum ist die Verbindung von mindestens zwei unterschiedlichen Molekülen zu einer neuen Kristallstruktur. Diese zeichnet sich insbesondere durch eine starke Tendenz zu einer ein- oder zweidimensionalen Anordnung (Stapel und Ebenen) aus, woraus sich die wichtige Unterscheidung zwischen Systemen mit getrennten und gemischten Stapeln ergibt. Durch die zusätzliche Ebene struktureller Komplexität, die durch eine elektrostatische Bindung zwischen einem Donor- und einem Akzeptor-Molekül erreicht wird, entsteht eine gewaltige Variabilität hinsichtlich des elektronischen Verhaltens. Dieses offeriert eine große Spielwiese für das Studium elektronischer Korrelationen in diesen Verbindungen, da die strukturelle Komplexität in Kombination mit den praktisch unendlichen Synthesemöglichkeiten der organischen Chemie den Zugang zu solch unterschiedlichen Phänomenen wie der Supraleitung, der Ferroelektrizität oder Metall-Isolator-Übergängen ermöglicht [4–6]. Zugleich wurden organische Ladungstransferkomplexe in den vergangenen Jahren auch für den Einsatz in der organischen Elektronik zunehmend interessant [7–12], auch wenn die Entwicklung hier zweifellos noch in den Kinderschuhen steckt. Für die weitere Entwicklung sind dabei mehrere Aspekte von Relevanz: Zum einen resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung eine Reduzierung der Abstände zwischen den Molekülen gegenüber einkomponentigen organischen Halbleitern, was zu einer größeren elektronischen Bandbreite führt und potentiell die Leistungsfähigkeit organischer Elektronikbauteile erhöhen kann. Des Weiteren ergibt sich aufgrund des großen Spektrums möglicher Verhaltensweisen von Ladungstransferkomplexen prinzipiell die Möglichkeit, alle wesentlichen Komponenten eines Bauteils, neben dem aktiven Material also auch Elektroden und das Dielektrikum, aus diesen Materialien herzustellen und somit ein vollständig organisches Bauteil zu fertigen. Darüber hinaus ergeben sich gegenüber den einkomponentigen Materialien zusätzliche Funktionalitäten bekannter (etwa ein nichtlineares Leitfähigkeitsverhalten) und neuer Art (wie bei einem NI-Übergang), die für verschiedene Anwendungen interessant sein könnten.

Im weiteren Verlauf soll ein besonderes Augenmerk auf die den sog. neutral-ionischen Phasenübergang durchlaufenden Verbindungen (NI-Systeme) gelegt werden. Dieser Übergang zeichnet sich durch eine signifikante Änderung des Ladungstransfergrades zwischen Donor und Akzeptor aus und ist mit massiven Änderungen verschiedener elektrischer und optischer Eigenschaften verbunden, die u.a. mittels Temperatur und Druck beeinflusst werden können. Die vergleichsweise exotische Natur des Übergangs bringt es mit sich, dass für diesen nur eine sehr kleine Materialbasis von bislang rund 20 Systemen existiert, die zudem im Wesentlichen auf den selben Donor- und Ak-

zeptorstrukturen basieren. Ein Aspekt dieser Arbeit war es daher, die Basis für eine Erweiterung dieser kleinen Familie von Verbindungen zu schaffen. Die hier im Besonderen angestrebte Präparation in der Dünnschichtform würde ein Studium des Einflusses dünnschicht-spezifischer Aspekte auf das Übergangsverhalten erlauben, um es so auch gezielt beeinflussen zu können. Ein Beispiel hierfür wäre das Anlegen eines starken elektrischen Feldes mittels des elektrostatischen Feldeffekts, um signifikant die Übergangstemperatur zu verschieben [13]. Solche direkten Einflussmöglichkeiten könnten den Weg ebnen für einen Übergang bei Raumtemperatur, um so die multiplen Anwendungsmöglichkeiten von NI-Verbindungen nutzen zu können [14].

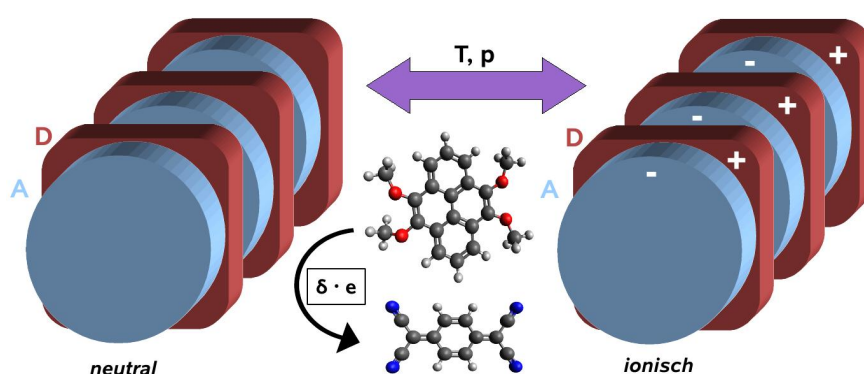


Abbildung 1.2: Illustration des neutral-ionischen Phasenübergangs, der durch einen starken Anstieg des Ladungstransfers $\delta \cdot e$ mittels Änderung z.B. der Temperatur T oder des Drucks p gekennzeichnet ist.

In den folgenden Kapiteln geht es weniger um die genauere Untersuchung bereits bekannter Verbindungen, als um die Synthese vollständig neuer Systeme und deren grundlegende Charakterisierung. Zunächst beschäftigt sich Kap. 2 allgemein mit den strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Ladungstransferkomplexen und geht genauer auf einige besondere Klassen von Systemen ein, von denen speziell die NI-Systeme in der Folge im Mittelpunkt stehen. In Kap. 3 folgt ein Ausflug in die organische Chemie, um die Basiselemente eines Ladungstransferkomplexes, also die Donor- und Akzeptormoleküle, genauer unter die Lupe zu nehmen. Zudem werden hier konkret die verwendeten, z.T. nicht literaturbekannten Moleküle speziell in Hinblick auf ihre elektronen-abgebende bzw. -anziehende Wirkung beschrieben. Die Kap. 4 und 5 beschäftigen sich mit der Synthese bzw. Präparation der hier verwendeten, neuen Materialien in Form von Einkristallen und dünnen Schichten. Während die hier bevorzugt verwendete Methode der Lösungszüchtung von Einkristallen ein Standardverfahren ist, existieren zur Deposition dünner Schichten von Ladungstransferkomplexen nur sehr wenige Publikationen. Diese Thematik, die einen der Hauptaspekte dieser Arbeit darstellt, stellte sich daher als großes Neuland dar, erst recht in Kombination mit der Verwendung vollkommen neuer Molekülverbindungen. Kap. 6 stellt die neu synthetisierten Systeme vor und beginnt mit deren Charakterisierung, wobei zunächst die morphologischen und vor allem strukturellen Eigenschaften im Vordergrund stehen. Mit Kap. 7 beginnt die Hinwendung zu den elektronischen Cha-

rakteristika, die zunächst vor allem mittels temperaturabhängiger Messungen der Leitfähigkeit bestimmt werden. Die dielektrischen Messungen in Kap. 8 dienen in der Hauptsache der Suche nach bisher unbekanntem NI-Systemen unter den neu synthetisierten Verbindungen. Neben den Ergebnissen für unsere Fälle widmet sich dieses Kapitel außerdem allgemein den dielektrischen Phänomenen in Ladungstransferverbindungen. Kap. 9 ergänzt die bis dahin vorgenommene Charakterisierung mit Hilfe verschiedener experimenteller und theoretischer Untersuchungen, die freundlicherweise von einigen Kooperationspartnern aus der Chemie und der theoretischen Physik vorgenommen wurden. Auf dieser Basis wurde der wichtige Parameter der Stärke des Ladungstransfers ermittelt, Bandstruktur-Rechnungen an einigen neuen Systemen durchgeführt und optische Absorptionsspektren gemessen, die letztlich wiederum der Suche nach neuen NI-Systemen dienen. Die Bestimmung der Bandstruktur ist dabei von besonderem Interesse, da hier das allgemeine Wissen bisher im Wesentlichen auf nur wenige, prominente Ladungstransferkomplexe wie TTF-TCNQ [15], TTF-QCl₄ [16] oder β -ET₂I₃ [17] beschränkt ist, die in den meisten Fällen eine getrennte Stapelung aufweisen. Das Interesse an der elektronischen Struktur von gemischt gestapelten Systemen, die eigentlich die große Mehrheit an Ladungstransferkomplexen stellen, wurde erst kürzlich entfacht [18, 19]. Die Aufmerksamkeit entstand dabei durch die Vorhersage von ambipolaren Transporteigenschaften in einigen Systemen, die vergleichbar mit denen der bislang "besten" (höchste Ladungsträgerbeweglichkeit) einkomponentigen Halbleitern (Rubren, Pentacen etc.) wären.

Im Anhang gibt Teil A die korrekten chemischen Bezeichnungen der im Text erwähnten Moleküle an, während Teil B als Ergänzung Röntgenmessungen bei tiefen Temperaturen zeigt.

Kapitel 2

Organische Ladungstransferkomplexe

Im Folgenden soll speziell die Materialklasse der organischen Ladungstransferkomplexe (auch: Ladungstransfersalze/-systeme/-verbindungen) mit ihren Eigenheiten und der großen Bandbreite an zu beobachtenden physikalischen Phänomenen im Mittelpunkt stehen. Aufgrund der sehr breit angelegten Thematik dieser Arbeit steht hier zunächst kein spezielles Material oder Phänomen im Fokus. Im weiteren Verlauf sollen aber einige besondere Unterklassen genauer betrachtet und so ein Einblick in die vielfältigen Potentiale dieser Materialien ermöglicht werden.

2.1 Einführung

Allgemein besteht ein Ladungstransferkomplex, im weiteren auch als CT-Komplex oder -system (CT = charge transfer) bezeichnet, aus einer Verbindung von zwei oder mehr unterschiedlichen chemischen Komponenten organischer oder anorganischer Natur, zwischen denen mittels einer Ladungsdichteverchiebung respektive einer partiell transferierten Elementarladung e eine elektrostatische Bindung entsteht. Prinzipiell kann diese Verschiebung auch zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb eines einzigen (sehr großen) Moleküls oder Komplexes stattfinden. So ereignet sich in Komplexverbindungen dieser Prozess dann zwischen einem Metallatom bzw. -ion und seinen Liganden und resultiert in einer sog. koordinativen Bindung. Auf diese Materialklasse soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Stattdessen konzentrieren wir uns, mit wenigen Ausnahmen, auf den Fall organischer Bindungspartner, präziser gesagt genau zwei verschiedener organischer Moleküle. Im CT-Komplex stehen diese Partner in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander und bauen beide gemeinsam die Elementarzelle der neu entstehenden Kristallstruktur auf. Einer der Partner fungiert als (Elektronen- bzw. Ladungs-)Donor D mit einer Ionisierungsenergie E_i^D , der andere als Akzeptor A mit der Elektronenaffinität E_a^A , wobei in beiden Fällen der Wert in der Gasphase gemeint ist. Zur Erzeugung eines signifikanten Ladungstransfers $\delta \cdot e$ ist dabei ein leicht zu ionisierender Donor sowie ein im Vergleich stark elektronenaffiner Akzeptor vonnöten, wobei der Wert δ ($0 \leq \delta \leq 1$)

den Bruchteil der Elementarladung e darstellt, die pro Molekül übertragen wurde. Dieser Grad des Ladungstransfers wird zuweilen auch als Ionizität ρ bezeichnet. Des Weiteren sollte ein möglichst größerer Überlapp der entsprechenden Orbitale eintreten und deren Symmetrie idealerweise übereinstimmen. Die CT-Wechselwirkung wird so maßgeblich von der relativen Orientierung der beiden Komponenten diktiert. Bringt man also Donor und Akzeptor auf endlichen Abstand einander näher, reduziert sich die Gesamtenergie infolge zunehmender elektrostatischer Wechselwirkung. Ist der Abstand ausreichend klein für eine signifikante Überlappung der molekularen Wellenfunktionen, die mit sinkendem Abstand exponentiell zunimmt [20], entsteht eine Mischung aus einem neutralen Zustand $|DA\rangle$ und einem ionischen Zustand $|D^+A^-\rangle$ zu einem neuen Grundzustand $|DA\rangle + \alpha|D^+A^-\rangle$ [21]. Eine ausführlichere quantenmechanische Beschreibung erfolgt in Abschnitt 2.2.

Etwas anders ausgedrückt erfolgt bei einem Ladungstransfer die Anregung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donors in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors. Dass aber tatsächlich ja nur ein teilweiser Ladungstransfer stattfindet bedeutet im Grunde, dass im Mittel, je nach δ -Wert, das Elektron mehr Zeit in der Nachbarschaft von D oder eben A verbringt [22].

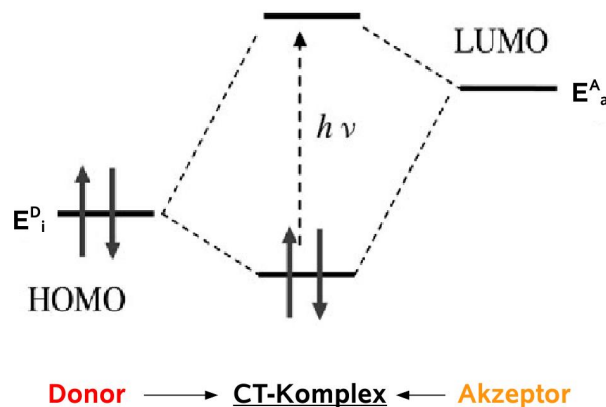


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Energiediagramm für die Entstehung des Ladungstransferkomplexes aus Donor und Akzeptor.

Nach Uchida und Akamatu [23] kann der ionisierte Zustand als im Kristall delokalisiert angesehen und somit auch als Elektron-Loch-Paar, das über mehrere Gitterkonstanten verteilt ist, beschrieben werden. Das Loch würde sich im Feld des Akzeptor-“Ions” verfangen (“self-trapping”) und eine gewisse Aktivierungsenergie wäre zum Herauslösen erforderlich. Die Bewegung durch den Kristall entspricht in diesem Fall einem Hüpfprozess (“hopping mechanism”).

Die Ladungsverschiebung lässt eine Bindung elektrostatischer Natur entstehen, die die ohnehin allgegenwärtige van-der-Waals Bindung energetisch übertrifft und so im Wesentlichen zusätzlich Coulomb-Bindungsenergie zur Gesamtenergie beiträgt. Die

elektrostatische Anziehung führt zu einer Verringerung der Molekülabstände (im Vergleich zu effektiv neutralen Molekülen) und damit auch zu einer dichteren Packung. Insgesamt ergibt sich im Kristall die Gesamtenergie E_G der CT-(Ver)bindung aus der Differenz zwischen E_i^D und E_a^A und dem Coulomb-Beitrag aufgrund der partiellen Ionisierung, also der Madelung-Energie E_M :

$$E_G = E_i^D - E_a^A - E_M.$$

In unserem Fall ist die Berechnung der Madelung-Energie problematischer als in vielen anorganischen Systemen, da aufgrund der größeren und komplizierteren räumlichen Abmessungen organischer Moleküle deren Ladungsverteilung nicht als Punktladung approximiert werden darf. Dieser Umstand erschwert erheblich Voraussagen über die Entstehung eines stabilen CT-Komplexes, da man die Ladungsdichteverteilung und insbesondere den Ladungstransfergrad δ bereits kennen müsste [24].

Unter den passenden geometrischen und elektronischen Bedingungen innerhalb des neu entstehenden Molekülkristalls kann dieser bereits im Grundzustand ohne eine (typischerweise optische) Anregung eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Mit den erwähnten Bedingungen und den sich ergebenden Besonderheiten hinsichtlich der Leitfähigkeit beschäftigt sich Kap. 2.4.2 im Detail. Deren Wert kann in gewissen Verbindungen bis auf gut 10^5 S/cm steigen und somit in die Größenordnung der am besten leitenden Elemente wie etwa Kupfer vorstoßen.

Prinzipiell lassen sich verschiedene Kategorisierungen für CT-Komplexe im Allgemeinen vornehmen. Eine davon ist die Einteilung in schwache und starke Komplexe, zwischen denen aber ein fließender Übergang besteht. Im Falle der schwachen Komplexe sind in den Molekülen die Elektronenschalen abgeschlossen und der Ladungstransfer sehr gering, die Einzelkomponenten bleiben also im Grunde nahezu neutral. Erst durch eine elektronische Anregung entsteht hier ein stärkerer ionischer Beitrag, der mit einem erhöhten Ladungstransfer einhergeht. Hinsichtlich der Leitfähigkeit übertreffen sie zwar oftmals einkomponentige organische Halbleiter, der absolute Wert bleibt dennoch vergleichsweise gering. In starken CT-Komplexen ist hingegen bereits im Grundzustand ein signifikanter ionischer Anteil bzw. Ladungstransfer vorhanden. Der partielle Ladungstransfer kann z.B. im einfachen Fall $\delta = 0,5$ als Übertragung einer halben Elementarladung pro Molekül oder einer ganzen Ladung auf jedem zweiten Molekül angesehen werden. Das Ergebnis ist in jedem Fall ein sog. gemischt valenter Zustand. Stehen D und A im Kristallgitter nicht im Verhältnis 1:1 zueinander, so überträgt sich einfach die Stöchiometrie entsprechend auf die Verteilung der Ladung(en).

Eine andere Kategorisierung erfolgt anhand der prinzipiellen geometrischen Anordnung innerhalb des Kristallsystems. CT-Komplexe besitzen i.A. eine deutliche Neigung zur Bildung von Stapeln und Ebenen. Die zwei wesentlichen, sich daraus ergebenden Typen sind dabei die gemischt und die getrennt gestapelten Systeme (siehe Abb. 2.2). Zudem existieren auch Verbindungen, in denen sich "Unterstapel" bilden, worin sich eine Reihe von Molekülen eines Typs abwechselnd mit einer weiteren Reihe des entsprechenden Partners formiert.

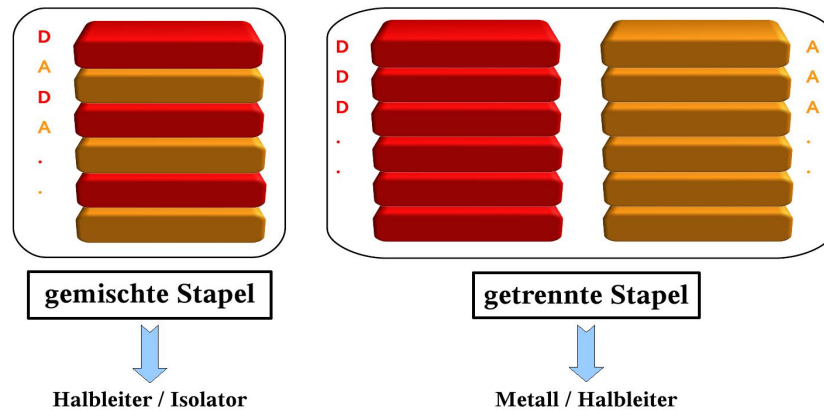


Abbildung 2.2: Die zwei grundlegenden Anordnungsmöglichkeiten für (planare) Donor- und Akzeptormoleküle.

Die Form der Anordnung sowie die Abstände zwischen den Molekülen haben einen dominanten Einfluss auf den elektronischen Charakter, insbesondere auf die Leitfähigkeit. Oftmals lässt sich nicht vorhersagen, wie die Stapelung bei einer gegebenen Donor-Akzeptor-Kombination erfolgt. Außerdem können sich je nach Synthesebedingungen verschiedene Phasen mit beträchtlichen geometrischen Unterschieden bilden. Die Anordnung resultiert aus der Wirkung einer Reihe von konkurrierenden Kräften, beispielsweise die Coulomb-Anziehung zwischen Donor und Akzeptor und die Coulomb-Abstoßung der Moleküle gleichen Typs (speziell in getrennten Stapeln). Da meist keine Voraussagen zur Stapelung möglich sind, ist eine experimentelle Bestimmung der Kristallstruktur unumgänglich.

In vielen Fällen existiert eine mehr oder weniger starke Verkippung der Molekülebenen gegenüber den Stapelachsen. Generell ist entlang dieser Stapelachsen die Leitfähigkeit am größten und kann diejenige in dazu orthogonalen Richtungen um einen Faktor 1000 übertreffen. Der extremste Fall liegt bei einer genau senkrechten Orientierung der Ebenen zur Stapelachse vor. Diese Anisotropie in der Leitfähigkeit, die sich in den Bezeichnungen "eindimensionaler" (1D) oder "zweidimensionaler" (2D) Leiter widerspiegelt, ist bei gemischten Stapeln in dieser Stärke nicht zu beobachten [22, 24].

Es stellt sich die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit bzw. Rate ein Ladungstransfer vollzogen wird, wenn Donor(en) und Akzeptor(en) aufeinander treffen. Einsichten ergeben sich aus der allgemeinen Theorie des Elektronentransfers, die primär von R. Marcus formuliert wurde ([25, 26] u.a.). Der Ausgangszustand ist ein System aus den eigentlichen Ausgangskomponenten (Donor- und Akzeptormoleküle) und einem Lösungsmittel, das die potentielle Energie U_r besitzt. Diese wird u.a. bestimmt von den Positionen der Lösungsmittelmoleküle und den Schwingungskordinaten der Edukte. Nach dem Elektronentransfer besitzen die entstandenen Produkte eine entsprechende ionische Komponente und das Gesamtsystem (wiederum mit Lösungsmittel) die potentielle Energie U_p . In der Darstellung der beiden Potentialenergie(oberfläche)n als Funktion einer Reaktionskoordinate (häufig der relative Abstand zweier Reaktions-

partner) überschneiden sich diese bei ausreichend geringem Abstand und durch eine elektronische Kopplung (inkl. einer an die Atomkerne) kann ein Elektronentransfer stattfinden, der wesentlich von der Stärke dieser Kopplung bestimmt wird. Allgemein sollte die Reaktionskoordinate die Beiträge aller Freiheitsgrade eines Systems berücksichtigen, das Ganze aber effektiv auf die "Begegnung" der beiden Potentialverläufe reduzieren [27].

In unserem Fall ist eine naheliegende Koordinate der Ladungstransfergrad zwischen Donor und Akzeptor [28]. Die erwähnte Kopplungsstärke dürfte dann vor allem von der Größe $(E_i^D - E_a^A)$ diktiert werden. Betrachtet man ein einfaches Aufeinandertreffen im freien Raum, bei dem keine weiteren Wechselwirkungen wie im Falle intramolekularer oder -kristalliner Vorgänge involviert sind, so beschränkt sich die Reaktion auf charakteristische Abstände, die 20 Å kaum überschreiten. Erwähnt sei an dieser Stelle ein für uns interessantes Gegenbeispiel: der elektronische Transport durch Solitonen-Defekte, der über sehr große Distanzen stattfinden kann. Dieser ist besonders bei einigen Polymeren ein bekanntes Phänomen [27], kann aber auch in D-A-Systemen eine bedeutende Rolle spielen (siehe u.a. Kap. 2.4.2).

In der Theorie von Marcus wurde das Lösungsmittel zugunsten einer handhabbareren Rechnung als dielektrisches Kontinuum mit einer ortsabhängigen Polarisation $P(r)$ betrachtet. Die zentrale Größe ist (speziell für Reaktionen in Lösung [27]) nun die Gibbs-Energie G , insbesondere deren Größe im Übergangszustand, also am Treffpunkt der Potentialkurven (siehe Abb. 2.3). Dieser Wert ΔG_B stellt effektiv die Höhe einer Energiebarriere für den Übergang von Ausgangs- zu Endzustand dar. Die Reaktionsrate k ergibt sich zu einer Arrhenius-Beziehung folgenden Aussehens:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_B}{k_B T}\right).$$

Die Konstante A ("Frequenzfaktor") hängt ab von der genauen Art des Elektronentransfers, der ja in unserem Fall ein intermolekularer ist. ΔG_B setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\Delta G_B = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_0}{\lambda}\right)^2.$$

ΔG_0 ist die (Gibbs-)Energieänderung zwischen den Gleichgewichtszuständen (Energie minima) auf Edukt- und Produktseite. In die Komponente λ ("reorganizational energy") fließen u. a. die relative Entfernung der beiden Minima (Ausgangs- und Endzustand) und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ein [25–27].

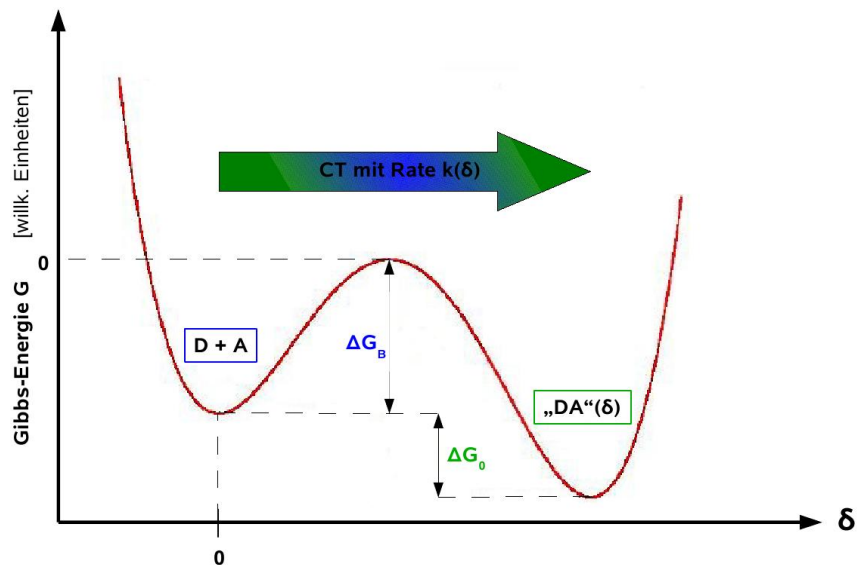


Abbildung 2.3: Die Gibbs'sche freie Energie G als Funktion des Ladungstrfers δ , der hier als Reaktionskoordinate fungiert (Abb. basierend auf [28]).

2.2 Spektroskopische Charakteristika und quantenmechanische Beschreibung

Das CT-Phänomen wurde erstmals von R. Mulliken in einer Publikation von 1952 umfassend und zufriedenstellend beschrieben [29]. In dieser Arbeit ging es primär um eine Erklärung für die optischen bzw. elektronischen Spektren gewisser organischer Komplexe auf Basis der Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptormolekülen. Er verarbeitete dabei Ideen verschiedener Autoren hinsichtlich des Zustandekommens und der optischen Eigenschaften von CT-Komplexen, entwickelte sie weiter und baute daraus ein relativ einfaches, aber allgemein gültiges quantentheoretisches Gerüst. Zuvor schlug L. Pauling 1938 das von ihm eingeführte Konzept der Resonanz als Möglichkeit zur Beschreibung des von Winstein und Lucas [30] untersuchten Komplexes $C_2H_4-Ag^+$ vor. Die Stabilisierung sollte hier durch eine Resonanz zwischen drei Grenzstrukturen ermöglicht werden, von denen eine einen ungebundenen Zustand repräsentiert. Für J. Weiss ([31] u.a.) sollten Molekülkomplexe im Wesentlichen ionischer Natur sein (D^+A^-), wobei eine geringe Ionisierungsenergie des Donors (auch: Lewis-Base) kombiniert mit einer hohen Elektronenaffinität des Akzeptors (auch: Lewis-Säure) für einen stabilen Komplex vonnöten ist. Letztere Annahme kann als bis heute gültig erachtet werden, wohingegen seine Gedanken über die einzelnen Ionen als Ursprung des speziellen Absorptionsspektrums und somit der Farbe des Komplexes nicht zutreffend waren. Gemäß W. Brackmann [32] ist nämlich das System als Ganzes für diese Farbe verantwortlich, insbesondere die charakteristische (CT-)Absorption des Lichts ist also nicht an einem der Partner lokalisierbar. Zudem

nahm Brackman Paulings Idee der quantenmechanischen Resonanz auf und führte die Bildung eines CT-Systems allgemein auf eine Resonanz ("complex resonance") zwischen einer ungebundenen Struktur und einer mit einer ("festen") Bindung zwischen D und A zurück.

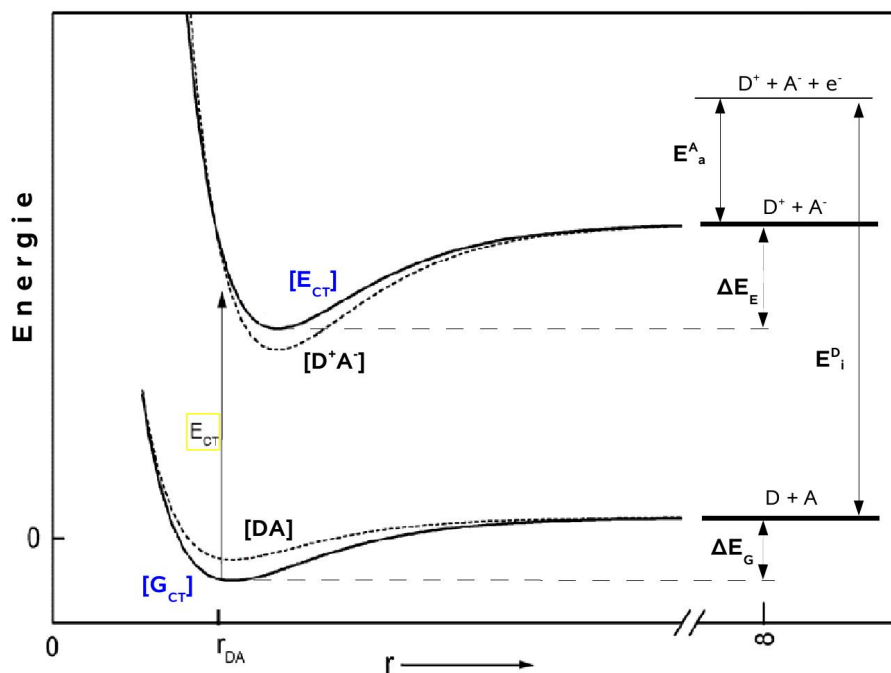


Abbildung 2.4: Energetische Verhältnisse im CT-Komplex unter Annahme eines im Wesentlichen durch Absorption der (Photonen-)Energie E_{CT} induzierten Ladungstrfers. Das System geht dabei vom Grundzustand $[G_{CT}]$ mit der (Gesamt-)Bindungsenergie ΔE_G in einen angeregten Zustand $[E_{CT}]$ mit der Bindungsenergie ΔE_E über. $[DA]$ und $[D^+A^-]$ sind die beiden Extremzustände eines rein neutralen bzw. rein ionischen Komplexes und werden durch die gestrichelten Kurven dargestellt. r_{DA} bezeichnet den Gleichgewichtsabstand zwischen D und A für den Grundzustand.

Mulliken's Theorie startet mit der Wellenfunktion Ψ_G des Grundzustands eines beliebigen molekularen Systems D-A aus Donor und Akzeptor:

$$\Psi_G = a\Psi_{DA} + b\Psi_{D^+A^-} + \dots$$

Ψ_{DA} stellt dabei, zumindest im Vergleich etwa zu einer kovalenten Bindung, einen ungebundenen bzw. neutralen Zustand dar, der folgende Form besitzt:

$$\Psi_{DA} = \wp\Psi_D\Psi_A + \dots$$

\wp soll dabei die Antisymmetrie des Produkts der Wellenfunktionen von D und A sicherstellen während "..." für kleine Modifikationen steht, die etwa Polarisations-effekten Rechnung tragen sollen. Die Wellenfunktion $\Psi_{D^+A^-}$ repräsentiert einen fest gebundenen, ionischen Zustand, bei dem (genau) ein Elektron von Donor zu Akzeptor

transferiert wurde, und enthält wiederum einige modifizierende Terme. Die Wechselwirkung zwischen Ψ_{DA} und Ψ_{D+A^-} ist bestimmend für die sog. Resonanzenergie, die mit zunehmendem Überlapp der beiden Funktionen und unter der Bedingung gleicher Symmetrie (siehe 2.1) ansteigt.

Zum Grundzustand Ψ_G existiert ein angeregter Zustand Ψ_E der Form

$$\Psi_E = a^* \Psi_{D+A^-} - b^* \Psi_{DA} + \dots$$

Dabei gilt für die Koeffizienten: $a^* \approx a$ und $b^* \approx b$. Aus dem erlaubten Übergang $\Psi_G \rightarrow \Psi_E$ resultiert ein intensives Absorptionsspektrum, das sich als breite Bande oder Gruppe von Banden mit wenig Feinstruktur darstellt. Die Breite und der unscharfe Charakter kann u. a. auf statistischen Variationen des Gleichgewichtsabstandes beruhen [33]. Geht man von einem schwach gebundenen Komplex aus, so gilt für a und b : $a^2 \gg b^2$ (die Koeffizienten gehen quadratisch in die Resonanzenergie ein). Somit entspricht Ψ_G dem nahezu ungebundenen Zustand, während Ψ_E fast komplett ionischer Natur ist. Folglich kann berechtigterweise die mit dem erwähnten Übergang assoziierte Absorption als intermolekulares Ladungstransfer-Spektrum bezeichnet werden - die elektromagnetische Absorption führt zum Transfer von Elektronen von D zu A. Generell lassen sich auch im Falle nur schwach gebundener Komplexe hohe Intensitäten für das CT-Spektrum voraussagen. Diese resultieren aus dem großen Dipolmoment des Übergangs, das proportional zu den erwähnten Koeffizienten und vor allem zum sehr großen Dipolmoment des ionischen Zustands ist [20]. Hinzu kommt die (intramolekulare) Absorption durch Donor und Akzeptor alleine, die aber durch die entstandene Bindung modifiziert wird. Inter- und intramolekulare Absorptionsspektren können einander überlagern oder die angeregten Zustände können quantenmechanisch miteinander mischen, was natürlich eine unzweifelhafte Identifizierung des "CT-Fingerabdrucks" unmöglich machen kann.

Am Ende der erwähnten Arbeit spekuliert Mulliken über den Einfluss von externem Druck auf den CT-Komplex. Dieser sollte zu einer starken Zunahme der CT-Wechselwirkung aufgrund der stärkeren Überlappung der molekularen Wellenfunktionen führen. Zudem lässt sich so der spezifische Widerstand in etwa exponentiell senken, was allerdings bei sehr hohen Drücken ($> 10^5$ bar) in eine Saturation mündet. [21, 22].

2.3 Elektronische Korrelation

Ladungstransfersysteme können aufgrund der zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkung in Kombination mit der räumlichen Beschränkung (Stapel- und Schichtstrukturen) als korrelierte Elektronensysteme aufgefasst werden. Es spielen also Effekte der Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Festkörpers eine Rolle, die nicht mehr über ein statisches, gemittelttes Feld ("mean field"-Näherung) erfasst werden können. Wäh-

rend etwa in Elementen wie Kupfer oder Silizium die Elektronen nur einer geringen Korrelation unterliegen und über das Bändermodell beschrieben werden können, ist bei starken Korrelationseffekten das Bild eines (realen) Gitters lokalisierter Atome/Moleküle das angemessenere [34].

Das zumindest prinzipiell wohl einfachste Modell zur Beschreibung elektronischer Korrelationen in einem Festkörper ist das Hubbard-Modell [35].

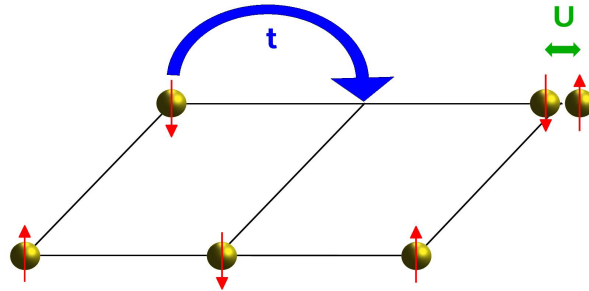


Abbildung 2.5: Ein Gitter mit variierender Elektronenbesetzung der einzelnen Plätze, dazu die elementaren Parameter t und U im (einfachen) Hubbard-Modell (nach [34]).

Hierbei bilden die Ionen des Systems ein starres Gitter, dessen Plätze von maximal zwei Elektronen (Pauli-Prinzip \Rightarrow Spins \uparrow und \downarrow) besetzt sind. Die Bewegung der Elektronen zu nächstbenachbarten Positionen wird naheliegenderweise im Rahmen der tight-binding-Näherung betrachtet (d.h. starke Bindung und schmale Energiebänder bzw. geringe Beweglichkeit der Elektronen) und erfolgt durch ein Hüpfen mit einer Amplitude t , die einer kinetischen Energie entspricht und zudem die Bandbreite bestimmt [36]. Die nun ins Spiel kommende Coulomb-Abstoßung wird als nur lokal wirksam, die Umgebung dagegen als vollständig abgeschirmt, betrachtet. Die effektive Wechselwirkung findet also nur zwischen zwei Elektronen auf demselben Gitterplatz statt und wird durch die Energie U charakterisiert [34]. Im erweiterten Hubbard-Modell wird zusätzlich ein Beitrag V berücksichtigt, der die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen auf direkt benachbarten Gitterplätzen mit ins Spiel bringt. Der Hamilton-Operator nimmt nun folgende Gestalt an [37–39]:

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i U \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i,j} V_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j.$$

Die Indizes i und j stehen für benachbarte Plätze auf dem Gitter, der Index σ für die Spins \uparrow oder \downarrow . c^{\dagger} und c sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, während \hat{n} den Besetzungszahloperator darstellt. Für den Extremfall schwacher Wechselwirkung mit $U, V \rightarrow 0$ sollte die Beschreibung in diejenige gemäß dem Modell der Fermi-Flüssigkeit übergehen. Trotz der konzeptionellen Einfachheit haben wir es natürlich mit einer gigantischen Zahl an Elektronen (typischerweise ca. 10^{23} in einem Festkörper) sowie einer Reihe von weiteren Parametern (Temperatur, Elektronendichte u.a.) zu tun, was letztlich eine analytische Lösung für das Hubbard-Modell i. A. verhindert. Dennoch lassen sich hieraus, speziell im Verbund mit modernen Näherungsmethoden

wie der dynamischen Mean-field-Theorie (DMFT), Einsichten in "das Zusammenspiel von kinetischer Energie, Coulomb-Wechselwirkung, Pauli-Prinzip und Gitterstruktur" [39] gewinnen [34].

Im Falle organischer CT-Verbindungen liegen die Werte für t etwa in einer Größenordnung von 0,1 eV. Sie sind ein direktes Maß für den Überlapp der maßgeblichen Orbitale bzw. die Delokalisierung der Elektronen entlang eines Stapels. Anders ausgedrückt wird hier die Wahrscheinlichkeit für das Hüpfen eines Elektrons von einem Molekül zum nächsten angegeben. Zusätzlich können, je nach Stapelung, die Unterschiede zwischen verschiedenen Richtungen gemäß der bereits angesprochenen (Transport-)Anisotropie sehr groß sein. Als Beispiel seien hier Verbindungen mit dem Donor TMTSF genannt, für die in den drei Kristallrichtungen folgende Abschätzung gilt: $t_a = 0.25$ eV, $t_b = 0.025$ eV, $t_c = 0,0015$ eV [38]. Generell steht die Hüpfamplitude t , auch Hüpf- oder Transfer-Integral genannt, in direktem Zusammenhang sowohl mit der Bandlücke ε_g als auch der Bandbreite W . Geht man von einem CT-Komplex aus Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen aus, so gilt für die Bandlücke:

$$\varepsilon_g = \Delta E - 2(t_1 + t_2).$$

Hierbei bezeichnet ΔE die Lücke zwischen HOMO- und LUMO-Energie von Donor bzw. Akzeptor und die beiden t -Werte die jeweilige Hüpfamplitude. Bei einem 1D-Leiter gilt für die Bandbreite W die Beziehung $W = 4t$, womit diese letztlich ebenfalls von der Überlappung der Wellenfunktionen diktiert wird [5].

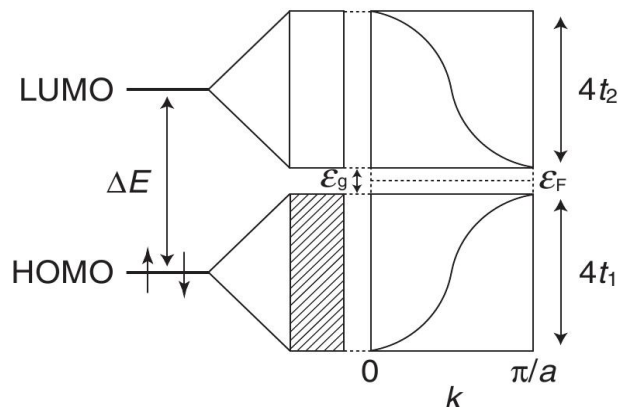


Abbildung 2.6: Die sich aus HOMO und LUMO für einen eindimensionalen Leiter ergebende Bandstruktur. Relevante Größen sind hier die HOMO-LUMO-Lücke ΔE , die Bandbreiten von Valenz- und Leitungsband ($4t_1$ und $4t_2$), die Bandlücke ε_g sowie die Fermi-Energie ε_F (aus [5]).

Der Parameter U ist üblicherweise kleiner oder gleich Werten der Größenordnung 1 eV. Das die Korrelationsstärke charakterisierende Verhältnis U/t ist ausreichend groß, um der interelektronischen Wechselwirkung eine wichtige Rolle zu verleihen. Ebenso wenig kann die Wechselwirkung V zwischen den Stapeln, wenngleich sie schwach ist, vernachlässigt werden [38, 40, 41]. Als Anwendungsbeispiel ist eine Reihe von Verbindungen mit dem Donor BEDT-TTF zu nennen, bei denen speziell die Wirkung des

Parameters U die verschiedenen Grundzustände bzw. Phasen(-übergänge) des Systems zu verstehen half [42].

2.4 Spezielle Klassen von CT-Komplexen

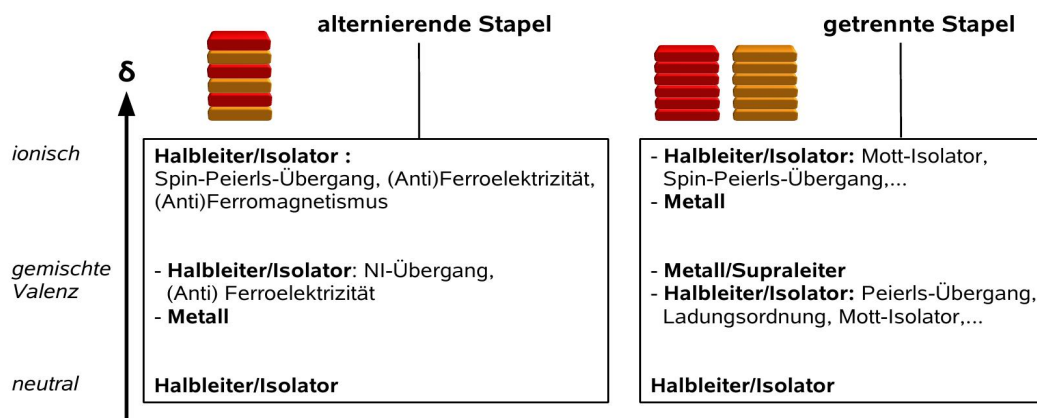


Abbildung 2.7: Abgewandelte Darstellung von Saitos “Stammbaum” der CT-Systeme [43]. Diese liefert einen Gesamtüberblick bezüglich der Mannigfaltigkeit an elektronischen und magnetischen Phänomenen in Ladungstransfersystemen in Abhängigkeit von CT-Grad und Stapelung der Konstituenten.

2.4.1 NI-Systeme

Eine exotische Klasse von CT-Komplexen ist die der NI-Systeme, bei denen ein Übergang zwischen einer neutralen und einer ionischen CT-Phase vollzogen wird. Exotisch bedeutet hier, dass eine im Vergleich nur sehr geringe Zahl an NI-Systemen bekannt ist.

Im Unterschied zu metallischem und supraleitendem Verhalten handelt es sich um ein Phänomen, das explizit nur in den gemischt gestapelten CT-Komplexen auftritt. Bei einem NI-Übergang findet unter dem Einfluss einer äußeren Anregung ein reversibles “Umschalten”, also ein Phasenübergang, zwischen zwei sehr unterschiedlichen δ -Werten statt. Der äußere Einfluss kann dabei die Änderung der Temperatur, des Drucks, eines elektrostatischen Feldes o.a. sein. Der Begriff “NI”, d.h. neutral-ionisch, bedeutet eine starke Vereinfachung insofern, als man wie bei dem in 2.2 angewendeten Schema von nur zwei möglichen Zuständen ausgeht: Einem neutralen Zustand, der praktisch alleine durch van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden ist, und einem ionischen Zustand, bei dem ein vollständiger Ladungstransfer stattgefunden hat. Tatsächlich handelt es sich aber wieder jeweils um eine Mischung der zwei Extremzustände mit fraktionalem Ladungstransfer, wobei in der jeweiligen Phase eben einer der

beiden Anteile mehr oder weniger stark dominiert. Die naheliegendsten Definitionen wären dann die einer quasi-neutralen Phase N mit $\delta < 0,5$ sowie einer quasi-ionischen Phase I mit $\delta > 0,5$ [14].

In energetischer Hinsicht ergibt sich der Übergang aus dem Vergleich zwischen der zur Ionisierung eines D-A-Paares nötigen Energie ($E_i^D - E_a^A$) und der Madelung-Energie E_M . Gemäß dem recht einfachen Modell von McConnell et al. [44] ist die NI-Phasengrenze dann erreicht, wenn diese zwei Energien gleich sind. Anders formuliert wird das System dann ionisch, wenn der Gewinn an Madelung-Energie die zur Ionisierung des Gitters aufzubringende Energie übersteigt. Diese Beziehung eignet sich zunächst als nützliche Faustregel, in einem realen System sind dann bspw. noch die Abhängigkeit der Madelung-Energie von δ [45] oder von Form und Größe der beteiligten Moleküle [46] zu berücksichtigen.

In der oben erwähnten Arbeit [44] wurde bereits spekuliert, dass Phasenübergänge mit einer starken Änderung des Ladungstransfergrades (siehe Bsp. in Abb. 2.8) existieren könnten, insbesondere bei Erhöhung des hydrostatischen Drucks.

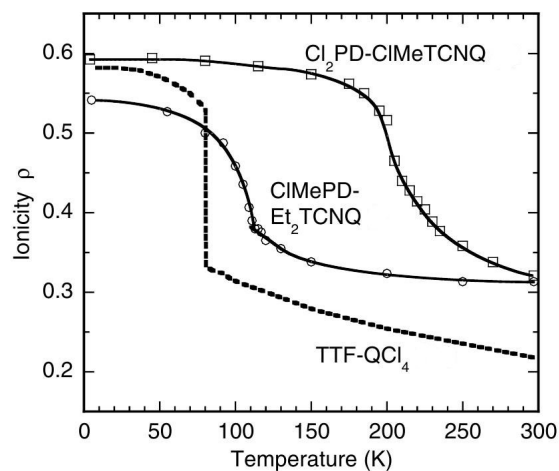


Abbildung 2.8: Die Ionizität ρ (bzw. der Ladungstransfergrad δ) als Funktion der Temperatur für verschiedene NI-Systeme. (Abb. aus [14]).

Nachgewiesen wurde ein NI-Übergang dann 1980 [47] bei einigen CT-Verbindungen, deren bekannteste und bis heute am genauesten studierte das TTF-Chloranil (TTF-QCl₄) ist. In diesen ersten Untersuchungen war das bereits erwähnte Induzieren von Druck "Motor" des Phasenübergangs. Nur kurze Zeit später konnte in TTF-QCl₄ schließlich auch ein temperatur-getriebener NI-Übergang gefunden werden [48]. Die Idee hinter dem druck-induzierten Übergang war, dass bei den leicht zu komprimierenden CT-Komplexen die Erhöhung des äußeren Drucks zu einer signifikanten Abnahme der Molekülabstände führen würde, was wiederum in einer Zunahme der Madelung-Energie resultiert. Der selbe Effekt tritt letztlich auch bei Absenkung der Temperatur ein, da dadurch ebenfalls eine Kontraktion stattfindet. Die Reduzierung der Molekülabstände ist hier allerdings deutlich limitierter. Da somit auch die Zu-

nahme der Madelung-Energie merklich eingeschränkt wird, ist im Endeffekt ein NI-Übergang auf diesem Wege erheblich schwerer zu erreichen [14].

Torrance et al. [47] veranschaulichten in einem Energie-Diagramm den Zusammenhang zwischen den relevanten Größen E_i^D , E_a^A und E_M , sowie dem für den CT-Komplex charakteristischen Absorptionspeak bei der (Übergangs)Energie $h\nu_{CT}$ (siehe Kap. 2.2). Sie nehmen dabei Bezug auf das bereits erwähnte, eher simplifizierte Modell von McConnell et al.: Bei Betrachtung einer einzelnen linearen Kette von jeweils $\frac{N}{2}$ sich abwechselnden Donor- und Akzeptormolekülen ist $N \cdot E_0$ die benötigte Energie zur vollständigen Ionisierung der gesamten Kette, d. h. $\delta = 1$. Für die Energie E_0 gilt:

$$E_0 = 1/2 \cdot (E_i^D - E_a^A).$$

Im Falle eines (zunächst) vollständig neutralen Systems ergibt sich die gesuchte Übergangsenergie $h\nu_{CT}^N$ aus der Energie zur Erzeugung eines Ionenpaares $2E_0$ abzüglich der mittleren (attraktiven) Coulomb-Wechselwirkung zwischen D und A, d.h.:

$$h\nu_{CT}^N = (E_i^D - E_a^A) - \langle e^2/a \rangle.$$

Die Bezeichnung $\langle e^2/a \rangle$ steht für die Summe $\sum_{ij} q_i q_j / r_{ij}$ über alle intermolekularen Abstände r_{ij} zwischen Atomen mit den Ladungen q_i und q_j an dem D-A-Paar.

Hat man es mit einem vollständig ionisierten System zu tun, so wird zunächst jeweils eine Energie $2E_1$ zum Herauslösen von D und A benötigt. Dabei ist $2E_1 = \alpha \langle e^2/a \rangle$ mit der Madelung-Konstanten α . Gewonnen wird, wie im neutralen Fall, dann aber Energie durch die Coulomb-Anziehung zwischen beiden Partnern und die Überwindung der Schwelle zwischen A und D in Form der Differenz zwischen E_i^D und E_a^A . Letzteres wäre sozusagen die Umkehrung des eigentlichen Ladungstransfer-Vorgangs. Somit gilt:

$$\begin{aligned} h\nu_{CT}^I &= 2 \cdot \alpha \langle e^2/a \rangle - \langle e^2/a \rangle - (E_i^D - E_a^A) \\ &= (2\alpha - 1) \langle e^2/a \rangle - (E_i^D - E_a^A). \end{aligned}$$

Im Rahmen der vorgenommenen Klassifikation ist der Schnittpunkt der beiden Kurven bzw. Geraden für $h\nu_{CT}^N$ bzw. $h\nu_{CT}^I$ vs. $(E_i^D - E_a^A)$ so also das Minimum der Übergangsenergie. In diesem v-förmigen Diagramm (siehe Abb. 2.9) ist der Bereich möglicher NI-Systeme auf der neutralen Seite in unmittelbarer Nähe zur N-I-Phasengrenze und damit zum Minimum von $h\nu_{CT}$ positioniert. Beschränkt man sich auf den Fall des temperatur-getriebenen NI-Übergangs, so kommt tatsächlich nur ein kleiner ($< 1\text{eV}$) Energiebereich in Frage, da andernfalls die Änderung von E_M für den Sprung auf die ionische Seite nicht ausreicht. Streng genommen (und in der anschaulichen Darstellung durch das V-Diagramm bleibend) ist der Begriff "Sprung" hier eigentlich nicht adäquat, da das System hinsichtlich der Größe auf der Abszisse keine Änderung vollzieht. Viel mehr ist es die Phasengrenze selbst, die sich durch Temperatur- bzw. Druckänderung verschiebt, sodass sich ein entsprechendes NI-System infolge der Än-

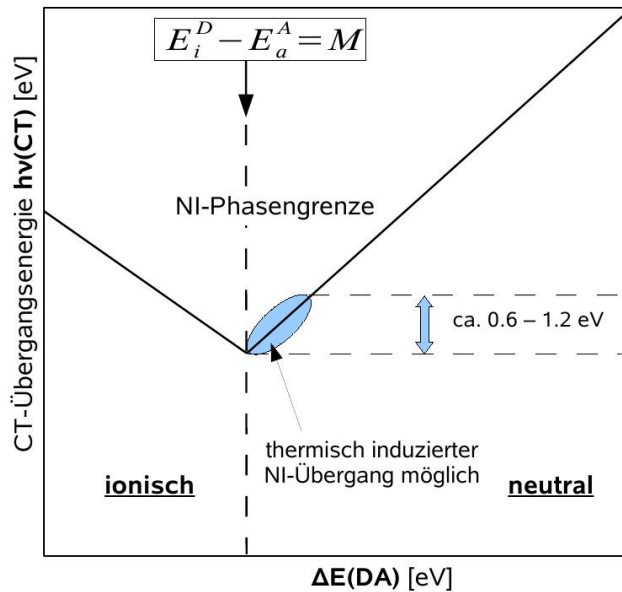


Abbildung 2.9: Energie-Diagramm zur Darstellung der Korrelation zwischen den Größen E_i^D , E_a^A (mit $\Delta E(\text{DA}) = E_i^D - E_a^A$) und $h\nu_{\text{CT}}$. Von zentraler Bedeutung sind hier die Grenze zwischen den zwei Phasen N und I sowie der kleine Bereich am Rande der N-Region, der in etwa die Ausgangsposition für mögliche Übergänge markiert (Abb. adaptiert von [14]).

derung der Madelung-Energie dann auf deren linker Seite wiederfindet.

Abbildung 2.10 liefert einen Überblick über die strukturellen Änderungen des Kristallgitters, die mit dem NI-Übergang einhergehen. Ausgehend von einem gemischt gestapelten, neutralen System mit der Stöchiometrie 1:1 kann der NI-Übergang sowohl zu einer Dimerisierung (A) als auch zu einer Deformation (B) der beteiligten Moleküle selbst führen (Abb. 2.10a). Die Dimerisierung ist der üblichere Fall und resultiert, wie auch die Deformierung, in einer Polarisierung der D-A-Stapel. Voraussetzung für eine Polarisierung durch Deformation ist ein planares Molekül, das flexibel bzw. weich genug ist, um sich signifikant zu verbiegen, ohne auseinander zu brechen. Ein Beispiel wäre das Molekül M_2P (Dimethyldihydrophenazin) in der CT-Verbindung $M_2P - Me_2TCNQ$ [49]. In Abb. 2.10b sind die verschiedenen Möglichkeiten des Übergangs zwischen der neutralen und ionischen Phase bzw. dem dimerisierten und undimerisierten Zustand dargestellt. Route (i) stellt den prototypischen NI-Übergang dar, wie er auch im System TTF- QCl_4 vollzogen wird. Wie erwähnt, kann dieser auch ohne Dimerisierung stattfinden (ii). Ein bei Raumtemperatur ionisches System besitzt prinzipiell die gleiche Instabilität, die etwa in der Verbindung TTF-TCNQ zu einem Peierls-Übergang führt. Allgemein spricht man hier von einer (Spin-)Peierls-Instabilität, der ein eindimensionales System unterliegt. Im Falle eines gemischt gestapelten, ionischen Systems mündet diese wiederum in einer Dimerisierung (Route iii), wofür die Verbindung TTF- QBr_4 ein Beispiel ist [50].

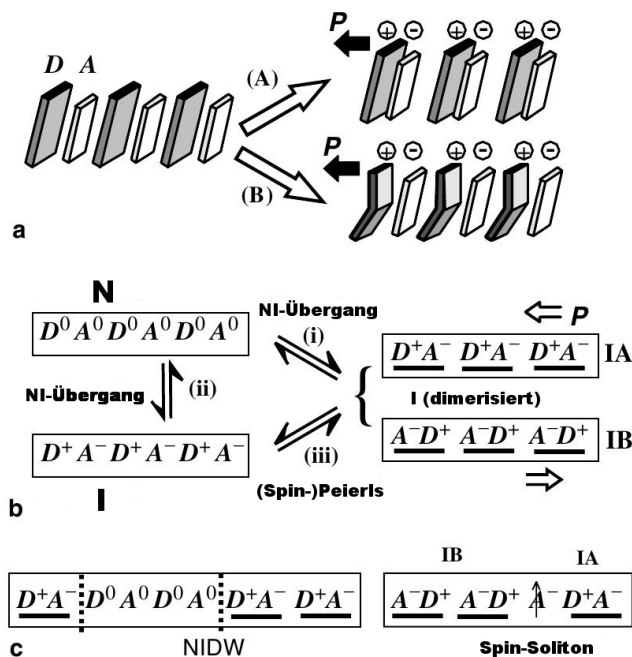


Abbildung 2.10: (a) Polarisation gemischter Stapel durch Dimerisierung bzw. Deformation bei einem NI-Übergang, (b) Mögliche Übergänge zwischen N- und I-Zuständen, (c) Bildung von NI-Domänenwänden und Spin-Solitonen (Abb. nach [14]).

Die in Abb. 2.10c illustrierten Phänomene stehen in Zusammenhang mit der in NI-Systemen sehr niedrigen Aktivierungsenergie (üblicherweise $< 0,15$ eV). Diese Aktivierungsenergie, und damit auch die Energielücke der elektrischen Leitfähigkeit, ist hierbei deutlich kleiner als die optische Bandlücke $h\nu_{CT}$. Der Ladungsträgertransport bei diesen kleinen Energien wird speziellen Anregungen zugeschrieben, die auf der Koexistenz von N- und I-Phase in einem gewissen Bereich ober- und unterhalb des Übergangs basieren (siehe Abb. 2.11) [48, 51].

In Abb. 2.10c ist zum einen links die Domänengrenze zwischen neutralem und ionischem Bereich dargestellt, die als Defekt fungiert, bei Anregung verschoben werden und das gesamte System durchlaufen kann. Die rechte Seite zeigt ein Spin-Soliton, also ein sich unverändert fortbewegendes Wellenpaket in Form eines ungepaarten Spins. Dieses Soliton ist streng genommen auf rein ionische Bereiche beschränkt, wobei die Domänengrenze Gebiete unterschiedlicher Polarität trennt. Auch hier ist eine Anregung schon bei geringen Energien möglich und das Soliton kann das ganze System durchlaufen. ESR (electron spin resonance)-Messungen legen nahe, dass eine enge Korrelation zwischen den Änderungen am Kristallgitter (Dimerisierung, Formierung von Domänen) und der Bildung dieser soliton-artigen, paramagnetischen Defekte besteht. Es ist anzunehmen, dass speziell durch die Dimerisierung zahlreiche Phasen-Fehlanpassungen in ionischen Gebieten entstehen, die zu den erwähnten Domänen unterschiedlicher Polarität und somit auch den Defekten führen [52].

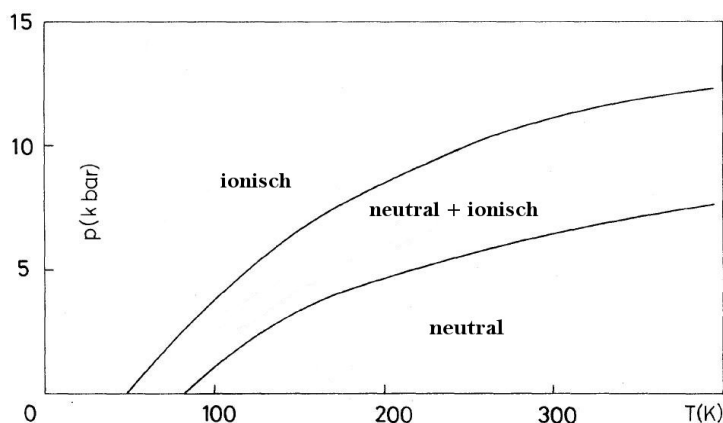


Abbildung 2.11: Schematisches Phasendiagramm für TTF-QCl₄. (Abb. nach [48]).

Ein NI-Übergang lässt sich mit einer ganzen Reihe experimenteller Methoden nachweisen und charakterisieren, insbesondere da er mit zum Teil massiven Änderungen elektrischer, optischer und magnetischer Eigenschaften verknüpft ist [14]. Die Experimente an verschiedenen Systemen ergaben dabei sowohl Phasenübergänge erster als auch zweiter Ordnung. Generell unterscheiden sich andere Systeme von TTF-QCl₄ in einem oder auch mehreren Punkten [53].

Das unmittelbarste Anzeichen wäre eine deutliche Änderung der Farbe des CT-Komplexes. Diese Änderung ist im Wesentlichen auf die Entstehung einer starken neuen Absorptionsbande zurückzuführen, die z.B. im Falle des TTF-QCl₄ im sichtbaren Bereich bei ca. 2,9 eV liegt und direkt auf (quasi-)ionische Zustände zurückführbar ist (vgl. Abb. 2.12) [48].

Die elektrische Leitfähigkeit kann bei einer temperaturabhängigen Messung ebenfalls auf einen Übergang hindeuten. Typisch ist dabei zum einen die bereits diskutierte, besonders kleine Aktivierungsenergie. Des Weiteren tritt bei einem temperaturinduzierten Übergang bei der kritischen Temperatur T_C typischerweise eine Anomalie in der Leitfähigkeit auf, die auf eine veränderte Bandstruktur bzw. -lücke zurückzuführen ist. In der ionischen Phase ist die Aktivierungsenergie dann deutlich erhöht bzw. die Leitfähigkeit deutlich geringer, wie exemplarisch in Abb. 2.13 zu sehen ist [54].

Speziell für Materialien mit hohem spezifischem Widerstand ist die Messung der dielektrischen Konstante ϵ (relative Permittivität) eine gute Alternative, zumal die Signatur des NI-Übergangs dabei oft besonders deutlich zum Vorschein kommt (siehe Abb. 2.14). Er manifestiert sich hier in einem Peak bzw. Scheitelpunkt im temperaturabhängigen Verlauf $\epsilon(T)$, der durch die zusätzliche Dimerisierung und insbesondere bei Übergang zu einem ferroelektrischen Zustand enorm hohe Werte erreicht. Diese Anomalie konnte auch theoretisch durch Soos et al. [55] im Rahmen des Peierls-Hubbard-Modells reproduziert werden. Der Grund liegt prinzipiell in der im Bereich

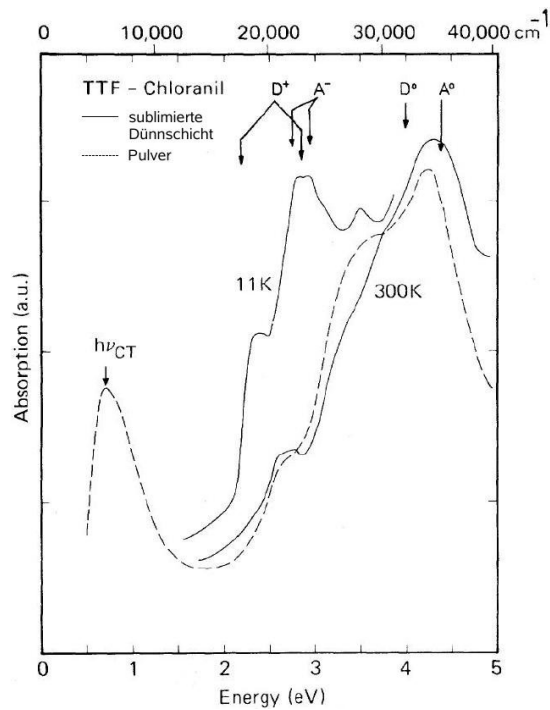


Abbildung 2.12: Das Absorptionsspektrum einer Dünnschicht aus TTF-QCl₄ ober- und unterhalb (300 bzw. 11 K) des NI-Übergangs (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie ergibt sich aus einer Pulvermessung bei Raumtemperatur und zeigt zusätzlich die Lage des charakteristischen CT-Peaks ($h\nu_{CT}$). Zudem sind die Positionen der Absorptionspeaks für die neutralen (D^0 bzw. A^0) und ionisierten Einzelkomponenten (D^+ bzw. A^-) angegeben (Messung in Lösung, Abb. nach [48]).

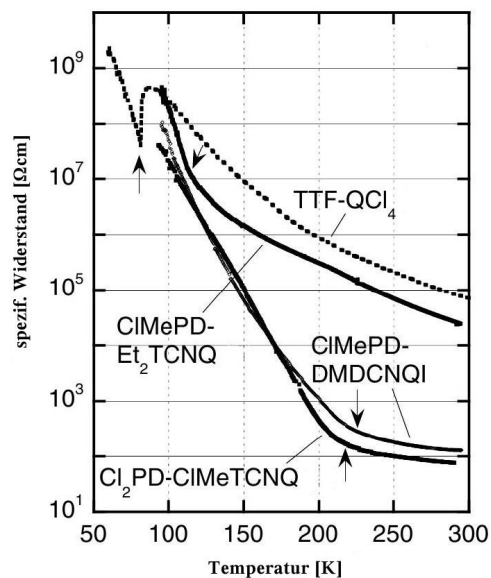


Abbildung 2.13: Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstands an verschiedenen NI-Systemen. Die Pfeile markieren die jeweilige Übergangstemperatur (Abb. nach [14]).

von T_C stattfindenden Umordnung bzw. Verschiebung von Ladungen, bei der die Polarisation eine enorme Empfindlichkeit bezüglich Änderungen eines angelegten elektrischen Feldes aufweist und so massiv in die Höhe getrieben werden kann [14]. Neben der sprunghaften Änderung des Ladungstransfers sowie der Dimerisierung wird das dielektrische Verhalten zudem von der Dynamik der bereits erwähnten Domängengrenzen/-wände beeinflusst [6]. Die genauen Vorgänge, die der dielektrischen Antwort im Falle der NI-Systeme zugrunde liegen, werden in Kap. 8 ausführlicher behandelt.

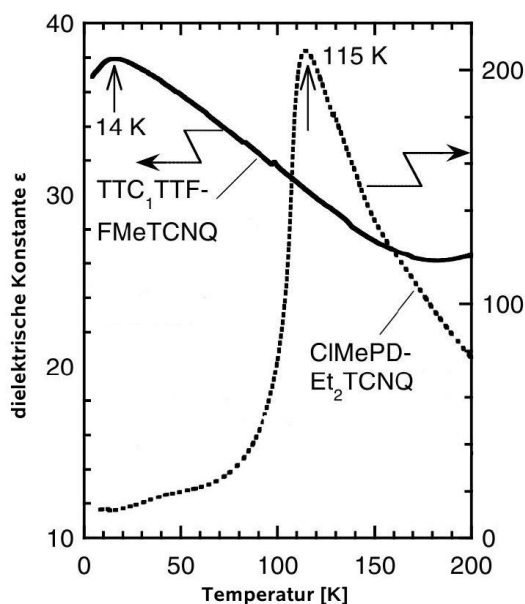


Abbildung 2.14: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten zweier NI-Systeme (Abb. nach [14]).

2.4.2 Organische Metalle

Wie bereits erwähnt, können CT-Komplexe unter gewissen Voraussetzungen eine für organische Systeme außerordentlich hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Im Wesentlichen beschränkt sich dieses Verhalten auf die Klasse der Verbindungen mit getrennten Stapeln von Donoren und Akzeptoren. Allerdings führt umgekehrt die Anordnung in getrennten Stapeln nicht notwendigerweise zu diesem Verhalten. Sofern neben dem absoluten Wert auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einem "einfachen" Metall vergleichbar ist, spricht man hier von einem organischen Metall. Der absolute Wert kann bei dieser Stapelung jedoch auch wesentlich niedriger sein und im temperaturabhängigen Verlauf können deutliche qualitative Unterschiede auftreten.

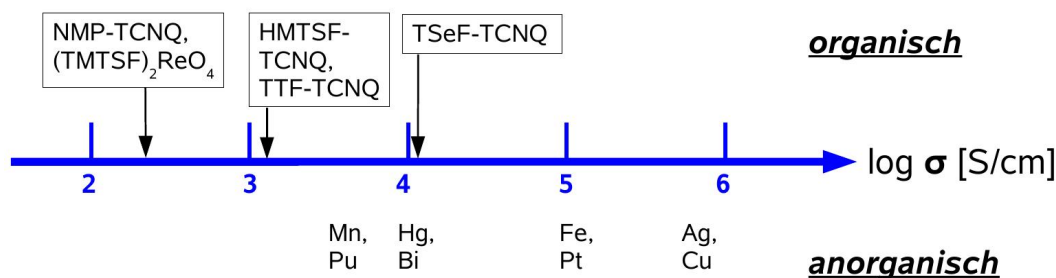


Abbildung 2.15: Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ einiger organischer Metalle im Vergleich zu der anorganischer Metalle. Die Angaben beziehen sich jeweils auf eine Messung bei Raumtemperatur [24, 56, 57].

Getrennte Stapel

In einem organischen Metall steigt die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen (grob oberhalb 10^2 K) mit abnehmender Temperatur stark an. Das Verhalten wird in diesem Bereich dominiert von der Zunahme der Beweglichkeit μ gemäß $\mu \sim T^{-\alpha}$, wobei die Werte für α zwischen 2 und 4 liegen. Im Vergleich dazu ist bei einfachen Metallen $\alpha = 1$ und spiegelt die Streuung der Elektronen an Phononen wider, weswegen man bei organischen Metallen von einem anderen Streuungsmechanismus ausgehen muss.

Für eine Optimierung der Leitfähigkeit sollten die Ebenen der Moleküle (die in den meisten Fällen nahezu planar sind) parallel aufeinander liegen und innerhalb des Stapels äquidistant angeordnet sein. Die zusätzliche Coulomb-Bindung führt insgesamt zu einem geringeren Abstand dieser Ebenen voneinander, als es bei einem reinen van-der-Waals-Kristall der Fall wäre, auch wenn natürlich in den Stapeln bei Aneinanderreihung gleicher bzw. gleich geladener Moleküle die Coulomb-Abstoßung eine Rolle spielt. Die typische Distanz beträgt dann 3,1-3,5 Å, wodurch eine deutliche Verstärkung des Überlapps der π -Orbitale benachbarter Moleküle ermöglicht wird. So entsteht eine merkliche Delokalisierung der (Leitungs)Elektronen entlang der Stapelachse, welche dann auch, im Sinne der erwähnten Anisotropie, die wesentliche Bewegungsrichtung darstellt. Diese Bewegung kann sowohl entlang der Donor- wie auch der Akzeptorstapel erfolgen. Die geringere Distanz zwischen den Molekülen führt zwangsweise auch zu einer Verbreiterung des entstehenden Leitungsbandes auf typische Werte von 0,2 bis 0,5 eV [24, 41].

Das älteste und zugleich prominenteste organische Metall ist ohne Zweifel das 1973 zum ersten Mal synthetisierte und charakterisierte TTF-TCNQ (Details zu Donoren und Akzeptoren finden sich in Kap. 3). Diese Verbindung besitzt eine monokline Kristallstruktur (Raumgruppe $P2_1/c$) [58], bei der sich getrennte Stapel von TTF und TCNQ nach einem Zick-Zack-Muster zueinander ordnen (siehe Abb. 2.16). Der Ladungstransfer δ zwischen beiden Komponenten beträgt 0,59 und beide Typen von Stapeln liefern einen Beitrag zum metallischen Charakter [24].

Die Bezeichnung "Metall" verdient sich TTF-TCNQ insbesondere durch das Verhalten

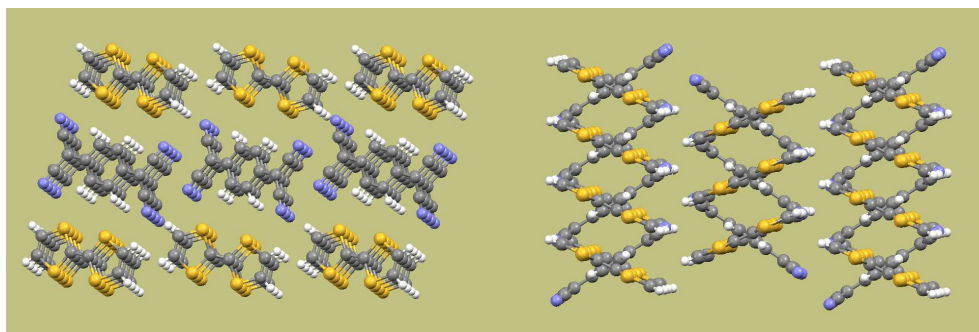


Abbildung 2.16: Die Stapelstruktur des TTF-TCNQ aus verschiedenen Perspektiven (erstellt mit "Mercury" [59]).

seiner elektrischen Leitfähigkeit: Diese nimmt im Temperaturbereich von 300 bis 54 K mit sinkender Temperatur deutlich zu und erreicht bei 54 K den Maximalwert von etwa $1,5 \cdot 10^4$ S/cm. Die Zunahme ergibt sich aus einer erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger, während deren Dichte konstant bleibt. Der oben bereits erwähnte Wert α ist hier größer als zwei. Neben der Elektronenstreuung an Phononen ist die Kontraktion der Stapel, die zu einer stärkeren Überlappung zwischen benachbarten Molekülen führt, für die Änderung der Beweglichkeit verantwortlich. Bezüglich der Anisotropie gelten die oben diskutierten Verhältnisse - die Leitfähigkeit ist entlang der Stapelachsen bei weitem (mehrere Größenordnungen) am höchsten, also stark eindimensional. Der Wert 54 K (= T_p) markiert einen Phasenübergang, der zu einem isolierenden oder zumindest halbleitenden Verhalten führt und einen sog. Peierls-Übergang darstellt. Hierbei tritt eine statische Deformation des Kristallgitters mit einer gewissen Periodizität auf, die mit einer ortsabhängigen Modulation der Ladungsträgerdichte (Leitungselektronen) verknüpft ist. Dieser Effekt betrifft natürlich insbesondere die Stapel der TTF- bzw. TCNQ-Moleküle, sodass entlang dieser gewissermaßen der Idealzustand äquidistanter Moleküle zerstört wird. Ursächlich ist der Vorgang letztlich auf eine von den Phononen verursachte Instabilität des (periodischen) Potentials zurückzuführen. Der Wert T_p kann u.a. über (hydrostatischen) Druck sowie verschiedene Arten von Defekten beeinflusst und der Übergang sogar komplett unterdrückt werden. Eine solche Unterdrückung ist auch möglich, wenn eine hinreichende Kopplung der Ladungsträger in andere Raumrichtungen besteht, Peierls-Übergänge sind somit tatsächlich charakteristisch für ein 1D-Metall. Andererseits ist aber dann auch umgekehrt eine solche Kopplung ("Leistungsbrücken") vonnöten, wenn sich der Komplex auch bei sehr tiefen Temperaturen metallisch verhalten soll [24].

Saito und Ferraris [60] formulierten eine umfassende Liste von Anforderungen für das Erreichen hoher bzw. metallischer Leitfähigkeiten, von denen einige bereits angedeutet wurden. Gewisse Eigenschaften sind als essentiell und eindeutig zu bezeichnen, andere sind zwar zumindest von Vorteil, allerdings auch eher unpräzise formuliert. Zudem sind sie z. T. untrennbar miteinander verbunden. Als notwendig bzw. elementar können folgende Charakteristika betrachtet werden:

- Donor- und Akzeptor-Moleküle bilden getrennte Stapel.
- Die Abstände zwischen den Molekülen innerhalb der Stapel sind möglichst einheitlich, wie im Falle der Bechgaard-Salze ist zumindest eine schwache Dimerisierung aber durchaus möglich [24].
- An den Donor- und/oder Akzeptor-Molekülen müssen ungepaarte Elektronen vorhanden sein.
- Der Ladungstransfer darf nur partiell stattfinden.
- Die für den (metallischen) Ladungsträgertransport verantwortlichen Moleküle sind sowohl als Einzelkomponente wie auch im CT-Komplex möglichst planar geformt. Auch hier sind gewisse Abweichungen, z.B. im Falle des BEDT-TTF, durchaus tolerierbar.

Daneben existieren einige für das Entstehen metallischer Leitfähigkeit zumindest günstige Umstände, beispielsweise vergleichbare Größen von Donor und Akzeptor, diese sollen hier aber nicht komplett zitiert werden.

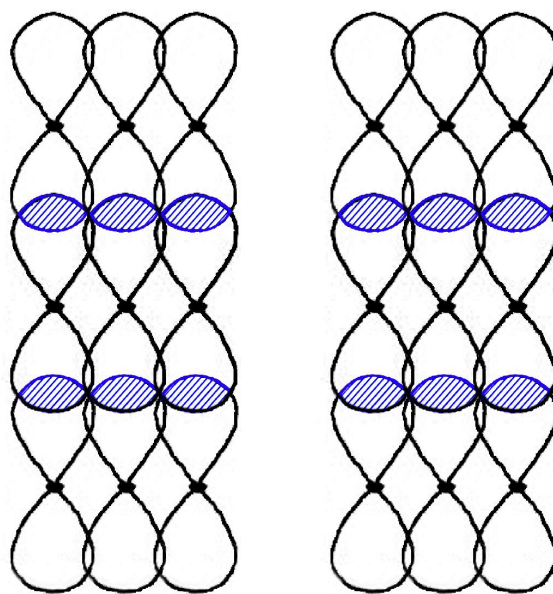


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Überlappung (schraffierter Bereich) der π -Orbitale in Donor- und Akzeptorstapeln, die ein Leitungsband entstehen lässt und maßgeblich für die erhöhte Leitfähigkeit in Stapelrichtung ist (Abb. adaptiert von [4]).

Gemischte Stapel

Metallische Leitfähigkeit in gemischt gestapelten Systemen stellt einen noch außergewöhnlicheren Fall als der NI-Übergang dar und steht zugleich auf mikroskopischer Ebene in enger Verwandtschaft zu diesem. Ein solches Verhalten konnte erstmals 2001

von Saito et al. in der Verbindung HMTTeF-Et₂TCNQ nachgewiesen werden [61]. Hierbei waren zunächst zusätzlich Lösungsmittelmoleküle (THF) im Kristallgitter eingebaut; ein Ausdampfen dieser zerstörte das Gitter allerdings nicht, sondern verbesserte sogar die metallischen Eigenschaften [5]. Der Komplex ist oberhalb von ca. 200 K metallisch und geht unterhalb dieser Temperatur kontinuierlich in ein thermisch aktiviertes (halbleitendes) Verhalten über (vgl. Abb. 2.18); Ähnliches gilt im Falle des Systems HMTTeF-BTDA-TCNQ. Wie bei organischen Metallen mit getrennten Stapeln beschränkt sich diese Eigenschaft im Wesentlichen auf den Transport entlang der Stapel. Je nach Probe wurden bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von bis zu 10 S/cm (Et₂TCNQ) bzw. 100 S/cm (BTDA-TCNQ) erreicht [5, 62].

Für das ungewöhnliche Verhalten der beiden Verbindungen sind zwei Aspekte von maßgeblicher Bedeutung. Zum einen ist es die Fähigkeit des Donors HMTTeF, im Speziellen der enthaltenen Tellur-Atome, die Korrelationsstärke U/t deutlich zu reduzieren. Diese Eigenschaft basiert sowohl auf einer erhöhten Hüpfwahrscheinlichkeit als auch auf einer reduzierten Coulomb-Wechselwirkung. Die erhöhte Hüpfamplitude t ergibt sich im Wesentlichen aus dem, im Vergleich etwa zum oft verwendeten Schwefel, größeren van-der-Waals-Radius des Tellurs (siehe Abb. 2.18). Er ermöglicht eine stärkere Überlappung (Überlapp-Integral S) bzw. Wechselwirkung (Transfer-Integral) mit benachbarten Molekülen und somit eine größere Bandbreite W . Gleichzeitig reduziert sich die Coulomb-Abstoßung U innerhalb eines Stapels aufgrund der geringen Elektronegativität (\Rightarrow schwacher Donor) und wiederum wegen des großen van-der-Waals-Radius von Tellur. Somit eignet sich HMTTeF, unabhängig von der Stapelung, gut für die Synthese von CT-Verbindungen hoher Leitfähigkeit [62].

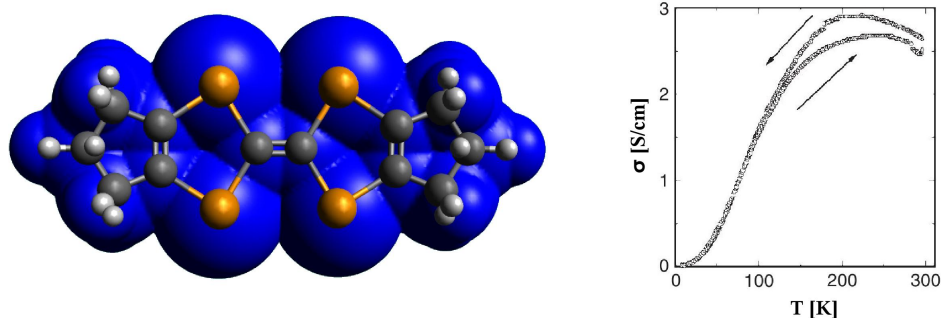


Abbildung 2.18: Links: Struktur des HMTTeF in Verbindung mit den van-der-Waals-Radien der konstituierenden Atome. Besonders zu beachten ist dabei die große Ausdehnung (Kugelradien) der vier Tellur-Atome (orange), die Voraussetzung für die erhöhte Überlappung mit Nachbarmolekülen ist (erstellt mit "Avogadro" [63]). Rechts: Gemessene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von HMTTeF-Et₂TCNQ in Stapelrichtung (Abb. nach [61]). Der beobachtete Hysterese-Effekt lässt sich mittels Tempern der Kristalle reduzieren [5].

Die zweite Besonderheit, die zumindest für den Komplex HMTTeF-Et₂TCNQ mittels Infrarot- bzw. Raman-Messungen nachgewiesen wurde [61], ist die Koexistenz von mindestens 4 Phasen mit unterschiedlicher Ionizität (δ -Wert) innerhalb eines

Einkristalls. Den Hauptteil machen dabei neutrale bzw. ionische Domänen mit $\delta \approx 0,4$ bzw. 0.6 aus, darüber hinaus ist ein kleinerer Anteil vollkommen neutraler sowie vollständig ionisierter ($\delta = 0$ bzw. 1) Komponenten nachweisbar. Zudem ist in zumindest einer ionischen Phase eine Dimerisierung zu vermuten [5]. Hier ist nun die eingangs erwähnte Verbindung zu den NI-Systemen zu erkennen, in deren Beschreibung ja bereits der Ladungsträgertransport über die Dynamik der Wände zwischen den verschiedenen Domänen bzw. der Soliton-Defekte angedeutet wurde. HMTTeF-Et₂TCNQ nimmt in Torrances V-Diagramm nahezu die gleiche Position wie das NI-System TTF-QCl₄ ein, befindet sich also auf der neutralen Seite in unmittelbarer Nähe zur NI-Phasengrenze. Selbiges gilt für HMTTeF-BTDA-TCNQ [62]. Ein thermisch induzierter NI-Übergang wurde bisher allerdings in beiden Fällen nicht gemessen.

Die effektiven, defektartigen Ladungen, die mit den Domänen/Solitonen verbunden sind, wurden als die für den metallischen Transport wahrscheinlich verantwortlichen Ladungsträger interpretiert - eine Deutung, deren Verifikation aufgrund mangelnder Folgeuntersuchungen bisher allerdings noch aussteht. Der Transport der beiden Typen von Ladungsträgern entlang eines Stapels ist dabei direkt miteinander verknüpft (siehe Abb. 2.19): Die Bewegung einer Domänenwand kann zunächst zur Aufspaltung eines Donor-Akzeptor-Paares führen. Hieraus entsteht ein (Spin 1/2-)Soliton, das sich dann schneller bewegen muss als die Wand sich weiter verschiebt, andernfalls wird es wieder vernichtet. Die Konzentration der Solitonen müsste demnach wesentlich von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden Komponenten bestimmt werden.

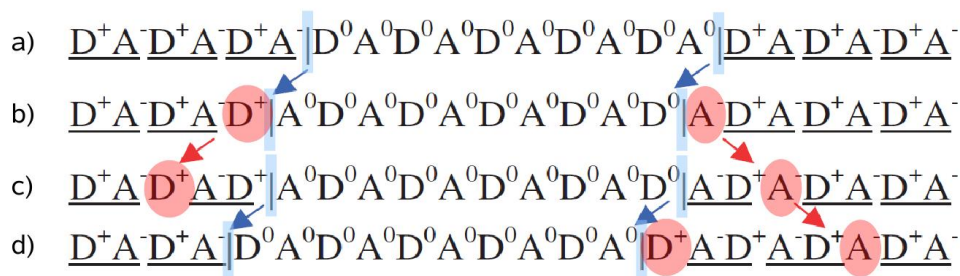


Abbildung 2.19: Migration von NI-Domänenwänden und Spin-1/2-Solitonen: a) Eine neutrale Domäne in einer ionisch-dimerisierten Umgebung, abgegrenzt durch die zwei blau hervorgehobenen Wände; b) Bewegung der Domänenwände und Entstehung von Solitonen (rot); c) Die Solitonen eilen der Domänenwand-Bewegung voraus; d) Eine schnellere Bewegung der Wände löst das Soliton links wieder auf, während sich rechts eines weiterbewegt und zugleich ein weiteres entsteht (Abb. adaptiert von [5]).

Die Berechnung der Bandstruktur sagt für das System keinen metallischen oder halbmetallischen Charakter vorher. Das Valenzband wäre bei jedem Ladungstransfergrad vollständig gefüllt [5]. Der verantwortliche Transportmechanismus muss also zweifellos ein anderer (nicht band-artiger) sein, weshalb der Begriff "Metall" an dieser Stelle gewissermaßen auch etwas heikel ist. Zudem sind die absoluten Werte für die spezifische Leitfähigkeit noch mehrere Größenordnungen von klassischen Metallen wie Silber entfernt.

Eine zumindest qualitative Erklärung für die dennoch existierende metallische Leit-

fähigkeit ergibt sich bei Betrachtung der die elektrische Leitfähigkeit σ generell bestimmenden Größen: die Beweglichkeit μ und die Dichte n der Ladungsträger ($\sigma = \mu \cdot n \cdot e$, e : Elementarladung). Gerade diese sind nämlich aufgrund der zuvor beschriebenen Effekte merklich erhöht. Zum einen verstärkt HMTTeF wegen der großen Hüpfamplitude t die Beweglichkeit für den Transport entlang eines DA-Stapels. Zum anderen ergeben sich durch die diversen Ladungstransfergrade umso mehr Domänenwände bzw. Solitonen, die ja als die Träger des Ladungstransports angesehen werden. Nach einer Abschätzung [61] hinsichtlich der Ladungsträgerdichte existieren bspw. im System HMTTeF-Et₂TCNQ oberhalb von 200 K Solitonen mit einem Anteil von etwa 3%.

Die hier präsentierte Vorstellung vom elektronischen Transport setzt natürlich voraus, dass die Bewegung dieser speziellen Ladungsträger auch direkt mit der Hüpfwahrscheinlichkeit in Verbindung steht, wie es bei einer konventionellen Elektronenbewegung der Fall wäre. Im Grunde geht es in dieser Situation um eine mikroskopische Dynamik des Ladungstransfer(grade)s, der ja ansonsten üblicherweise einen statischen Wert hat. Während bei den organischen Metallen mit getrennten Stapeln der Ladungstransfer senkrecht zur primären Transportrichtung, also zwischen den Stapeln stattfindet, wäre in dieser eindimensionalen Betrachtungsweise die dynamische Ladungstransferänderung und der Ladungsträgertransport quasi der gleiche Prozess. Das vorhandene Modell für die metallartige Leitfähigkeit der genannten Systeme ergibt so zumindest eine grobe Erklärung für das beobachtete Verhalten, der Mangel an Daten zu diesem Thema verhindert bislang aber eine weitergehende Analyse dieser sehr exklusiven Klasse von CT-Verbindungen.

2.4.3 Organische Supraleiter

Eine für den Chemiker noch weitergehende Herausforderung besteht in der Synthese supraleitender CT-Komplexe. Die wesentlichen zu beobachtenden Merkmale wären also ein verschwindender elektrischer Widerstand unterhalb einer für die Verbindung charakteristischen kritischen Temperatur T_C , ein Verhalten entsprechend eines idealen Diamagneten sowie das Auftreten einer Energielücke $E_g(T)$ in der elektronischen Zustandsdichte im supraleitenden Zustand. Gemäß der BCS-Theorie [64] ergeben sich diese Phänomene aus der kollektiven Bewegung gekoppelter Paare von (Leitungs)Elektronen, deren Spins und Impulse betraglich gleich, aber antiparallel ausgerichtet sind. Die Bildung eines dieser sog. "Cooper-Paare" basiert auf der durch Streuprozesse verursachten Polarisierung und Verzerrung des Kristallgitters durch eines der Elektronen, die trotz Coulomb-Abstoßung zu einer effektiven Anziehung des zweiten führt. Diese wird vermittelt durch die ausgelenkten Ionen des Gitters, die wegen ihrer großen Massenträgheit nicht unmittelbar nach Passieren eines Elektrons auf ihre ursprüngliche Position zurückkehren, sodass die noch bestehende Auslenkung die Anziehung eines anderen Elektrons bewirken kann. Die Elektronen sind in dieser gebundenen Form der Cooper-Paare Träger des elektrischen Stroms und werden von

den üblichen "Störquellen", d.h. insbesondere Phononen und Gitterdefekte, nicht tangiert. Die Gesamtwellenfunktion eines Cooper-Paares erstreckt sich im Raum über 10 bis 100 nm, sodass sie sich mit derjenigen einer Vielzahl weiterer Paare überdeckt. Sämtliche Cooper-Paare befinden sich im selben Quantenzustand [64, 65].

Eine speziell für organische Supraleiter interessante Perspektive ergibt sich aus einer Theorie von W. A. Little [66], nach der eine durch Exzitonen vermittelte Paarbildung erheblich höhere kritische Temperaturen ermöglichen würde. In organischen Kristallen bzw. Polymeren mit hoher Polarisierbarkeit wären diese Elektron-Loch-Paare die Austauschteilchen für die Kopplung der Elektronen aneinander. Ein auf diesem Mechanismus basierender Supraleiter konnte zwar bisher nicht gefunden werden, jedoch eine Vielzahl anderer supraleitender organischer Verbindungen mit z.T. noch unverstandenen Kopplungsmechanismen. Hinsichtlich der Kombination von Donor und Akzeptor sind hier in vielen Fällen nicht nur rein organische Komponenten beteiligt.

Dies gilt speziell für die zuerst bekannt gewordene Gruppe organischer Supraleiter, den sog. Bechgaard-Salzen (nach K. Bechgaard, dän. Chemiker). Der älteste Vertreter ist hier die Verbindung $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, die 1979 erstmals synthetisiert wurde und den ersten bekannten organischen Supraleiter überhaupt darstellt [67]. Der Übergang zum supraleitenden Verhalten findet hier bei $T_C = 1 \text{ K}$ statt, wobei allerdings zusätzlich ein äußerer Druck von 6 kbar notwendig ist (siehe Abb. 2.20). Im normalleitenden Zustand stellt das System ein organisches Metall dar, das im Falle der TMTSF-Moleküle die im vorherigen Kapitel angesprochene, getrennte Stapelung und eine entsprechende Anisotropie der Leitfähigkeit aufweist, während der anorganische Akzeptor PF_6 sich zwischen den Stapeln perlenschnur-artig parallel zur Stapelachse anordnet. Aufgrund dieser Anordnung zeigt sich zwar der für 1D-Metalle typische Peierls-Übergang, jedoch kann dieser mittels des erwähnten äußeren Drucks vollständig aufgehoben werden. Diese Unterdrückung ist das Resultat einer mit zunehmendem Druck größer werdenden Überlappung der Orbitale, wodurch der 1D-Charakter aufgehoben wird und ein zwei- bzw. dreidimensionaler Leiter entsteht. Die bezüglich $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ erwähnten Charakteristika gelten im Wesentlichen für alle Bechgaard-Salze. Die Unterschiede resultieren primär aus dem verwendeten Akzeptor, während der Donor praktisch immer das gezeigte Strukturmotiv aufweist. So sind z.T. etwas höhere Werte für T_C möglich und z.B. im Falle des $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ auch ein Übergang unter Normaldruck.

Eine weitere, für uns interessantere Gruppe organischer Supraleiter basiert auf dem Donor BEDT-TTF (auch kurz ET genannt) oder Modifikationen dessen. Interessanter ist diese Gruppe zum einen, da hier auch der Akzeptor oft organischer Natur ist (was, wie am Beginn des Kapitels erwähnt, im Zentrum dieser Arbeit steht) und ET zudem eines der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle ist. ET an sich ist weniger planar ausgeprägt, besitzt aber andererseits eine Tendenz zur Bildung von Ebenen in CT-Komplexen. Die ET-basierten Supraleiter bestehen typischerweise aus Ebenen von ET-Molekülen, die innerhalb dieser Ebenen in Stapeln angeordnet sind. Die Sta-

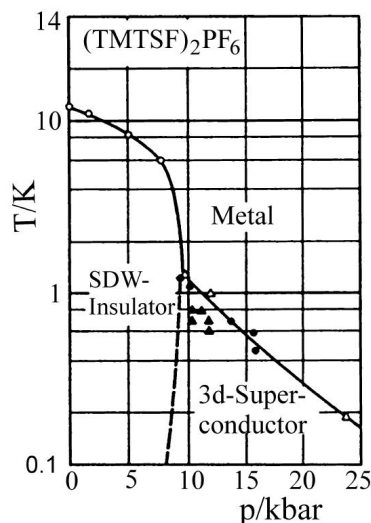


Abbildung 2.20: Phasendiagramm des Systems $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ hinsichtlich der kritischen Temperatur als Funktion des angelegten Drucks. Ohne äußeren Druck erfolgt bei Absenken der Temperatur ein Metall-Isolator-Übergang, der mit der Ausbildung von Spin-Dichtewellen (SDW) einhergeht. Jenseits von 6 kbar geht der metallische direkt in einen supraleitenden Zustand über. Die unterschiedlichen Datenpunkte entsprechen Messungen aus verschiedenen Arbeiten (Abb. aus [24]).

pel besitzen eine deutlich stärkere Überlappung mit ihren Nachbarn, als es bei den Bechgaard-Systemen der Fall ist, sodass innerhalb einer Ebene keine ausgeprägte Anisotropie in der Leitfähigkeit besteht. Die ET-Ebenen werden getrennt durch die der Akzeptoren (vgl. Abb. 2.21), deren Anwesenheit für eine um mehrere Größenordnungen geringere Leitfähigkeit senkrecht zu den Ebenen sorgt. Insgesamt lässt sich also von einem 2D-Leiter sprechen, dessen spezielle Lagenstruktur zudem das Auftreten eines Peierls-Übergangs wie im Falle der 1D-Leiter verhindert.

Eine fundamentale Frage, für die eine klare Antwort bis heute nicht gefunden wurde, ist die nach dem eigentlichen Ursprung der Supraleitung in organischen Verbindungen im Allgemeinen. So lässt sich zwar zeigen, dass die erwähnten organischen Supraleiter solche vom Typ 2 sind, der wirkende Kopplungsmechanismus ließ sich bislang jedoch nicht widerspruchsfrei identifizieren. Lässt sich also der BCS-Mechanismus mit der durch Phononen vermittelten Bildung von Cooper-Paaren auf diese Systeme übertragen oder müssen gänzlich andere Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden? In ersterem Fall, bei dem man allgemein auch von konventioneller Supraleitung spricht, hätte man es bei den Cooper-Paaren mit Spin-Singulets zu tun, was zumindest im Falle der Bechgaard-Salze auch nachweisbar ist. Dies gilt hingegen nicht für die Elektron-Phonon-Kopplung in dieser klaren Weise. Der normalerweise mithilfe des Isotopen-Effekts demonstrierte Einfluss der Masse des Atomkerns auf das Phononenspektrum und folglich auch auf die Wechselwirkung mit den Elektronen lässt sich aufgrund parallel auftretender, z.T. unvermeidlicher Effekte nicht eindeutig belegen.

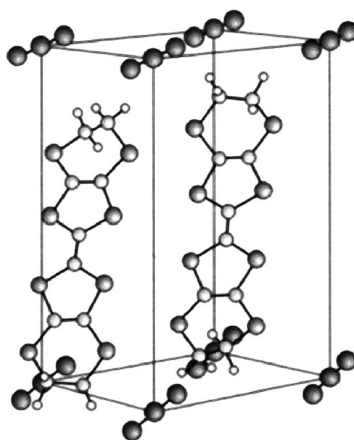


Abbildung 2.21: Kristallstruktur von β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, die exemplarisch die Lagenstruktur der ET-Supraleiter zeigt, die diese bei Raumtemperatur zu 2D-Metallen macht und den Peierls-Übergang unterdrückt. (Abb. aus [24]).

Unklarheit ergibt sich ebenfalls bei der Messung der erwähnten Energielücke in der Zustandsdichte, die in einigen Experimenten mit der BCS-Theorie kompatibel ist, in anderen aber stark von deren Vorhersage abweicht. Summa summarum geben diese, wie auch andere Methoden, eine Vielzahl von Indizien für ein BCS-konformes Verhalten. Allerdings liefern gerade anisotrope Systeme wie die ET-Komplexe, die zudem, nicht nur hinsichtlich ihres Aufbaus, Ähnlichkeiten mit den Kuprat-Supraleitern aufweisen, auch Ergebnisse, die einen anderen Kopplungsmechanismus nahelegen. Dieser ist möglicherweise rein elektronischer Natur, könnte mit einer magnetischen Ordnung im Bereich der kritischen Temperatur in Zusammenhang stehen und auf Spin-Fluktuationen basieren [24, 65, 68].

	T_C [K]	p_C [kbar]
(TMTSF) $_2$ PF $_6$	1,1	6,5
(TMTSF) $_2$ ClO $_4$	1,4	0
κ -(ET) $_2$ I $_3$	3,5	0
κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$	10,4	0
κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl	12,8	0,3

Tabelle 2.1: Kritische Temperatur und kritischer Druck für einige bekannte organische Supraleiter. (Daten aus [24, 68]).

Teil II

Materialsynthese und Probenpräparation

Kapitel 3

Donoren und Akzeptoren

Die Entstehung eines organischen Ladungstransfersalzes stellt gewisse elektronische und geometrische Anforderungen an die daran beteiligten Ausgangsmoleküle, die z.T. in Kap. 2 schon angeklungen sind. Deren Grundstruktur besteht im Normalfall aus einem primär von Kohlenstoff-Atomen aufgebauten Gerüst, welches ein konjugiertes π -Elektronensystem enthält. Das Grundgerüst ist üblicherweise in einer Ebene angeordnet, zur der die π -Orbitale senkrecht orientiert sind. Die Planarität der beiden Komponenten sollte einen Ladungstransfer begünstigen [53]. π -Orbitale benachbarter Atome können überlappen und so eine schwache Bindung generieren, die als π -Bindung bezeichnet wird. Die Überlappung bedeutet zugleich eine Delokalisierung der Elektronen(dichte) ober- und unterhalb der Molekülebene. Die speziellen Eigenschaften der π -Elektronen sind in der Hauptsache verantwortlich für alle relevanten Merkmale organischer Festkörper [24].

Ein Elektronensystem wird als konjugiert bezeichnet, wenn sich Doppel- und Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen abwechseln. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Moleküle enthalten eine Reihe dieser konjugierten Verknüpfungen sowie mindestens eine ringförmige Struktur (Fünfring, Sechsring,...), was eine sog. zyklische Verbindung darstellt. Zudem verteilen (delokalisieren) sich in unserem Fall die π -Elektronen auf das komplette Ringsystem, was charakteristisch für eine aromatische Verbindung ist [69].

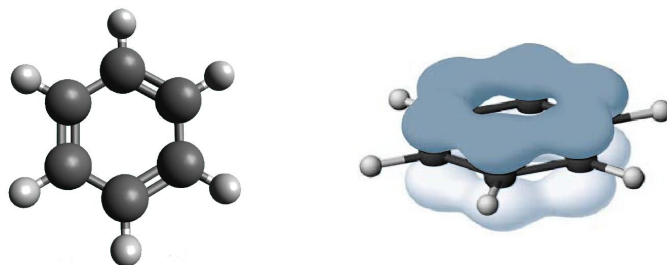


Abbildung 3.1: Links: Das einfachste zyklisch-aromatische Molekül Benzen in einer Kombination aus Kugel-Stab-Modell und Kekulé-Darstellung (erstellt mit [63]). Rechts: Verteilung der π -Elektronen des Benzen-Moleküls (aus [70]).

3.1 Funktionelle Gruppen und Heteroatome

Ausgehend von der in Abb. 3.1 gezeigten Benzen-Struktur stellt sich nun die Frage, wodurch die Wirkung eines aromatischen Moleküls als Donor oder Akzeptor gewährleistet werden kann. In Benzen existiert eine symmetrische Verteilung der π -Elektronen und kein expliziter Baustein, der eine Verschiebung der Elektronen begünstigen würde. An dieser Stelle ist also der Einbau einer elektronen-abstoßenden oder -anziehenden Komponente notwendig, was mittels der Substitution von Kohlen- oder Wasserstoffatomen durch Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen geschehen kann.

Eine Brechung der Symmetrie und damit die Polarisierung der Verbindung erhält man zum einen durch Atome mit einer merklichen Elektronegativitätsdifferenz gegenüber den C- und H-Atomen (deren Elektronegativitäten sich kaum unterscheiden). Ein elektronegativeres Atom kann die Elektronen einer (σ -)Bindung stärker an sich ziehen und an seiner Position eine negative Partialladung erzeugen, während in Richtung des Ringsystems (an den Kohlenstoffatomen) eine positive Teilladung entsteht. Die entsprechenden Stellen im Molekül stellen die Angriffspunkte für die Reaktion mit kompatiblen Partnern dar. Die Polarisierung nimmt auch Einfluss auf benachbarte Bindungen, da die an einem C-Atom erzeugte positive Ladung wiederum eine Anziehung auf Elektronen in der weiteren Umgebung nimmt. Diese Wirkung, die sich speziell auf die σ -Bindungen beschränkt, wird insgesamt als induktiver Effekt (I-Effekt) bezeichnet. Im Falle eines elektronegativeren Atoms als Kohlenstoff redet man vom -I-Effekt, stößt umgekehrt ein substituiertes Atom bzw. eine funktionelle Gruppe eher Elektronen ab, so spricht man von einem +I-Effekt. Neben dem induktiven Effekt nimmt auch der sog. mesomere Effekt (M-Effekt) wesentlichen Einfluss auf die Elektronenverteilung und letztlich auch die Reaktivität einer Verbindung. Er wirkt speziell auf das System der π -Elektronen eines Aromaten. Dabei liegt ein +M-Effekt dann vor, wenn ein Substituent über freie Elektronenpaare verfügt, die mit dem ursprünglichen π -Elektronensystem wechselwirken und dessen Elektronendichte erhöhen können. Bei einem -M-Effekt wiederum werden dem Ausgangssystem mittels einer polarisierten Doppelbindung innerhalb des Substituenten π -Elektronen entzogen [69, 70]. Induktiver und mesomerer Effekt können, sofern überhaupt beide präsent sind, einander entgegen oder kumulativ wirken. Hinsichtlich der Funktion eines Moleküls als Donor oder Akzeptor ist dann für jeden Substituenten die Frage nach der Stärke der jeweiligen Effekte und der resultierenden Gesamtwirkung individuell zu betrachten. Generell besitzt der mesomere Effekt eine größere Reichweite und ist in den meisten Fällen dominant [71].

Speziell im Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendeten Donor-Moleküle ist nun noch die Wirkung von Heteroatomen in einem Ringsystem zu betrachten. Ein solches System, das also nicht nur von Kohlenstoff-Atomen gebildet wird, bezeichnet man als heterozyklisch. Die fremden Atome sind in den meisten Fällen Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel [69]. In einer Fünfring-Struktur, wie sie bspw. im enorm wich-

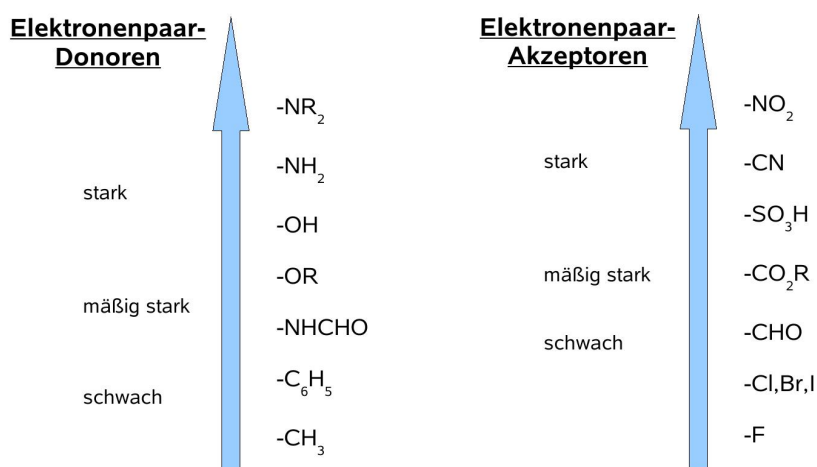


Abbildung 3.2: Funktion und Stärke verschiedener Erstsustituenten bzw. funktioneller Gruppen an einem Benzen-Ring (adaptiert von [71]). R = Rest

tigen Donor TTF (siehe folgendes Unterkapitel) auftritt, kann das Heteroatom ein an der Bindung nicht beteiligtes Elektronenpaar in das π -Ringsystem einbringen. In Kombination mit der Tatsache, dass die Elektronen auf nur fünf Zentren verteilt sind, ergibt sich dort somit eine besonders hohe negative Ladungsdichte. Die Wirkung entspricht demnach prinzipiell der des +M-Effekts. Bei einem Sechsring hängt der Gesamteffekt vom jeweiligen Heteroatom ab, dessen Elektronegativität hier z.T. eine größere Rolle spielt, da es unter Umständen keine freien Elektronen in den Ring verschiebt (Beispiel: Stickstoff). In der Summe kann so, im Gegensatz zur Fünfring-Struktur, die Elektronendichte im Ring auch abgesenkt werden [69, 72].

3.2 Verwendete Moleküle

Das durch die vielfältigen Verbindungsmöglichkeiten der Kohlenstoff-Atome untereinander in Kombination mit funktionellen Substitutionen verfügbare Synthesepotential ergibt im Grunde ein praktisch unendliches Reservoir potentieller Donor- und Akzeptormoleküle.

Im Rahmen der Kollaboration innerhalb des “Sonderforschungsbereich Transregio 49” (SFB/TR 49) der Deutschen Forschungsgemeinschaft stand daher am Beginn dieser Arbeit ein Gespräch mit den Professoren Müllen und Baumgarten vom Max-Planck-Institut (MPI) für Polymerforschung, deren Teilprojekt die Synthese eines Teils der (kommerziell nicht verfügbaren) Moleküle vorsah. Auf Basis dieser Diskussion wurde eine kleine Auswahl getroffen und im weiteren Verlauf der Zusammenarbeit kontinuierlich zur Verfügung gestellt. Mit der Zeit wurden weitere, als Donoren

bzw. Akzeptoren bekannte Moleküle hinzugenommen, mit denen in der Arbeitsgruppe von Prof. Huth zuvor bereits gearbeitet wurde. Eine weitere Quelle ergab sich aus einer Kooperation mit Prof. Martin Bröring (aktuell an der TU Braunschweig tätig), der sich u.a. mit der Synthese der sog. Corrole beschäftigt und deren Gruppe mehrere dieser Corrol-Verbindungen zur Verfügung stellte.

Die Auswahl der Moleküle erfolgte vor allem nach folgenden Gesichtspunkten:

- Zur Begünstigung der Entstehung eines Ladungstransferkomplexes sind Donoren mit geringer Ionisierungsenergie und Akzeptoren mit hoher Elektronenaffinität von elementarer Bedeutung.
- Zumindest im Falle einiger vom MPI synthetisierten Moleküle sollten diese möglichst nicht (oder zumindest kaum) literaturbekannt sein und so wirklich neue Ansätze bzw. Kombinationen ermöglichen.
- Die Moleküle sollten sublimierbar und so in Form einer dünnen Schicht abscheidbar sein.
- Die Synthese neuer organischer Metalle stand zu Beginn im Fokus. Da gemäß [60] diese durch ähnliche Größen von Donor und Akzeptor begünstigt werden sollte, wurde zusätzlich auf vergleichbare Abmessungen der Moleküle im Hinblick auf die potentiellen Partner geachtet ("size-matching").

Die wichtigen Größen E_i^D (Ionisierungsenergie eines Donors) und E_a^A (Elektronenaffinität eines Akzeptors) sind die maßgeblichen Parameter für die Stärke der jeweiligen Funktion des Moleküls. Neben der Frage nach dem Entstehen einer Ladungstransferverbindung sind die Werte auch für die Suche nach neuen NI-Systemen von Bedeutung, da so eine Einordnung im v-förmigen Korrelationsdiagramm möglich ist. Die Zahlen waren allerdings für die vorhandenen Moleküle z.T. nicht verfügbar oder mussten gewissermaßen rekonstruiert werden. Letzterer Umstand ist zum einen auf die mal auf die Gasphase, mal auf den Festkörper bezogenen Werte zurückzuführen. Zum anderen basieren die verfügbaren Werte auf verschiedenen Bestimmungsmethoden, bei denen zudem immer wieder unterschiedliche Messbedingungen vorlagen. Insbesondere bei der wohl verbreitetsten Technik, der Zyklovoltammetrie [73], ist dies eine bekannte Problematik. Hierbei wird der untersuchte Stoff in Lösung mittels angelegter Spannung oxidiert bzw. reduziert und ein Potential relativ zu einer Referenzelektrode mit einem bekannten absoluten Potential (bzw. einer Energie) angegeben. Durch die Verwendung verschiedener Referenzelektroden, Lösungsmittel und Lösungskonzentrationen verbunden mit z.T. nicht korrekter Konvertierung können allerdings merkliche Abweichungen zwischen den Literaturwerten entstehen [74]. Die eigentliche Referenzelektrode ist die sog. Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) mit einem absoluten Potential von 4,44 V [75], was einer Energie von (-)4,44 eV entspricht. Wegen der einfacheren Messmöglichkeiten sind allerdings andere Elektroden verbreiteter; von diesen sind für uns die folgenden von Bedeutung:

- Kalomel-Elektrode (SCE): +0,24 V vs. SHE [74, 75] => $E = 4,68$ eV

- Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl): +0,22 V vs. SHE [76] => E = 4,66 eV
- Silber-Silberionen-Elektrode (Ag/Ag⁺): +0,8 V vs. SHE [75] E = 5,24 eV
- Ferrocen-Elektrode (Fc⁺/Fc): absolutes Potential = 5,00 V (auf Experimenten und Rechnungen basierender Mittelwert [77]) => E = 5 eV

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die im Folgenden angegebenen Zahlen, die ausschließlich für den Festkörper angegeben werden, zwar auf sorgfältiger Recherche basieren, unter den genannten Umständen aber hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit Vorsicht zu genießen sind. Generell sollte nach Einschätzung des Autors, basierend auf den Analysen in [74], eine potentielle Abweichung von mindestens $\pm 0,1$ eV berücksichtigt werden. Dies gilt speziell bei der später erfolgenden Einordnung in das erwähnte V-Diagramm, auch wenn hier keine absoluten Werte, sondern nur die Differenz ($E_i^D - E_a^A$) von Bedeutung ist.

3.2.1 Donoren

Die grundlegende Anforderung an einen Donor wäre zunächst, dass besonders leicht Elektronen abgegeben werden können. Je geringer dabei die Ionisierungsenergie, desto stärker der Donor.¹ Die Abgabe von Elektronen wird zum einen gefördert von gewissen Heteroatomen wie Schwefel, Tellur oder Selen innerhalb der Ringstruktur, zum anderen von funktionellen Gruppen wie der Amino (-NH₂)-, der Hydroxy (-OH)- oder der Methoxy (-OCH₃)-Gruppe. Der Gesamteffekt hängt dann von Typ, Anzahl und Lage der funktionellen Komponenten ab. Die bereits erwähnte Planarität des Moleküls muss nicht im strengsten Sinne gegeben sein, da auch so der Akzeptor stets einen gewissen ebenen Bereich zum Wechselwirken findet [53].

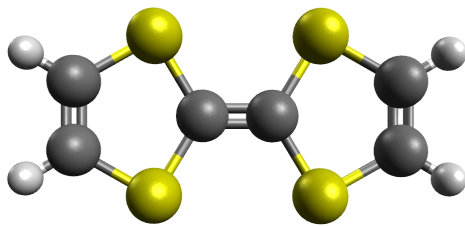


Abbildung 3.3: Die für die verwendeten Donoren relevanten Atome (erstellt mit [63]).

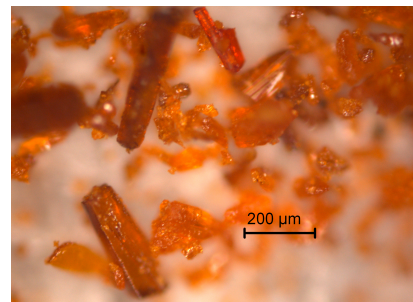
¹Andererseits kann ein schwacher Donor auch als Akzeptor fungieren, sofern er mit einem besonders starken Donor in Verbindung tritt. Relative Stärken sind also von zentraler Bedeutung.

TTF

Das TTF-Molekül konnte erstmals 1970 [78] synthetisiert werden und stellt in seiner eigentlichen Form sowie als Basis für Derivate (TMTTF, TSF,...) die bis heute am häufigsten und erfolgreichsten zur Synthese von CT-Systemen eingesetzte Donor-Struktur dar. Sein Grundgerüst ist die wohl wichtigste Komponente für die bisher bekannten Formen von organischen Metallen, Supraleitern und NI-Systemen.



(a) Strukturmodell des Moleküls (erstellt mit [63]).



(b) Mikroskopische Aufnahme des TTF-Pulvers.

Abbildung 3.4: Der Donor TTF.

Für TTF lässt sich aus verschiedenen Quellen bzw. Messungen [79–81] recht konsistent eine Ionisierungsenergie von ca. 5,00 eV ableiten, es stellt damit einen vergleichsweise starken Donor dar. Die elektronen-abgebende Wirkung wird durch die vier im Ringsystem eingebauten Schwefel-Atome erreicht. Deren leiter-artige Anordnung begünstigt eine starke Wechselwirkung mit benachbarten Molekül(eben)en (“face-to-face”), erzeugt aber auch eine gewisse Komponente in dazu senkrechter Richtung: Das äußerste Orbital dehnt sich zu einem gewissen Grad auch über den Rand der Molekülebene aus und ermöglicht dadurch eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Donor/Akzeptor-Stapeln eines CT-Systems [79].

Das hier verwendete TTF wurde bei der Firma Alfa Aesar erworben, die den Reinheitsgrad mit 97% angibt. Es bildet orange Kristalle und besitzt (zusammen mit TCNQ) mit 204,36 g/mol das geringste Molekulargewicht aller eingesetzten Stoffe.

BEDT-TTF

Das bereits mehrfach erwähnte BEDT-TTF [82], kurz ET genannt, stellt sozusagen eine axiale Erweiterung des TTF-Moleküls dar, die aber zu einer nicht-planaren Struktur führt. Die ET-Verbindungen bilden eine enorm umfangreiche und vielfältige Familie von Ladungstransfersalzen, die unter anderem eine eigene, dutzende von Systemen enthaltende Klasse von Supraleitern umfasst (siehe Kap. 2.4.3).

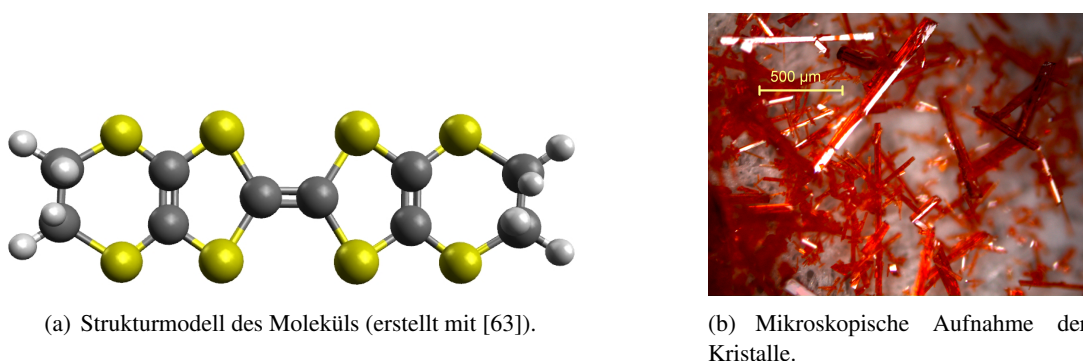


Abbildung 3.5: Der Donor BEDT-TTF.

Für die Strukturbildung in CT-Komplexen spielen die Schwefelatome wie auch die CH_2 -Gruppen und deren Wechselwirkung untereinander eine wichtige Rolle [83]. Im allgemeinen tendieren die ET-Moleküle zu einer Stapelung übereinander (\Rightarrow getrennte Stapel), die aber jeweils mit einer leichten lateralen Verschiebung der Molekülebenen verbunden ist um die sterische Hinderung durch die CH_2 -Gruppen zu minimieren.² Infolge dieser Anordnung ergeben sich Freiräume in der Kristallstruktur, die von Lösungsmittel-Molekülen oder Anionen (wie in den ET-Supraleitern) besetzt werden können. Zugleich reduziert sich so jedoch die Hüpfamplitude t_{\parallel} in Stapelrichtung, sodass die ET-Verbindungen, etwa im Vergleich zu den stark leitfähigen TMTSF-Systemen, deutlich schlechtere elektrische Leiter sind. Andererseits ergibt sich durch seitliche (parallel zur kurzen Achse der Molekülebene), intermolekulare Kontakte zwischen Schwefelatomen eine signifikant erhöhte Hüpfamplitude in Querrichtung, die vergleichbar mit t_{\parallel} ist. Insgesamt entsteht so eine leitfähige Ebene, also ein zweidimensionaler Leiter (Beispielstruktur siehe Abb. 2.21) [5].

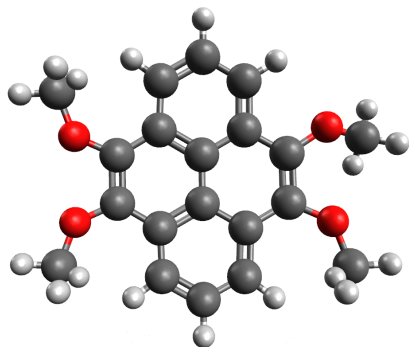
ET ist mit einer Ionisierungsenergie im Bereich von 5,1-5,2 eV [5, 79, 81] ein leicht schwächerer Donor als TTF. Es bildet nadelförmige, rot-orange Kristalle und sein Molekulargewicht beträgt 384,54 g/mol. Das verwendete Material stammt von der Firma Fluka Chemie/Sigma Aldrich und besitzt eine Reinheit von $\geq 97\%$.

TMP

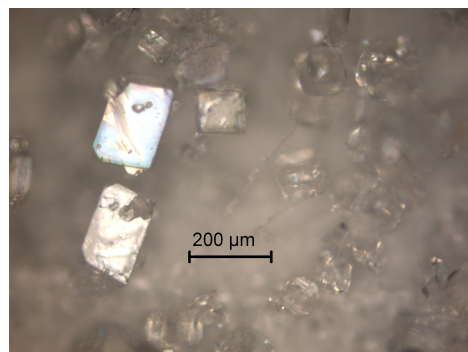
TMP ist eines der explizit neuen Moleküle, die vom MPI für Polymerforschung zur Verfügung gestellt wurden. Es ließ sich bis zum Beginn der Arbeit kein Literatureintrag bezüglich TMP als Einzelmolekül oder gar als Teil eines CT-Komplexes finden. Dies hat sich durch die Arbeit im SFB-Projekt zwischenzeitlich geändert [84–86]. Als Grundlage dient das Pyren-Molekül, welches an vier Positionen symmetrisch mit

²Trotz der zunächst nicht-planaren Geometrie des BEDT-TTF als Einzelmolekül kann dieses im Kristallverbund des CT-Komplexes, mit Ausnahme der CH_2 -Gruppen, durchaus eine ebene Form annehmen [5].

Methoxy(OCH₃)-Gruppen substituiert wurde. Diese üben einen -I- und einen +M-Effekt aus und wirken wegen der Dominanz des Letzteren in der Summe elektronen-abstoßend [70]. Insgesamt wird das Molekül so zu einem mäßig starken Donor mit einer Ionisierungsenergie von 5,25-5,5 eV [86–88]



(a) Strukturmodell des Moleküls (erstellt mit [63]).



(b) Mikroskopische Aufnahme der TMP-Kristallite.

Abbildung 3.6: Der Donor TMP.

Die Synthese ergab nach Angaben [88] des MPI (Experimentator: Dennis Chercka, AG Müllen/Baumgarten) Material mit einer Reinheit von $\geq 97\%$. TMP besitzt ein Gewicht von 323,35 g/mol und bildet weiß-beige Kristall(it)e. Es ist im Sinne der Bevorzugung von Partnern mit ähnlichen Größen ein passender Donor für gleich mehrere der verwendeten Akzeptoren (siehe folgendes Unterkapitel).

Corrole

Die Corrol-Moleküle aus der Arbeitsgruppe von Prof. Bröring bestehen im Kern aus der Ring-Struktur von Corrin, die auf zwei verschiedene Arten substituiert wurde: Das im Folgenden als Cu-Corrol bezeichnete Molekül wurde mit drei Phenyl-Ringen substituiert und besitzt eine etwas unebenere Struktur, insbesondere bezüglich der Ausrichtung jener Phenyl-Gruppen [89]. Diese Gruppen stellen i. A. schwache Elektronen-Donoren dar [71]. Das CAC genannte Corrol wurde mit sechs Ethyl (-CH₂-CH₃)- und zwei Methyl (-CH₃)-Gruppen substituiert. CH₃ bewirkt dabei einen +I-Effekt und fungiert wiederum als schwacher Elektronen-Donor [71]. Die Ionisierungsenergie ist in beiden Fällen nicht bekannt.

Cu-Corrol besitzt ein Molekulargewicht von 587,13 g/mol und bildet schwarze Kristalle. CAC hat ein Gewicht von 554,25 g/mol und bildet sehr kleine, dunkelrot bis schwarze Kristalle, die leicht zu einer Art Wolle verklumpen. Hinsichtlich der Reinheit des Materials wurden bei Cu-Corrol in den Sublimationsexperimenten zu Beginn merkliche Defizite offenbar, die Qualität konnte im Laufe der Zeit aber durch weitere

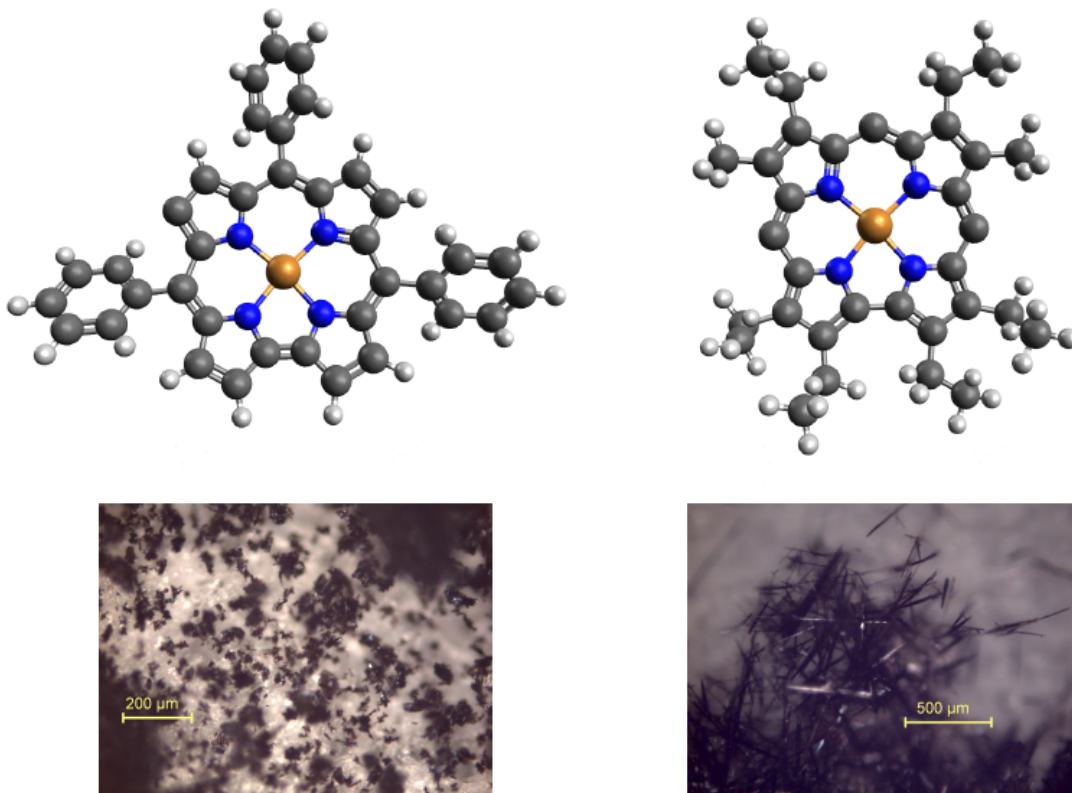


Abbildung 3.7: Linke Hälfte: Struktur von Cu-Corrol (erstellt mit [63]) und Mikroskop-Aufnahme der Kristallite. Rechte Hälfte: Struktur von CAC (erstellt mit [63]) und Mikroskop-Aufnahme der nadelförmigen Kristalle.

Aufreinigung deutlich verbessert werden. Quantitative Angaben wurden von Seiten der Experimentatoren diesbezüglich allerdings nicht gemacht.

3.2.2 Akzeptoren

Akzeptor-Moleküle sollten eine hohe Elektronenaffinität E_a^A besitzen, die durch eine Reihe elektronen-anziehender Substituenten erreicht werden kann. Zu den wichtigsten gehören die Nitro (-NO₂)-, die Cyano- bzw. Carbonitril (-CN)-, die Keto (=O)- sowie die Halo (-Br,-Cl,-F,-I)-Gruppe.



Abbildung 3.8: Die für die verwendeten Akzeptoren relevanten Atome (erstellt mit [63]).

TCNQ und F₄TCNQ

TCNQ ist, analog zum Donor TTF, die wohl wichtigste bzw. verbreitetste Grundstruktur für Akzeptoren in CT-Systemen und zudem einer der am häufigsten eingesetzten Akzeptoren in der organischen Elektronik [90]. Seine Synthese [91] ist bereits seit 1960 bekannt und die Zahl der seitdem entstandenen Derivate ist enorm. Seine Geometrie ist planar [38] und die Wirkung als starker Akzeptor mit einer Elektronenaffinität von 4,8-4,85 eV [5, 79, 87, 88] entsteht durch vier elektronen-anziehende Cyano-Gruppen. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass im Gegensatz zum TTF das äußerste Orbital nicht über den Rand der Molekülebene ausgedehnt ist und daher in einem CT-System keine Wechselwirkung mit Nachbarstapeln vorliegt. Der resultierende eindimensionale Charakter bspw. von TTF-TCNQ ist bekanntlich der Ursprung des Peierls-Übergangs [79].

F₄TCNQ ist einer der erwähnten Abkömmlinge des TCNQ. Durch die vier zusätzlichen Fluor-Substituenten erreicht es eine Elektronenaffinität von 5,2-5,3 eV [5, 79, 88, 92] und ist einer der stärksten bekannten Akzeptoren. Die hohe Elektronenaffinität macht es zu einer beliebten, vielfach eingesetzten Komponente von CT-Komplexen ([5, 62, 93] u.a.). Darüber hinaus wurde es in der organischen Elektronik u.a. als Dopant zur Verbesserung der (Löcher-)Leitfähigkeit verwendet [90, 94].

TCNQ bildet plättchenförmige, gelb-braune Kristalle, die nach dem Mörsern ein gelbes Pulver ergeben. Sein Molekulargewicht beträgt 204,19 g/mol. Das verwendete Material stammt von der Firma Fluka Chemie/Sigma Aldrich, die eine Reinheit \geq

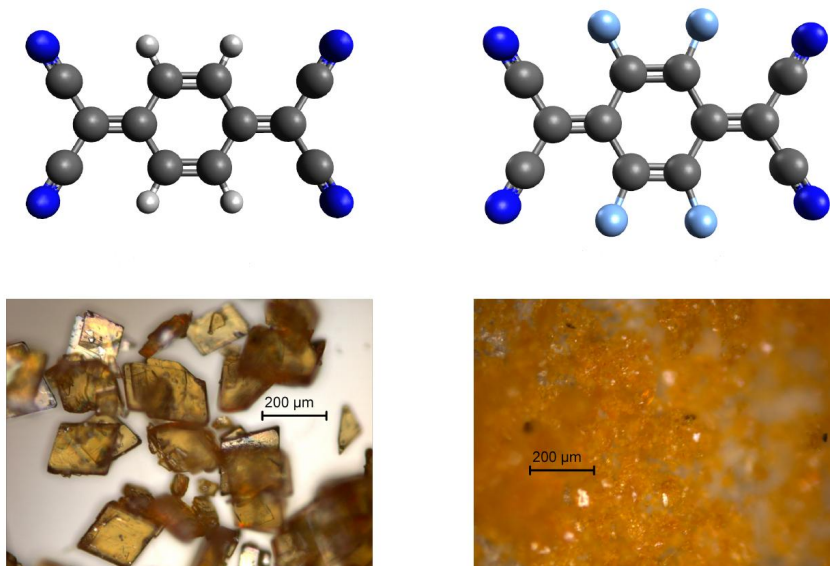


Abbildung 3.9: Linke Hälfte: Struktur von TCNQ (erstellt mit [63]) und Mikroskop-Aufnahme der Kristalle. Rechte Hälfte: Struktur von F₄TCNQ (erstellt mit [63]) und Mikroskop-Aufnahme des pulverförmigen Materials.

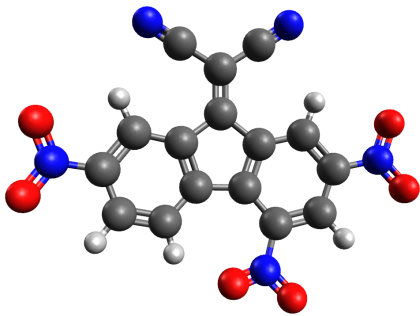
98% angibt.

F₄TCNQ wurde von der Firma (Sigma) Aldrich als dunkelgelbes Pulver mit einer Reinheit von 97% geliefert. Es besitzt ein Molekulargewicht von 276,15 g/mol.

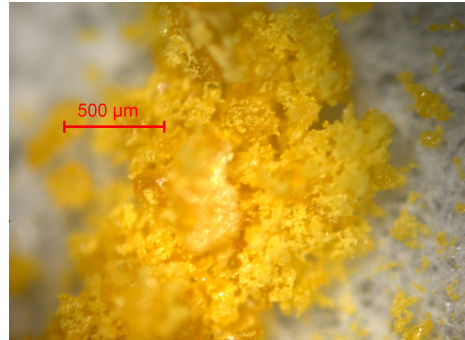
DTF

DTF [95,96] ist ein eher weniger bekannter Akzeptor, der aber durchaus schon für die Synthese von CT-Systemen eingesetzt wurde [97–99]. Zudem findet es kommerziell Anwendung u.a. als Sensibilisator für elektrofotografische Materialien [100]. Bei der Substitution am Fluoren-Molekül werden drei Nitro- und zwei Cyano-Gruppen kombiniert, die jeweils stark elektronen-anziehend wirken und insgesamt eine Elektronen-affinität von 4,5–4,6 eV ergeben [87,88].

Das MPI für Polymerforschung konnte zu Beginn eine gewisse Menge DTF zur Verfügung stellen, weiteres Material wurde bei der Firma “Greyhound Chromatography and Allied Chemicals” erworben. Ein Reinheitswert kann an dieser Stelle nicht angegeben werden. DTF bildet gelbe Kristalle und sein Molekulargewicht beträgt 363,24 g/mol.



(a) Strukturmodell des Moleküls (erstellt mit [63]).



(b) Mikroskopische Aufnahme des DTF-Pulvers.

Abbildung 3.10: Der Akzeptor DTF.

TKP

TKP gehört zu den Molekülen, die das MPI für Polymerforschung zur Verfügung stellte. Es kam bisher in wenigen Fällen u.a. bei der Bildung von Metallkomplexen zum Einsatz [84, 101]. Im Unterschied zum TMP wurde das Pyren-Molekül (an den gleichen Positionen) mit vier elektronen-anziehenden Keto-Gruppen substituiert. Das Molekül bildet einen mäßig starken Akzeptor mit einer Elektronenaffinität von ca. 4,2-4,35 eV [87]. TKP besitzt ein Gewicht von 262,03 g/mol und wurde in Form eines hellbraunen Pulvers geliefert. Mangels verbleibendem Material kann an dieser Stelle keine Mikroskop-Aufnahme der Kristall(it)e gezeigt werden.

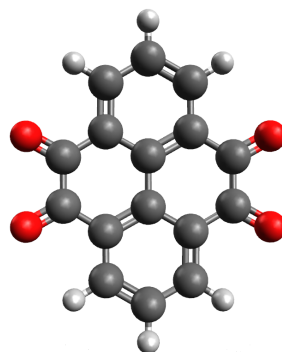


Abbildung 3.11: Struktur von TKP (erstellt mit [63]).

HATCN

HATCN (zuweilen auch als $\text{HAT}(\text{CN})_6$ bezeichnet) ist ein starker Akzeptor [102], dessen Synthese seit 1986 bekannt ist [103]. Verstärkte Aufmerksamkeit erfuhr es jedoch erst in den letzten Jahren und wurde zuletzt in organischen Solarzellen [104], Leuchtdioden [105,106] und Transistoren [107] eingesetzt. Zudem hat man sein Dünnschichtwachstum auf verschiedenen Substraten untersucht [108]. Bezüglich der genannten Anwendungen besteht der interessante Aspekt u.a. darin, dass HATCN ein für cyano-basierte Akzeptoren recht hohes Molekulargewicht (384,27 g/mol) aufweist und dadurch thermisch stabilere Schichten ermöglicht [108]³.

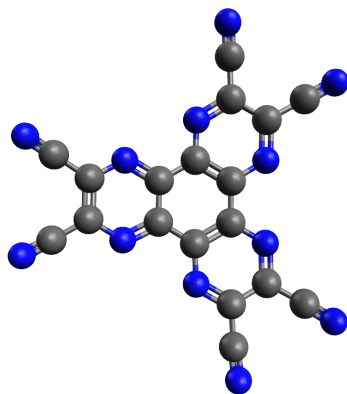


Abbildung 3.12: Struktur von HATCN (erstellt mit [63]).

Das Molekül besitzt eine scheibenförmige Geometrie und bildet eine sehr komplizierte Kristallstruktur aus [108]. Diese, wie auch die elektronen-anziehende Wirkung, resultiert aus den sechs Cyano-Gruppen, deren Akzeptor-Verhalten noch von jeweils einem Stickstoff-Heteroatom verstärkt wird [87]. Die resultierende Elektronenaffinität schwankt von Quelle zu Quelle deutlich, nämlich im Bereich 4,45-4,85 eV [87, 103, 104, 109].

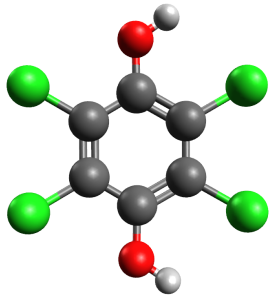
Das verwendete Material war ein hellbraunes Pulver und wurde für uns vom MPI für Polymerforschung synthetisiert. Mangels verbleibender Substanz kann an dieser Stelle keine Mikroskop-Aufnahme der Kristall(it)e präsentiert werden.

TCHQ

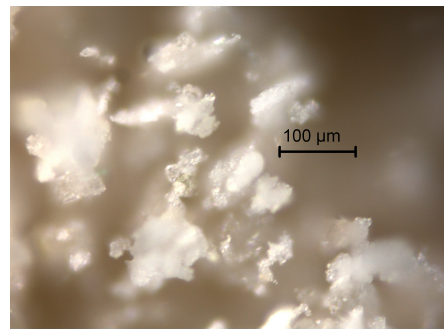
Das lange bekannte und kommerziell erhältliche TCHQ fand eher zufällig den Weg in unsere Untersuchungen. In der Medizin bzw. Biochemie ist es als Zwischenprodukt beim Abbau des sehr verbreiteten Schadstoffs PCP (Pentachlorphenol) von Be-

³Dieser Punkt hat sich bspw. im Falle von F_4TCNQ bereits als Problem herausgestellt [108].

deutung und Gegenstand toxikologischer Untersuchungen ([110] u.a.). Basierend auf einer eigentlich irrtümlichen Information bezüglich der Synthese des Cu-Corrols, die TCHQ als Verunreinigung beinhalten sollte, wurde der Stoff spontan als weitere Akzeptor-Option hinzu genommen.



(a) Strukturmodell des Moleküls (erstellt mit [63]).



(b) Mikroskopische Aufnahme des TCHQ-Pulvers.

Abbildung 3.13: Der Akzeptor TCHQ.

TCHQ unterscheidet sich vom bereits erwähnten p-Chloranil (QCl_4) lediglich durch zwei substituierte Hydroxy-Gruppen anstelle von doppelt gebundenem Sauerstoff. Diese besitzen eine elektronen-abgebende Tendenz mittlerer Stärke, die der Akzeptor-Funktion der vier Chlor-Substituenten entgegenwirkt. Ein genauer Wert für die Elektronenaffinität konnte nicht ermittelt werden. Ausgehend vom Wert 4,5 eV für p-Chloranil [79] ist aber davon auszugehen, dass die Elektronenaffinität von TCHQ um einige Zehntel Elektronenvolt darunter liegt und dieses damit einen eher schwachen Akzeptor darstellt.

Das Material wurde bei der Firma (Sigma) Aldrich mit einer Reinheit von 99,5% erworben und hat die Form eines weißen Pulvers. Das Molekül besitzt ein Gewicht von 247,89 g/mol.

Kapitel 4

Synthese neuer Ladungstransferverbindungen

Der erste elementare Schritt zur Untersuchung neuer CT-Verbindungen ist die Erlangung einer möglichst phasenreinen Probe des Materials, im Idealfall in Form eines Einkristalls. Zum einen ist so sichergestellt, dass die Untersuchungsergebnisse und potentielle neue Phänomene explizit auf die Charakteristika der neu entstandenen (Kristall)struktur zurückzuführen sind. Zum anderen ist aufgrund der in vielen Fällen eingeschränkten Dimensionalität (\rightarrow 1D-/2D-Leitfähigkeit etc.) häufig nur in der einkristallinen Form ein genaues Studium gewisser (anisotroper) Effekte möglich. Darüber hinaus können schon kleinere Verunreinigungen merkliche Änderungen gewisser Verhaltensweisen (insbesondere Phasenübergänge) bewirken und sich zudem destruktiv auf die Kristallisation eines CT-Systems auswirken, sodass auch beispielsweise eine bekannte Technik wie die gezielte Dotierung nicht ohne Weiteres anwendbar ist.

Die drei wesentlichen Pfade zur Synthese von (organischen) Einkristallen im Allgemeinen sind die Züchtung aus der Gasphase, aus der Schmelze und aus einer Lösung. Jeder dieser Wege ist mit Vor- und Nachteilen verbunden und nicht mit jedwedem Material vereinbar. Welcher Pfad hier eingeschlagen wird, richtet sich neben der prinzipiellen Anwendbarkeit auch nach den angestrebten bzw. benötigten Eigenschaften der zu untersuchenden Probe (Kristallgröße, Reinheit etc.) [111].

Die in Kap. 4.2 beschriebenen Vorgehensweisen beinhalten einerseits Versatzstücke der genannten Techniken, sind andererseits aber tendenziell auf die Entstehung von mikrokristallinem Material beschränkt und für die Synthese von größeren Einkristallen neuer CT-Verbindungen eher ungeeignet.

Die Synthese neuer Systeme über die Gasphase mittels Ko-Sublimation bzw. -Deposition hat sich als eine gangbare Alternative erwiesen, die z.T. sogar die einzige Möglichkeit zur Züchtung einer bestimmten Phase darstellte. Die Details dieser Methode werden im Rahmen der Dünnschichtpräparation in Kap. 5 beschrieben.

4.1 Lösungszüchtung

Primär aufgrund der experimentellen Einfachheit war die Kristallzüchtung aus Lösungen die hauptsächliche Methode der Wahl. Gleichzeitig ist sie, auch aufgrund einer gewissen Flexibilität durch die Wahl des Lösungsmittels, für die hier verwendeten Moleküle nahezu immer anwendbar und sehr häufig erfolgreich. Wesentliche Nachteile, etwa gegenüber der Zucht aus einer Schmelze, sind zum einen eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit der (Volumen)kristalle sowie eine potentielle Verunreinigung durch Reste des Lösungsmittels [112], welches in die Kristallstruktur eingebaut werden kann. Demgegenüber ist aber kein großer (Wärme)Energieaufwand vonnöten, da die Prozesse auch bei Zimmertemperatur oder allenfalls nur gering erhöhter Temperatur stattfinden können. Diese weitaus geringeren Temperaturen reduzieren die Probleme, die sich ansonsten durch mögliche thermische Zersetzung, Verspannung und damit verbundenen Strukturdefekten ergeben [24].

Die Kristallisation aus einer Lösung stellt einen Phasenübergang dar, in dessen Verlauf mindestens eine Komponente einer aus mindestens zwei unterschiedlichen Bestandteilen zusammengesetzten flüssigen Phase in eine kristalline Phase übergeht. Eine wesentliche Voraussetzung für zufriedenstellende Kristallisationsergebnisse ist dabei eine mittlere bis gute Löslichkeit (Massenanteil >20 g/kg Lösung) im jeweiligen Lösungsmittel [112]. Eine schlechte Löslichkeit führt i.A. zu einer geringen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, während bei guter Löslichkeit an dem am schnellsten wachsenden Flächen 1-3 mm/Tag erreicht werden können. Sofern das Material ausreichend gelöst werden konnte, besteht das Ziel danach darin, die Lösung (vom gesättigten) in einen übersättigten Zustand zu überführen und so zur Kristallisation zu bringen. Dafür stehen zwei grundsätzliche Methoden zur Verfügung: Der langsame Entzug des Lösungsmittels und die die Löslichkeit beeinflussende Änderung der Temperatur. In letzterem Fall kann dies sowohl eine Abkühlung als auch eine Erhöhung der Temperatur T sein, je nach Vorzeichen des Gradienten dL/dT des entsprechenden Materials (L : Löslichkeit) [112].

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, eine Lösung anzusetzen und sie im offenen oder z.T. abgeschlossenen Behälter stehen zu lassen. Das Lösungsmittel verdunstet langsam, eine Übersättigung tritt ein und die Auskristallisation beginnt. Mit dieser simplen Methode, teilweise mit verfeinerter Vorgehensweise, konnten bereits in der Vergangenheit viele CT-Komplexe als Einkristalle synthetisiert werden. Eine potentielle Verbesserung besteht in der Verwendung eines Temperaturbades, das eine konstante und/oder kontrolliert veränderbare Temperatur erlaubt. Mit dem Überschreiten der Sättigung kann das gelöste Material frei nukleieren. Die Schwierigkeit besteht dann darin, den Grad der Übersättigung gering zu halten, um nicht zu viele Wachstumskeime entstehen zu lassen, da so die Chance auf größere Einkristalle stark eingeschränkt wird [111]. Alternativ kann der übersättigte Zustand auch durch langsames Zuführen eines zweiten, die Löslichkeit insgesamt senkendes Lösungsmittels (das sog. Fällungsmittel) erreicht werden, wofür es wiederum diverse Varianten gibt. Ein prinzipieller Nachteil bei den einfachsten Aufbauten besteht in der gerin-

gen Kontrolle über den kritischen Prozess der Nukleation, speziell der Bildung der ersten Wachstumskeime. Diese entstehen häufig am Boden oder an der Wand des verwendeten Gefäßes in mikroskopisch kleinen Kratzern oder an winzigen Staubpartikeln [111].

Bei der Züchtung von Ladungstransferkomplexen im Allgemeinen sollten u.a. folgende Punkte beachtet werden [113]:

- Donor- und Akzeptor-Material sollten möglichst rein vorliegen. So ist zwar zum Teil bei begrenzten Mengen an chemischen Verunreinigungen keine signifikante Änderung von Größen wie der Leitfähigkeit festzustellen. In anderen Fällen, etwa bei gewissen magnetischen Messungen, stellt sich eine hohe Reinheit hingegen als sehr bedeutend heraus.
- Es konnten in einigen Fällen photochemische Reaktionen nachgewiesen werden, die eine Kristallisation bei Dunkelheit empfehlenswert erscheinen lassen.
- Die Lösung sollte an einem Ort frei von mechanischen Schwingungen aufbewahrt werden, da Letztere für ein zu schnelles Nukleieren sorgen und so keine größeren Kristalle entstehen können.

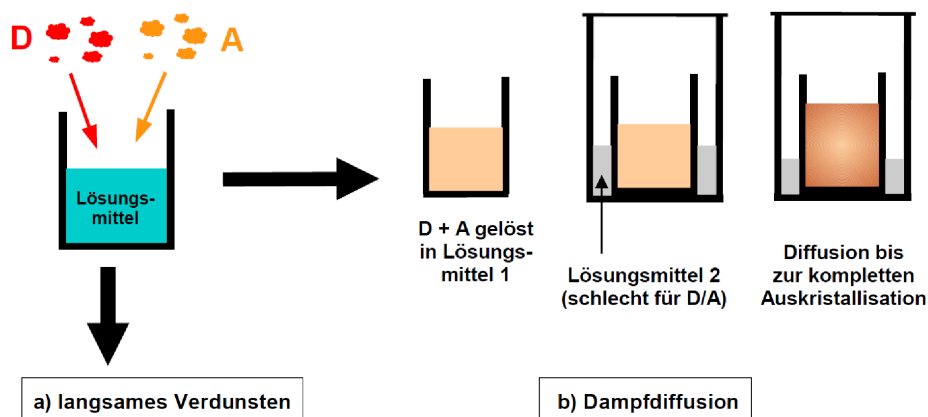


Abbildung 4.1: Die beiden hier angewandten Methoden zur Lösungszüchtung der Kristalle.

Das konkrete Herangehen bei der Züchtung neuer CT-Verbindungen war rein pragmatisch und beschränkte sich, auch aufgrund begrenzter Ausrüstung und wirklicher Expertise in diesem speziellen Bereich, auf das Verdunsten des Lösungsmittels sowie die Methode der Dampfdiffusion (siehe Abb. 4.1). Da hiermit in der Arbeitsgruppe von Prof. Huth zuvor bereits positive Erfahrungen bei bekannten CT-Systemen (etwa ET-TCNQ) gemacht wurden und beide Methoden sofort sichtbare Erfolge zeigten, war eine Ausweitung auf andere Techniken nicht wirklich vonnöten. Das sonst oft angestrebte Wachstum großer und "schöner" Kristalle stand allgemein nicht unbedingt im Mittelpunkt. Stattdessen ging es einerseits darum, überhaupt reagiertes, neues Material zu produzieren, dass für die Bestimmung des Ladungstransfers wie auch als Quellsubstanz für die Dünnschichtdeposition geeignet war. Zum anderen

wurden zumindest kleine Kristalle (typischerweise einige 100 μm Länge) benötigt, um eine Röntgenstrukturanalyse und elektrische Transportmessungen durchzuführen. Andererseits besteht der nützliche Nebeneffekt der Einkristallzüchtung natürlich darin, größere Mengen des wirklich reinen, reagierten CT-Materials erhalten zu können. In allen Fällen wurde, sofern es noch nötig war, das organische Material zunächst gemörsert und eine gewisse Menge (Größenordnung 10 mg) in einem kleinen Rollrandglas (10 ml) abgefüllt, jeweils eines für Donor und Akzeptor. Bei jedem Ansatz wurde eine Stöchiometrie von 1:1 zwischen Donor und Akzeptor angestrebt und eine passende Menge (Molverhältnis 1:1) entsprechend dem Molekulargewicht des jeweiligen Moleküls abgewogen. In einigen Fällen wurde aufgrund der Erfahrungen mit vorherigen Zuchtansätzen abweichend ein Verhältnis von 1:2 oder 2:1 gewählt, das aber letztlich auch zu einer 1:1-Zusammensetzung im Kristall führen sollte. Da praktisch keinerlei genaue Angaben zur Löslichkeit der Materialien in den verschiedenen Lösungsmitteln vorlagen, musste hier zunächst zumindest grob die Löslichkeit getestet werden. Detaillierte Studien hätten hier allerdings den zeitlichen Rahmen gesprengt, sodass lediglich eine simple Einteilung nach dem Muster "(gut) löslich" und "schlecht/nicht löslich" vorgenommen wurde. Allgemein gilt hierbei das Prinzip "Ähnliches löst Ähnliches", was sich speziell auf die Polarität der Komponenten bezieht: Während sich polare Substanzen eher in polaren Lösungsmitteln lösen, werden unpolare Substanzen eher in unpolaren Lösungsmitteln gelöst [114].

Lösungsmittel	Kurzform	Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]	Polarität [E_0]
Aceton		56,2	0,56
Acetonitril	AN	81,6	0,65
1,2-Dichlorethan	DCE	83,5	0,49
Dichlormethan	DCM	39,75	0,42
Tetrahydrofuran	THF	65	0,45
n-Hexan		68	0

Tabelle 4.1: Die zur Lösung der Donor- und Akzeptormoleküle sowie bei der Dampfdiffusion eingesetzten organischen Lösungsmittel. Praktisch relevant und hier angegeben sind ihre Siedepunkte [115] und eine Einstufung der Polarität [116]. Letztere ergibt sich aus der sog. Elutionskraft (Duden: eluieren = "einen Stoff von einem Adsorbens ablösen") E_0 , die in der (Normalphasen-)Chromatographie die Fähigkeit eines Lösungsmittels bezeichnet, Analytmoleküle von der stationären in die mobile Phase zu überführen [117] (\rightarrow elutrope Reihe). Je höher E_0 (Werte nach Snyder, stationäre Phase: Al_2O_3), desto höher auch die Polarität des Lösungsmittels.

Sofern das Rollrandglas die für ein vollständiges Lösen notwendige Lösungsmittelmenge nicht fassen konnte, wurde ein größeres Glasgefäß (im Normalfall ein Becherglas mit 25 oder 100 ml Fassungsvermögen) eingesetzt. Falls nötig, wurde zum Auflösen des Materials der die Lösung enthaltende Behälter (für ca. 10 Min.) in einem Ultraschallbad platziert oder die Lösung erwärmt und/oder mittels Magnetrührer durchmischt. Zur Beurteilung der Löslichkeit diente das simple Kriterium, dass in der Lösung mit bloßem Auge keine Kristallite mehr erkennbar sein sollten. Nach dem separaten Lösen von Donor und Akzeptor wurden beide Lösungen zusammen in ein größeres Becherglas gefüllt. In einigen Fällen wurde die gemischte Lösung nochmals für ca. 10 Min. in ein Ultraschallbad gestellt. Das vollständige Abdecken

des Behältnisses mit Alufolie diente danach der Einschränkung der Verdunstung des Lösungsmittels, die stattdessen mittels einiger kleiner Löcher in der Folie gesteuert werden sollte. Das Glas wurde unter einem Abzug platziert (z.T. gesundheitlich sehr schädliche Lösungsmittel!) und verblieb dort bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels (typischerweise 1-2 Wochen).

Molekül	Lösungsmittel				
	DCE	THF	Aceton	AN	DCM
CAC		+	+	-	+
DTF	+	+	+	+	+
Cu-Corrol	+	+	+		
TTF	+	+		+	+
TKP	+				
HATCN	-	-	+		
TCNQ	o	o		+	+
TMP	+	+	+	+	+
TCHQ	+	+		+	+
ET	+	+	-	-	+

Tabelle 4.2: Einstufung der Löslichkeiten der verwendeten Donoren und Akzeptoren in den bei der Einkristallzüchtung benutzten Lösungsmitteln: +: gut löslich, -: schlecht löslich, o: mäßig löslich.

Die Kristallisation mittels Dampfdiffusion wurde auf Empfehlung und mit Anleitung von D. Chercka [88] auf einige der neuen Systeme angewendet. Die wie zuvor hergestellte Lösung wurde dabei (mit oder ohne Alufolie) in ein größeres Glas gestellt, welches ca. bis zur halben Höhe der Lösung mit n-Hexan gefüllt wurde. Dieses ist ein eher schlechtes Lösungsmittel für die verwendeten Materialien (speziell wegen seines extrem unpolaren Charakters, siehe Tab. 4.1) und soll innerhalb des gemeinsamen Behälters in die Lösung diffundieren. Zugleich verdunstet natürlich auch das Lösungsmittel und in beiden Bereichen entsteht eine Mischung der zwei. Je nach Verhältnis ihrer Siedepunkte (Tab. 4.1) zueinander ist der Diffusionsprozess natürlich nicht immer optimal, da unter Umständen das eigentliche Lösungsmittel deutlich schneller in das Hexan diffundiert, als umgekehrt. In diesem Fall läge somit eher ein recht schnelles Verdunsten des Lösungsmittels gemäß der zuvor angesprochenen Methode vor. Ohne Untersuchung der tatsächlichen Dynamik innerhalb des Aufbaus kann man dennoch sagen, dass in der Praxis die Methode zumindest prinzipiell immer funktionierte. Das Resultat ist eine stetig abnehmende Löslichkeit der Donor- und Akzeptor-Moleküle, die das langsame Auskristallisieren der Materialien bzw. der CT-Verbindung zur Folge hat. Das Glas wurde abschließend mit einem möglichst dichten und gegenüber Lösungsmiteleinflüssen inerten Deckel verschlossen und in einem dunklen Schrank platziert. Der Prozess konnte als abgeschlossen angesehen werden, sobald die Lösung ihre vorherige Färbung vollständig verloren hatte und somit nur noch Kristall(it)e sowie eine klare Flüssigkeit vorhanden waren.

4.2 Alternative Methoden

Die im Folgenden beschriebenen Methoden sind hinsichtlich der Synthese von CT-Komplexen nahezu unbekannt. Die direkte Verfügbarkeit und Einfachheit der benötigten Laborausstattung erlaubten es aber, bei einigen Donor-Akzeptor-Kombinationen sozusagen ein "proof-of-principle"-Experiment vorzunehmen. Weitergehende Syntheseversuche mit höher entwickelten Aufbauten wurden jedoch nicht unternommen.

4.2.1 Mörsern & Mahlen

Das Mörsern oder Mahlen fester Stoffe ist die vielleicht simpelste vorstellbare Vorgehensweise zur (mechanischen) Aktivierung chemischer Reaktionen. Solche mechanochemischen Prozesse benötigen beispielsweise keine Lagerung und vor allem keine Lösungsmittel und werden aufgrund dieser Eigenschaften ganz allgemein im Sinne eines umweltschonenden und nachhaltigen Ressourcenverbrauchs ("grüne Chemie") zunehmend interessant. Während sie industriell primär bei anorganischen Materialien durchaus verbreitet sind, wurden sie in der Laborforschung bisher wenig genutzt [118]. Im Hinblick auf organische Synthesen wurde erst seit den 1980er Jahren eine systematische Grundlagenuntersuchung unternommen [119].

Der Begriff "mechanische Aktivierung" mittels mechanischer Einwirkung auf einen Festkörper umfasst die Anhäufung von Kristalldefekten, der Übergang zur amorphen Struktur, die Bildung metastabiler Polymorphe und das Aufbrechen chemischer Bindungen [120]. Allgemein ist anzumerken, dass der Syntheseprozess in vielen Fällen über eine intermediäre, flüssige Phase verläuft und daher streng genommen keine reine Festkörperreaktion darstellt. So ist auch bei einer Zerstörung der Kristall(it)e vor Einsetzen der Reaktion, wie es beim Mörsern/Mahlen der Fall ist, davon auszugehen, dass die während des Vorgangs erzeugte Hitze ein lokales Schmelzen an der Grenze zwischen den Ausgangsstoffen induzieren kann. Die erwähnten Vorteile gegenüber der Lösungszüchtung bleiben dennoch erhalten und das Endprodukt ist in jedem Fall wieder ein Feststoff. Der Nachteil der mechanochemischen Methoden besteht vor allem darin, dass anschließend üblicherweise ein poly- bzw. mikrokristallines Produkt vorliegt, sodass z.B. bei der Charakterisierung der Struktur auf weniger etablierte Methoden wie die Röntgen-Pulverdiffraktion zurückgegriffen werden muss. Zudem ist es generell schwierig, zumindest im Falle des einfachen Mörserns, auf der molekularen Ebene ausreichend Kontakte für eine bemerkbare Reaktionsrate herzustellen. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass man bei der Zerkleinerung irgendwann an eine Grenze stößt ("comminution limit"), ab der keine weitere Reduzierung der Partikelgrößen erreicht wird. Dieses Limit ist üblicherweise erheblich schneller erreicht als eine Kontaktfläche, die vergleichbar mit der gesamten Oberfläche aller Partikel wäre. Zum anderen ist es nicht möglich, eine wirklich homogene Mischung der zwei

Komponenten zu erreichen, da aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften (Dichte etc.) immer eine Tendenz zu einer gewissen Separation der beiden besteht [120].

Für die Synthese von Ladungstransfersystemen mittels Mörsern liegt mindestens ein Beispiel vor [121], bei dem TCNQ mit Tetrathianaphtacen sowie TTF zur Reaktion gebracht wurde. In letzterem Fall entstand das bekannte TTF-TCNQ mit der gleichen Struktur und ähnlich hoher elektrischer Leitfähigkeit wie das Produkt aus der Lösungszüchtung.

Das Mörsern wurde mit einem gewöhnlichen Labormörser (Firma "Carl Roth") aus dem Mineral Achat durchgeführt, dessen Oberfläche recht hart und glatt ist und somit nur relativ wenige Reste der verwendeten Substanzen haften blieben. Das maschinelle Mahlen ("ball-milling") wurde mit einer elektrischen Kryomühle ("CryoMill" der Firma "Retsch") getestet, bei welcher der das Material fassende Behälter von außen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt werden konnte. Das eigentliche Mahlen geschieht mittels kleiner Stahlkugeln, die durch Aufprall und Reibung auf das zu mahlende Material einwirken, während der gesamte Mahlbehälter in horizontaler Lage kreisbogenförmige Schwingungen ausführt.

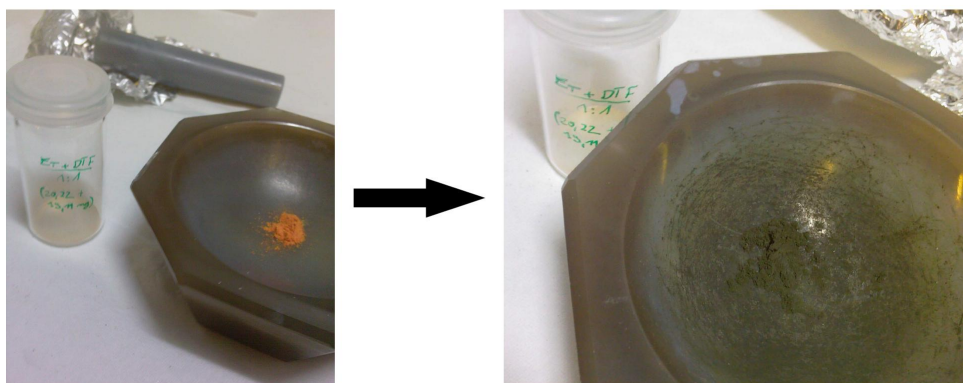


Abbildung 4.2: Beispiel für das Mörsern einer Mischung aus den Molekülen ET und DTF (links) mittels des abgebildeten Mörsers inkl. Stößel aus Achat. Das rechte Bild zeigt das Resultat (nach ca. 20-30 Min. Mörsern) in Form der z.T. (d.h. nicht komplett reagierten) neu entstandenen Ladungstransferverbindung mit deutlich veränderter Färbung.

4.2.2 Ultraschall

Der Begriff "Ultraschall" steht für Schallwellen, deren Frequenz oberhalb des vom menschlichen Gehör erfassbaren Spektrums liegt, was oberhalb von etwa 16-18 kHz der Fall ist. Die chemischen Effekte und entsprechende Anwendungen solcher Schallwellen ("Sonochemie") resultieren dabei primär aus dem Phänomen der Kavitation: Durchlaufen die Wellen eine Flüssigkeit, in unserem Fall Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, so wird die Bewegung der Schallquelle auf die Moleküle des

Mediums übertragen. Diese werden zur Oszillation angeregt und produzieren longitudinale wie transversale Wellen. Das Oszillieren führt zu einem Alternieren des mittleren Abstands zwischen den Molekülen beim Komprimieren und Expandieren. Wenn dieser mittlere Abstand einen kritischen Wert übersteigt, bricht der flüssige Zustand sozusagen zusammen, da bei der Expansion die attraktiven Kräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen überwunden werden. Es bilden sich Blasen bzw. die namensgebenden Kavitäten. Entscheidend für die mechanische wie auch chemische Wirkung ist dann die weitere Dynamik der Blasen und vor allem deren möglicher Kollaps. Dieser kann lokal Temperaturen von gut 5000 °C und Drücke von mehreren kbar generieren. Als Folge der Kavitation wurde z.T. eine Erhöhung der Ausbeute sowie ein sinkender Anteil von Nebenprodukten in Synthese-Ansätzen nachgewiesen. Zudem können Reaktionen u.U. beschleunigt und bei niedrigeren Temperaturen betrieben werden [122, 123].

Als Ultraschall-Generator diente in unserem Fall ein Ultraschallbad (Modell "Bransonic 12"), das ansonsten Reinigungszwecken dient. Hierbei, wie auch bei anderen Generatoren, ist die Quelle des Schalls ein piezo-elektrisches Material, welches von einer hohen Wechselspannung mit einer dem Ultraschallbereich entsprechenden Frequenz angeregt wird [122]. Die Frequenz beträgt im Falle dieses speziellen Modells 48 kHz. Die alternierende Spannung lässt das Piezoelektrikum im entsprechenden Rythmus expandieren und kontrahieren. Die Energie wird auf die Wände des Bades übertragen, von wo aus dann kontinuierlich Ultraschallwellen im eingefüllten Wasser erzeugt werden und sich ausbreiten. Das Wasser überträgt sie dann auf das im Bad platzierte Lösungsgefäß bzw. die Lösung selbst, wobei typischerweise 1-5 W/cm² an Leistung auf letztere einwirken [123].

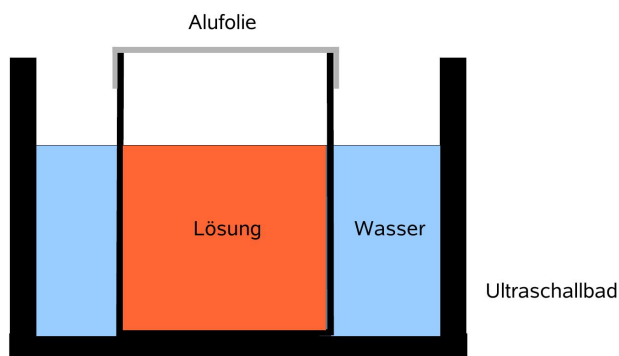


Abbildung 4.3: Schema des Aufbaus zum Test der CT-Synthese mittels eines konventionellen Ultraschall-Reinigungsbad.

Ein Problem bei dem in Abb. 4.3 dargestellten Aufbau war die fehlende Möglichkeit zur Kühlung bzw. Stabilisierung der Temperatur, was vor allem zu einer deutlichen Erwärmung und somit verstärkter Verdunstung des Lösungsmittels führte. Als allgemeines Problem kommt die zuweilen mangelhafte Reproduzierbarkeit bei Synthese-Experimenten in Ultraschallbädern hinzu [122].

Kapitel 5

Präparation dünner Schichten

5.1 Einführung

Das Präparieren von Dünnschichtproben nahm hinsichtlich des experimentellen Aufwands einen Hauptteil dieser Arbeit ein. Der Prozess umfasste neben der recht zeitaufwändigen Herstellung zahlreicher Proben mit verschiedensten Depositionsparametern zudem die anfängliche Konstruktion und Inbetriebnahme einer komplett neuen Beschichtungsanlage.

Rein geometrisch beschäftigen wir uns im konkreten Fall mit Proben, bei denen ein Material bis zu einer Dicke von etwa 100 nm bis 10 μm auf ein Substrat aufgebracht wurde. Speziell diese Verbindung mit einem Substratmaterial verleiht einer dünnen Schicht spezifische Eigenschaften, die bei einem Volumenkörper (engl.: bulk) in der Art nicht vorkommen. Das Substrat kann in morphologischer wie struktureller (Kristallstruktur) Hinsicht das Wachstum der Schicht diktieren, während die entstehende Grenzfläche (Interface) zwischen beiden wiederum ganz eigene Effekte produziert. Diese Interface-Effekte können zusammen mit Oberflächeneffekten insbesondere bei extrem dünnen Schichten (Größenordnung 10 nm und dünner) die Eigenschaften der Probe stark beeinflussen [124].

Die industriell-technologische Bedeutung dünner Schichten ist enorm und dürfte in Zukunft sogar noch zunehmen angesichts der stetig verbesserten Möglichkeiten, immer weiter miniaturisierte Bauteile und auf mikroskopischer Ebene praktisch maßgeschneiderte Funktionalitäten zu entwickeln. Seit längerem schon dienen sie als optische Funktionsschichten (coatings), dem Korrosionsschutz, in mikroelektronischen Halbleiterbauelementen, als Gas- oder magnetische Sensoren u.v.m. Gewisse Verbundsysteme und praktisch künstliche Materialien wären ohne die speziellen Depositions- und Strukturierungstechniken gar nicht erst denkbar. [124–126].

Für die Präparation dünner Schichten existieren eine ganze Reihe von Methoden, die z.T. auch auf organische Verbindungen angewendet werden können. Verbreitet sind insbesondere die folgenden [126, 127]:

- Langmuir-Blodgett-Technik

- Atomlagenabscheidung (ALD)
- pulsed laser deposition (PLD)
- Kathodenzerstäubung (Sputtern)
- chemische Gasphasenabscheidung (CVD)
- Rotationsbeschichtung (spin coating)
- Molekularstrahldeposition/-epitaxie (MBD/MBE).

Das Sputtern wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Deposition von Gold-Schichten als Elektroden für Kondensatorstrukturen eingesetzt und ist in einem späteren Kapitel erläutert.

Die Methode der Wahl war in unserem Fall die (organische) Molekularstrahldeposition (OMBD), die häufig auch als Molekularstrahlepitaxie (MBE) bezeichnet wird. Der Begriff "Epitaxie" ist allerdings nur dann wirklich passend, wenn die Gitterparameter des Substrats vergleichbar mit denen der kristallinen Ordnung der deponierten Schicht sind [24]. Die zumeist deutlich größeren Gitterkonstanten organischer Materialien gegenüber den typischen anorganischen Substraten erschweren hier ein epitaktisches Wachstum allerdings erheblich.

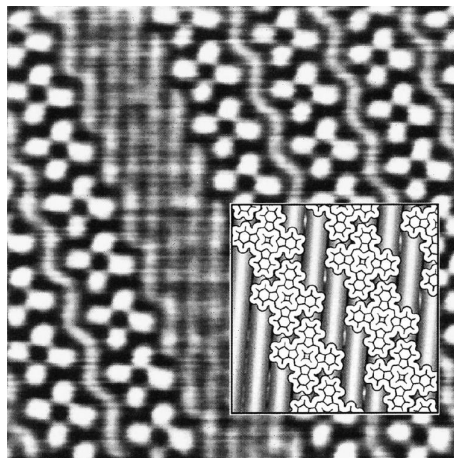


Abbildung 5.1: Beispiel für epitaktisches Wachstum: Moleküle des organischen Halbleiters Kupfer-Phtalocyanin angeordnet auf einem MoSe_2 -Kristall. Das größere Bild wurde mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) auf einer Fläche von 10×10 nm aufgenommen. Das kleinere zeigt die Struktur der Moleküle auf der selben Größenskala (aus [24]).

Die OMBD zeichnet sich u.a. durch ihre Vielseitigkeit aus, da sie im Prinzip auf nahezu alle (kleineren) Moleküle anwendbar ist. Dabei werden diese zunächst in einem speziellen Behälter erhitzt, dadurch sublimiert und dann auf einem Substrat aufgefangen. Die relevantesten Parameter für die entstehende Schichtstruktur sind die Beschaffenheit des Substrats, seine Temperatur und die Sublimationsgeschwindigkeit/-rate. Ist das Substrat so weit heruntergekühlt, dass auf ihm kaum Bewegungen der Moleküle möglich sind, so bleiben diese nach der Adsorption an ihrem ursprünglichen

Platz mit statistischer/ungeordneter Verteilung, sodass keine kristalline Ordnung entstehen kann. Eine anschließende Erwärmung (Tempern) verleiht den Molekülen eine höhere Beweglichkeit, wodurch diese “wandern” können und letztlich eine Anordnung anstreben, die energetisch vorteilhafter als der amorphe Zustand ist. Je dicker die Schicht wird, desto mehr nimmt der Einfluss des Substrats und der zuvor bereits angesprochenen Interface-Effekte auf die Gesamtstruktur ab, bis letztlich die eigentlich “bevorzugte” Kristallordnung der organischen Verbindung angenommen wird [24]. Ladungstransferverbindungen in Form von (OMBD-basierten) Dünnschichten liefern gegenüber der Einkristallzüchtung vor allem folgende neue Möglichkeiten:

- durch kombiniertes, synchrones Sublimieren (Ko-Sublimation) von Donor und Akzeptor ergibt sich für die Moleküle die Chance, von Grund auf eine neue Kristallstruktur zu bilden, weshalb die Dünnschichtdeposition praktisch auch eine weitere Synthesemethode darstellt
- die Untersuchung dünnschicht-spezifischer Aspekte der zahlreichen, auf elektronischen Korrelationen basierenden Phänomene (NI-, Peierls-Übergang etc.)
- die Nutzung der Materialien in (mikro)elektronischen Bauteilen (Transistoren usw.).

Das epitaktische Schichtwachstum eines CT-Salzes stellt allein schon aufgrund seiner binären Natur eine besondere Herausforderung dar. Von besonderer Attraktivität wäre es, dabei ein aus nur wenigen Donor-Akzeptor-Lagen bestehendes System zu erhalten, das dennoch die Kristallstruktur einer bulk-Probe annimmt. Hiermit ließen sich dann mittels elektrischer Felder, der Schichtdicke u.a. verschiedene Eigenschaften wie die Supraleitung oder diverse Phasenübergänge kontrollieren, während gleichzeitig die Schicht optisch transparent wäre [128].

5.2 Organische Molekularstrahldeposition

5.2.1 Allgemeines

Im Folgenden sollen zunächst die allgemeinen technischen und physikalischen Charakteristika der OMBD-Methode etwas genauer beleuchtet werden. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der im konkreten Fall für die Deposition der CT-Verbindungen eingesetzten Apparaturen.

Der namensgebende Molekularstrahl entsteht, indem ein Quellmaterial (meist ein Pulver, zuweilen auch eine Flüssigkeit bzw. Schmelze) zwecks Sublimation in einer sog. Effusionszelle¹ platziert und erhitzt wird, um eine gewisse Winkelverteilung der Moleküle zu erreichen. Von einem Molekularstrahl lässt sich im engeren Sinne sprechen,

¹lat.: effusio = ausgießen

wenn die mittlere freie Weglänge für die Moleküle größer ist als die Abmessungen der die Effusionszelle(n) beherbergenden Vakuumkammer. Dies ist dann der Fall, wenn das Vakuum bzw. der Basisdruck bei etwa 10^{-5} mbar oder darunter liegt [129]. Um eine der prinzipiellen Stärken der OMBD, die potentiell sehr große Reinheit der Schichten, zum Tragen kommen zu lassen, sollte jedoch der Druck so gering wie möglich sein und eher einem Ultrahochvakuum (UHV) entsprechen (je nach Definition $\approx 10^{-7}$ mbar und weniger). So lässt sich vermeiden, dass Partikel des Restgases innerhalb der Kammer oder sogar Teile der Kammer selbst auf dem Substrat deponiert werden und das Wachstum der eigentlichen Schicht negativ beeinflussen. Eine typische Maßnahme zur Verbesserung der Bedingungen ist dabei das Ausheizen der gesamten Kammer vor Depositionsbeginn, da mit den üblichen Aufbauten nur so Drücke von 10^{-9} mbar und darunter erreicht werden. Die UHV-Bedingungen bieten außerdem den zusätzlichen Vorteil, dass die Kammer mit verschiedenen Analysekomponenten (low-energy electron diffraction, STM u.a.) ausgestattet werden kann, die eine "in situ"-Diagnose des Schichtwachstums ermöglichen [129, 130].

Eine weitere Stärke der OMBD ist die präzise Kontrolle über die Deposition, die bis hinunter zu einzelnen Monolagen (ML) stattfinden kann, welche üblicherweise einer Dicke von etwa 3-5 Å entsprechen [130]. Diese Kontrolle beinhaltet die Möglichkeit, auf sehr einfache Weise (Öffnen und Schließen mechanischer Klappen, "shutter" genannt) auch komplizierter zusammengesetzte Schichtsysteme (Heterostrukturen) oder Dotierungen zu realisieren [129]. Die Depositions- bzw. Wachstumsraten liegen allgemein typischerweise zwischen 0,001 und 100 Å/s, was ca. 0,7 ML/h bis 30 ML/s entspricht. Bei sehr kleinen Raten besteht die Gefahr, dass zu viele Restgas-Komponenten in die Schicht eingebaut werden, da unter diesen Bedingungen deren Depositionrate(n) im Extremfall die des eigentlichen Quellmaterials sogar übertreffen kann. Im Grenzfall sehr hoher Raten wiederum ist eine wirkliche Kontrolle über den Wachstumsprozess nur sehr schwer möglich [130].

Quelle eines Molekularstrahls ist das sublimierende Material, welches in der Effusionszelle gelagert ist. Deren Verhalten kann in der Praxis recht kompliziert sein und wird daher typischerweise mittels einiger Vereinfachungen beschrieben. Der einzige während des Prozesses einstellbare Parameter (Freiheitsgrad) ist dabei die angelegte Temperatur T_{eff} . Geht man zunächst einmal von einem geschlossenen Behälter aus, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der festen und der Gasphase des organischen Materials aus. Der Dampfdruck p_{eq} in diesem Zustand ergibt sich aus der Clapeyron-Gleichung näherungsweise zu

$$p_{eq}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T_{eff}}\right).$$

Dabei stellt A eine Konstante, ΔH die Sublimationsenthalpie und k_B die Boltzmann-Konstante dar.

Darauf basierend kann die sog. Flächenstoßrate z angegeben werden, die die Zahl

der Teilchen darstellt, die pro Flächeneinheit und Sekunde auf die inneren Wände der Zelle treffen:

$$z = \frac{p_{eq}}{\sqrt{2\pi m k_B T_{eff}}}$$

m gibt hierbei die Masse eines Teilchens an.

Der eigentliche Effusionsprozess bezieht sich nun aber auf eine Zelle mit Öffnung, durch die die Partikel den Zellkörper verlassen sollen. Dies ergibt den namensgebenden Molekularstrahl, welcher auf die entstehende molekulare Strömung bezogen ist, bei der Stöße der strömenden Teilchen untereinander kaum noch stattfinden.

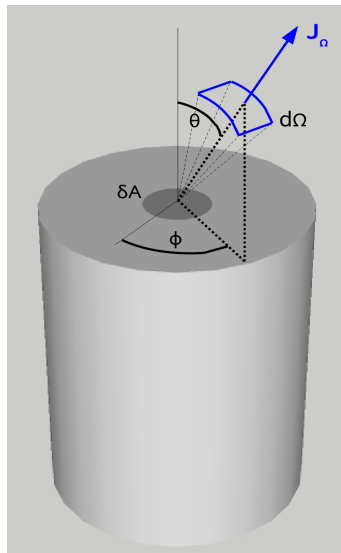


Abbildung 5.2: Ein typischer Effusionszellenkörper mit den relevanten Größen zur Angabe der Intensität J_Ω des Molekularstrahls. Dazu gehören das Flächenelement δA , der Polarwinkel θ , der Azimutwinkel ϕ und der Raumwinkel $d\Omega$.

Üblicherweise geht man hinsichtlich der Geometrie der Zelle von einer sog. Knudsen-Zelle aus. Diese besteht aus einem großen Volumen innerhalb der Zelle sowie einer im Vergleich nur sehr kleinen Öffnung (Durchmesser d). So soll sichergestellt sein, dass der Druck p_{eq} möglichst konstant bleibt. Zudem sollte die Öffnung flach und ihr Durchmesser wesentlich kleiner sowohl als die mittlere freie Weglänge innerhalb der Zelle als auch der Abstand zum Substrat sein. Des Weiteren nimmt man an, dass die Wände der Zelle eine erheblich geringere Dicke besitzen als die Öffnung der Zelle breit ist [129, 131].

Der Ausdruck für die Winkelverteilung des Flusses an Partikeln, der auf eine innere Wand der Effusionszelle trifft, lautet

$$j_{\Omega}(\theta, \phi) = \frac{z \cdot \cos\theta}{\pi}$$

und ist gleichzeitig auch die Angabe für die Verteilung des emittierten Teilchenflusses. θ und ϕ sind die in Abb. 5.2 gezeigten Winkel. Durch Multiplikation mit dem Flächenelement δA der Zellöffnung erhält man schließlich die Intensität J_{Ω} des Molekularstrahls, also die Gesamtzahl an Teilchen, die pro Sekunde und Raumwinkel-element $d\Omega$ in eine bestimmte Richtung (gegeben durch θ und ϕ) fließen [131]:

$$J_{\Omega}(\theta, \phi) = \frac{z \cdot \delta A \cdot \cos\theta}{\pi}.$$

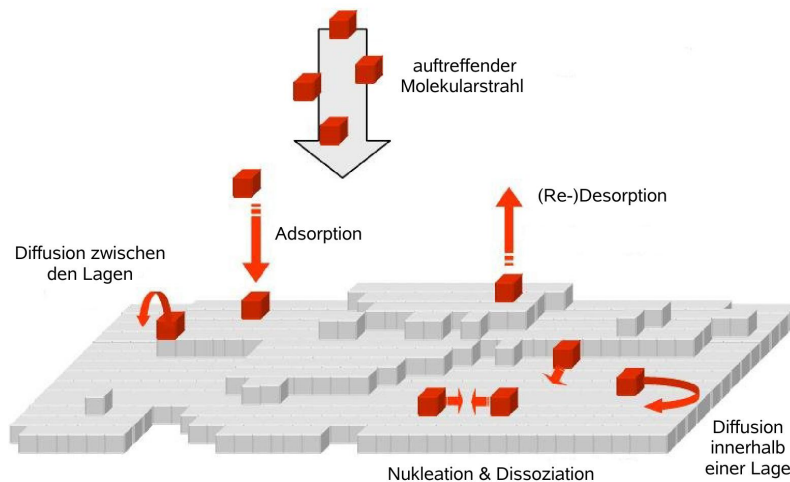


Abbildung 5.3: Schema der relevanten mikroskopischen Vorgänge während des OMBD-Prozesses (adaptiert von [132]).

5.2.2 OMBD-Kammern

Für die Präparation der organischen Dünnschichten im konkreten Fall wurden zwei verschiedene OMBD-Vakuumkammern eingesetzt.

Test-Kammer

Das Gros der Schichten wurde in einer recht einfach gehaltenen Konstruktion deponiert, die im Folgenden als Test-Kammer bezeichnet wird (Abb. 5.4). Die Bauteile sind hier im Wesentlichen auf die für den OMBD-Prozess elementaren Komponenten

beschränkt. So entfallen zwar die zuvor erwähnten Analysemöglichkeiten sowie etwa eine mögliche Substratkühlung, andererseits erwies sich die Konstruktion aber als vergleichsweise robust und konnte über mehrere Jahre bei nahezu Dauerbetrieb und häufigem Belüften bzw. Anpumpen insgesamt sehr störungsarm betrieben werden.

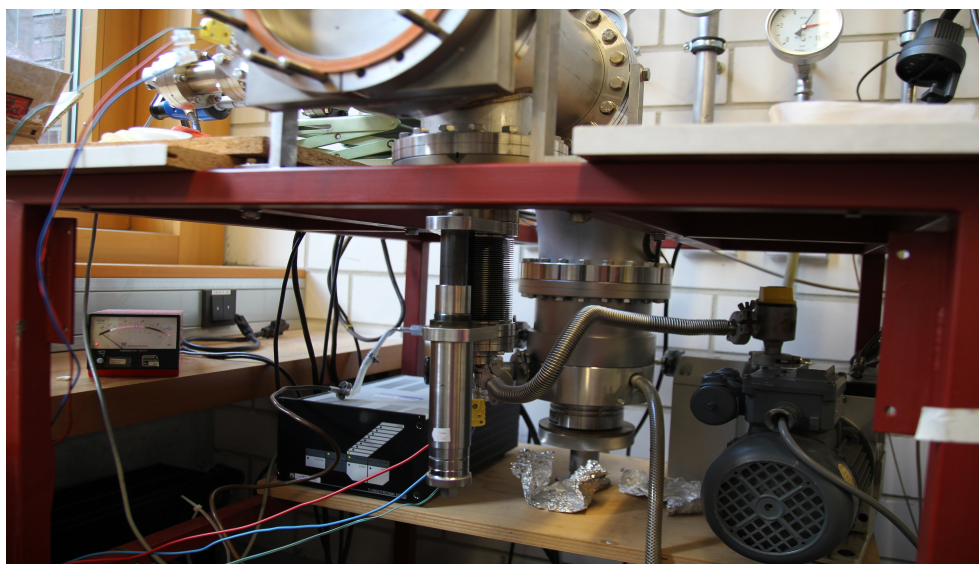


Abbildung 5.4: Test-Kammer für die Molekularstrahldeposition aus einer einzelnen Effusionszelle.

Die essentiellen Komponenten sind in diesem Fall zum einen die Pumpen zum Aufbau eines Hoch- bzw. Ultrahochvakuums. Zum Einsatz kam hier die meiste Zeit eine Drehschieberpumpe "Varian SD-200" als Vorpumpe und eine Turbomolekularpumpe "Leybold Turbovac 361" zur Erzeugung eines ausreichenden Basisdrucks. Dieser lag bei den verschiedensten Depositionsexperimenten im Bereich von ca. $8 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 10^{-8}$ mbar, in den meisten Fällen bei gut $2 \cdot 10^{-7}$ mbar (nach durchschnittlich gut 18 Std. Pumpzeit). Ein wesentlicher Grund für das vergleichsweise eher schlechte Vakuum war hierbei die Tatsache, dass das System (im Gegensatz zur zweiten OMBD-Kammer) nur aus einer einzelnen Kammer bestand, die zwecks Befüllung der Effusionszelle immer wieder belüftet und neu gepumpt werden musste (oftmals jeden zweiten Tag), sodass der dauerhafte Aufbau eines besseren Vakuums nicht möglich war. Das Vorvakuum wurde mit einem Pirani-Vakuummeter, das Hochvakuum mit einem Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter ("Ionivac" von Leybold-Heraeus) gemessen. Während einer zwischenzeitlichen Reparatur-Periode kam statt der Drehschieberpumpe eine Membranpumpe ("vacubrand MV 2 NT") zum Einsatz, der aber nur für einige Wochen möglich war. Der Nachteil liegt hierbei im vergleichsweise geringen Saugvermögen, dem aber dafür ein Betrieb frei von Öl (Dicht- und Schmiermittel bei Drehschieberpumpe) gegenübersteht. Dieses Öl stellt bei Verwendung einer Drehschieberpumpe im Hinblick auf die gewünschte Reinheit der organischen Schichten natürlich ein Problem dar. Um eine Kontamination der Kammer (insbesondere bei

Aufbau des Vorvakuums) zu vermeiden, muss es so gut wie möglich herausgefiltert werden, was in diesem Fall auch geschah. Dass dies allerdings nicht perfekt gelingt, zeigte ein schwacher Ölgeruch bei Öffnung der Kammer. Eine Turbomolekularpumpe zeichnet sich dagegen durch ein sehr sauberes Vakuum aus und besitzt zudem keine prinzipielle Begrenzung hinsichtlich des Gasaufnahmevermögens, wie es etwa bei Sorptionspumpen der Fall ist [133].

Die zweite wesentliche Komponente war die (Eigenbau-)Effusionszelle, die das zu sublimierende organische Material enthielt. Der eigentliche Behälter dafür war ein Tiegel aus Quarz (Firma Lesker; Höhe 0,5 Zoll, innerer Durchmesser: 0,44 Zoll), der in einem Aluminium-Zylinder platziert und an diesen thermisch gekoppelt wurde. Die Öffnung des Zylinders war mit einer Alu-Kappe abgedeckt, in deren Mitte sich ein kreisförmiges Loch mit einem Durchmesser von 5 mm befand, durch welches der organische Molekularstrahl den Zellkörper verlassen konnte. Zwecks Heizung war ein Heizdraht ("Thermocoax") und zur Temperaturmessung ein Thermoelement vom Typ K (Ni-Cr/Ni-Al) thermisch mit dem Aluminium-Zylinder verbunden. Beide Komponenten waren an eine elektrische UHV-Durchführung angeschlossen. Die Temperatur konnte mittels eines Temperatur-Controllers "Eurotherm 2208e" eingestellt werden. Die Ankopplung der Thermoelement-(Schweiß)Verbindung war durch etwas Kupferwolle sichergestellt, die in einen kleinen Schacht (1 mm Durchmesser) innerhalb des Zylinders gestopft wurde. Der Draht des Thermoelements wurde durch ein Keramikröhrchen geführt und die Schweißverbindung gegen die Kupferwolle gedrückt.

Der dritte Hauptbestandteil, die Halterung für die Substrate, stellte die eigentliche Besonderheit des Systems dar. Das Substrat wurde auf einer Edelstahl-Halterung platziert, die in horizontaler Richtung und damit senkrecht zur langen Achse der Effusionszelle verschiebbar war (siehe Abb. 5.5). Die Halterung war so konstruiert, dass eine Glasplatte (ein Standard-Objektträger der Firma "Carl Roth" aus Kalk-Natron-Glas) mit einer Fläche von 76 x 26 mm und einer Dicke von 1 mm möglichst genau darin platziert werden konnte, die Unterseite des Glases zugleich aber so wenig verdeckt wie möglich war, da hier der Molekularstrahl von unten auf das Substrat treffen sollte. So konnte dann entweder die Glasplatte selbst als Substrat verwendet oder andere Substrate auf dem Glas befestigt werden, im Normalfall mit ein wenig Leitsilber ("Pelco", Firma "Ted Pella"). Durch Verschiebung des Gestells konnten verschiedene Stellen auf dem Glas (zumindest in einer Dimension) direkt über der Öffnung der Effusionszelle positioniert werden. Insgesamt war es also möglich, in einem einzelnen "Durchgang", also ohne erneutes Belüften der Kammer, mehrere Substrate unter verschiedenen Bedingungen (insbesondere Zelltemperaturen) zu beschichten. Der Abstand zwischen Substrat und Zellöffnung war variabel, da die Effusionszelle an einem flexiblen Rohrstück (Wellschlauch) angeflanscht wurde. Er betrug typischerweise etwa 15 mm. Theoretisch war dieser somit auch bei schon eingebauter Zelle und aufgebautem Vakuum veränderbar, in der Praxis konnten sich dabei allerdings leicht die Thermoelement- und Heizdrähte am Rohrstück (Ziehharmonika-Form) verhaken und sich so deren Verbindungen lösen, sodass auf diese Möglichkeit verzichtet wurde.

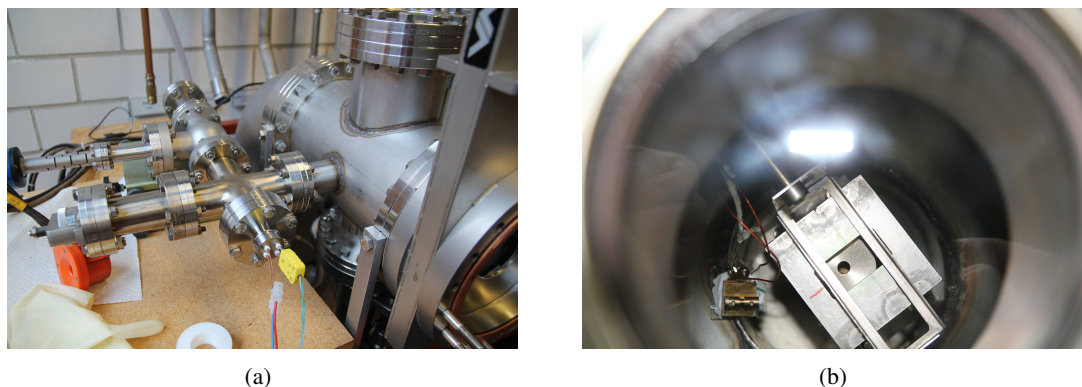


Abbildung 5.5: a) Der Mechanismus zur linearen Verschiebung der Substrathalterung (linke, vordere Flanschkonstruktion an der Hauptkammer). b) Der eigentliche Halter sowie die Oberseite der darunter befindlichen Effusionszelle. Zwischen beiden befindet sich ein Edelstahl-Gestell mit einer Öffnung, die als Blende wirken sollte, um nur einen bestimmten Bereich zu beschichten. Links unten die in dieser Situation nicht befestigte Substratheizung. Das Bild wurde durch den sich oben befindlichen Fensterflansch geschossen, welcher eine direkte Überprüfung sowohl der Verschiebung als auch des anschließenden Schichtwachstums ermöglichte.

In direkter Verbindung mit der beschriebenen Halterung stand die Substratheizung, die nachträglich in die Kammer integriert wurde. Die Temperaturerhöhung wurde durch ein konventionelles Peltier-Element (Firma Peltron, Abmessungen: 15 x 15 x 4,7 mm) gewährleistet, das mittels einer Klammer aus Edelstahl zwecks bestmöglicher Wärmeübertragung von oben an den Glasträger gepresst wurde. Das Peltier-Element ermöglichte eine Substrattemperatur von maximal etwa 70° C, wobei der Wert direkt am Element selbst gemessen wurde. Eingestellt wurde der Wert über einen Temperatur-Controller "2408" der Firma Eurotherm.

"Mini-MBE"

Den deutlich komplexeren Aufbau besaß die im folgenden als "Mini-MBE" bezeichnete UHV-Kammer (Abb. 5.6). Bei dieser Anordnung handelte es sich um eine vollständige Neukonstruktion, die zum einen möglichst kompakt gehalten (\Rightarrow "Mini") und zum anderen speziell für organische Verbindungen vorgesehen war.

Die Kompaktheit wie auch das Design an sich standen in Zusammenhang mit der erwähnten Kooperation im Rahmen der "SFB/TR 49"-Kollaboration, in diesem Fall mit der Arbeitsgruppe von Prof. Aeschlimann (TU Kaiserslautern). Der Aufbau der Kammer sollte eine direkte Verbindung mit der in jener AG verwendeten UHV-Kammer zur winkel-aufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) ermöglichen, sodass die deponierten Schichten ohne Bruch des Vakuums zwecks Untersuchung in diese Kammer transferiert werden konnten [134].

Mit Hinblick auf die ausschließliche Deposition organischer Materialien war es an-

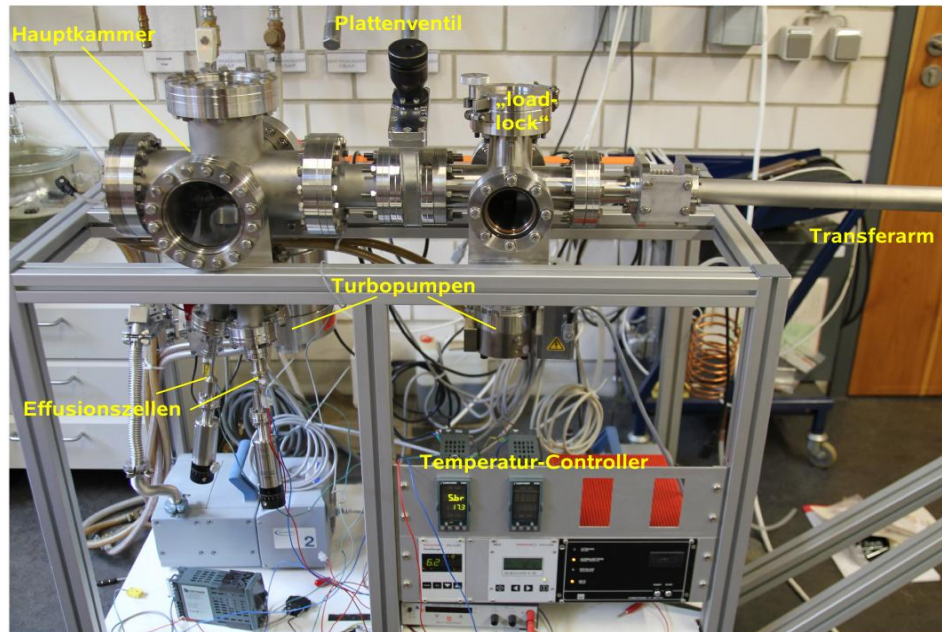


Abbildung 5.6: Die "Mini-MBE" genannte, zweiteilige UHV-Kammer.

gesichts der dabei relativ geringen Prozesstemperaturen (max. etwa 400 °C) möglich, auf besonders hitzebeständige (und ggf. kostenintensive) Materialien zu verzichten, wie sie sonst bei vielen anorganischen Materialien zum Einsatz kommen. Das galt insbesondere hinsichtlich der Effusionszellen und des Substrathalters/-manipulators. Die Mini-MBE-Kammer bestand aus zwei durch ein Plattenventil getrennten Einheiten: der sog. "load-lock"-Teil und die eigentliche Prozesskammer. Das load-lock-System diente allein dem schnellen Einsetzen des Substrats in die entsprechende Halterung des angeflanschten Transferarms (siehe Abb. 5.6 ganz rechts) zwecks Transport in die Hauptkammer. Das (Ultrahoch-)Vakuum wurde hier durch eine Membranpumpe ("vacuubrand MZ 2 NT") und eine "Pfeiffer Vacuum TMU 071 P" Turbomolekularpumpe besonders schnell etabliert, damit eine rasche Angleichung an das Vakuum der Prozesskammer hergestellt werden konnte. Die Messung des Drucks erfolgte mit einer einzigen Messröhre ("Compact Full Range Gauge", d.h. für den gesamten Druckbereich) des Typs "PKR 251" von Pfeiffer-Vacuum. Das Substrat konnte an der Oberseite eingesetzt werden, an der sich ein Schnellzugangsventil/-flansch befand. Nach Befestigung des Substrats auf einem speziellen Plättchen (Firma "Omicron NanoTechnology"), Einsetzen in die Transferarm-Halterung und Aufbau eines angemessenen Vakuums (ca. einige 10^{-7} mbar) konnte der Transport in die Hauptkammer vollzogen werden.

In diesem Teil sollte das Ultrahochvakuum möglichst kontinuierlich aufrecht erhalten werden, solange kein Austausch des organischen Quellmaterials in den Effusionszellen notwendig war. Eine Membranpumpe ("vacuubrand MV 2 NT") und eine Turbomolekularpumpe "Turbovac 360" der Firma "Leybold Heraeus" mit dazwischen

geschalteter "Pfeiffer TPD 011 N" (sehr kleine Turbopumpe zur Verbesserung des Vorvakuums) sorgten für ein (trockenes) Vakuum, das (nach ca. 18 Std. Pumpzeit) typischerweise bei gut 10^{-8} mbar lag. Wegen der häufig schon bei 100 °C und weniger sublimierenden organischen Materialien war ein Ausheizen der gesamten Kammer nach Befüllung der Zellen nicht möglich, sodass das Vakuum darüber hinaus nicht verbessert werden konnte. Die Druckmessung erfolgte wiederum mit einer Röhre des Typs "PKR 251".

Die Hauptkammer enthielt drei Effusionszellen von identischer (Eigen-)Bauart, die um 12° gegen die Flanschnormale geneigt waren und deren Längsachsen sich in einem Punkt in der Mitte der Substratoberfläche schneiden sollten, um insbesondere eine Ko-Deposition aus zumindest zwei Zellen zu ermöglichen. Im Vergleich zur Effusionszelle der Test-Kammer war in dieser Konstruktion zusätzlich ein "shutter" installiert, bei dem mittels einer Drehdurchführung ein kleines Edelstahlplättchen über die Öffnung der Zelle bewegt werden konnte, um so bei Bedarf den Molekularstrahl zu blockieren. Zudem waren der Aluminium-Körper und der Tiegel etwas größer, wobei letzterer aus gesintertem Aluminiumoxid (Firma Lesker; Höhe: 19,6 mm, innerer Durchmesser: 11,4 mm) bestand. Die Öffnung der Alu-Kappe hatte auch hier einen Durchmesser von 5 mm. Zur Temperatur-Steuerung wurde der Controller "2408" von Eurotherm benutzt. Ansonsten entsprach die Zell-Konstruktion im Wesentlichen der in der Test-Kammer.

Der ebenfalls selbst konstruierte Substratmanipulator (Abb. 5.7) unterschied sich dagegen erheblich von der Substrathalterung der Test-Kammer. Neben der Aufnahme des Substrats bestand sein primärer Zweck darin, ein Heizen *und* Kühlen der Probe zu ermöglichen.

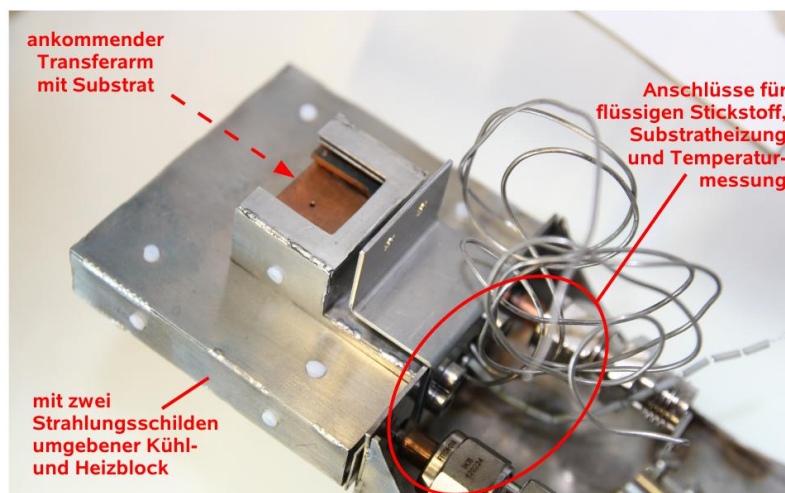


Abbildung 5.7: Substrat-Halterung bzw. -manipulator des Mini-MBE-Systems (Ansicht von schräg unten).

Das Kernstück des Manipulators war ein aus mehreren Teilen fest zusammengeschraubter Kupferblock, in den auf einer Seite ein Heizdraht ("Thermocoax") eingesetzt und auf der anderen Seite ein Kupfer-Rohr (Durchmesser 3mm) eingelötet wurde. Letz-

teres war mäander-förmig durch den Block geführt und sollte zwecks Kühlung des Substrats von flüssigem Stickstoff durchströmt werden. Speziell um auch möglichst niedrige Substrattemperaturen erreichen zu können, war der gesamte Block zur Minimierung des Wärmestrahlungseintrags von zwei Strahlungsschilden aus Edelstahl umgeben. Der Stickstoff sollte von außen durch das Rohr geleitet werden; in Kombination mit dem Heizdraht konnte dann mittels des "Eurotherm 2408"-Controllers die Temperatur geregelt werden.

5.3 Schichtwachstum

Das gewaltige Potential organischer Dünnschichten für den Einsatz in elektronischen Bauteilen (Transistoren etc.) hat eine genauere Untersuchung und Optimierung ihres Wachstums in den vergangenen Jahren verstärkt in den Fokus gerückt. Trotz erheblicher Fortschritte existieren selbst bei etablierteren Systemen wie Pentacen weiterhin unzureichend beantwortete, fundamentale Fragestellungen, insbesondere hinsichtlich des Einflusses der lokalen Umgebung (d.h. weitere Komponenten wie Elektroden, Verkapselung, Umwelteinflüsse usw.) auf die aktive organische Schicht. Das allgemeine Interesse an der sog. organischen oder molekularen Elektronik beruht, mit Ausnahme von Graphen, weniger auf einer Steigerung der Leistungsfähigkeit einzelner Komponenten gegenüber ihren bekannten, anorganischen Verwandten, als auf der Möglichkeit zur deutlich kostengünstigeren Herstellung mit geringerem Energieaufwand und hohen Produktionsraten. Nichtsdestotrotz ist natürlich für eine sinnvolle Anwendung ein gewisses Minimum an Leistung (Ladungsträgerbeweglichkeit u.a.) und Stabilität notwendig und daher, wegen deren unvermeidlichen Einfluss hierauf, auch eine detaillierte Untersuchung der morphologischen und kristallographischen Charakteristika unumgänglich.

Das Wachstum solcher organischer Dünnschichten unterliegt im Vergleich zu anorganischen bzw. atomaren Systemen einigen zusätzlichen Komplikationen. Dazu gehören etwa die mögliche Änderung der molekularen Konformation während des Wachstums, die großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und unterschiedliche Orientierungen bzw. Verkippungen als zusätzliche Freiheitsgrade [132].

5.3.1 Teilprozesse

Der elementarste Prozess ist zunächst einmal die Adsorption der Moleküle an der Substratoberfläche. Dies ist dann möglich, wenn sie dort mittels Physisorption und/oder Chemisorption eine stabile Position einnehmen können. Die Physisorption ist der für unsere Kombinationen aus Molekül und Substrat wichtigere Vorgang. Dabei wird die elektronische Struktur des Moleküls durch den Adsorptionsvorgang kaum gestört und

die Bindung resultiert aus der van-der-Waals-Wechselwirkung, also den gegenseitig induzierten Dipolen der Bindungspartner. Im Unterschied dazu würde bei der Chemisorption eine erheblich stärkere Ankopplung nach Art von kovalenten oder ionischen Bindungen entstehen; Ladung kann transferiert werden und die Moleküle sogar dissoziieren. Die eigentlich schwachen van-der-Waals-Kräfte bei der Physisorption können sich bei größeren Molekülen² (wie in unserem Fall) durch die Integration über alle konstituierenden Atome so addieren, dass sich insgesamt eine durchaus beachtliche Bindungsenergie (totale Adsorptionsenergie) der Größenordnung 1 eV ergibt. Da die Potentialwände aber flach und die Bindungsenergie pro Atom gering ist, entsteht ein vergleichsweise weiches Material mit den bereits erwähnten, größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie stärkeren Verspannungen speziell am Interface zum Substrat [131, 132, 135, 136].

Die über die Adsorption hinaus wichtigen Prozesse beim Entstehen einer Dünnschicht wurden bereits zuvor in Abb. 5.3 dargestellt. Abb. 5.8 zeigt zur Ergänzung schematisch die Abfolge des Wachstumsvorgangs.

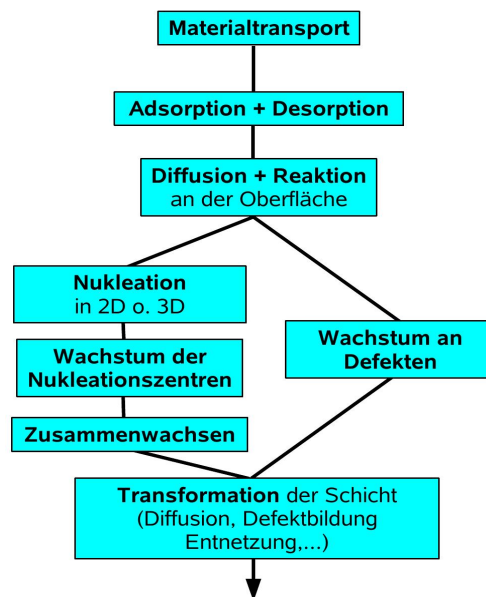


Abbildung 5.8: Schematische Abfolge des Schichtwachstums (adaptiert von [137]). Der Begriff "Reaktion" würde sich i.A. eher auf die Chemisorption beziehen, in unserem speziellen Fall mit den zwei Komponenten Donor und Akzeptor kann damit aber auch eine Ladungstransfer-Reaktion zwischen beiden gemeint sein.

An Stelle einer sofortigen Adsorption kann ein Teilchen nach dem Auftreffen auf das Substrat auch direkt wieder desorbieren oder über die Oberfläche diffundieren. Die Diffusion kann dann wiederum in eine Desorption oder Adsorption münden, letzteres insbesondere an Kanten oder anderen Defekten. Bei den verschiedenen Prozes-

²Die Bezeichnung "größer" ist hier im Vergleich etwa zu N₂- oder O₂-Molekülen zu verstehen. In anderem Zusammenhang hingegen ist der Begriff "small molecules" für Verbindungen wie etwa TTF üblich, um diese von langkettigen Polymeren oder viel größeren Biomolekülen zu unterscheiden.

sen ist jeweils eine spezielle Aktivierungsenergie zu überwinden, sodass die Zahl der beteiligten Partikel über eine arrhenius-artige Abhängigkeit (\rightarrow thermische Aktivierung) beschrieben werden kann. Im Falle der Desorptionsrate r_D ergibt sich so bspw. die Proportionalität $r_D \sim \exp(-E_D/k_B T_S)$, wobei T_S die Substrattemperatur und E_D die charakteristische Aktivierungsenergie der Desorption darstellt. Hat ein Teilchen einmal eine vorerst feste Position eingenommen, kann es mit anderen (bereits adsorbierten) bei Überschreiten einer kritischen Zahl bzw. Clustergröße zu einem stabilen (Wachstums)Keim aggregieren. Dieser kann dann weitere Teilchen binden, so an Größe zunehmen und eine Insel (großer Cluster in 2D oder 3D) formen. Auch nach Bildung der Inseln bzw. einer durchgehenden Schicht unterliegt die Probe noch einer gewissen Dynamik, da verschiedene Transformationsprozesse in morphologischer wie kristallographischer Hinsicht für eine signifikante Umgestaltung sorgen können. Als wichtige Beispiele hierfür sind Formänderungen (durch Diffusion und Zusammenwachsen) von Clustern, "Ausheilung" (Annealing) von Defekten und (speziell in unserem Fall) die Verbindung unterschiedlicher Moleküle zu nennen [125, 135].

5.3.2 Wachstumsmodi

Für den Prozess der Dünnschichtentstehung als Ganzes lässt sich eine phänomenologische Klassifikation mit drei grundverschiedenen Wachstumsmodi vornehmen: Bei einem "Schicht-für-Schicht"- oder auch "Frank-van der Merve"-Wachstum ist die Wechselwirkung zwischen deponierter Schicht und Substrat größer als die zwischen benachbarten Teilchen der Schicht, sodass jede neue Lage erst nach Vervollständigung der vorherigen zu wachsen beginnt. In diesem Fall begünstigt das Verhältnis der Oberflächenenergien (siehe Abb. 5.9) zueinander eine Vergrößerung der Fläche von Schicht und Interface. Im umgekehrten Fall redet man von einem "Volmer-Weber"- oder Inselwachstum, bei dem ausschließlich mehrlagige Anhäufungen von Teilchen entstehen und die Oberfläche von Dünnschicht und Substrat daher minimiert wird. Die Entstehung einer durchgehenden Schicht ist so zwar dennoch möglich, die Form des Wachstumsprozesses führt allerdings zu zahlreichen Korngrenzen und einer erhöhten Rauigkeit. Zwischen diesen Extremfällen existiert der "Stranski-Krastanov"-Modus, wo die dreidimensionale Inselbildung erst nach Wachstum einer oder mehrerer durchgehender Lagen (der sog. Benetzungsschicht) beginnt. In dieser Situation ist die Oberflächenenergie γ_i des Interfaces abhängig von der Dicke des Deponats, bspw. wenn Verspannungen an der Grenzfläche mit jeder folgenden Lage zunehmend abgebaut werden [135, 136].

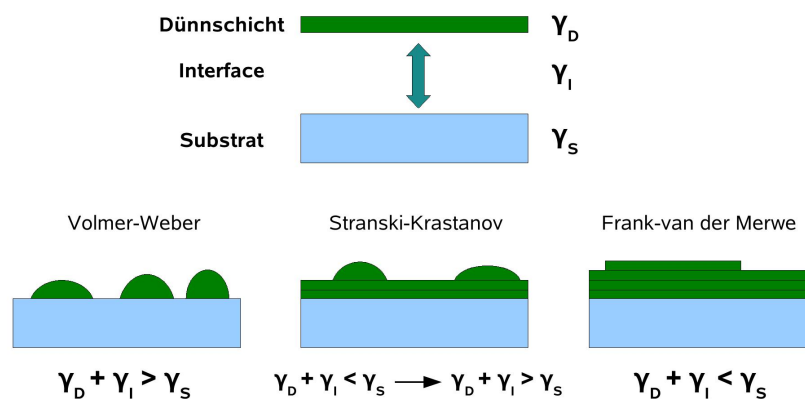


Abbildung 5.9: Illustration der verschiedenen Wachstumsmodi und der geltenden Relationen für die Oberflächenenergien γ . Im Falle des Stranski-Krastanov-Wachstums ändern sich die Verhältnisse mit der Zeit bzw. zunehmender Schichtdicke (adaptiert von [136]).

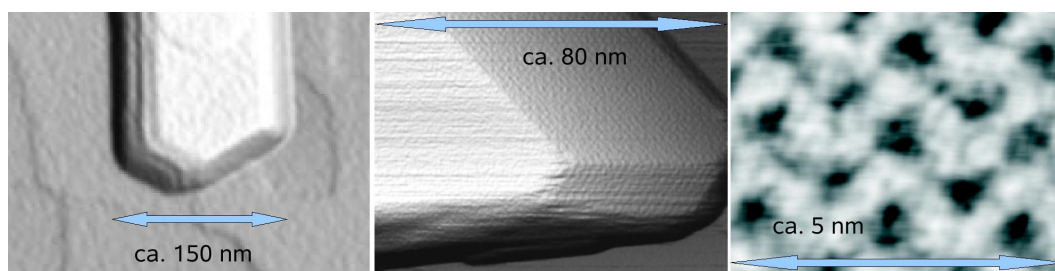


Abbildung 5.10: Mit einem Rasterkraftmikroskop abgebildetes Inselwachstum von PTCDA auf KBr(001). Die Besonderheit von PTCDA ist seine generelle Tendenz zu einem Lagenwachstum, bei dem zumindest in den ersten Lagen die Molekülebenen parallel zur Substratoberfläche liegen. Links: Teil einer PTCDA-Insel mit der nackten KBr-Oberfläche (hellgrau) als Untergrund. Die maximale Höhendifferenz liegt bei ca. 10 nm. Mitte: Vergrößerter Randbereich einer Insel, in dem bereits die Anordnung der einzelnen Moleküle auf der flachen Oberseite wie auch an den Facetten ansatzweise zu erkennen ist. Rechts: Molekulare Auflösung der Oberseite eines Kristallits (Abbildungen adaptiert von [138]).

5.3.3 Entnetzung

Die zuvor erwähnten Transformationsmöglichkeiten bei einer (zumindest teilweise) bereits gewachsenen Schicht beinhalten einen zusätzlichen Wachstumsprozess, der den Stranski-Krastanov-Modus sozusagen modifiziert, indem die Benetzungslagen mit der Zeit entfernt werden. Bei diesem (auch für die organische Elektronik) nicht unbedeutenden Prozess der sog. Entnetzung besitzt die zuvor gebildete Dünnschicht nicht die eigentlich favorisierte Morphologie des Deponats oder kann nur unterhalb einer gewissen Schichtdicke aufrechterhalten werden. Es entstehen somit Inseln bzw. Kristallite aus der sich auflösenden Benetzungsschicht. Dies beginnt zunächst mit der Bildung von Löchern und/oder Tröpfchen-Strukturen, worauf dann stabilere Gebilde auf Kosten instabilerer Regionen in drei Dimensionen wachsen. Wie bei den erwähnten, grundlegenden Wachstumsmodi spielt die Oberflächenenergie als Parameter eine zentrale Rolle. In Tabelle 5.1 sind für einige anwendungs- und grundlagen-technisch interessante Materialien die Werte der Oberflächenenergie angegeben. Im Falle des Wachstums auf metallischen Oberflächen ist der typische Wert für die organische Verbindung deutlich kleiner als der des Substrats und somit ein Schicht-für-Schicht-Wachstum favorisiert, sofern die Interface-Energie nicht größer als die Differenz der beiden anderen Werte ist. Sind, wie bei typischen Isolatoren, die entsprechenden Werte für die deponierte Schicht und das Substrat in etwa gleich, kommt der Energie des Interfaces und etwaigen schichtdicke-abhängigen Beiträgen eine entscheidende Rolle zu, was dann auch Voraussetzungen für den Entnetzungsprozess schafft [136].

	Material	Oberflächenenergie [J/m^2]
organische Moleküle	C_{60}	0,116
	Pentacen(010)	0,0496
	Anthracen(010)	0,091
	Sexiphenyl(100)	0,142
Isolatoren	KBr(100)	0,151
	NaCl(100)	0,188
Metalle	Au(111)	1,33
	Pd(111)	1,64-2,00
	Ta	2,493
	Fe(100)	2,714

Tabelle 5.1: Vergleich der Oberflächenenergien einiger organischer Materialien sowie anorganischer Isolatoren und Metalle bzw. bestimmter Kristallflächen (Daten aus [136, 139]).

Die Entnetzung betrifft die bedeutsame Frage nach dem Langzeitverhalten und der thermischen Stabilität einer Dünnschicht, die insbesondere für praktische Anwendungen von großer Bedeutung ist. So können bei einer grundlegenden Veränderung der großräumigen Struktur (Morphologie) der Schicht Löcher und (zusätzliche) Korngrenzen entstehen, welche direkte Auswirkungen auf die elektronischen Charakteris-

tika haben. Dies kann noch während des Wachstumsvorgangs geschehen oder aber auch über sehr große Zeiträume, sodass eine unerwünschte Änderung der Eigenschaften eines Bauteils mit der Zeit auftritt. In thermischer Hinsicht kann z.B. das Auftreten eines strukturellen Übergangs über einen Annealing-Prozess zudem die Prozess- wie auch die Betriebstemperatur einschränken [136].

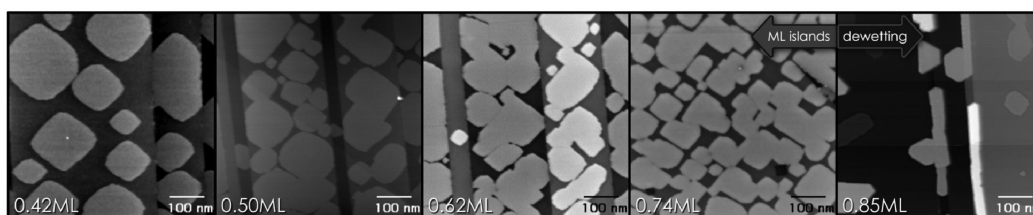


Abbildung 5.11: Beispiel für einen Entnetzungsprozess ab einer gewissen Bedeckung des Substrats (hier 0,85 Monolagen bzw. 85%). In diesem Fall handelt es sich um das Wachstum von PTCDA-Molekülen auf NaCl. Die Bedeckung nimmt von links nach rechts zunächst kontinuierlich zu und geht dann in ein Wachstum von höheren (Nano)kristallen über (aus [140]).

Trotz der deutlichen Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenenergien wurden Entnetzungsvorgänge sowohl auf metallischen als auch auf isolierenden Substraten beobachtet, z.T. auch bei dem selben organischen Material. So ist bspw. im Falle von Pentacen der Prozess sowohl auf Gold als auch auf Siliziumdioxid und bei PTCD A auf Silber(111) wie auch auf NaCl und KCl nachgewiesen worden [136]. Ein anderes Beispiel ist das auch in dieser Arbeit eingesetzte Molekül HATCN (siehe Kap. 3), das zumindest auf Gold(111) ebenfalls einen (partiellen) Entnetzungsprozess durchläuft [141]. Nicht unerwähnt bleiben sollte, dass schon kleine Unterschiede bei den experimentellen Bedingungen insbesondere die Struktur der ersten Lage(n) am Interface beeinflussen können. Da speziell diese einen wesentlichen Einfluss auf eine mögliche Entnetzung im weiteren Verlauf des Wachstums hat, können so scheinbare Widersprüche bei der Frage entstehen, ob es bei einer gewissen Kombination von organischem Molekül und Substrat zur Entnetzung kommt oder nicht. An dieser Stelle ist das prominente, weil technologisch relevante Beispiel Pentacen/SiO₂ interessant, da SiO₂ als Substrat auch in unserem Fall vielfach zum Einsatz kam und der Morphologie speziell bei Transistor-Strukturen eine elementare Bedeutung zukommt. Bei der Kombination Pentacen/SiO₂ wurde sowohl unterschiedliches Be-/Entnetzungsverhalten als auch eine Abhängigkeit von der Schichtdicke beobachtet. Bei einer Bedeckung oberhalb von ca. 5 Monolagen findet hier offenbar keine Umstrukturierung mehr statt, da diese entweder während des Wachstums bereits abgeschlossen wurde oder eine Transformation der Interface-Region durch deren Bedeckung (“Vergrabung”) unterdrückt wird [136].

5.4 Wachstum auf Isolatoren/Dielektrika

5.4.1 Allgemeines

Die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurden, mit Ausnahme der (auf Gold deponierten) Kondensatorstrukturen, durchgehend auf elektrisch isolierenden Substraten präpariert. Die Anordnung bzw. (Selbst)organisation organischer Moleküle auf dieser Art von Oberflächen ist generell ein deutlich weniger erforschtes Gebiet als die auf metallischen Substraten. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die Beschränkung der Untersuchungsmöglichkeiten, da diese vielfach ein leitfähiges Substrat erfordern. So lässt sich bspw. mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) die Adsorption von einzelnen Molekülen auf einem Metall oder Halbleiter sehr detailliert untersuchen, während die Methode für einen (starken) Isolator im Normalfall nicht in Frage kommt. Für den Einsatz in praktischen Anwendungen kommt dem Isolator bzw. Dielektrikum jedoch oft eine große Bedeutung zu, die z.B. in einem Feldeffekttransistor (FET) praktisch genau so groß wie die des Halbleiters ist. Für eine hochauflösende Abbildung (bis zur atomaren Skala) von Isolatoren bzw. auf diesen deponierten Schichten bietet sich als wichtigste Alternative zum STM das mit diesem verwandte Rasterkraftmikroskop (AFM) an, das in Kapitel 6 genauer beschrieben wird [3, 142]. Tabelle 5.1 zeigt bereits auf, dass im Falle isolierender bzw. dielektrischer Substrate die Oberflächenenergien im Vergleich zu Metallen (z.T. deutlich) niedriger sind. Als Folge lässt sich in vielen Fällen die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat praktisch vernachlässigen und ihre Anordnung von Letzterem nicht merklich beeinflussen. Das Wachstum wird also von der intermolekularen Wechselwirkung dominiert, was üblicherweise zum Entstehen von 3D-Inseln mit der Kristallstruktur des Festkörpers/Einkristalls führt. Es kommt weder zu einer Benetzung noch zur Bildung einer speziellen Dünnschicht-Phase/Kristallstruktur [142].

Will man mit dem Substrat Einfluss auf das Wachstum nehmen und/oder das Entstehen isolierter Inseln unterdrücken, so sind u.a. folgende Maßnahmen hilfreich:

- Es sollte ein Isolator mit möglichst hoher und ein Molekül mit möglichst niedriger Oberflächenenergie verwendet werden, um die Einflussmöglichkeit des Substrats zu maximieren [142].
- Mit einer Abkühlung des Substrats lässt sich die Diffusion der Moleküle einschränken. So wie bei einem Annealing durch Heizung die Diffusion verstärkt und eine Neuordnung begünstigt wird, lässt sich in diesem Fall die inselförmige Anhäufung bzw. eine Entnetzung existierender (Mono)Lagen unterdrücken.
- Bei geringem Substrateinfluss aggregieren bzw. nukleieren Moleküle oftmals an Stufenkanten der Oberfläche, was für eine gezielte Strukturierung in Form von künstlichen Kanten genutzt werden kann, die das Wachstum entsprechend lenken sollen [142].

- Der gezielte Einsatz funktioneller Endgruppen an den Molekülen kann für eine stärkere, kovalente Wechselwirkung mit dem Substrat sorgen. So ist ein wirklicher Einfluss der Oberfläche auf die Molekülanordnung möglich, der zudem mit einer größeren Stabilität verbunden ist [142]. Bei einer festen Kombination von Molekül und Substrat kann stattdessen auch der Einsatz von sog. selbstanordnenden Monoschichten (engl.: SAMs = self-assembled monolayers; siehe Abb. 5.12) zwischen diesen beiden für die gewünschte Funktionalisierung sorgen (→ [143] u.a.).

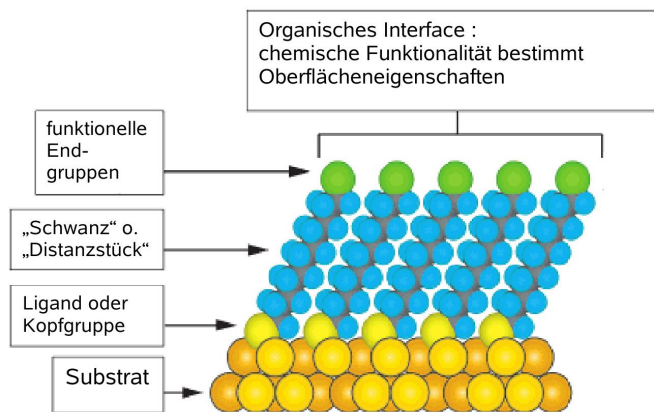


Abbildung 5.12: Schema einer an ein Substrat gekoppelten SAM mit ihren wesentlichen Komponenten (adaptiert von [143]).

Eine überragende Bedeutung kommt dem Wachstum auf Isolatoren, wie zuvor erwähnt, mit Hinblick auf organische FETs zu. Deren Leistungsmerkmale hängen u.a. in hohem Maße von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oberfläche des das Dielektrikum bildenden Isolatoren bzw. dem Interface zum aktiven Halbleitermaterial ab. Hinsichtlich der Morphologie ist dabei ein besonders wichtiger Aspekt, wie sich die einzelnen Körner (Kristallite) des üblicherweise polykristallinen Materials entwickeln. Hierbei ist davon auszugehen, dass bei einer hohen Keimdichte und somit normalerweise auch hohen Korn- und Korngrenzendichte der Ladungstransport negativ beeinflusst wird, da die Grenzen Defekte und somit Streuzentren für Elektronen darstellen [3].

5.4.2 Verwendete Substrate

Bei den für das Dünnschichtwachstum verwendeten Substraten (bzw. deren Oberflächen) handelte es sich durchgehend um Oxide, deren Oberflächenenergien γ , wie zuvor gezeigt, eher kleiner als die von Metalloberflächen sind. Allerdings sind diese Energien auch z.T. enorm abhängig von der Probenpräparation [144] und den Umgebungsbedingungen (Feuchtigkeit u.a.), weswegen in der Literatur in einigen Fällen

sehr unterschiedliche Werte kursieren. Generell besteht für eine vollkommen saubere Oberfläche immer die Tendenz, bei Kontakt zur Umwelt fremde Stoffe (insbesondere Stoffe mit geringerer Oberflächenenergie wie Wasser und organische Moleküle) zu adsorbieren, die die Oberflächenenergie absenken. Dafür reicht z.B. bereits das Wasser aus der normalen Umgebungsluft aus. Man sollte zunächst davon ausgehen, dass praktisch jede reale Oberfläche (nicht unbedingt das Substrat selbst) auf der atomaren Ebene, ohne spezielle Behandlung, stark verschmutzt und bedeckt mit fremden Molekülen ist [145]. Im Falle von Oxiden scheint es so, dass je höher der Grad der Kontamination ist, desto geringer wird die Benetzbarkeit bzw. die Oberflächenenergie des Substrats³. An Luft wird jede normale, zunächst perfekt gereinigte Oberfläche eines Metalloxids (nicht strukturiert o.ä.), aber auch einer Keramik oder eines Glases, rasch kontaminiert und ihre zunächst eher hohe (freie) Oberflächenenergie kann stark reduziert werden. Diese Materialien sind dabei, neben Wassermolekülen, besonders "anfällig" für organische Komponenten in der umgebenden Atmosphäre [146].

Wie diverse Studien ([146] u.a.) nahelegen, ist letztlich eine auch auf mikroskopischer Ebene wirklich saubere Oberfläche ohne eine Behandlung des Substrats innerhalb einer UHV-Kammer nicht zu realisieren. Somit gelten die schon in Kap. 5.3 getätigten Aussagen zur Oberflächenenergie unterschiedlicher Materialklassen im Grunde nur für eine solche perfekte Oberfläche. Die Reinigung im Ultrahochvakuum erfolgt üblicherweise durch starke Erhitzung ($10^2 \dots 10^3$ K) des Substrats für einige Stunden, eventuell auch durch eine sog. Plasmareinigung [147]. Mit beiden Methoden können Fremdmoleküle zersetzt und desorbiert werden, sodass die allermeisten Rückstände, vielleicht mit Ausnahme einiger chemisch besonders stark gebundener Bestandteile (Bsp.: Schwefel auf Gold), beseitigt werden können. Als Folge lässt sich so bspw. bei thermisch oxidiertem Silizium [148] eine mit Erhöhung der Temperatur kontinuierlich ansteigende Oberflächenenergie nachweisen.

In unserem Fall jedoch stand das Equipment für eine Optimierung der Oberflächenreinheit "in vacuo" in den verwendeten UHV-Kammern nicht zur Verfügung⁴. Zumindest im Falle der Testkammer hätte außerdem ein starkes Erhitzen auch ein Problem für das organische Material dargestellt, da Temperaturen von 500-1000 °C oder mehr durch Strahlungsheizung die nur wenige Zentimeter entfernte Effusionszelle und damit das Quellmaterial erwärmt hätten. So wäre dort in einigen Fällen schon nach kurzer Zeit eine Temperatur erreicht worden, die für eine ungewollte Sublimation der Moleküle gesorgt hätte. Die Reinigungsprozedur beschränkte sich somit auf eine Ultraschallreinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln, die in allen Fällen nacheinander für jeweils ca. 5 Minuten in (jeweils hochreinem) Aceton, entionisiertem Wasser und Isopropanol durchgeführt wurde. Damit sollten nacheinander die in organischen Lösungsmitteln und Wasser löslichen Verunreinigungen beseitigt werden, während das Isopropanol am Ende vor allem als möglichst rückstandsfreies Lösungsmittel diene. Zur Befestigung mittels Leitsilber befand sich das Substrat dann noch gut 30-60 Mi-

³Der Zusammenhang zwischen diesen beiden wird bei der Messung der Oberflächenenergie mittels des sog. Kontakt-/Benetzungswinkels eines Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche genutzt.

⁴Zum Vergleich sei die Dissertation von J.O.O. Torné [149] genannt, der die gleichen Substrate verwendete, die aber bei 750 °C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar für 12 Std. ausgeheizt wurden.

nuten an Luft, bevor es in die Vakuumkammer eingesetzt wurde.

Die verwendeten Materialien in unserem Fall waren thermisch oxidiertes Silizium, Aluminiumoxid/Saphir und Magnesiumoxid. Die Substrate stammten von der Firma CrysTec und waren einseitig poliert. Zu Testzwecken wurden zudem Mikroskop-Objekträger, also poliertes Glas, eingesetzt (siehe Kap. 5.2.2). In einigen wenigen Fällen wurden statt dieser Glaträger polierte Platten aus Saphir (sog. "random"-Orientierung, d.h. kein Schnitt entlang einer speziellen Kristallfläche) verwendet, die eine bessere Wärmeübertragung bei der Substrateheizung ermöglichen sollten.

Si/SiO₂ :

Silizium-Wafer mit einer mehr oder weniger dicken Siliziumoxid(SiO₂)-Schicht sind eines der verbreitetsten Substrate für das Dünnschichtwachstum im Allgemeinen. Unter normaler Atmosphäre werden Sie mit einer natürlichen Oxid-Schicht von wenigen Nanometern Dicke bedeckt, die durch zusätzliche thermische Oxidation auf einige 100 nm erweitert werden kann. So können die Substrate entweder als sehr glatte und leicht zu reinigende Oberfläche direkt verwendet oder auch etwa mit SAMs modifiziert werden [150]. SiO₂ besitzt eine vergleichsweise kleine Oberflächenenergie [150], für die sich bei Bedingungen (bes. Temperaturen), die in etwa den unsrigen entsprechen, ein Wert von ca. 0,05-0,07 J/m² finden lässt [148, 151]. Die große Verbreitung ergibt sich insbesondere durch die Möglichkeit zum Einsatz des Siliziums (stark dotiert zur Erhöhung der Leitfähigkeit) als Gate-Elektrode und der SiO₂-Schicht als Dielektrikum in Dünnschicht-FETs (TFTs). Diese Anordnung wurde auch in dieser Arbeit genutzt und ist im entsprechenden Abschnitt über die Feldeffekt-Messungen genauer beschrieben.

Die verwendeten Si/SiO₂-Substrate waren entlang der (100)-Fläche ($\pm 0,5^\circ$) des Siliziumkristalls geschnitten und hatten Oxid-Dicken zwischen 100 und 300 nm. Die Dotierung des Siliziums seitens des Herstellers erfolgte mit Bor (p-Dotierung) und führte zu einem spezifischen Widerstand von ca. 10 Ωcm .

Saphir (Al₂O₃) :

Wie Si/SiO₂ gehört Aluminiumoxid (Al₂O₃) zu den populärsten Isolator-Oberflächen für organische und anorganische Schichten. Es findet in der Mikro- und Nanoelektronik Einsatz als Dielektrikum und Substrat für die aktiven Materialien. Beispiele sind das epitaktische Wachstum von Nitrid-Halbleitern oder die gerichtete Anordnung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen entlang bestimmter Kristallflächen [152]. Die wohl verbreitetste Form des Al₂O₃ für diese Zwecke ist der Saphir, der die am besten geordnete Struktur besitzt und problemlos in sehr hoher Kristallqualität erworben werden kann [150]. Für die Oberflächenenergie kann im reinsten Zustand und bei hohen Temperaturen ein Wert von mehreren J/m² angenommen werden ([153] u.a.), Untersuchungen unter normaler Atmosphäre bei Zimmertemperatur legen jedoch einen erheblich niedrigeren Wert nahe, der dem von SiO₂ ähnelt [154]. Es bestehen hierbei zudem Unterschiede zwischen den verschiedenen Kristallflächen, die sich auf bis zu ca. 20% belaufen [153].

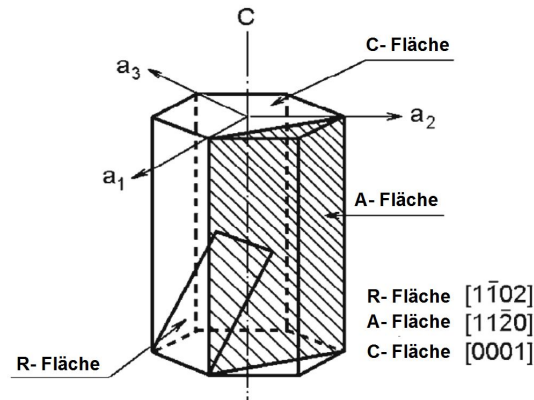


Abbildung 5.13: Lage der geläufigsten Kristallflächen in der hexagonalen Einheitszelle des Saphir-Kristalls (adaptiert von [153]).

In unserem Fall wurden Substrate mit den Kristallflächen "A" und "R" (siehe Abb. 5.13) als Oberfläche eingesetzt (jeweils $\pm 0,5^\circ$).

MgO :

Magnesiumoxid ist ein ebenfalls vielfach verwendetes Substrat, sowohl zur Präparation verschiedenster Strukturen bzw. Schichten als auch zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens bestimmter Moleküle (H_2O , CO ,...). Es spielte dabei lange die Rolle eines Prototypen für die Untersuchung der Oberflächenstruktur von Oxiden. Hinsichtlich der Adsorption von Verunreinigungen und der damit zusammenhängenden Oberflächenenergie lässt sich ein stark hydrophiles Verhalten nachweisen, das sich in einer Chemisorption von Wassermolekülen an der Oberfläche zeigt. In Raumluft bei Zimmertemperatur ist davon auszugehen, dass die eigentliche Oberfläche vollständig hydroxyliert ist [155], was zur Absenkung der "ursprünglichen" Oberflächenenergie von ca. $1,2 \text{ J/m}^2$ [145] führt. Rahe et al. [139] geben einen Wert von $0,377 \text{ J/m}^2$ an. Das verwendete MgO war entlang der (100)-Fläche geschnitten, wobei seitens des Herstellers keine Angabe zur Genauigkeit gemacht wurde.

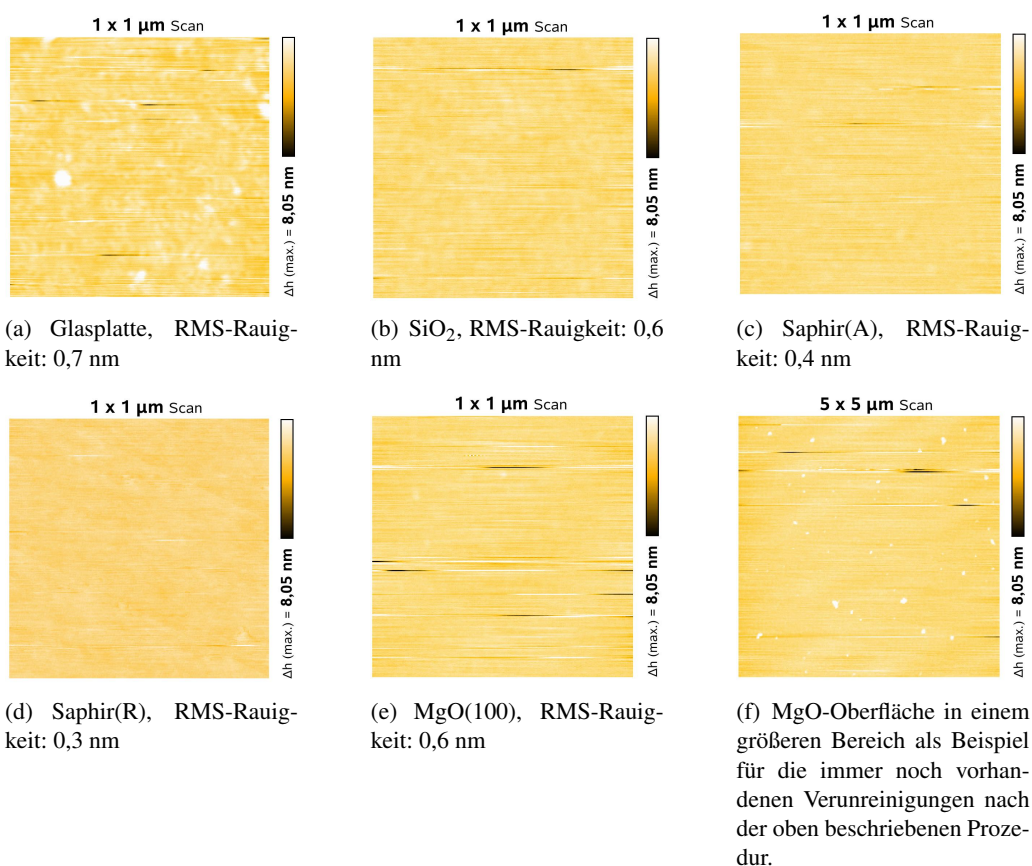


Abbildung 5.14: Ausschnittweise Abbildungen der Oberfläche (polierte Seite) der verwendeten Substrate mit dem Rasterkraftmikroskop, dessen Funktionsweise im nachfolgenden Kapitel beschrieben ist. In diesem befindet sich außerdem die Beschreibung des Begriffs "RMS-Rauigkeit", der das quadratische Mittel der Unebenheit der Oberfläche angibt. In allen Fällen wurde die Messung unmittelbar nach der Reinigungsprozedur durchgeführt. Horizontale schwarze und weiße Linien stellen Messfehler dar.

Teil III

Charakterisierung

Kapitel 6

Neue Ladungstransferkomplexe

In diesem Kapitel werden nun die Ergebnisse der Kristallzüchtung und des Dünnschichtwachstums vorgestellt und die neuen Materialien hinsichtlich ihrer Morphologie und Kristallstruktur charakterisiert. Die Vielzahl komplett neuer CT-Systeme bzw. -Phasen verhinderte mangels Zeit eine für jedes einzelne System wirklich eingehende Untersuchung mit sämtlichen, in den weiteren Kapiteln aufgeführten Techniken. Hinzu kam der Umstand, dass nur zum Teil wirklich geeignete Proben, nämlich insbesondere ausreichend große Einkristalle bzw. ausreichend phasenreine Pulver und Dünnschichten, präpariert werden konnten. Daraus ergab sich gewissermaßen automatisch eine kleinere Auswahl an Verbindungen, auf die dann später der Fokus gerichtet wurde. Im Folgenden nicht aufgeführte, obwohl (beim Blick auf die verfügbaren Moleküle) womöglich naheliegende Kombinationen wurden entweder (aus unterschiedlichen Gründen) nicht getestet oder ergaben bei den ersten Versuchen keine nachweisbare CT-Reaktion. Auf diese soll, auch angesichts der auch so schon ausreichenden Zahl neuer Systeme (mit z.T. mehreren Phasen), im Weiteren nicht mehr eingegangen werden.

In einer Voruntersuchung zur Dünnschichtpräparation wurden zunächst die Donoren und Akzeptoren hinsichtlich ihrer Sublimierbarkeit bzw. Sublimationstemperaturen untersucht. Dabei wurde einer der bereits beschriebenen Glasträger als Substrat verwendet und die Temperatur der Effusionszelle typischerweise in 10 °C-Schritten erhöht, bis eine deutliche Färbung des Glases, also eine Deposition auftrat. Nahezu alle Moleküle ließen sich sublimieren und in der selben Form bzw. Phase wieder als mehr oder weniger gut kristallisierte Dünnschicht abscheiden, was mittels Röntgendiffraktometrie (→ Abschnitt 6.1.4) nachgewiesen werden konnte. Die Ausnahmen bildeten TTF und Cu-Corrol. TTF sublimiert zwar bereits bei Temperaturen weit unter 100 °C mit hohen Raten, was sich durch einen starken Druckanstieg in der UHV-Kammer zeigt. Allerdings ist die Haftung offenkundig derart schwach, dass unter diesen Bedingungen, unabhängig von Substrat und Sublimationsrate, nicht die geringste Deposition auf der Oberfläche zu finden ist. Cu-Corrol andererseits bildet zwar eine stabile Dünnschicht aus, wiederholte Röntgenuntersuchungen unter verschiedenen Bedingungen deuteten jedoch auf ein amorphes Wachstum oder bestenfalls eine extrem schlechte Kristallisation hin.

6.1 Untersuchungsmethoden

6.1.1 Lichtmikroskopie

Die ersten Untersuchungen an gerade präparierten Dünnschichten wurden mit einem optischen Mikroskop vorgenommen. Theoretisch lassen sich mit sichtbarem Licht im Idealfall Auflösungen von 200-400 nm erreichen [156]. Bei einer direkten Abbildung lässt sich so ein erstes, grobes Bild der gewachsenen Strukturen hinsichtlich Rauigkeit etc. gewinnen.

Das hier verwendete Mikroskop war ein "DM4000M" der Firma Leica, das über verschiedene Objektive eine Vergrößerung in mehreren Stufen bis zu einem Wert von 1000 erlaubte.

6.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Ein Rasterkraftmikroskop (AFM) tastet die Oberfläche einer Probe mittels einer an einer relativ weichen Blattfeder (der sog. Cantilever) befestigten Messspitze ("tip") ab, um letztlich eine topographische Abbildung zu generieren. Die Bildgebung entsteht durch eine indirekte Messung der Wechselwirkung (Kraft) zwischen Spitze und Oberfläche, die sich wiederum aus der unterschiedlichen Auslenkung des Cantilevers während des Rasterns ergibt. Zwar wirken bei Annäherung an die Probe verschiedene Kräfte auf die Messspitze, das Messsignal ergibt sich aber im Wesentlichen aus der sehr kurzreichweitigen Abstoßung zwischen den Atomen, die auch die höchste Ortsauflösung ermöglicht [157]. Der vielleicht wichtigste Pluspunkt eines AFM ist wohl die Universalität des Messprinzips, da in verschiedensten Medien (an Luft und auch in Flüssigkeiten) gearbeitet werden kann und auch elektrisch isolierende Materialien (z.T. bis zu atomarer Auflösung) untersucht werden können.

Die Abtastung kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten betrieben werden: Im Kontakt-Modus berührt die Spitze direkt die Oberfläche, im Nichtkontakt-Modus (siehe Abb. 6.1) wird ein gewisser Abstand ($\ll 1$ nm) gehalten. Bei letzterer Betriebsart, die auch in unserem Fall zu Einsatz kam, wird der Cantilever nach ausreichender Annäherung zum Schwingen angeregt. Die äußersten Atome der Messspitze interagieren dabei mit der Oberfläche, was in Abhängigkeit von deren Beschaffenheit zu einer Änderung der Resonanzfrequenz des Cantilevers führt, die die Basis für eine zweidimensionale Abbildung der Wechselwirkung und somit letztlich die Topographie der Oberfläche liefert [142].

Ausschlaggebend für das Auflösungsvermögen und die allgemeine Qualität einer AFM-Abbildung sind insbesondere der "tip" und der Cantilever. Ersterer sollte zur Detek-

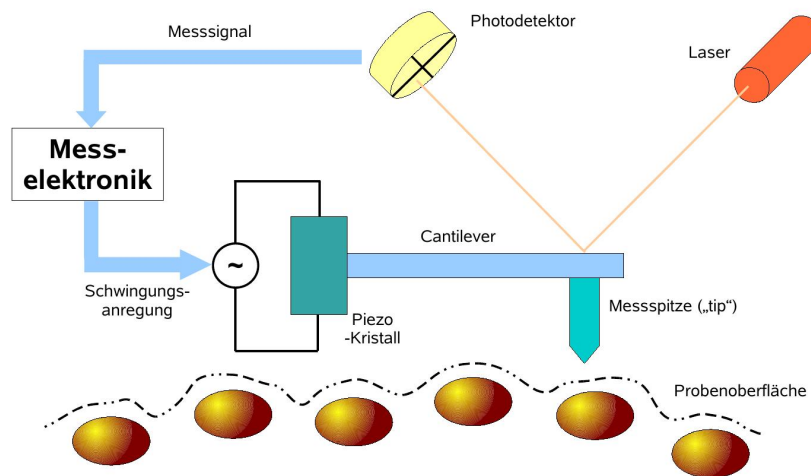


Abbildung 6.1: Messprinzip eines AFMs im Nichtkontakt-Modus mit den typischen Komponenten des Aufbaus.

tion kleinster Details möglichst scharf sein und ein hohes Aspektverhältnis besitzen. Der Cantilever sollte sehr klein sein, um eine hohe Resonanzfrequenz f_0 und eine kleine Federkonstante zu ermöglichen. f_0 sollte groß sein, damit das Rauschen durch den Einfluss niederfrequenter Vibrationen der Umgebung minimiert wird. Eine kleine Federkonstante sorgt dafür, dass auch schwächere Kräfte sich in einer messbaren Auslenkung des Cantilevers äußern [157].

Im vorliegenden Fall wurde das AFM-System "easyScan 2" der Firma Nanosurf genutzt. Der Scan-Kopf konnte den Cantilever während eines Abbildungsvorgangs in der Ebene (x - y) in einem Bereich von $70 \times 70 \mu\text{m}$ mit einer Auflösung von $1,1 \text{ nm}$ bewegen. In der Höhe (z) waren dabei Verschiebungen bis zu $14 \mu\text{m}$ mit einer Auflösung von $0,21 \text{ nm}$ möglich. Die Messung von z beinhaltete ein mittleres Rauschlevel von $0,5 \text{ nm}$. Dieser Wert galt für die Messung im sog. dynamischen Modus, in dem das System in allen Fällen betrieben wurde. Hierbei wird ein Piezoelement mit einer festen Amplitude und einer Frequenz in der Nähe von f_0 angeregt. Die Schwingung überträgt sich auf den Cantilever, dessen Resonanzfrequenz sich aber durch die auf die Messspitze wirkende Kraft ändert. Die Abstoßung durch die Oberfläche erhöht f_0 und senkt die Amplitude der Cantilever-Schwingung. Diese Änderung wird optisch über die Positionsänderung eines von der Oberseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls auf einem Photodetektor registriert; das entsprechende Messsignal ist letztlich die Basis für die Messung der lokalen (relativen) Höhe der Probe.

Die bereits in Abb. 5.14 verwendete Angabe der Rauigkeit basiert auf dem quadratischen Mittel (engl.: RMS = root mean square) der Höhenwerte z an den Positionen (x_k, y_l) auf der betrachteten Fläche. Der entsprechende Wert ergab sich über die Formel

$$RMS(z) = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} (z(x_k, y_l))^2}$$

und konnte mit der AFM-Software direkt bestimmt werden [158].

6.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde nur in speziellen Fällen eingesetzt, in denen insbesondere seine hohe Auflösung oder spezielle Zusatzelemente wie das FIB (focused ion beam)-Modul erforderlich waren. Mit letzterem war es möglich, durch "Aufschneiden" von Dünnschichten Informationen über das Wachstum unter der Oberfläche und eine Angabe für die Schichtdicke zu erhalten.

Bei einem REM wird die Probe mittels eines hochenergetischen (0,1-100 keV, zumeist 2-10 keV) und fokussierten Elektronenstrahls abgetastet. Je nach Zusammensetzung und topographischen Eigenschaften des untersuchten Objekts werden von diesem eine unterschiedliche Zahl von Elektronen zurückgestreut bzw. Sekundärelektronen generiert (sämtliche Komponenten siehe Abb. 6.2). Die lokalen Unterschiede in der Emissivität ermöglichen so eine topographische Abbildung, wobei die Intensität der detektierten Elektronen die Helligkeit des zu erzeugenden Bildes bestimmt. Die Elektronen werden von einem bzw. mehreren Detektor(en) erfasst, deren Signal in Abhängigkeit von der Strahlposition letztlich die "elektronische Abbildung" ergibt. Deren maximale Auflösung liegt in der Größenordnung von etwa 1 nm und ist mit den meisten Probenarten, ggf. mit zusätzlichen Präparationsschritten (z.B. Metallbedampfung zur Abführung von sich ansammelnden Elektronen auf der Probe), realisierbar [135, 156].

Für die hier gemachten Untersuchungen wurde das "xTNova NanoLab 600" der Firma FEI verwendet. Bei den gemachten Abbildungen wurde für die Elektronen standardmäßig eine Beschleunigungsspannung von 5 kV angelegt, die aber prinzipiell auch kontinuierlich verändert werden konnte (max. 30 kV). Die Stromstärke der Elektronen variierte, lag aber zumeist bei recht geringen Werten von 98 pA oder 1,6 nA (diskrete, fest vorgegebene Werte seitens des Herstellers), um die organischen Schichten nicht zu sehr zu schädigen. Die Bestrahlung der Proben fand bei einem Druck von etwa 10^{-6} mbar statt.

Ein wesentlicher praktischer Aspekt betraf die bereits kurz erwähnte Problematik der Ansammlung von Elektronen, die bei isolierenden Materialien schwer abzuführen sind. Die Probe wird dadurch in gewissen Bereichen aufgeladen, was dort zu erheblichen Problemen bei der Bildgebung führt. Proben wurden generell auf einer speziellen Metallhalterung platziert, die letztlich für ein Abführen der Elektronen sorgte, wäh-

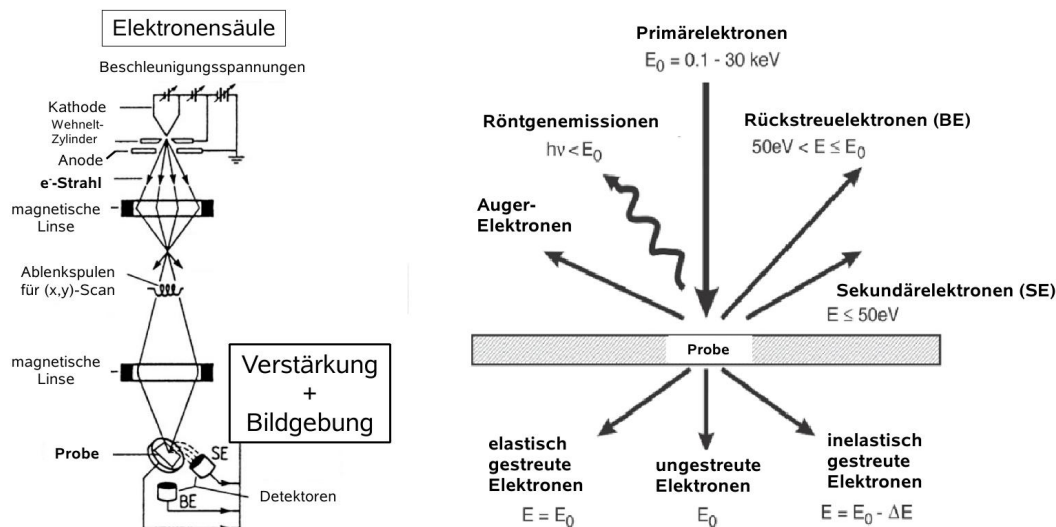


Abbildung 6.2: Links: Schema des Aufbaus eines REM (adaptiert von [135]). Rechts: Ergebnis der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit einer Probe. Wesentlich für die Bildgebung sind dabei die emittierten Sekundär- und Rückstreuelektronen (adaptiert von [159]).

rend das zu untersuchende Material so weit wie möglich mittels Leitsilber mit dieser Halterung verbunden wurde. Das eingangs erwähnte FIB-Modul erzeugte einen Strahl von Gallium-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einer variablen Stromstärke. Mit diesem konnten rechteckige Bereiche einer Dünnschicht und auch des Substrats sozusagen herausgeschnitten werden, wodurch anschließend ein Querschnitt der Probe sichtbar wurde. Im Idealfall eines ausreichenden Helligkeitskontrastes ließ sich so die Dicke einer einfachen organischen Schicht oder der einzelnen Komponenten einer Multilagenschicht ermitteln. Der Kontrast ließ sich z.T. durch Wechsel des Detektors bzw. ‐Elektronentyps‐ (BE/SE) etwas verbessern.

Ein weiteres in die REM-Apparatur integriertes Modul gestattete die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe in Form der Detektion des Anteils der einzelnen chemischen Elemente. Diese Informationen wurden mittels der sog. energie-dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) gewonnen. Hierbei wird der Elektronenstrahl auf eine ausreichend hohe Energie beschleunigt, um Atome in der Probe zu ionisieren und durch elektronische Übergänge zwischen bestimmten Schalen charakteristische Röntgenphotonen auszulösen. Die Übergänge finden mit einer von der Kernladungszahl abhängigen Wahrscheinlichkeit statt und stehen in Konkurrenz zur Erzeugung von Auger-Elektronen (siehe Abb. 6.2). Ein EDX-Spektrum stellt die Intensität der Röntgenemissionen in Abhängigkeit von der Photonenenergie dar. Es besteht aus einem die Bremsstrahlung darstellenden, kontinuierlichen Untergrund sowie den gesuchten, charakteristischen Peaks, die dann bestimmten Übergängen für die verschiedenen Elemente (‐Si- K_α ‐ etc.) zugeordnet werden können [157].

In unserem Fall kam das System ‐Genesis 2000‐ der Firma EDAX zum Einsatz. Diese gibt hinsichtlich der Energieauflösung eine Spezifikation von $\leq 65 \text{ eV}$ für C- K_α -

Strahlung (Zeitkonstante: $102 \mu\text{s}$) an. In der Praxis waren zur Röntgenanregung keine besonders hohen Elektronenenergien (bzw. Beschleunigungsspannungen) vonnöten, da im Wesentlichen nur leichte Elemente (besonders Stickstoff und Sauerstoff) eine Rolle spielten und daher eher niederenergetischere (wenige keV) Photonen zu detektieren waren. Die Anteile (Mol-%) der einzelnen Elemente wurden bei Identifikation der entsprechenden Peaks von einer Software automatisch ermittelt.

6.1.4 Röntgendiffraktion

Die Bestrahlung mit Röntgenphotonen erlaubt die Untersuchung der Struktur von kristallinen Festkörpern, da ihre geringen Wellenlängen vergleichbar mit den typischen Atomabständen innerhalb der Kristalle (einige Ångström) sein können. Die periodischen Strukturen der Materialien ermöglichen unter bestimmten Bedingungen die konstruktive Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen, was eine Verknüpfung zwischen dieser Strahlung und der Geometrie der Kristallstruktur ergibt. Der wohl wichtigste Zusammenhang ist durch die in Abb. 6.3 illustrierte Bragg-Gleichung gegeben, die eine Bedingung für das Auftreten einer konstruktiven Interferenz angibt. Hieraus ergibt sich eine Reihe von Bragg-Winkeln, die jeweils der Reflektion an einer bestimmten Gitterebene mit den Miller-Indizes (hkl) zugeordnet werden können und in ihrer Gesamtheit charakteristisch für das jeweilige Material sind. Die sog. Bragg-Reflexionen (bzw. Bragg-Peaks) werden typischerweise mittels eines $\theta/2\theta$ -Scans bzw. -diffraktometers gemessen. Dabei müssen der Einstrahlwinkel um θ und der Streuwinkel um 2θ synchron verändert werden, während die Intensität I als Funktion von 2θ detektiert wird und das Röntgendiffraktogramm ergibt.

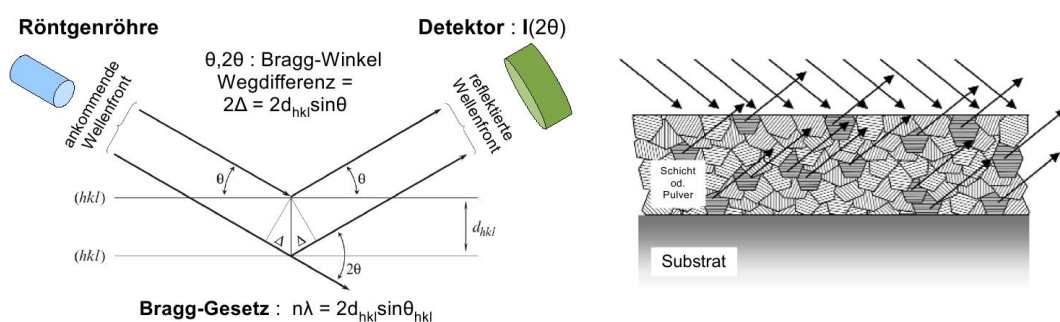


Abbildung 6.3: Links: Messprinzip der Röntgendiffraktometrie bei einem $\theta/2\theta$ -Scan in der Bragg-Brentano-Geometrie und das Zustandekommen der Bragg-Formel (λ : Wellenlänge, $n = 1, 2, 3, \dots$). Rechts: Das in unserem Fall vorliegende Szenario einer nahezu ebenen, polykristallinen Probe (Dünnschicht oder aufgepresstes, kristallines Pulver) mit verschiedenen Wachstumsrichtungen (adaptiert von [160, 161]).

In unserem Fall wurde das Diffraktometer-Modell "D8" der Firma Bruker verwendet. Dieses arbeitete mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$), die mittels eines Göbel-Spiegels

zu einem parallelen Strahlenbündel geformt wurde. Die Röntgenröhre befand sich bei der $I(2\theta)$ -Messung an einer festen Position, während die Probe um θ und der Detektor um 2θ bewegt wurde. Bei den meisten Messungen befand sich vor dem Detektor eine Metallplatte mit einem 0,6 mm breiten Schlitz, der den ursprünglich ca. 1 mm breiten Strahl zwar begrenzte, aber immer noch eine relativ hohe Zählrate erlaubte. In einigen Fällen wurde zur Erhöhung der Auflösung eine nur 0,1 mm breite Öffnung verwendet. Der Großteil der Messungen fand mit einer 2θ -Auflösung (seitens des entsprechenden Schrittmotors) von $0,01^\circ$ bei einer Geschwindigkeit von 0,1 Sek./Schritt statt. Der vorher gewählte Winkelbereich wurde (automatisch) wiederholt abgefahren und die Intensität (Zählrate) gemittelt. Es wurde so lange gemessen, bis ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis entstand, sodass vor allem möglichst sämtliche Bragg-Peaks erkenn- bzw. identifizierbar waren.

Substrate mit Dünnschichten wurden direkt auf die entsprechende Halterung am Diffraktometer geklebt, Kristalle bzw. Pulver wurden auf einen zweiseitigen Klebestreifen aus amorphem Kohlenstoff gepresst und dann mit diesem auf die Halterung geklebt.

6.2 Morphologie und Struktur neuer CT-Verbindungen

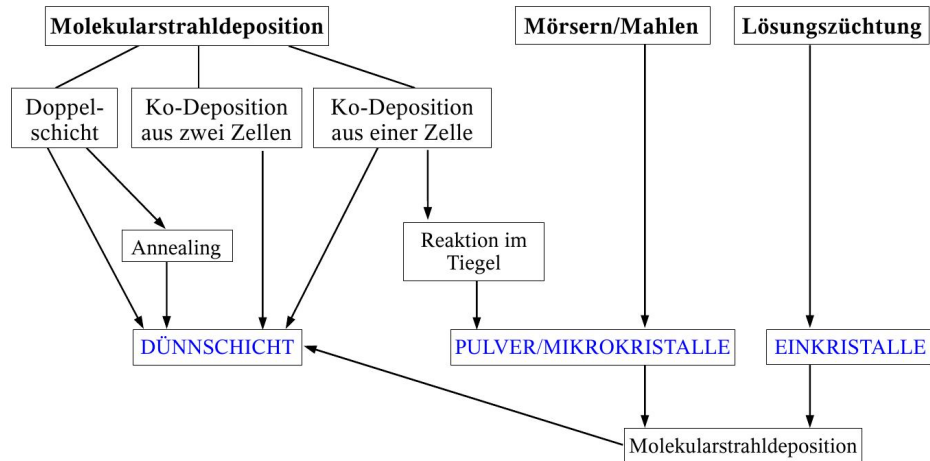


Abbildung 6.4: Zusammenhang zwischen den verschiedenen Präparationsmethoden und resultierenden Phasen/Zuständen (in blau) der neuen CT-Komplexe.

Die nun präsentierten neuen Ladungstransferverbindungen waren im Rahmen des SFB-Projektes ursprünglich speziell für die Präparation in der Dünnschichtform vorgesehen. Mit der Zeit und als Folge einiger wenig erfolgreicher Bemühungen entstand dann aber eine etwas größere Reihe von Synthese- bzw. Präparationsmethoden, die z.T. auch miteinander verknüpft waren. Der in Abb. 6.4 dargestellte "Stammbaum" zeigt schematisch die Entstehung der unterschiedlichen Formen bzw. Phasen mittels

der zuvor besprochenen Vorgehensweisen. Im Falle der Lösungszüchtung ist der Weg der Ultraschall-Synthese nicht separat erwähnt, da er insgesamt nur eine sehr untergeordnete Rolle spielte. Die reagierten Endprodukte der verschiedenen Züchtungsansätze (einfaches Verdunsten oder Dampfdiffusion) konnten als Quellmaterial für die Schichtdeposition genutzt werden.

Die Dünnschichtpräparation mittels OMBD war, neben der direkten Nutzung vorreagierter Kristalle, auf drei verschiedene Arten möglich. Zunächst vorgesehen und apparativ auch vorbereitet (\rightarrow "Mini-MBE") war die Ko-Deposition aus zwei separaten Zellen, bei der für jede Zelle die optimale Temperatur bzw. Depositionsrate eingestellt werden kann, sodass das angestrebte Molverhältnis zwischen Donor und Akzeptor (üblicherweise 1:1) theoretisch sehr genau zu erreichen ist. Letztlich konnte diese Methode wegen technischer Probleme mit der dafür vorgesehenen UHV-Kammer nicht mehr umgesetzt werden. Das Mischen der beiden Komponenten und Ko-Sublimieren aus einem einzigen Tiegel war bei einem angestrebten Verhältnis von 1:1 nur für Materialien mit vergleichbaren Sublimationstemperaturen sinnvoll. Hier kam der Umstand hinzu, dass je nach Donor-Akzeptor-Kombination, Temperatur und Dauer ein gewisser Teil des Materials eine CT-Reaktion innerhalb des gemischten Pulvers eingehen konnte, was zum Entstehen sehr kleiner Kristalle führte. Die Präparation von Doppelschichten war motiviert durch eine positive Erfahrung, die mit der bekannten Verbindung ET-TCNQ gemacht wurde [162]. Dabei wurden nacheinander die beiden Komponenten auf das selbe Substrat deponiert und anschließend, sofern nicht schon eine Reaktion erkennbar war, ein Annealing (auch Tempern genannt) durchgeführt. Dies geschah durch Heizen der hergestellten Doppelschicht mittels eines Peltier-Elements bei ca. 50-65 °C. Zur Vermeidung einer Oxidation der Probe wurde dieser Prozess in Helium-Atmosphäre oder im Hochvakuum (Mini-MBE-Kammer oder REM) durchgeführt. Das erhoffte Ergebnis ist dabei letztlich eine CT-Reaktion am Interface zwischen beiden Schichten, wie sie z.T. schon in anderen Fällen auch ohne Annealing beobachtet wurde [93, 163].

Über die bereits erwähnten Beispiele hinaus existieren nur sehr wenige Referenzen hinsichtlich des Dünnschichtwachstums von CT-Verbindungen im Allgemeinen, weswegen entsprechende Vergleiche schwer möglich sind. In der Mehrzahl der wenigen Fälle wurde mit TTF-TCNQ gearbeitet ([164] u.a.) und nicht immer kam die OMBD-Methode zum Einsatz. Vergleiche mit der OMBD von einkomponentigen organischen Halbleitern sind ebenfalls problematisch, da in unserem Fall die CT-Synthese und das Wachstum mutmaßlich (siehe Details zu TMP-TCNQ u.a.) parallel auf dem Substrat stattfinden bzw. miteinander verbunden sind. Die Sachlage ist also zweifellos komplexer als im Falle bekannter Moleküle wie Pentacen oder Cu-Phtalocyanin.

Der primäre Zweck der vorgenommenen Röntgenuntersuchungen bestand im Vergleich der Diffraktogramme der hergestellten Dünnschichten und Kristalle mit den bekannten Daten der Donoren und Akzeptoren. Neben der sofort erkennbaren Farbänderung durch eine erfolgte CT-Reaktion war der endgültige Beweis hierfür dann das Auftauchen neuer Peaks im entsprechenden Diffraktogramm, die keinem der konstituierenden Donor-/Akzeptor-Moleküle zugerechnet werden konnten. Die Zahl solcher

neuen Peaks variierte von System zu System z.T. erheblich; in einigen Fällen konnte man so von einer nahezu vollständigen Ladungstransfer-Reaktion der Ausgangsmaterialien ausgehen, während andere Verbindungen offensichtlich noch zu erheblichen Teilen mit unreaktierten Donor- und Akzeptormolekülen "kontaminiert" waren.

Für mehrere neue CT-Verbindungen ließen sich Strukturlösungen erstellen, bei denen auf Basis der Diffraktion an einem Einkristall die Kristallstruktur der CT-Phase bestimmt wurde. Diese Strukturbestimmungen wurden von Leonore Wiehl (Institut für Geowissenschaften, Universität Frankfurt), Michael Bolte (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt) oder am MPI in Mainz vorgenommen. Die Bestimmung anhand von Dünnschichten bzw. Pulvern war prinzipiell möglich und wurde von Sándor Bekö (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt) im Falle der Kombination aus TMP und TCNQ versucht, Details finden sich im entsprechenden Abschnitt. Darüber hinaus nahm Herr Bekö an vorhandenem Pulver eine Strukturbestimmung von TMP vor.

Aus der Strukturbestimmung entstand jeweils ein sog. "crystallographic information file" (cif) mit sämtlichen relevanten Strukturdaten. Mit dem Programm "Mercury" [59] konnten daraus theoretische Pulverdiffraktogramme mit allen zur Struktur gehörenden Bragg-Peaks (samt Miller-Indizes) generiert werden. Sie dienten als Referenz für den Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme. In Kombination mit den Strukturen bzw. "cifs" der bekannten Moleküle aus der Literatur und gemessenen Pulverdiffraktogramme der neuen Donoren und Akzeptoren aus Mainz (MPI) konnten so die unterschiedlichen Peaks in den Messdaten identifiziert werden.

Die typischerweise geringe Symmetrie organischer Kristalle in Form von monoklinen oder triklinen Strukturen brachte es allerdings mit sich, dass die resultierende Vielzahl an Bragg-Peaks erschwerend auf die Identifikation der einzelnen Komponenten wirkte. Insbesondere bei 2θ -Winkeln jenseits von ca. 25° traten vielfach Überlagerungen von Peaks auf, sodass nur bei kleineren Winkeln (inklusive einer gewissen Messungsgenauigkeit) eine Unterscheidung der Peaks von Donor, Akzeptor und Ladungstransferverbindung möglich war. Die Zuordnung war zudem nur dann möglich, wenn neue Peaks einen klaren Abstand zu den Winkelpositionen von Donor und Akzeptor hatten. Für diesen Abstand wurde aufgrund eigener Erfahrungen sicherheitshalber ein Minimum von $0,4^\circ$ angenommen. Mögliche neue Peaks, die sich aber zu nah an D- bzw. A-Peakpositionen befanden, wurden somit nicht berücksichtigt.

TTF + TKP

Die Verbindung aus TTF und TKP war insofern außergewöhnlich, als die Ergebnisse auf die Existenz von mindestens drei CT-Phasen hindeuten, was bei keinem anderen der neuen Systeme festgestellt werden konnte. Die Kristallzuchtung scheint bevorzugt eine grüne Phase zu ergeben, die z.T. von einer schwarzen, leicht metallisch glänzenden Phase begleitet wird (siehe Abb. 6.5). Die Existenz der dritten Phase deutete sich bei der Röntgendiffraktometrie an einem braun erscheinendem Pulver an, das sich

aus einem Ansatz mit dem Verhältnis 1:2 ergab. In diesem Falle (wie auch allgemein) gilt, dass dieses Verhältnis nicht unbedingt dem in der Einheitszelle der Kristallstruktur entsprechen muss.

Die Präparation einer Dünnschicht wurde mit der grünen Phase als Quellmaterial versucht. Die gewachsene Schicht erschien für das bloße Auge ebenfalls grün, dem Diffraktogramm (Abb. 6.7) zufolge kristallisierte in dieser aber offenbar eher die schwarze Phase, begleitet von kleinen Anteilen mehrerer anderer Komponenten inklusive der Ausgangsmoleküle.

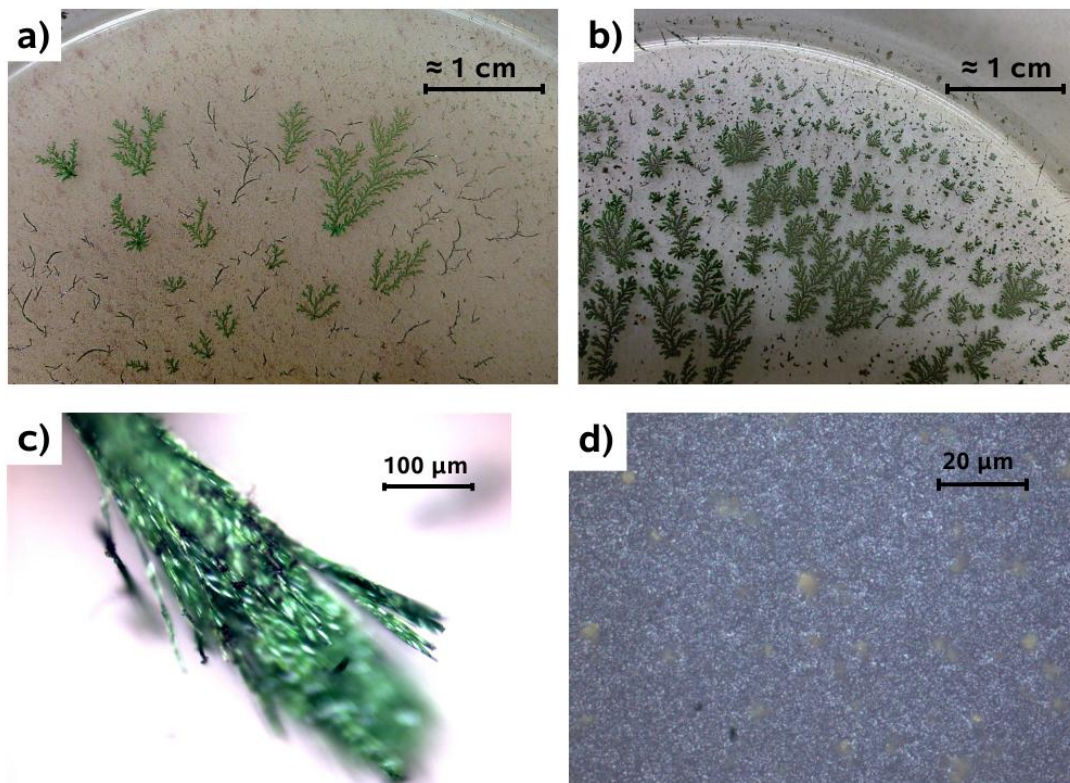


Abbildung 6.5: Synthese von TTF-TKP: a) Dendritisch gewachsene Kristallstrukturen aus der Lösungszüchtung mit einem 1:1-Ansatz in DCE. Aus der ursprünglich orange-beigen Lösung entstanden hier, voneinander getrennt, grüne und schwarze Dendriten, wobei letztere einen gewissen metallischen Glanz aufwiesen. Wie auf der Abbildung anhand der Farbverteilung zu erkennen ist, stellte die grüne Phase den deutlichen größeren Anteil und war auch an der Innenwand des benutzten Becherglases zu finden. b) Kristalle aus einem 1:1-Ansatz in THF, die ausschließlich aus der grünen Phase bestehen. c) Die Mikroskopaufnahme der grünen Strukturen zeigt, dass diese aus Bündeln von fadenförmigen Kristall(it)en bestehen. d) Mikroskopaufnahme einer TTF-TKP-Dünnschicht auf einer Saphirplatte als Substrat. Als Quellmaterial dienten die Kristalle aus einem 1:1-Ansatz in THF (siehe b). Das Substrat wurde auf einer Temperatur von 45 °C gehalten und die Effusionszelle hatte eine Temperatur von 140-150 °C.

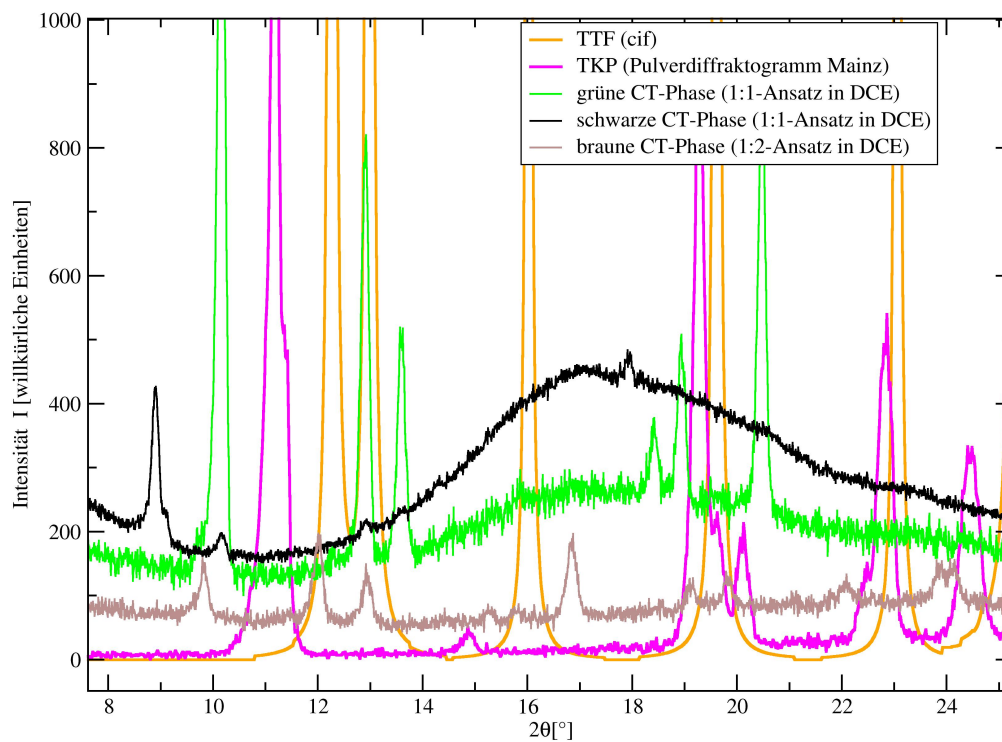


Abbildung 6.6: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen TTF-TKP-Phasen im Vergleich mit denen der Ausgangsmoleküle. Die Messungen der grünen und schwarzen Phase wurden an den Kristallen aus Abb. 6.5a durchgeführt. Eine perfekte Phasenseparation war dabei allerdings nicht möglich, sodass im schwarzen Material noch Anteile der grünen Phase existierten (→ Peak bei ca. $10,1^\circ$). Eine gewisse Kontamination durch Donor- bzw. Akzeptormaterial ist auch bei der grünen Phase nicht auszuschließen (→ Peak bei ca. 13°). Der große Buckel bei $15-25^\circ$ resultiert aus der relativ geringen Materialmenge, die das verwendete Kohlenstoff-Pad nur tw. bedecken kann. Hierdurch nimmt der Röntgenstrahl einen stärkeren Untergrund vom Pad selbst auf, was sich mittels des Vergleichs mit einem Diffraktogramm dessen zeigen ließ. Eine dritte Phase zeigte sich bei einem Züchtungsansatz mit dem Verhältnis 1:2, dass sich aber nicht notwendigerweise im Molverhältnis der CT-Verbindung widerspiegeln muss. Die Positionen der Peaks deuten darauf hin, dass hier noch gewisse Anteile der anderen Phasen vorhanden waren. Das Material erschien braun, was aber vermutlich aus der Mischung der verschiedenen Komponenten resultierte.

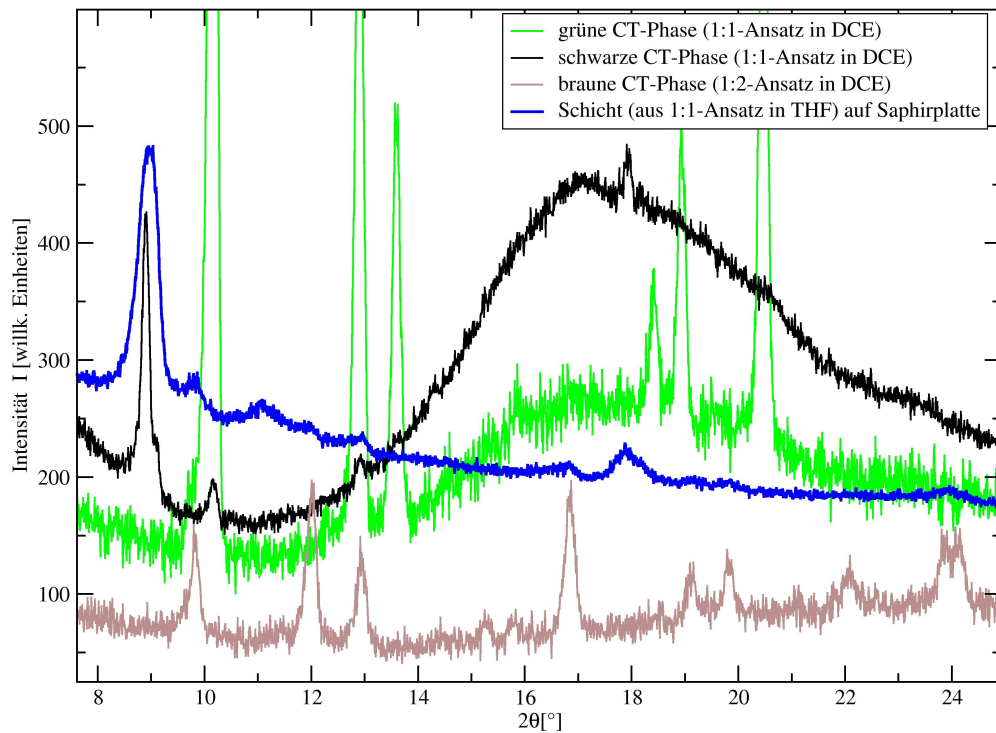


Abbildung 6.7: Diffraktogramm einer Dünnschicht aus dem selben Präparationsvorgang wie das in Abb. 6.5b+d dargestellte Material im Vergleich mit den Phasen aus der Kristallzüchtung. Für eine bessere Übersicht wurde hier auf die Einbeziehung von TTF und TKP verzichtet und das Diffraktogramm der Dünnschicht auf der I-Achse nach oben verschoben. Die Position auf der Saphirplatte entsprach hier allerdings einem Temperaturbereich von etwa 120-140 °C. Die Präparation fand in der sog. Test-Kammer statt und beinhaltete die Verschiebung der Platte bei schrittweisem Erhöhen der Zelltemperatur. Die einzelnen Temperaturpunkte konnten jedoch nicht scharf voneinander getrennt werden, da sich die Schichten an den entsprechenden Stellen überlagerten; eine genauere Temperaturangabe ist daher nicht möglich. Die Peaks legen nahe, dass auf Basis des grünen Ausgangsmaterials zwar mehrere Phasen (auch TTF/TKP separat) auf dem Substrat wachsen, die schwarze Phase aber bevorzugt entsteht.

TTF + TCHQ

TTF und TCHQ ergaben bei vollständiger Reaktion eine schwarze CT-Verbindung, die durch verschiedene Kristallzüchtungsansätze mit verschiedenen Lösungsmitteln zustande kam. Es ließen sich keine Hinweise auf weitere Phasen finden. Die Züchtung erwies sich allgemein als schwierig, da in den meisten Fällen der Großteil des Materials nicht reagierte und keine reproduzierbare Präferenz für ein bestimmtes Lösungsmittel zu erkennen war. Lediglich einige wenige Ansätze erbrachten wirklich schwarzes Pulver bzw. Kristalle. Letztere zeigten eine sehr unregelmäßige Form und waren maximal 100-200 μm lang.

Die sehr unvollständigen Reaktionen spiegelten sich auch in der Röntgendiffraktometrie wider, bei der das (neue) Material nur sehr wenige, eher unscharfe Bragg-Peaks zeigte. Die Dünnschichtdeposition mit vorab reagiertem Material konnte nicht realisiert werden, da offenbar keine stabile CT-Verbindung, sondern lediglich eine TCHQ-Schicht auf dem Substrat haften bleibt (siehe Abb. 6.10).

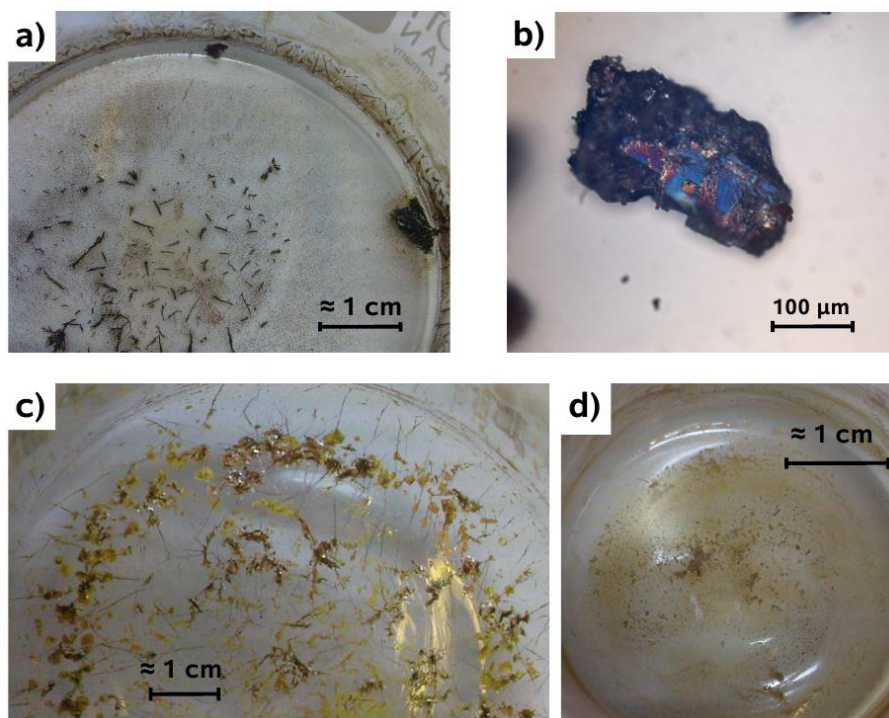


Abbildung 6.8: Ergebnisse verschiedener Ansätze zur Lösungszüchtung von TTF-TCHQ: a) 1:1-Ansatz in DCE. Die hier dem Anschein nach recht großen, stabförmigen Kristalle stellen sich bei genauerer Betrachtung als aus wesentlich kleineren Kristallen zusammengesetzte Einheiten heraus. b) Ein kristallines Objekt aus dem Ansatz aus (a), das mutmaßlich einen Einkristall darstellt. Die geometrischen Abmessungen stellen in etwa das Maximum für Kristalle aus den verschiedenen Ansätzen dar. c) 1:1-Ansatz in Aceton, bei dem der Farbgebung zufolge und im Kontrast zu (a) nur ein kleiner Teil der Ausgangsstoffe eine CT-Reaktion eingegangen ist. d) 1:1-Ansatz in DCE mit Ultraschall. Der reagierte Anteil scheint vergleichbar mit dem in (c).

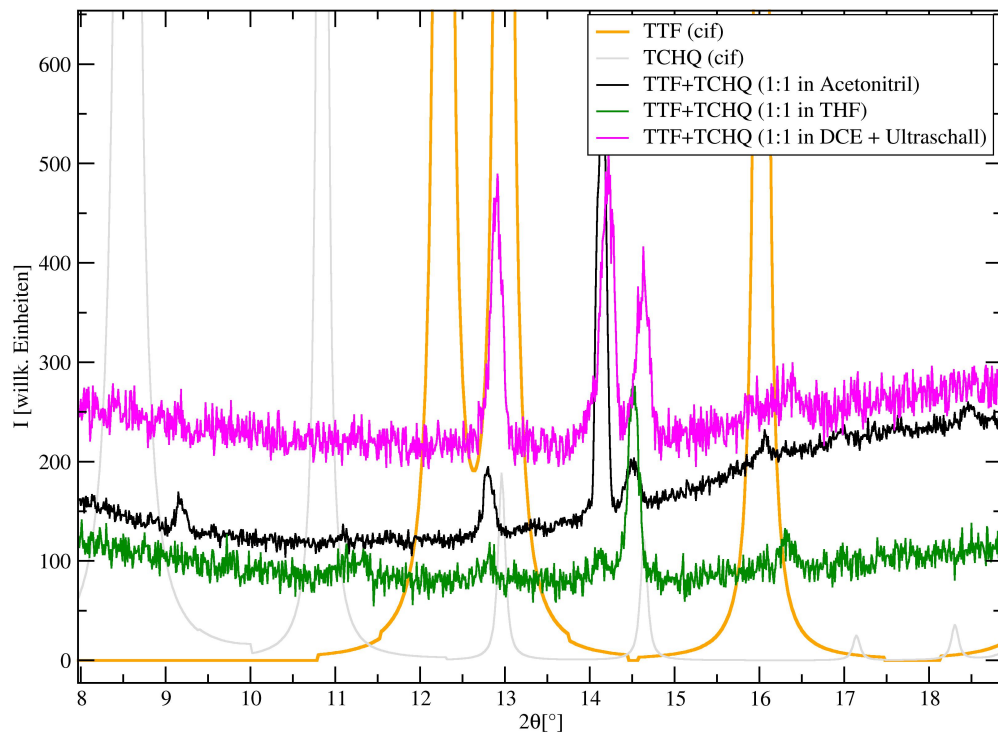


Abbildung 6.9: Diffraktogramme verschiedener Züchtungsansätze für TTF-TCHQ. Am besten kristallisiert scheint der Ansatz in AN zu sein - mit eindeutig neuen Peaks bei ca. $9,2$ und $14,2^\circ$. Letzterer scheint allgemein dominant zu sein und ist auch im Falle der ultraschall-unterstützten Züchtung klar ausgeprägt. Die anderen Peaks bei diesem Ansatz stützen die bezüglich Abb. 6.8d aufgestellte These, dass die Reaktion nur zu einem gewissen Teil stattfand und merkliche Reste von TTF und TCHQ verblieben sind. Der Ansatz in THF ist deutlich schlechter kristallisiert und weist selbst bei $14,2^\circ$ nur einen sehr unauffälligen Peak auf. Allerdings scheint hier bei gut $11,3^\circ$ ein weiterer neuer Peak aufzutauchen, der aber sehr unscharf erscheint.

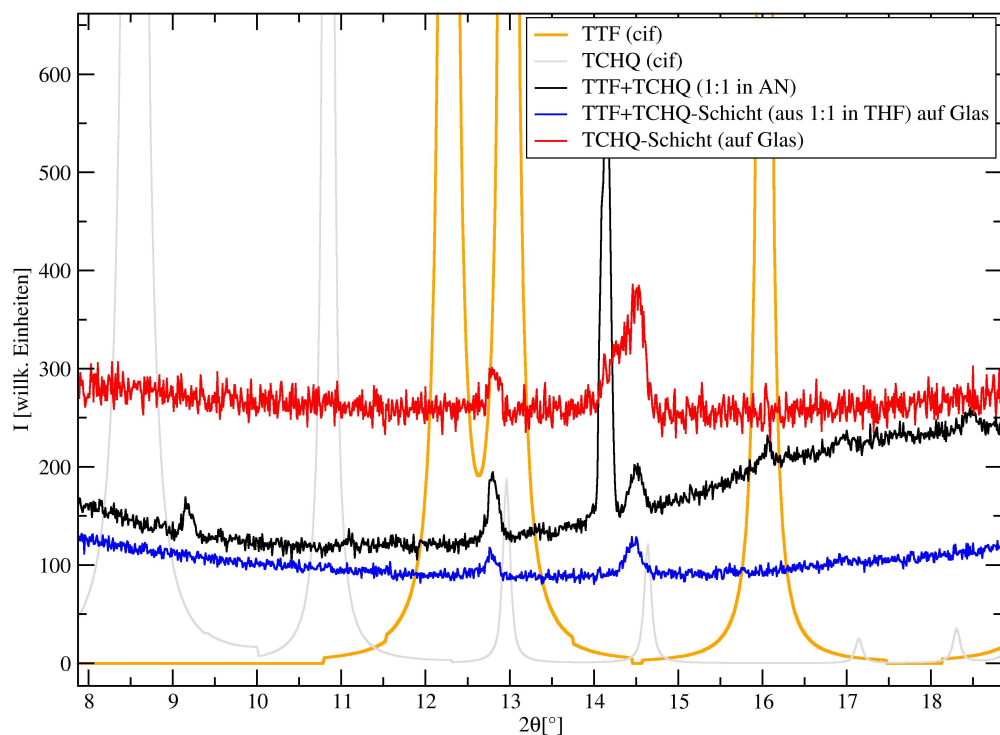


Abbildung 6.10: Diffraktogramm einer Dünnschicht aus einem 1:1-Ansatz von TTF und TCHQ in THF im Vergleich mit dem Ansatz in AN und einer TCHQ-Schicht auf Glas. Die beiden Peaks der TTF-TCHQ-Schicht können zwar keine definitive Auskunft darüber geben, ob die CT-Verbindung auch auf dem Glas-Substrat entstand. Der Vergleich mit der ebenfalls auf Glas abgeschiedenen TCHQ-Schicht legt jedoch den Verdacht nahe, dass lediglich TCHQ alleine deponiert wurde. Dafür spricht auch, dass gemäß der Vorabstudien zu den Donor-/Akzeptor-Einzelschichten TTF unter normalen Bedingungen nicht separat deponierbar ist. Insgesamt ist daher zudem anzunehmen, dass aus vorreagiertem Quellmaterial Donor und Akzeptor getrennt sublimieren und erst wieder auf dem Substrat zusammenfinden können, was in diesem Fall aber offenkundig nicht funktionierte.

TTF + HATCN

TTF und HATCN reagierten in Aceton zu einer grünen CT-Verbindung. Die dendritischen Strukturen (Abb. 6.11) indizieren zwar ein eher zu schnelles Wachstum, die durchgehend grüne Farbe und das aufgenommene Diffraktogramm machen aber klar, dass das Material beinahe komplett reagiert ist und zudem eine recht hohe Kristallinität besitzt.

Teile des grünen Pulvers wurden als Quellmaterial für eine Schichtdeposition verwendet, was aber erst bei recht hohen Zelltemperaturen jenseits von ca. 240 °C zu einem sichtbaren Deponat führte, dass offenbar ausschließlich (hier nicht gezeigt) aus HATCN besteht. Dies stützt die Annahme, dass im Normalfall, trotz Vorreaktion, Donor und Akzeptor als Einzelkomponenten sublimieren. In diesem Fall unterscheiden sich deren Sublimationstemperaturen allerdings derart stark (nahezu 200 °C), dass wohl das gesamte TTF sublimiert (und nicht deponiert) wurde, bevor es zur Sublimation des HATCN kam.

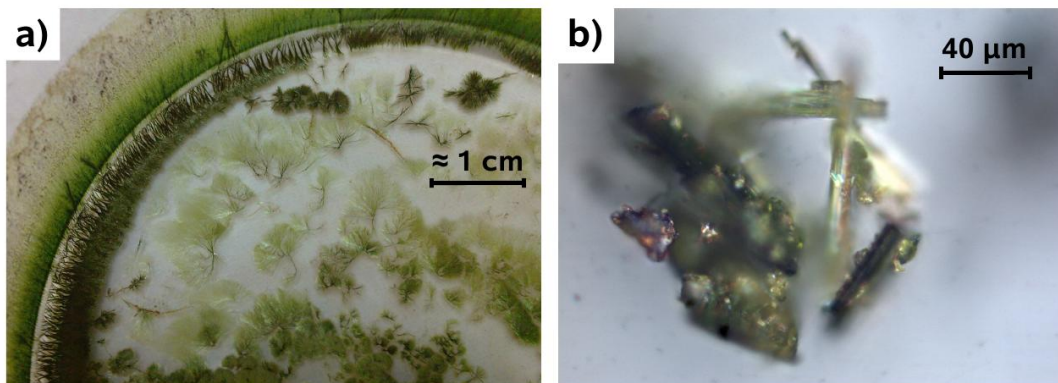
ET + TKP

Eine CT-Verbindung aus ET und TKP konnte durch die Ko-Deposition einer Dünnschicht synthetisiert werden (siehe Abb. 6.12), für deren Präparation die entsprechenden Pulver in einem einzigen Zelltiegel zusammengemischt und auf Temperaturen von 130-160 °C erhitzt wurden. Die Farbe der entstandenen Schicht erschien für das bloße Auge lediglich ein wenig dunkler als das Pulvergemisch, was auf einen recht kleinen Anteil an reagiertem Material hindeutete. Die Röntgenuntersuchung lieferte dann die Bestätigung für das Vorhandensein einer neuen Kristallstruktur, aber auch für den geringen und schlecht kristallisierten Anteil des CT-Materials an der Dünnschicht.

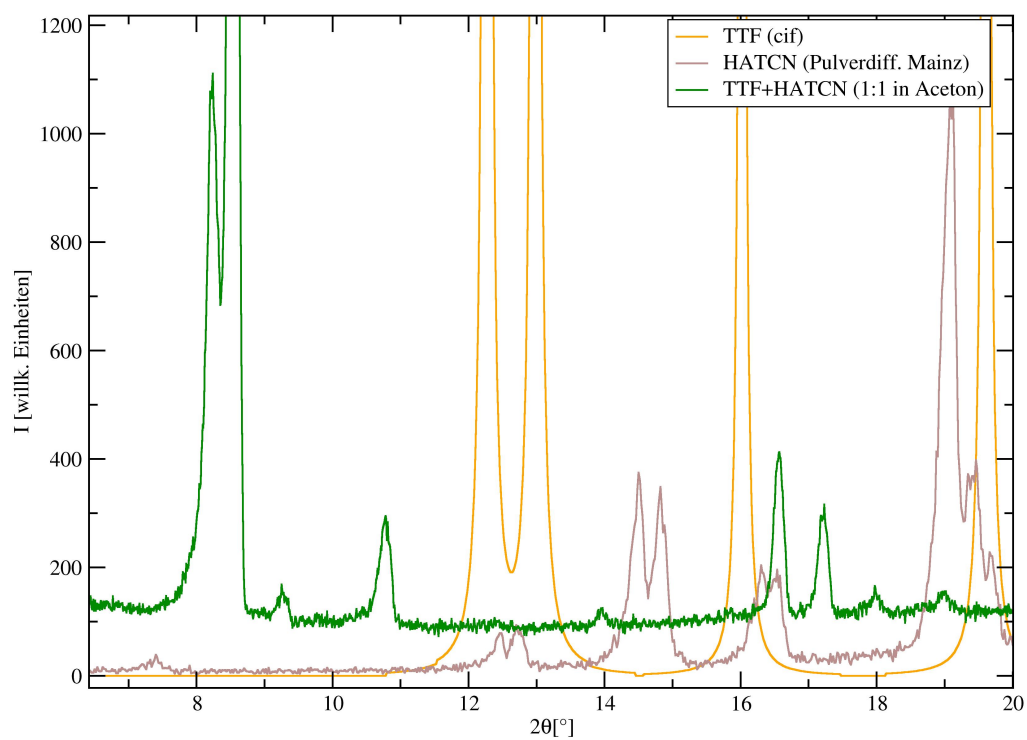
Ein Ansatz zur Lösungszüchtung in THF brachte hingegen keine Anzeichen für eine neue CT-Struktur.

ET + HATCN

Die Kombination aus ET und HATCN wurde per Lösungszüchtung (in DCE) sowie mittels Mörsern der Pulvermischung getestet. Lösungen stellten hier insofern ein Problem dar, als die beiden Moleküle nach den gemachten Vorversuchen (siehe Kap. 4.1) eigentlich inkompatibel hinsichtlich der Löslichkeit in den verfügbaren Lösungsmitteln waren. Was für das eine Molekül gut geeignet war, war für das andere ein schlechtes Lösungsmittel, und umgekehrt. Es wurde dennoch ein Ansatz gemacht, indem das für HATCN eher problematische DCE verwendet wurde und die Lösung

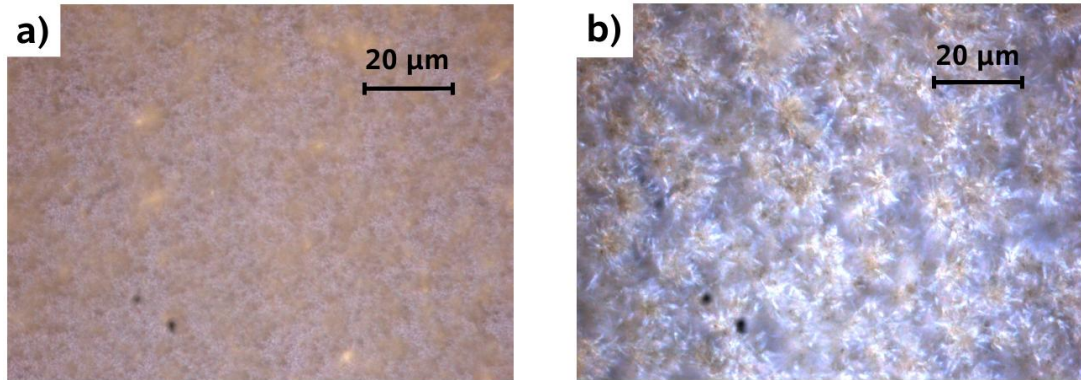


(a) Links: Dendritische Strukturen als Ergebnis eines 1:1-Ansatzes in Aceton. Rechts: Mikroskopaufnahme der grünen Kristall(it)e.

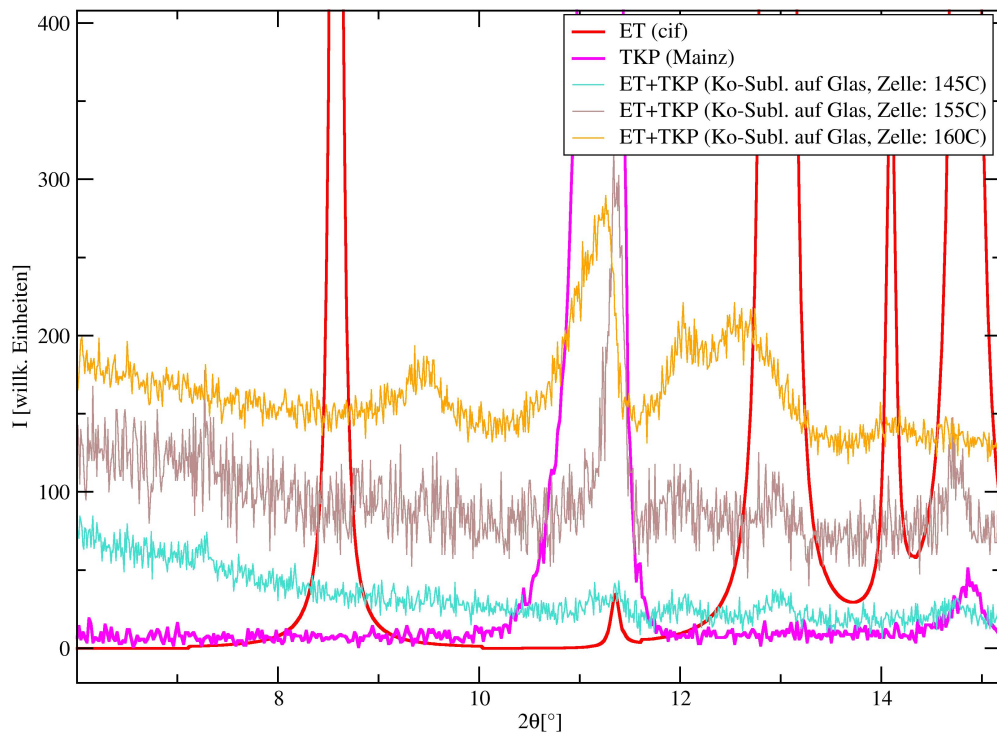


(b) Das Diffraktogramm des in (a) abgebildeten Materials zeigt eine Reihe neu auftretender Peaks und die gute Kristallinität der CT-Verbindung. In Übereinstimmung mit obigem Bild (praktisch ausschließlich grüne Farbe des Reaktionsprodukts) scheint die Reaktion nahezu vollständig abgelaufen zu sein.

Abbildung 6.11: Lösungszüchtung von TTF-HATCN.



(a) Mikroskopische Struktur der entstandenen Dünnschicht bei verschiedenen Zelltemperaturen: a) 140 °C, b) 160 °C.



(b) Diffraktogramme für drei unterschiedliche Zelltemperaturen. Bragg-Peaks bei ca. $7,3^\circ$, $9,5^\circ$ und 12° deuten auf eine neue Kristallstruktur hin, die aber gemäß Peakhöhe und -form eine eher schlechte Kristallinität besitzt.

Abbildung 6.12: Ko-Sublimation von ET und TKP aus der selben Zelle.

mittels Ultraschall, Magnetrührer und leichter Erwärmung “bearbeitet” wurde. Als Produkt entstanden separat ET-Kristalle und ein hellbraunes Pulver, dessen Farbe und Diffraktogramm auf HATCN hindeuten; eine CT-Reaktion fand hierbei also offenbar nicht statt.

Das Mörsern ließ ein dunkelgrünes Pulver entstehen, was eigentlich klar auf eine CT-Reaktion hindeutet. Da durch Mörsern ein mikrokristallines Material entsteht, ist ein Nachweis mittels Röntgendiffraktion allerdings problematisch und zeigte in diesem Fall auch keine neuen Peaks auf. Die Dünnschichtpräparation mit dem gemörserten Pulver als Quellmaterial ergab ebenfalls keine neuen Bragg-Peaks. Die Schicht war strukturell (Abb. 6.13) wie farblich eher mit dem hellbraunen Produkt aus der Lösung vergleichbar und damit mutmaßlich mehr oder weniger reines HATCN.

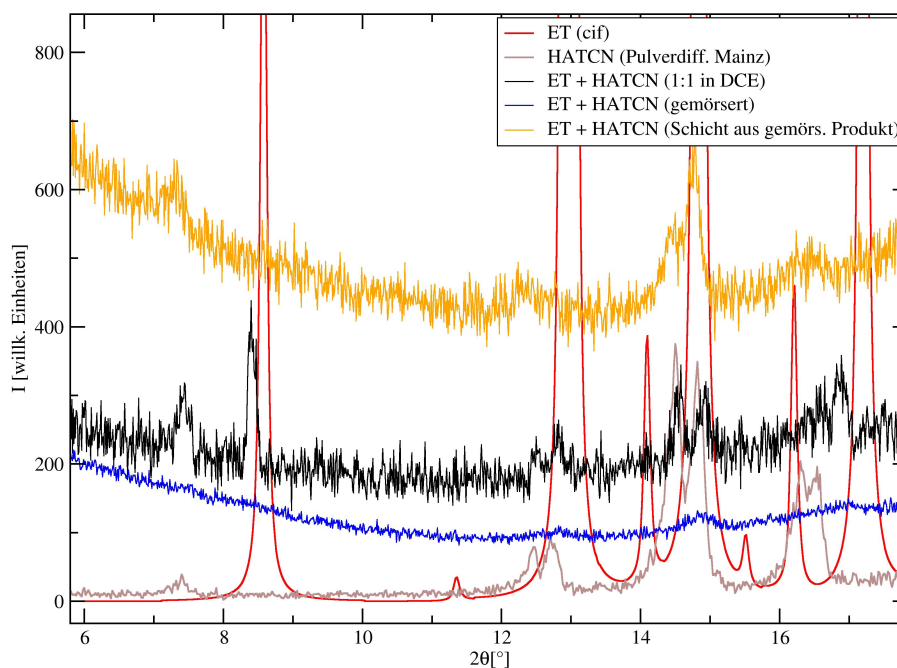


Abbildung 6.13: Diffraktogramme des Produkts aus der Lösungszüchtung von ET und HATCN sowie des gemörserten Pulvers und der daraus entstandenen Schicht. Während der Ansatz aus DCE und die Dünnschicht keine Hinweise auf einen Ladungstransfer gaben, ist das Ergebnis für das gemörserte Produkt mit Vorsicht zu genießen. Da hierbei generell nur mikrokristallines Material entsteht, sind nur sehr wenige und schwache Bragg-Peaks (trotz geringem Rauschen) überhaupt erkennbar, entsprechen aber offenbar keiner neuen Struktur. Da jedoch außerdem die Farbe des Produkts eigentlich einen Ladungstransfer nahelegte, kann eine CT-Verbindung aus ET und HATCN durchaus existieren, ist aber bei dieser Syntheseroute strukturell nicht nachweisbar.

ET + DTF

Bei der Reaktion von ET und DTF konnten zwei neue, jeweils schwarze CT-Systeme nachgewiesen und ihre Struktur bestimmt werden. Diese entwickelten sich im Verlauf

dieser Arbeit zu den am ausführlichsten studierten Verbindungen. Die CT-Reaktion konnte mit jeder der zuvor beschriebenen Synthesemethoden erreicht werden (siehe Diffraktogramme) und auch die Dünnschichtpräparation war realisierbar. Die dabei zu Beginn zunächst einmalig versuchte Methode der Ko-Sublimation aus einer Zelle brachte zudem unbeabsichtigt eine weitere Synthesemethode ans Licht, bei der gemischtes Pulver aus ET und DTF bei Erhitzung der Effusionszelle mittels Diffusion im festen Zustand einen Ladungstransfer vollzieht.

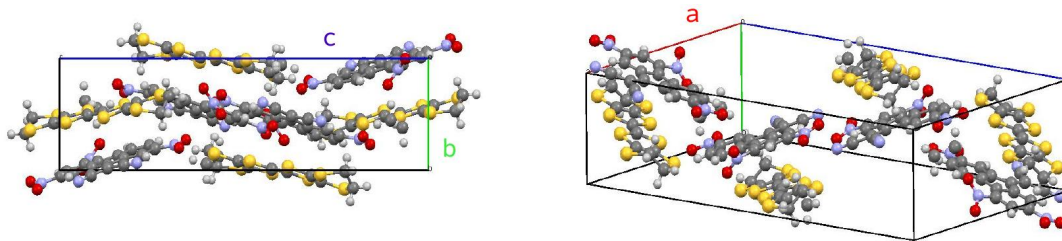
Die zwei gefundenen Phasen bzw. die entsprechenden Kristalle ließen sich weder farblich noch morphologisch voneinander unterscheiden. Ein Selektieren der gewünschten Einkristalle einer bestimmten Phase war also auf dieser Basis eigentlich nicht möglich. Als vorteilhaft erwies sich an dieser Stelle aber, dass die gezielte Synthese einer speziellen Phase durch Wahl des Lösungsmittels realisierbar war. So ergab sich bei Verwendung von DCM stets bevorzugt ET-DTF mit einer monoklinen Kristallstruktur, während DCE eine triklinen Phase zutage förderte (siehe Abb. 6.17). Speziell mittels Dampfdiffusion konnte von beiden Phasen eine Vielzahl von Einkristallen hoher Qualität gezüchtet werden.

Die Strukturbestimmungen wurden von M. Bolte vorgenommen und brachten folgende Resultate:

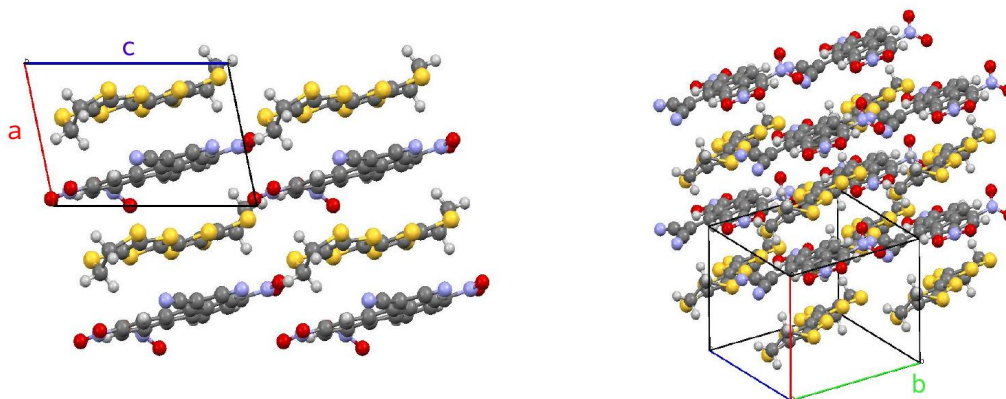
Das monokline ET-DTF kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist gemischte Donor-Akzeptor-Stapel im Verhältnis 1:1 auf. Die Einheitszelle besitzt die folgenden Parameter: $a = 15,64 \text{ \AA}$, $b = 7,15 \text{ \AA}$, $c = 26,46 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 100,3^\circ$. Daraus ergibt sich das recht große Volumen von $2913,95 \text{ \AA}^3$. Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch, dass die gemischten Stapel zwar eine gemeinsame Stapelachse besitzen, die Molekülebenen aber auf zwei verschiedene Weisen gegen diese Achse geneigt sind (siehe Abb. 6.14).

Triklines ET-DTF besteht ebenfalls aus gemischten Stapeln mit einem D-A-Verhältnis von 1:1, die hier allerdings auf eine einheitliche Weise gegen die gemeinsame Stapelrichtung geneigt sind. Die Struktur der Raumgruppe $P1$ weist folgende Zellparameter auf: $a = 7,24 \text{ \AA}$, $b = 9,63 \text{ \AA}$, $c = 10,83 \text{ \AA}$, $\alpha = 87,59^\circ$, $\beta = 77,09^\circ$ und $\gamma = 78,84^\circ$. Hieraus ergibt sich ein Zellvolumen von $721,55 \text{ \AA}^3$. Bemerkenswert erscheint, dass hier Lagen gleicher Moleküle existieren, die allerdings nicht parallel zu den Ebenen der Moleküle selbst liegen. Benachbarte Donoren oder Akzeptoren liegen also mit ihren Ebenen parallel zueinander, nur mit einem gewissen Versatz in Stapelrichtung (siehe Abb. 6.14). Die Anordnung liefert somit prinzipiell das Potential für einen erhöhten π -Orbital-Überlapp und somit erhöhte Leitfähigkeit in der entsprechenden Richtung (entlang der Lagen gleicher Moleküle).

Demgegenüber war bei der Dünnschichtpräparation das gezielte Herauspräparieren der jeweils gewünschten Phase nicht möglich. Aus der Deposition bei verschiedensten Bedingungen resultierte stets ein Phasengemisch aus monoklinen und triklinen Anteilen.



(a) Die monokline Phase. Links: Ansicht entlang der \vec{a} -Achse, die die Existenz gemischter Stapel verdeutlicht. Rechts: Darstellung der zwei unterschiedlichen Neigungswinkel der Moleküle gegen die Stapelrichtung.



(b) Die trikline Phase. Links: Ansicht entlang der \vec{b} -Achse mit klar erkennbar gemischter Stapelung. Rechts: Die im Ansatz erkennbare Ebenenstruktur mit Lagen gleicher Moleküle, die untereinander jeweils etwas versetzt angeordnet sind.

Abbildung 6.14: Kristallstrukturen der zwei gefundenen Phasen der Verbindung ET-DTF aus verschiedenen Blickwinkeln und inklusive der Geometrie der Einheitszellen.

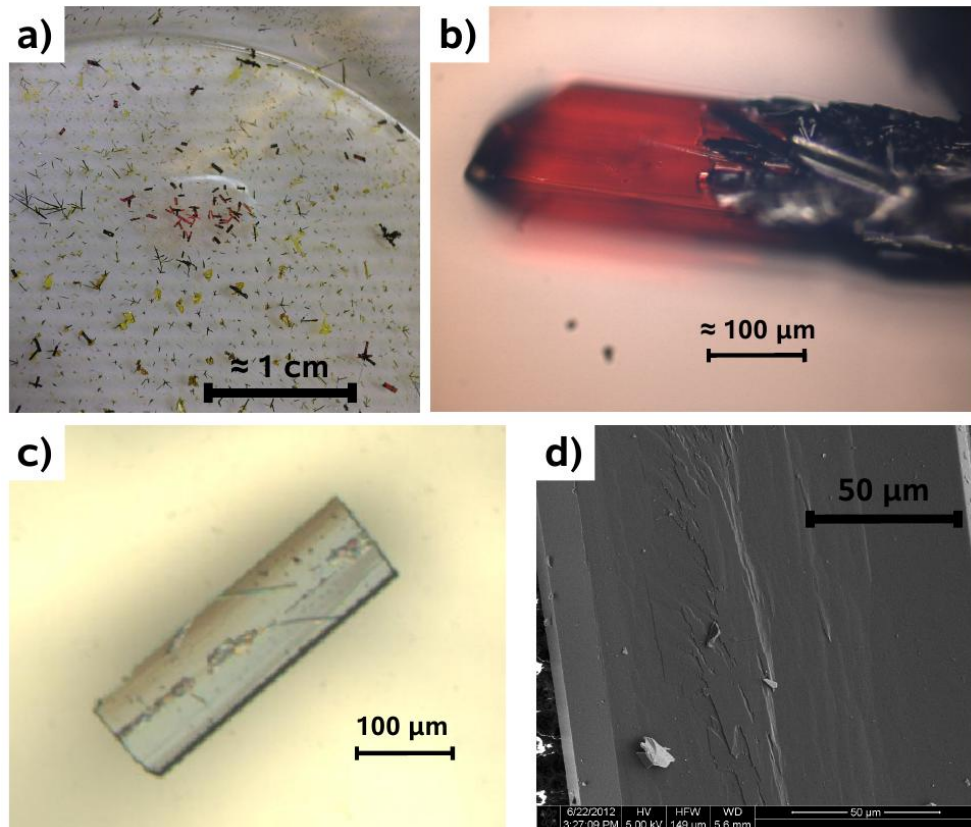


Abbildung 6.15: Lösungszüchtung von ET-DTF: a) Züchtung in DCE (1:1). Das Bild zeigt den eher seltenen Fall, dass im Reaktionsprodukt Donor (rot), Akzeptor (gelb) und die CT-Verbindung (schwarz) als gut separierte Kristalle vorliegen. b) Mögliche Problematik bei schwarz erscheinenden Kristallen: Je nach Ansatz können diese statt eines ET-DTF-Einkristalls eigentlich einen ET-Kristall mit ET-DTF als "Überzug" darstellen. c) Als Kontrast zu (b) ein typisches Beispiel für einen wirklichen ET-DTF-Einkristall. Da sich die Kristalle der zwei gefundenen Phasen morphologisch nicht unterscheiden ließen, kann keine Aussage über seine Kristallstruktur gemacht werden. d) Paradebeispiel für einen morphologisch sehr "gelungenen" ET-DTF-Kristall. Gezeigt ist hier die REM-Aufnahme der z.T. sehr glatten Oberfläche einer Seite eines Kristalls, der eine ähnlich balkenförmige Form wie derjenige in (c) besitzt.

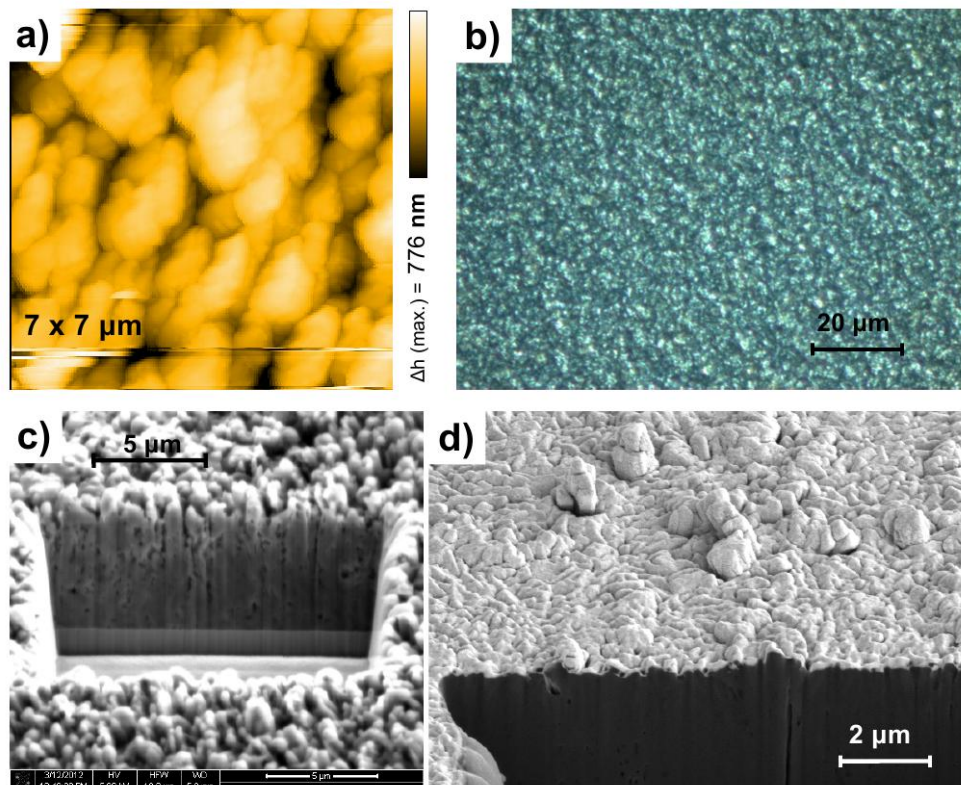


Abbildung 6.16: Dünnschichten aus vorreagiertem ET-DTF mit der typischen Oberflächenmorphologie: a) AFM-Aufnahme einer Schicht auf Glas, die mit einer Zelltemperatur von ca. 185 °C deponiert wurde. Die RMS-Rauigkeit betrug etwa 135 nm. b) Mikroskopaufnahme einer ET-DTF-Schicht auf Saphir(A) (60 °C) bei einer Zelltemperatur von 190 °C. c) REM-Aufnahme einer Schicht auf MgO (Bedingungen vergleichbar mit (b)), aus der mittels FIB ein Teil herausgeschnitten wurde. Der sichtbar gemachte Querschnitt zeigt die recht raue und z.T. poröse ET-DTF-Schicht (dunklerer Teil) und darunter (heller, scharf abgetrennter Bereich) das MgO-Substrat. d) Oberfläche und Teil eines FIB-Ausschnitts (dunkler Bereich) bei einer ET-DTF-Schicht im Rahmen der Kondensator-Präparation (siehe Kap. 8). Die zu diesem Zweck (als Elektrode) deponierte, ca. 100 nm dicke Goldschicht (heller Überzug) erhöhte in diesem Fall die Abbildungsqualität durch optimales Ableiten der Elektronen und gestattete so eine besonders scharfe Nahaufnahme der typischen Oberflächenstrukturen.

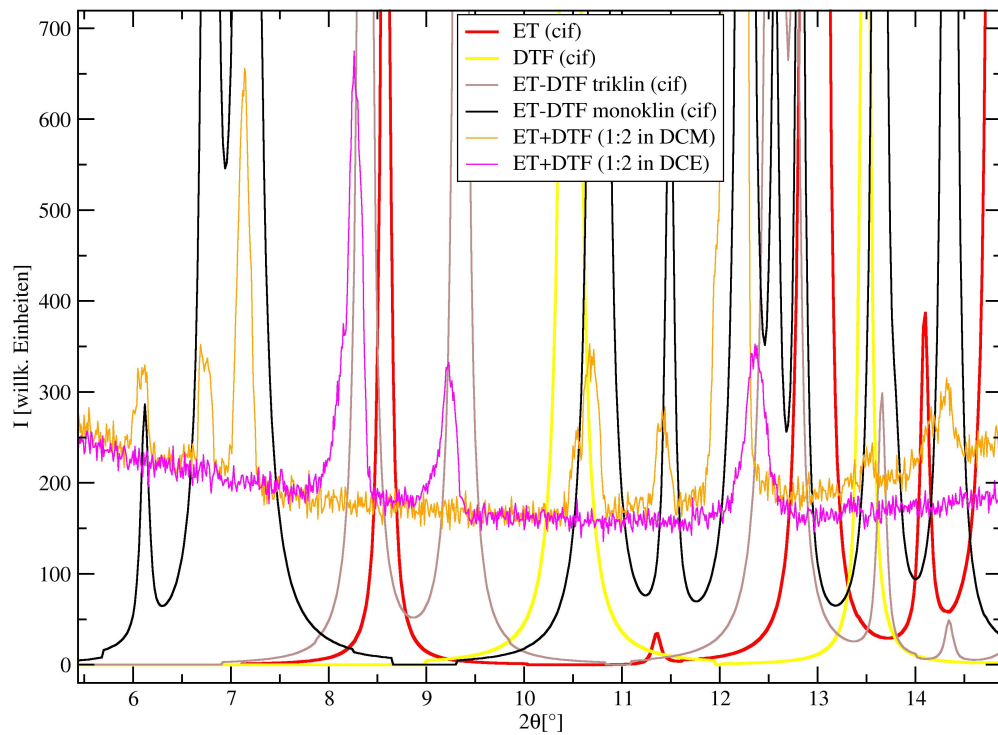


Abbildung 6.17: Die zwei gefundenen Phasen (monoklin und triklin) des ET-DTF auf Basis ihrer Strukturlösungen (\rightarrow cif) im Vergleich mit Zuchtergebnissen für die zwei Lösungsmittel (DCM und DCE), aus denen die zwei unterschiedlichen Phasen hervorgegangen sind. Die Zuordnung der Bragg-Peaks lässt sich für kleine Winkel zwar recht gut vornehmen, schon jenseits von ca. 12° ist eine Unterscheidung angesichts der Dichte an Peaks aber kaum mehr möglich; das Vorhandensein von Anteilen der jeweils anderen Phase ist somit durchaus vorstellbar.

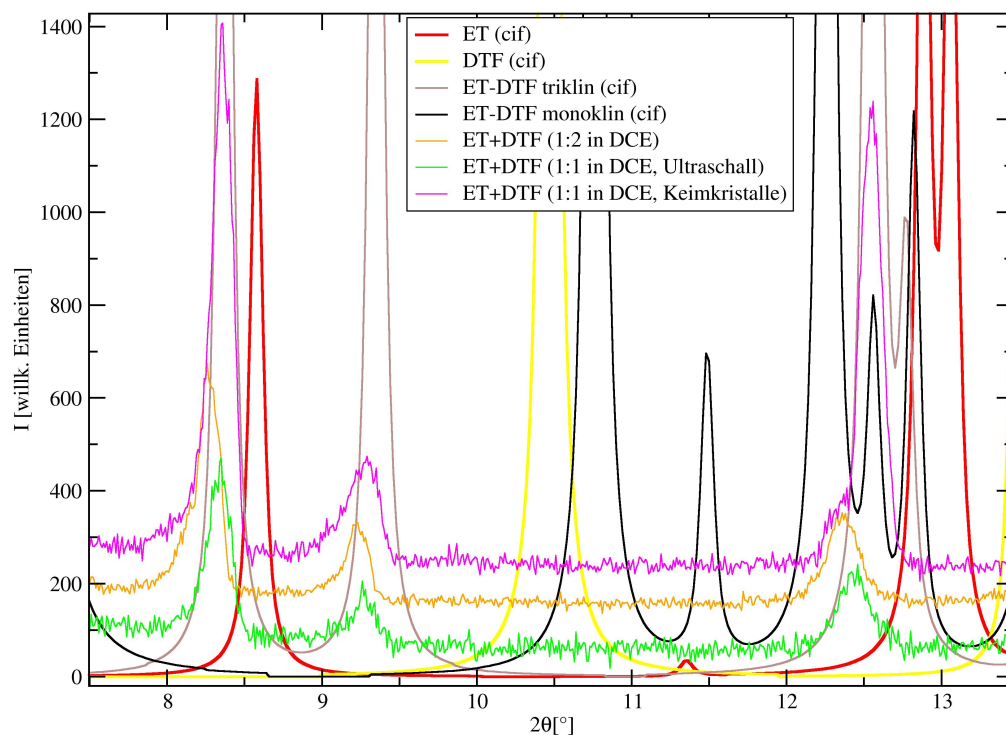


Abbildung 6.18: Vergleich der Diffraktogramme eines konventionellen Züchtungsansatzes von ET und DTF, eines ultraschall-unterstützten und eines mit kleinen, vorreagierten Keimkristallen. Im Falle des Zweiten zeigt sich erneut die Einsetzbarkeit der Ultraschall-Methode, wobei hier eine ähnliche Kristallinität wie bei einfacher Verdunstung erreicht wurde, obwohl keine größeren Einkristalle entstanden. Der Einsatz von vorreagiertem Material als Keimkristall(it)e in einer neuen Lösung brachte eine offensichtliche Verbesserung der Kristallinität des Materials (Pulvers) als Ganzes. Die Züchtung "besserer" Kristalle ist zwar der eigentliche Sinn der Methode, der Erfolg ist in diesem Fall allerdings nicht unbedingt garantiert, da sich die Kristalle auch wieder komplett lösen und dann sogar eine andere Phase entstehen könnte.

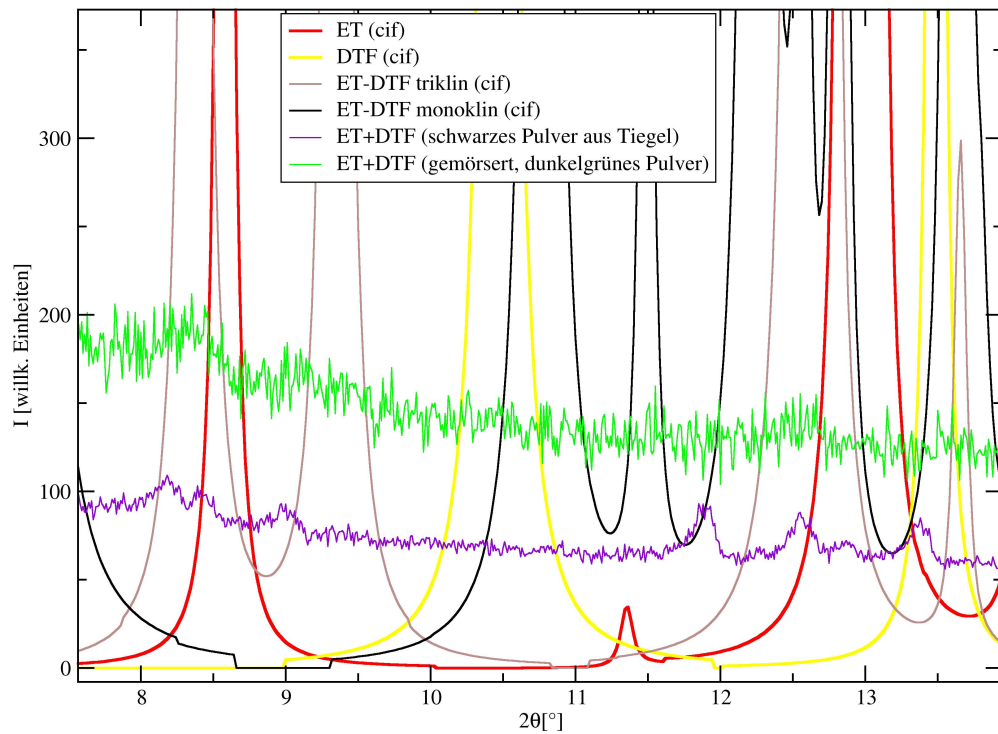


Abbildung 6.19: Diffraktogramme zweier mikrokristalliner ET-DTF-Produkte: Im Falle des Mörsers legte bereits die Farbänderung (siehe Abb. 4.2) eine CT-Reaktion nahe. Das Diffraktogramm deutet hier (ansatzweise) das Vorhandensein der triklinen Phase an. Das zweite Produkt war schwarzes Pulver, das nach einem Beschichtungsvorgang (bis ca. 190 °C), bei dem eine Ko-Sublimation aus einer Zelle versucht wurde, als nicht-sublimierter Rest im Tiegel der Effusionszelle verblieb. Farbe und Bragg-Peaks deuten darauf hin, dass das Pulver mittels Festkörperdiffusion eine CT-Reaktion innerhalb des Tiegels vollzog.

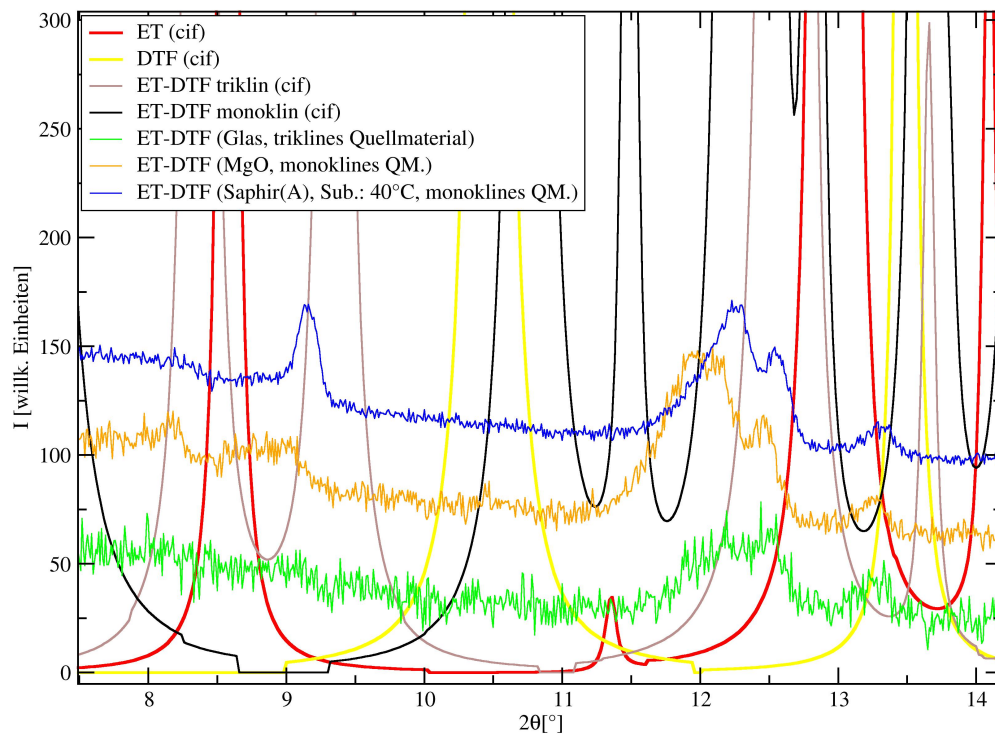
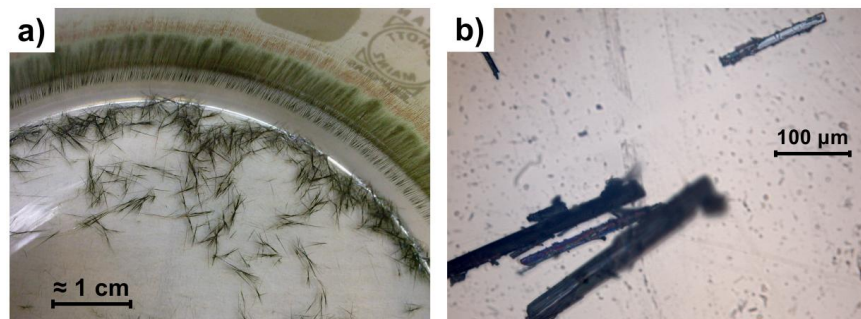


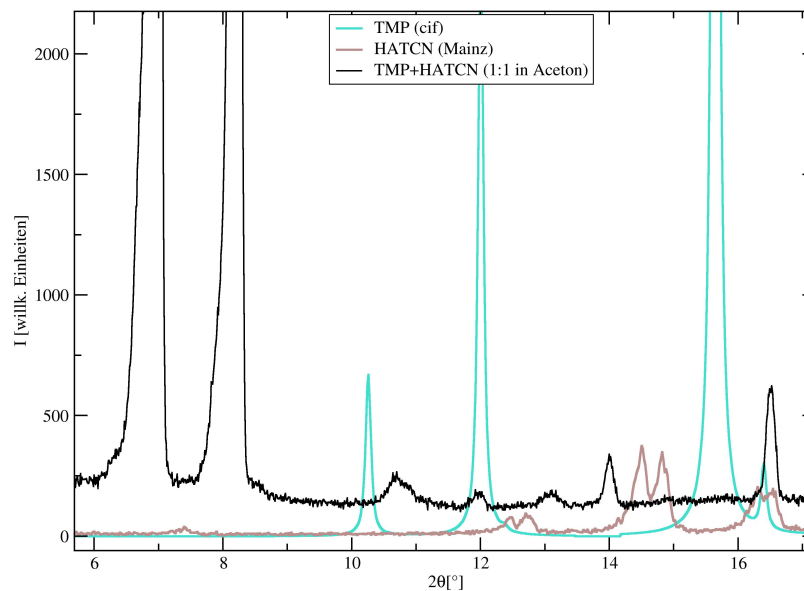
Abbildung 6.20: Diffraktogramme verschiedener ET-DTF-Dünnschichten (Zelle: jeweils 190 °C) auf unterschiedlichen Substraten mit verschiedenen Temperaturen. Entscheidend ist hier, dass offenbar die Verwendung von monoklinem oder triklinem ET-DTF als Quellmaterial keine signifikante Auswirkung auf die Anteile der beiden Phasen in der Dünnschicht zu haben scheint. Zwar könnte eine gewisse Substrat-Temperatur-Kombination eine der Phasen bevorzugen, tendenziell scheinen aber stets beide Phasen parallel zu wachsen, ähnlich wie es bei TMP-TCNQ der Fall ist. Auch dies bestätigt wiederum, dass Donor und Akzeptor selbst bei vorreagiertem Material separat sublimieren und das Wachstum primär von den Verhältnissen auf dem Substrat diktiert wird. Mit Blick auf Abb. 6.19 muss zudem in Erwägung gezogen werden, dass das Quellmaterial auch nach einer Vorreaktion noch eine gewisse Umwandlung in der Zelle mitmacht, womit seine tatsächliche Zusammensetzung bei der Sublimation ohnehin unbekannt wäre.

TMP + HATCN

TMP und HATCN ergaben bei Zucht in Aceton eine dunkelgrün bis schwarze CT-Verbindung, die in Form von sehr feinen Nadeln kristallisierte. Die Verbindung ähnelt in zweierlei Hinsicht der Kombination TTF-HATCN: Zum einen ist angesichts der Farbgebung und der Höhe/Schärfe der Bragg-Peaks der Anteil an reagiertem Material wie auch die Kristallinität ähnlich hoch (siehe Abb. 6.21). Zum anderen war auch hier eine Dünnschichtdeposition nicht möglich, was wiederum an den sehr unterschiedlichen Sublimationstemperaturen der Einzelkomponenten liegen dürfte, die sich hier um ca. 150 °C unterscheiden.



(a) Links: Nadelförmige Kristalle aus einem 1:1-Ansatz in Aceton. Rechts: Mikroskopaufnahme einiger dieser Kristalle.



(b) Diffraktogramm des Materials aus (a). Ähnlich wie bei TTF-HATCN ist die Reaktion wohl relativ vollständig abgelaufen und das Produkt besitzt eine hohe Kristallqualität.

Abbildung 6.21: Lösungszüchtung von TMP-HATCN.

TMP + DTF

TMP und DTF verbanden sich zu einer schwarzen CT-Verbindung, die in zwei verschiedenen strukturellen Phasen vorkam. Mit DCM als Lösungsmittel konnten routinemäßig Einkristalle hoher Qualität gezüchtet werden, die eine triklinische Kristallstruktur besaßen, welche von L. Wiehl bestimmt wurde. In dieser Phase bilden sich gemischte Donor-Akzeptor-Stapel ohne wirklich signifikante strukturelle Eigenheiten (siehe Abb. 6.22). Die Kristallisation erfolgte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molverhältnis von 1:1. Für die Einheitszelle gilt: $a = 7,73 \text{ \AA}$, $b = 10,88 \text{ \AA}$, $c = 20,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 75,94^\circ$, $\beta = 79,78^\circ$ und $\gamma = 72,47^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $1548,71 \text{ \AA}^3$.

Im Gegensatz dazu entstand mittels THF eine weitere Phase, bei deren Züchtung allerdings (wiederholt) keine für eine Röntgenmessung (zur Strukturlösung) adäquaten Einkristalle wuchsen. Die Kristallstruktur ist also bislang unbekannt.

Bei der Dünnschichtpräparation mittels vorreagiertem Pulver entstand, unabhängig vom verwendeten Quellmaterial, mit sehr deutlicher Bevorzugung die unbestimmte "THF-Phase". Die Kristallinität war bei den präparierten Schichten allerdings nicht ausreichend hoch, um eine mögliche Strukturbestimmung über ein Pulverdiffraktogramm vorzunehmen, da hierzu eine Mindestanzahl (typischerweise etwa 12 [165]) an eindeutig identifizierten Peaks notwendig ist.

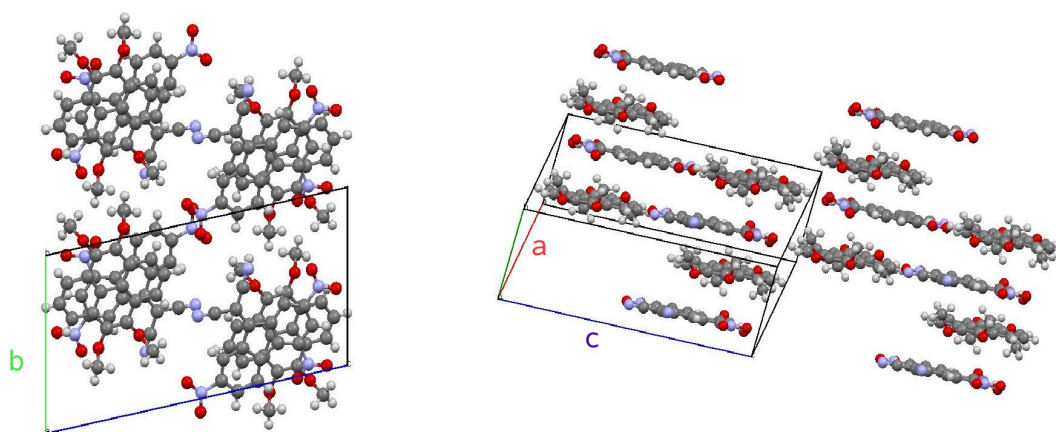


Abbildung 6.22: Aufbau der triklinischen TMP-DTF-Phase. Links: Blick entlang der \vec{a} -Achse, der sozusagen von oben die in den gemischten Stapeln übereinander liegenden TMP-/DTF-Moleküle zeigt. Rechts: Seitenansicht der gemischten Stapel. Erkennbar ist hier noch, dass innerhalb dieser Stapel Donor und Akzeptor gewissermaßen nicht perfekt übereinander liegen. Anders ausgedrückt sind die Mittelpunkte der D-/A-Moleküle gegenüber einer imaginären gemeinsamen Stapelachse jeweils ein gewisses Stück versetzt und ihre Ebenen leicht verkippt.

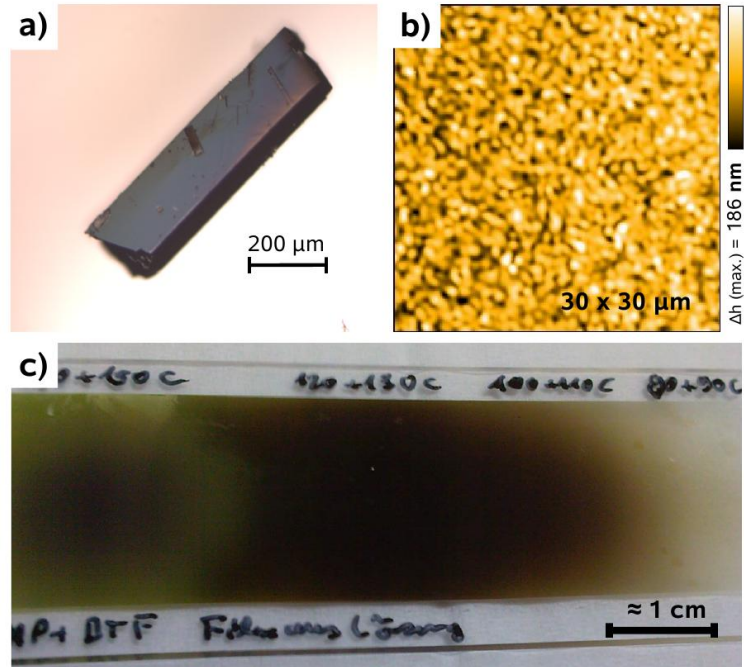


Abbildung 6.23: a) Typischer TMP-DTF-Kristall aus einer Züchtung in DCM. b) AFM-Aufnahme einer TMP-DTF-Dünnschicht auf Si/SiO₂ mit dem Pulver aus einem THF-Ansatz als Quellmaterial. Die Effusionszelle wurde hierbei mit 170 °C betrieben. Die Schicht wies eine Rauigkeit von ca. 31 nm auf. c) Fotografie der ersten TMP-DTF-Dünnschichtdeposition auf Glas, wiederum aus einem THF-Ansatz. Von rechts nach links lässt sich die Deposition als Funktion der Temperatur (durch Verschieben des Objektträgers) nachvollziehen. Während ab etwa 80 °C zunächst primär TMP deponiert wird, beginnt DTF ab ca. 100 °C einen signifikanten Beitrag zu leisten. Die zunehmende Schwärzung indiziert dann ein intensives Wachstum der CT-Verbindung, das im Bereich von 120-130 °C die stärkste Abscheidung lieferte.

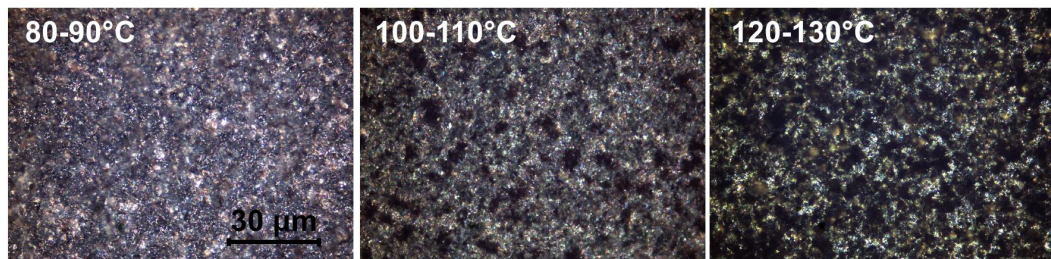


Abbildung 6.24: Mikroskopaufnahmen des Deponats aus Abb. 6.23c in verschiedenen Temperaturbereichen.

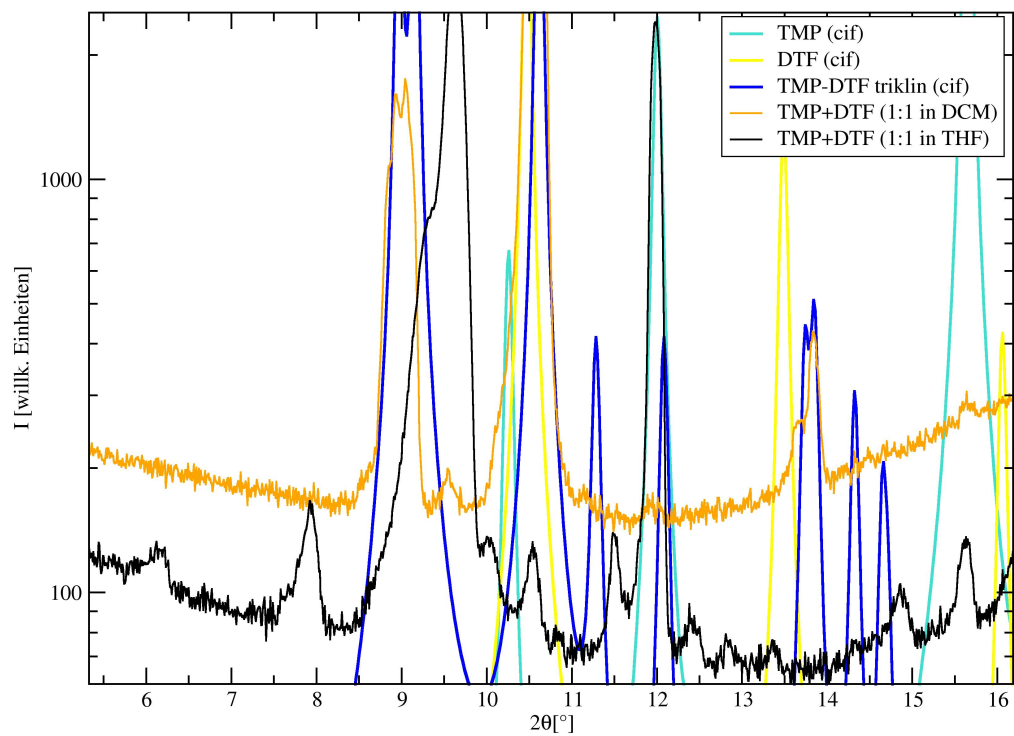


Abbildung 6.25: Verschiedene TMP-DTF-Ansätze im strukturellen Vergleich. Ansätze in DCM lieferten im wesentlichen Kristalle einer Phase, deren trikline Struktur auch bestimmt werden konnte. THF-Ansätze hingegen führten zu Material, das von einer zweiten Phase dominiert wird, deren Struktur aber aufgrund schlechten Einkristallwachstums nicht zu bestimmen war.

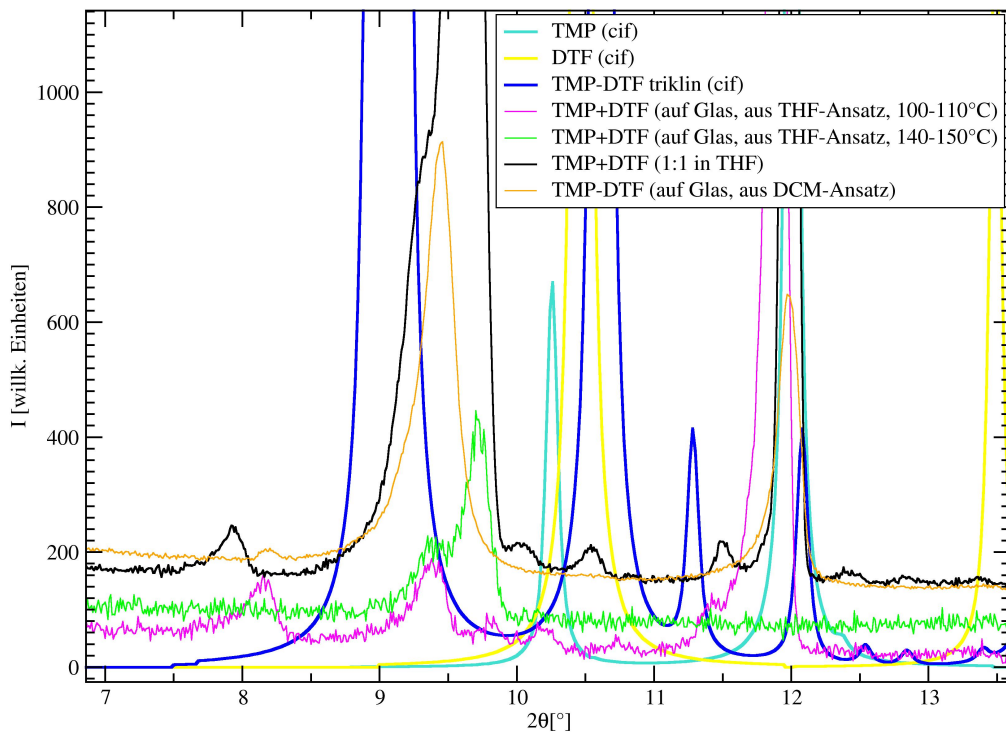


Abbildung 6.26: Diffraktogramme verschiedener TMP-DTF-Dünnschichten auf Glas. Der Vergleich der Daten von verschiedenen Quellmaterialien, also unterschiedlichen Ansätzen bzw. Phasen, deutet auf eine klare Bevorzugung der unbekannteren “THF-Phase” hin. Die beiden Schichten aus einem THF-Ansatz entsprechen denjenigen aus den Abb. 6.24 und 6.23c. Wie sich in Letzterer bereits andeutete, ist bei niedrigeren Temperaturen noch ein merklicher TMP-Anteil präsent, während die höchste verwendete Temperatur dann fast ausschließlich die THF-Phase liefert. Aber auch bei Verwendung des triklinen “DCM-Materials” (bei vergleichbaren Temperaturen) ist in der Schicht lediglich die THF-Phase sowie eine TMP-Verunreinigung nachweisbar. Das Fehlen der triklinen Phase wird insbesondere durch die Abwesenheit des ansonsten sehr dominanten Peaks (vgl. Abb. 6.25) bei ca. $10,6^\circ$ verdeutlicht.

TMP + TCNQ

Die Verbindung aus TMP und TCNQ stellte hinsichtlich der Synthese einen interessanten Sonderfall dar. Im Gegensatz zu allen anderen Systemen war hier die Dünnschichtpräparation die eindeutig günstigere Methode zur Bildung eines CT-Komplexes. Während hierbei durch Ko-Sublimation aus einer einzigen Zelle routinemäßig CT-Dünnschichten von bemerkenswerter Kristallinität ermöglicht wurden, gestaltete sich die Einkristallzüchtung als vergleichsweise schwierig bzw. unzuverlässig. Lediglich in einem (wiederum bemerkenswerten) Ausnahmefall konnte von D. Chercka (MPI) ein relativ großer, schwarzer Einkristall (siehe Abb. 6.28) sowie mehrere kleinere Exemplare gezüchtet werden. Auf deren Basis wurde eine Strukturbestimmung vorgenommen, die eine monokline Phase der Raumgruppe $C 2/c$ mit gemischten Stapeln und einer 1:1-Stöchiometrie ergab (Abb. 6.27). Die Parameter der Einheitszelle lauten: $a = 14,24 \text{ \AA}$, $b = 14,67 \text{ \AA}$, $c = 13,26 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 115,85^\circ$. Das Zellvolumen beträgt somit $2493,43 \text{ \AA}^3$.

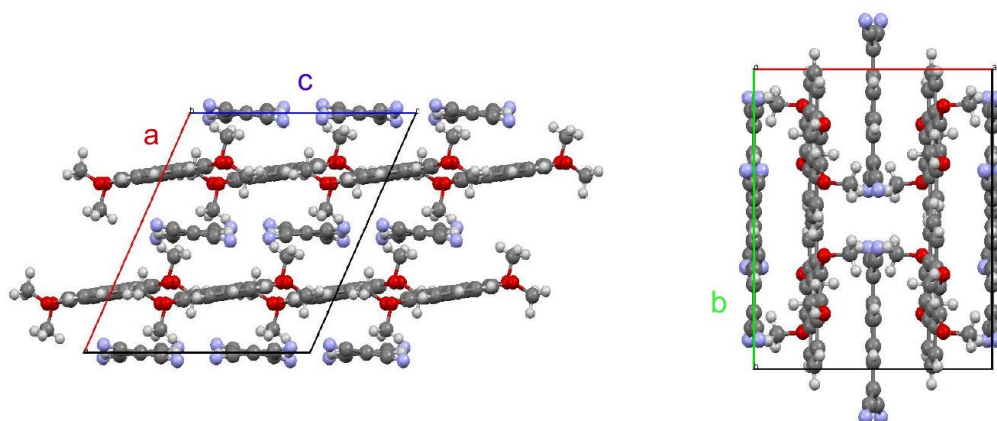


Abbildung 6.27: Struktur der bekannten TMP-TCNQ-Phase. Links: Blick entlang der \vec{b} -Achse mit den schräg stehenden, gemischten Stapeln, in denen die Moleküle entlang der Stapelachse deutlich gegeneinander versetzt liegen. Rechts: Blick entlang der \vec{c} -Achse.

Dünnschichten wiederum stellten offenbar in praktisch allen Fällen unterschiedlich zusammengesetzte Mischungen aus mindestens zwei Phasen dar, von denen eine der zuvor bestimmten monoklinen Phase entspricht. Dies wird deutlich, wenn man das theoretische Diffraktogramm der ermittelten Struktur mit einem der Schichten vergleicht (\rightarrow Abb. 6.35), da stets eine Reihe von Peaks existiert, die weder der monoklinen Phase noch TMP oder TCNQ zuzuordnen sind. In den abgebildeten Diffraktogrammen wird dies insbesondere durch den Peak bei ca. $12,9^\circ$ deutlich, der z.T. extrem gut ausgeprägt ist und gewissermaßen als Fingerabdruck dieser unbekannt Phase(n) dient. Gestützt wird der Befund darüber hinaus durch die fehlgeschlagenen Versuche der Strukturbestimmung aus pulverförmigem Material. Hierzu wurden verschiedene deponierte Schichten mittels einer Rasierklinge von den Substraten ge-

kratzt und in eine Glaskapillare (Durchmesser: 0,5 mm) gefüllt. Bei der von S. Bekö angestrebten Strukturlösung wurde zunächst jeweils ein Diffraktogramm (Messzeit: ca. 12 Std.) des Pulvers aufgenommen, das als Basis für die software-basierte Identifizierung der Peaks (Miller-Indizes der zu bestimmenden Struktur) dienen sollte. Für diese Messung kam ein "STOE Stadi-P"-Diffraktometer zum Einsatz, das in Transmission und mit Cu-K α_1 -Strahlung sowie einem Ge(111)-Monochromator arbeitete. In sämtlichen Fällen konnte von den entsprechenden Programmen keine Indizierung der Peaks vorgenommen werden. Dies galt auch für den Fall, dass Peaks der aus der Einkristallphase bestimmten Struktur bewusst ignoriert wurden.

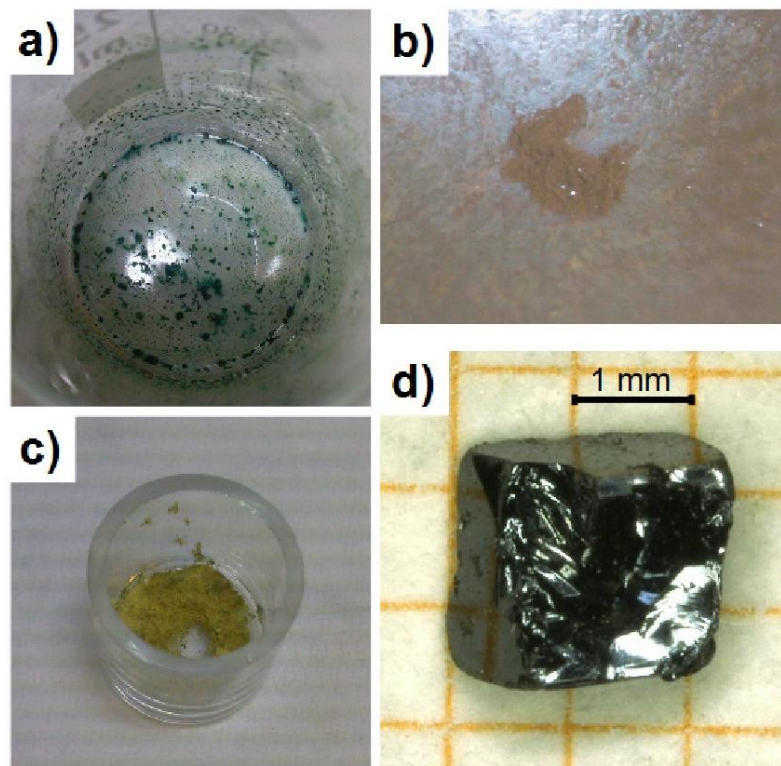


Abbildung 6.28: Verschiedene Ergebnisse der Synthese von TMP-TCNQ. a) Lösungszüchtung in THF: Die deutliche Farbänderung gegenüber der zu Beginn gelben Lösung suggeriert eine CT-Reaktion, die Röntgendiffraktion zeigte jedoch nur einige wenige, äußerst schwache Bragg-Peaks, die eventuell einer neuen Phase zuzuordnen sein könnten. Zudem konnten aus dem gezeigten Produkt keine nutzbaren (Strukturbestimmung, Transportmessungen,...) Einkristalle gewonnen werden. b) Kleine Menge einer gemörserten Mischung aus TMP- und TCNQ-Pulver. Die hier bereits nach ca. 5-10 Min. kontinuierlichen Mörserns entstandene Farbe entspricht der der Dünnschichten bei Zelltemperaturen im Bereich von ca. 70-90 °C. c) Quellmaterial im Tiegel der Effusionszelle nach einem mehrstündigen Depositionsexperiment mit Temperaturen bis zu etwa 100 °C. Die gegenüber dem (hell)gelben Ausgangsmaterial lediglich marginal veränderte Farbe verdeutlicht, dass im Gegensatz zu ET-DTF und dem im nächsten Abschnitt beschriebenen TMP-F₄TCNQ hierbei in der festen Phase praktisch keine CT-Reaktion stattfindet. d) Der absolute Ausnahmefall einer gelungenen TMP-TCNQ-Kristallzüchtung in DCM (Dampfdiffusion), die den hier gezeigten, im Vergleich außerordentlich großen Einkristall erbrachte (Züchtung von D. Chercka). Das synthetisierte Material, das noch aus einigen weiteren, kleineren Kristallen bestand, ermöglichte die Strukturbestimmung der monoklinen Phase.

Das Depositionsverhalten von TMP-TCNQ war in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert und wurde eingehend untersucht. Die zuvor ermittelte minimale Zelltemperatur für eine kontinuierliche, sichtbare Deposition der Einzelkomponenten betrug in beiden Fällen (bei gleichem Abstand Zelle-Substrat) ca. 90 °C. TCNQ-Dünnschichten besitzen eine gelbe Farbe, TMP-Schichten erscheinen in einem sehr hellen Beige. Eine unreaktierte Mischung der beiden Moleküle auf dem Substrat würde dann ein hellgelbes Material ergeben, wie es auch bei der Mischung der Pulver im Tiegel der Fall ist. Die Beobachtung war allerdings, dass die (Ko-)Sublimation des Pulvergemischs mit der selben Kammer und dem selben Abstand zum Substrat bereits oberhalb von gut 65 °C eine sichtbare Dünnschicht entstehen lässt. Deren Farbe liegt je nach Zelltemperatur und Schichtdicke zwischen einem helleren Rotbraun und Schwarz. Während im Bereich von 70 °C noch ein helleres Deponat vorliegt, entsteht mit zunehmender Temperatur ein immer dunkleres Braun und spätestens jenseits von 100 °C eine nahezu schwarze Schicht. Da nach Abschluss eines Depositionsvorgangs das Material in der Zelle eine praktisch unveränderte Färbung aufwies (siehe Abb. 6.28c), muss die CT-Reaktion also auf dem Substrat abgelaufen sein. Infolge dieser Reaktion entstehen also Donor-Akzeptor-Paare, die durch eine höhere Masse und stärkere Bindung (durch die größere Ausdehnung der Struktur, siehe Kap. 5.3.1) einen höheren Haftkoeffizienten besitzen und offenkundig deutlich weniger leicht desorbieren, was die deutliche Abscheidung schon bei relativ geringen Sublimationsraten erklärt.

Die Sublimation des monoklinen Materials aus der erfolgreichen Kristallzüchtung ergab qualitativ die gleiche Mischung von Phasen wie die Ko-Sublimation.

Hinsichtlich eines möglichen Wachstums der Einzelkomponenten (parallel zur CT-Bildung) und damit einer "Kontamination" der CT-Phase sind mehrere Aspekte zu berücksichtigen. Bei niedrigeren Temperaturen (ca. 70 °C) deuteten einerseits die Diffraktogramme auf einen dominierenden Anteil der bekannten, schwarzen Phase hin, andererseits erschienen die Schichten auch bei längerer Deposition (also größeren Schichtdicken) wie erwähnt eher heller und bräunlicher. Lässt man unbekannte, anders gefärbte Phasen außer Acht, so dürfte gemäß der Farbgebung in diesem Temperaturbereich also ein gewisser Beitrag von TMP- und TCNQ-Anteilen existieren, die allerdings in den Diffraktogrammen nicht direkt zu erkennen sind. Es ist allerdings definitiv vorstellbar, dass in diesem Fall bereits entstandenes TMP-TCNQ gewissermaßen als Substrat für die Einzelkomponenten dient und TMP/TCNQ daher dann auch bei deutlich geringeren Temperaturen als auf den anorganischen Substraten wachsen kann. Bei höheren Temperaturen erscheinen die Schichten zwar praktisch schwarz, die Diffraktogramme dagegen zeigen zusätzliche Beiträge von TMP und TCNQ. Die neben der Verbesserung der Kristallinität der Aufreinigung (durch stärkere Desorption der leichteren Einzelkomponenten) der Schichten dienende Substratheizung konnte diese Beiträge zumindest reduzieren, ein wirklich phasenreines Deponat scheint allerdings schwer realisierbar zu sein.

Die Präparation einer TMP/TCNQ-Doppelschicht (in der Mini-MBE-Kammer) lieferte, selbst nach anschließendem Tempern, keine Hinweise auf eine CT-Reaktion am Interface.

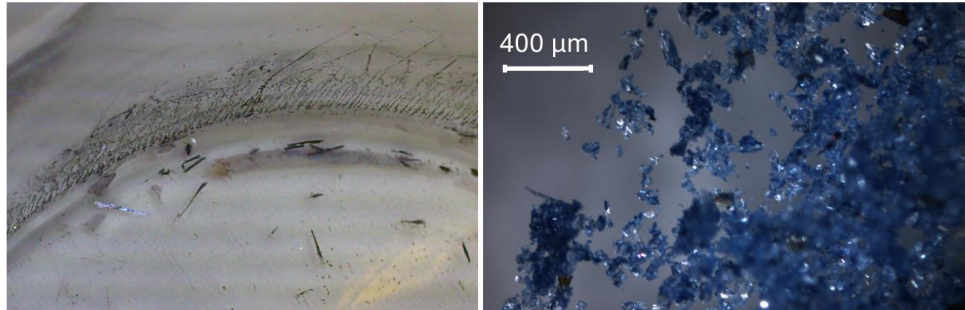


Abbildung 6.29: Spezialfälle bei der Lösungszüchtung von TMP-TCNQ. Links: Vergleichsweise große, violett schimmernde Kristalle aus einem 1:1-Ansatz in Acetonitril. Die größeren Exemplare besitzen Längen von einigen mm. Rechts: Kristallite eines blauen Pulvers, das aus einer 1:2-Züchtung in DCM (Dampfdiffusion) entstand, wobei durch Mörsern synthetisierte TMP-TCNQ-Kristallite zur Keimung verwendet wurden. In beiden Fällen konnten bei dem gezeigten Material keine Bragg-Peaks ausgemacht werden, die auf eine bislang unbestimmte Phase hindeuten würden.

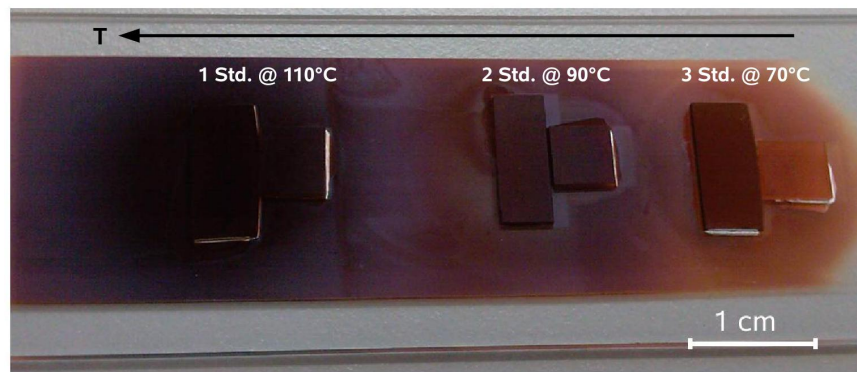


Abbildung 6.30: Glasträger mit aufgeklebten Substraten und darauf deponierten Dünnschichten aus kochsublimiertem TMP-TCNQ, die sich zwischen den Substraten z.T. überlagern. Das Ziel war ein systematischer Vergleich verschiedener Depositionszeiten, -temperaturen und Substrate. Es wurde an drei Positionen jeweils ein Si/SiO₂- (links) und ein Saphir(R)-Substrat (rechts, Fläche ca. 0,5 x 0,5 mm) direkt nebeneinander aufgeklebt, sodass der Molekularstrahl beide Substrate zugleich bedecken konnte und damit die Bedingungen für beide möglichst identisch sein würden. An den drei Stellen wurde bei 70 °C für 3 Stunden, bei 90 °C für 2 Std. und bei 110 °C für 1 Std. deponiert.

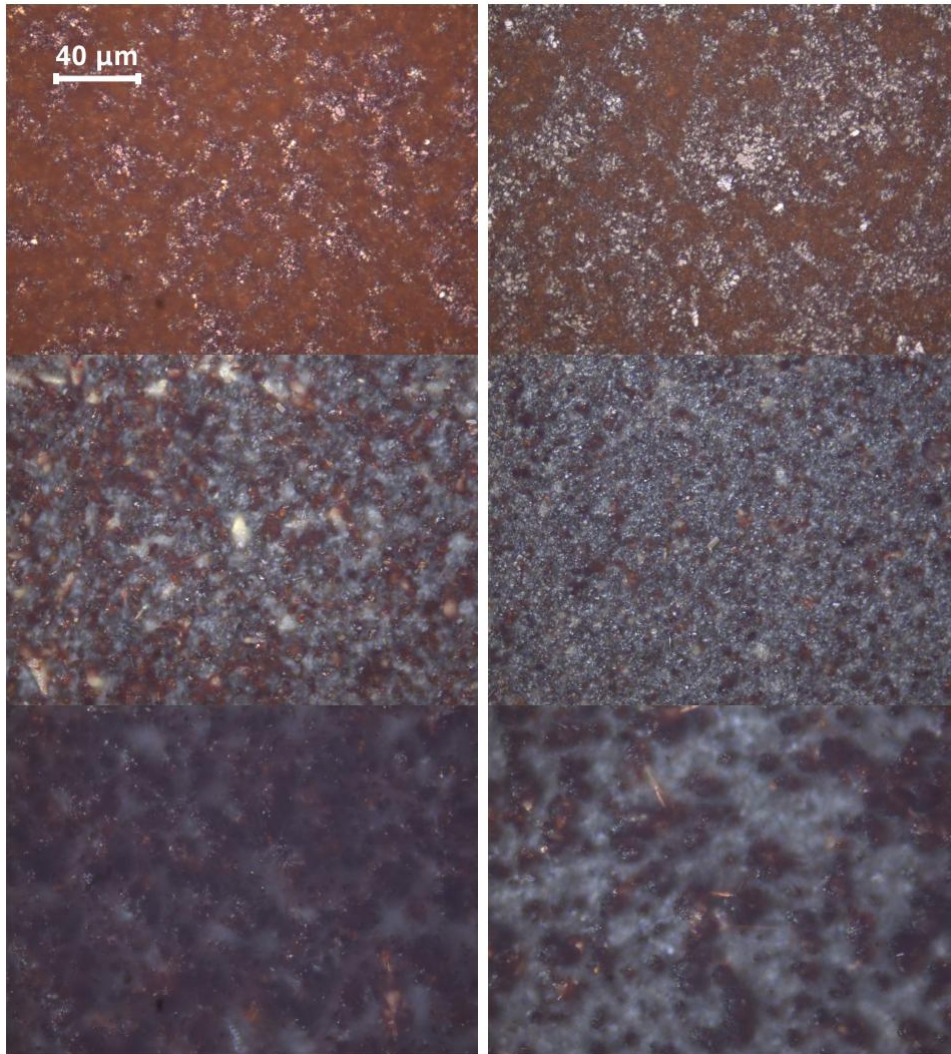
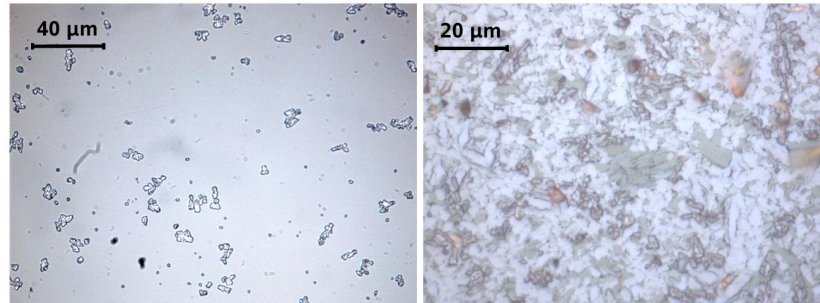
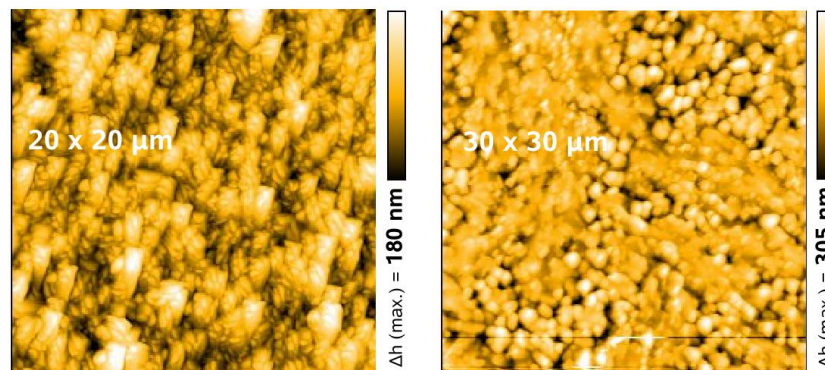


Abbildung 6.31: Die in Bild 6.30 gezeigten Proben unter dem Mikroskop. Die linke Spalte zeigt die Deponate auf Si/SiO₂ mit nach unten zunehmender Temperatur, die rechte Spalte in selbiger Weise die Schichten auf Saphir(R)-Substraten. Im Wesentlichen sind hier keine prinzipiellen morphologischen Unterschiede zwischen den Substraten zu erkennen. Bei den beiden höheren Temperaturen deutet sich allenfalls an, dass das Wachstum größerer Strukturen ("Hügel" oder Inseln auf einem glatteren Untergrund) auf Si/SiO₂ schneller vonstatten geht. In allen Fällen scheint sich zunächst eine glattere Schicht gewissermaßen als "Grundierung" zu bilden, auf der dann größere Gebilde bzw. sogar separat erkennbare Kristallite wachsen, die speziell bei der höchsten Temperatur für eine sehr hohe Rauigkeit sorgen.



(a) Mikroskopaufnahmen von TMP-TCNQ-Deponaten mit sehr unterschiedlichen Bedingungen. Das linke Bild zeigt lediglich in Form kleiner Inseln gewachsenes Material auf Glas, das bei einer Zelltemperatur von 65 °C deponiert wurde. Mit bloßem Auge war hier auf dem Substrat eine hellrote Färbung zu erkennen, sodass man auch bei einer derart geringen Sublimationstemperatur bereits davon ausgehen kann, dass TMP-TCNQ gewissermaßen auf der Oberfläche synthetisiert wird und die Schicht nicht nur aus TMP und/oder TCNQ besteht. Rechts ist die Struktur einer auf Glas (bei 45 °C) mit 90 °C Zelltemperatur deponierten Schicht zu sehen. Die sich hier andeutende inhomogene Zusammensetzung hinsichtlich verschiedener Wachstumsstrukturen wird später durch die Röntgenmessungen bei den gleichen Deponaten prinzipiell bestätigt.



(b) AFM-Aufnahmen unterschiedlicher Schichten. Links: Ein bei 69 °C auf Si/SiO₂ gewachsenes Deponat mit einer RMS-Rauigkeit von 33 nm. Rechts: Bei 90 °C Zelltemperatur und 45 °C Substrattemperatur auf Si/SiO₂ deponierte Schicht mit einer Rauigkeit von 52 nm. Im Vergleich zeigt letztere Schicht die aufgrund der höheren Depositionsrate zu erwartende größere Rauigkeit. Allerdings ist im Falle der sehr niedrigen Depositionstemperatur von 69 °C, die nahe der für ein kontinuierliches Schichtwachstum minimal notwendigen Zelltemperatur (> ca. 65 °C) lag, ebenfalls kein wirklich glattes Wachstum zu erkennen. Es scheint also unter diesen Bedingungen kaum möglich zu sein, eine das Substrat vollständig bedeckende Schicht mit einer wirklich glatten Morphologie zu verbinden.

Abbildung 6.32: Verschiedene Morphologien von ko-deponierten TMP-TCNQ-Dünnschichten.

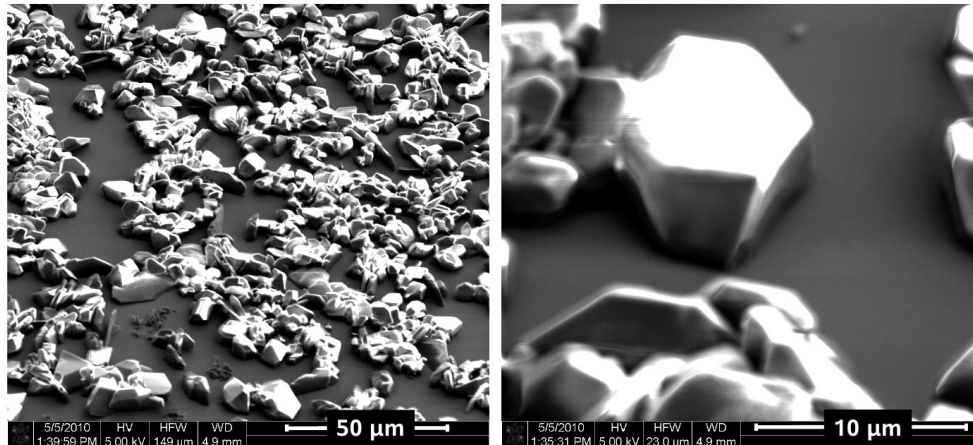


Abbildung 6.33: REM-Abbildungen einer TMP-TCNQ-Schicht. Links: Teil der auf Si/SiO₂ gewachsenen Schicht aus Abb. 6.31 mit 70 °C Depositionstemperatur. Die REM-Aufnahme untermauert, dass in diesem niedrigen Temperaturbereich z.T. noch keine vollständige Bedeckung vorliegt, sich aber dreidimensionale Inseln bilden. Das Wachstum scheint hier also vom Typ “Volmer-Weber” zu sein. Eine EDX-Messung dieses Bereichs ergab ein Stickstoff:Sauerstoff-Verhältnis von nahezu 1:1. Diese sind jeweils die Elemente, die als Fingerabdruck für TMP (vier O-Atome) und TCNQ (vier N-Atome) dienen. Für diesen Fall ist daher zu vermuten, dass sich im wesentlichen nur Phasen mit dieser Stöchiometrie auf der Oberfläche bilden, was zumindest im Falle der monoklinen Phase ja auch tatsächlich der Fall ist. Rechts: Kleinerer Ausschnitt der selben Schicht. Die größere, regelmäßige Struktur ist mutmaßlich eine Insel aus reinem TMP, da eine EDX-Messung in diesem Bereich einen hohen Sauerstoffanteil und praktisch keinerlei Stickstoff zeigte.

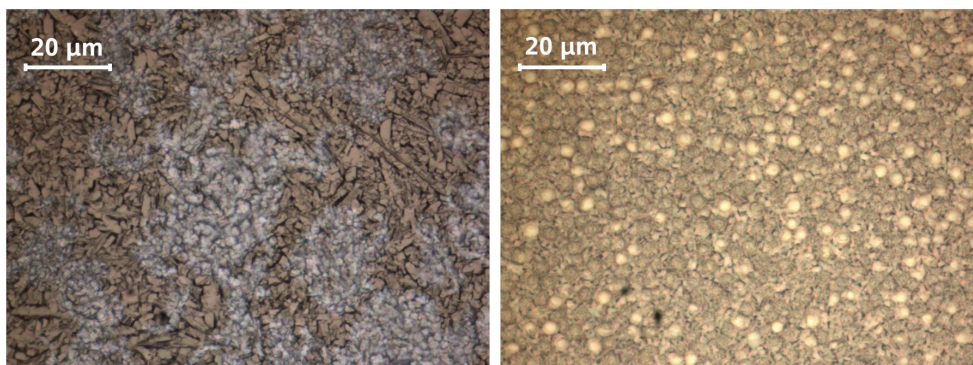


Abbildung 6.34: Mikroskopaufnahmen zweier Doppelschichten, bei denen auf eine TMP-Schicht eine TCNQ-Schicht folgte (Deposition bei 140/160 °C in Mini-MBE). Links ist eine Doppelschicht auf Saphir(A) zu sehen, rechts eine auf Si/SiO₂. Die Abbildung zeigt den eher ungewöhnlichen Fall, dass Deponate auf zwei verschiedenen Substraten (bei etwa gleichen Depositionsparametern) fundamental unterschiedliche Oberflächenstrukturen zeigten. Da die Röntgendiffraktion keine Hinweise auf einen Ladungstransfer lieferte, wurde dieses Verhalten allerdings nicht weiter untersucht.

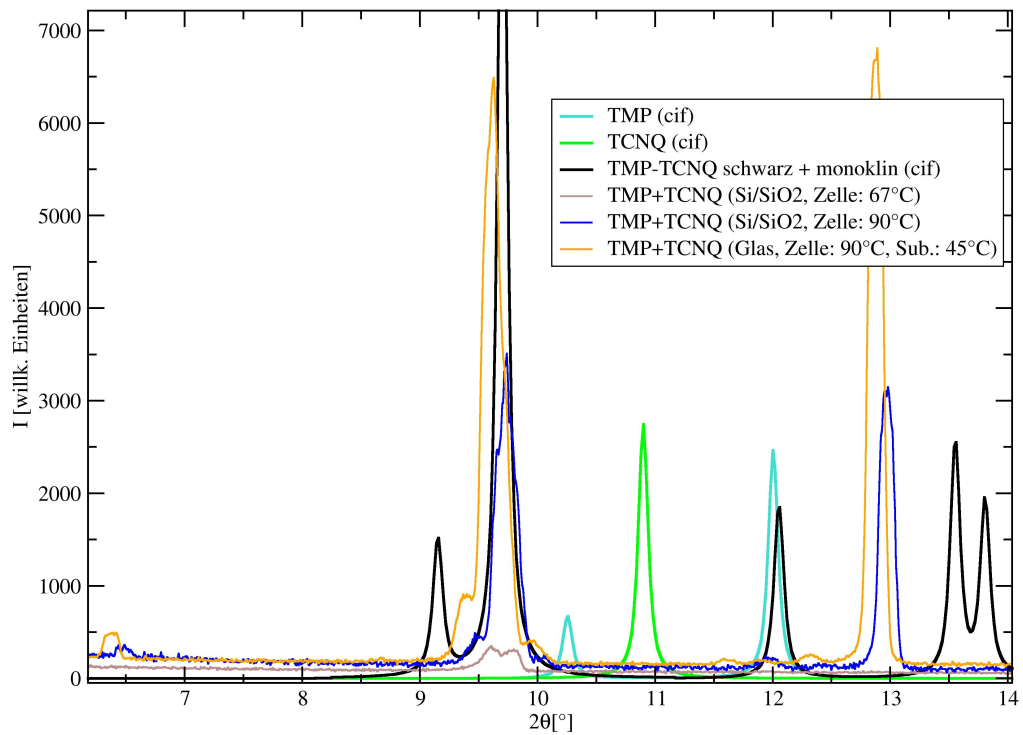


Abbildung 6.35: Die auf Basis der Einkristallzüchtung bestimmte, monokline TMP-TCNQ-Struktur im Vergleich mit unterschiedlichen Schichten aus der Ko-Sublimation. Während bei 67 °C allenfalls die scheinbare Spaltung des Peaks bei 9,7 ° auf eine Abweichung von dieser Struktur hindeutet, ist bei 90 °C bereits sehr deutlich die Präsenz einer zusätzlichen Phase zu erkennen, die sich speziell durch den Peak bei ca. 12,9° zeigt. Eine zusätzliche Substratheizung verbessert die Kristallinität und lässt dabei weitere unidentifizierte Peaks zum Vorschein kommen.

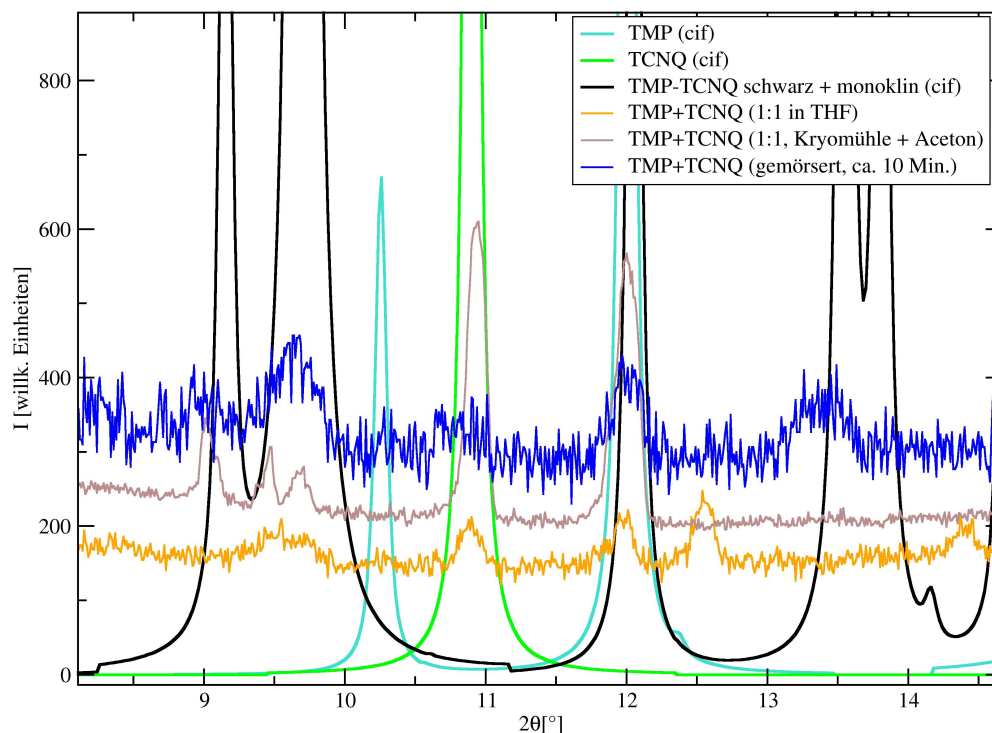


Abbildung 6.36: Diffraktogramme verschiedener Syntheseveruche für TMP-TCNQ. In allen Fällen ist ein kleiner Beitrag zumindest einer CT-Phase zu erkennen (kleiner Peak bei $9,7^\circ$), der aber mit dominanten Anteilen der Ausgangsstoffe einhergeht.

Bilder des THF-Ansatzes sowie des gemörserten Pulvers liegen in Abb. 6.28 vor. In beiden Fällen ergibt sich mikrokristallines Material, das hinsichtlich Zusammensetzung und Morphologie für weitere Untersuchungen (Strukturbestimmung, Leitfähigkeit,...) eher ungeeignet ist.

Ein CT-Phasenanteil ist ebenso bei gemahlenem Material zu erkennen; dessen höhere Kristallinität könnte hier allerdings auf dem Umstand beruhen, dass zur Ablösung des Materials aus dem Mahlbehälter Aceton verwendet werden musste. Generell wäre aufgrund der während des Mahlens enormen kinetischen Einwirkung auf das Pulver ein besseres Kristallitwachstum eigentlich nicht zu erwarten, weswegen der Effekt auf eine Kristallisation des TMP-TCNQ in Aceton zurückzuführen sein könnte.

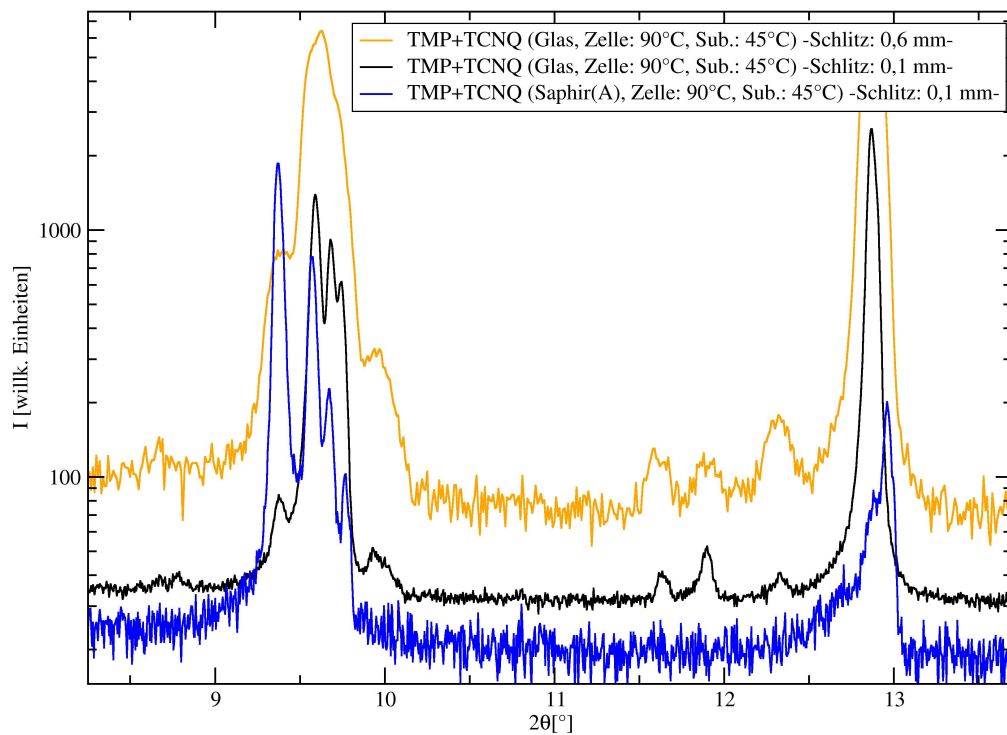


Abbildung 6.37: Vergleich des bereits in Abb. 6.35 dargestellten Diffraktogramms (orange) mit einem der selben Dünnschicht, allerdings im hochauflösenden Modus (schmalere Detektorschlitze). Ebenfalls in diesem Modus wurde die dritte Kurve aufgenommen. In deren Fall entstammt die Schicht den gleichen Depositionsbedingungen, wuchs jedoch auf einem Saphir(A)-Substrat. Die bessere Auflösung enthüllt eine mehrfache Aufspaltung des dominanten Peaks bei ca. $9,7^\circ$, bei der zudem das Verhältnis der Peakhöhen mit dem Substrat variiert. Dieser Peak kann zwar der bekannten, monoklinen Phase zugeordnet werden, die bestimmten Strukturdaten lassen allerdings in diesem Bereich keine weiteren Reflexe erkennen, sodass hier auch der Einfluss einer anderen Phase vorstellbar ist.

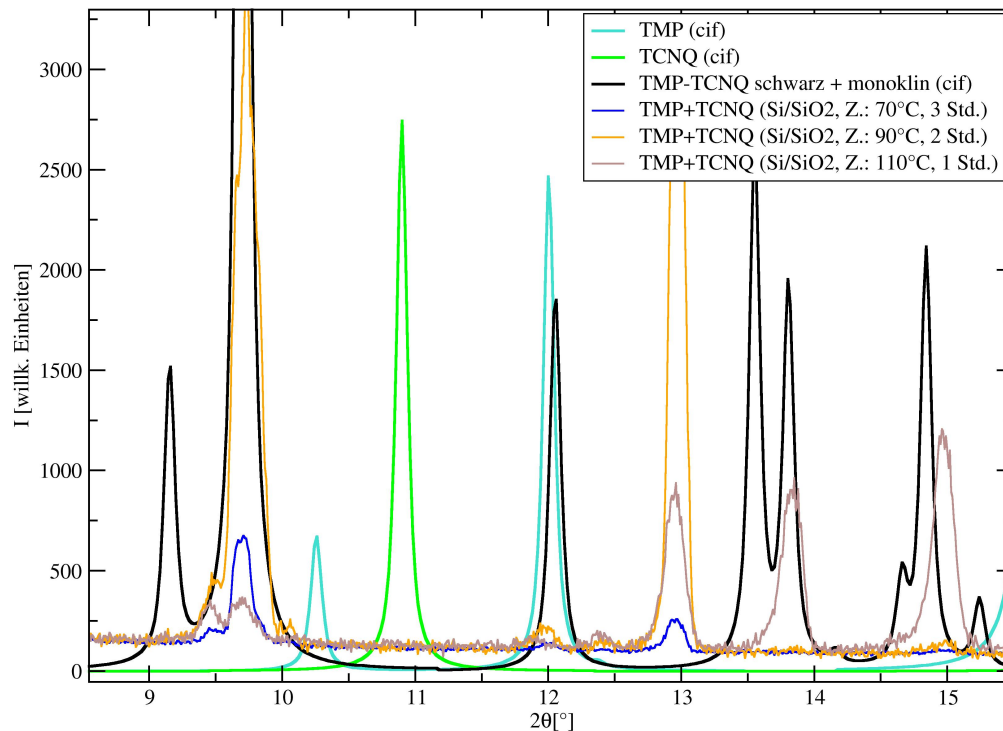


Abbildung 6.38: Vergleich der Diffraktogramme der nach dem Schema aus Abb. 6.31 auf Si/SiO₂ ko-deponierten TMP-TCNQ-Dünnschichten. Anhand der zwei wichtigsten Peaks bei etwa 9,7 und 12,9° lässt sich vor allem erkennen, dass in allen Fällen beide Phasen (bzw. mindestens zwei) präsent sind und sich lediglich die Gewichtung unterscheidet. Zudem scheint (auch ohne Substrateheizung) bei 90 °C für beide Strukturen die beste Kristallisation zu erfolgen. Die Deponate auf Saphir(R) zeigten hier qualitativ ein sehr ähnliches Verhalten.

Speziell im Falle der als Letztes erfolgten Deposition bei 110 °C sollte noch bedacht werden, dass sich durch das mehrstündige Sublimieren zuvor möglicherweise das Molverhältnis und die räumliche Verteilung der Ausgangskomponenten in der Effusionszelle geändert hatten. Letzterer Aspekt kann bspw. bedeuten, dass sich im oberen Teil des Pulverhaufens mit der Zeit eine gewisse Ungleichverteilung ergab, während zugleich das darunter befindliche, anders zusammengesetzte Material z.T. blockiert wurde. Insgesamt lägen dann also am letzten Depositionspunkt andere Bedingungen vor als zu Beginn, was Auswirkungen auf die Entstehung der verschiedenen Phasen (auch den Anteil unreaktierter Komponenten) haben könnte.

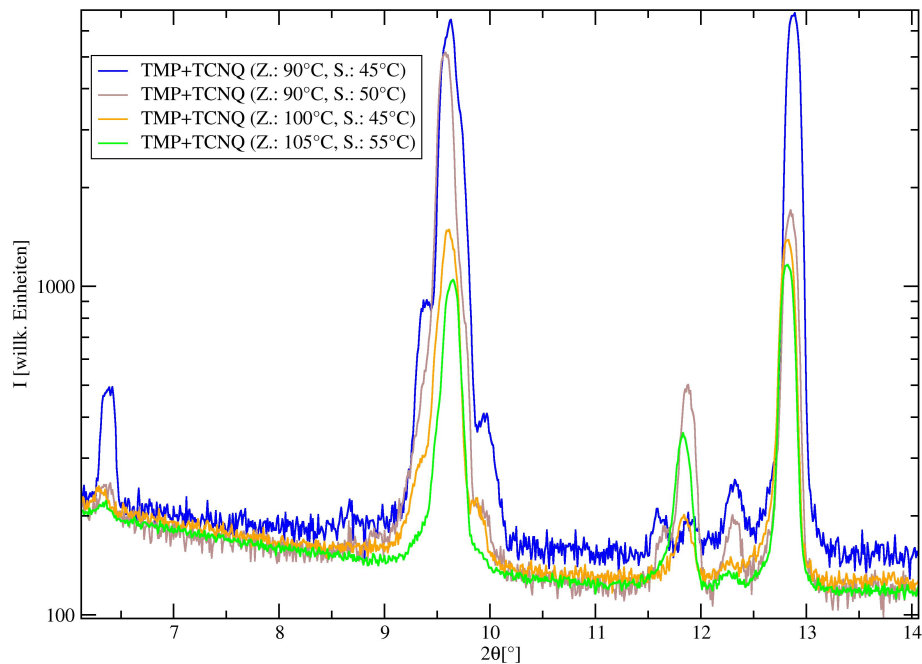


Abbildung 6.39: Vergleich der Kristallinität von TMP-TCNQ-Schichten (auf Glas) mit verschiedenen Kombinationen aus Zell- und Substrattemperatur, der die Kombination “90/45” als eindeutig günstigste ausweist.

TMP + F₄TCNQ

Die Kombination aus TMP und F₄TCNQ ergab eine schwarze CT-Verbindung, die durch Lösungszüchtung (in DCM) synthetisiert werden konnte und auch als Dünnschicht präparierbar war. Motivation zur Untersuchung dieser Kombination war ein ergänzender Vergleich zum zuvor ausführlich studierten System TMP-TCNQ.

Die Einkristalle besaßen die Form von vergleichsweise großen Nadeln und erlaubten eine Strukturbestimmung (durch M. Bolte), die ein gemischt gestapeltes, triklines System ergab (siehe Abb. 6.40). In dieser Phase kristallisieren TMP und F₄TCNQ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ im Verhältnis 1:1. Die Einheitszelle besitzt folgende Parameter: $a = 6,81 \text{ \AA}$, $b = 10,66 \text{ \AA}$, $c = 10,84 \text{ \AA}$, $\alpha = 61,37^\circ$, $\beta = 71,96^\circ$ und $\gamma = 84,06^\circ$. So entsteht ein recht kleines Zellvolumen von $655,55 \text{ \AA}^3$.

Die per Ko-Sublimation aus einer Zelle präparierten Dünnschichten besaßen ebenfalls eine schwarze Färbung und wuchsen in o.g. Phase. Die Existenz einer oder mehrerer weiterer CT-Phasen wird durch nicht der triklinen Phase zuzuordnenden Peaks im DCM-Ansatz und insbesondere dem während der Deposition reagierten Quellmaterial aus der Effusionszelle angedeutet (vgl. ET-DTF). In letzterem Fall zeigten sich bei der Röntgendiffraktion des ebenfalls schwarzen Materials sogar eine ganze Reihe weiterer Peaks schon bei kleinen 2θ -Werten. Geht man davon aus, dass zunächst die bekannte Phase entsteht, so scheinen zur Erklärung der neuen Peaks unterschiedli-

che, durch Diffusion ausgelöste Vorgänge vorstellbar: Bislang nicht reagierte Anteile könnten zu anderen CT-Phasen reagieren, die vorhandene CT-Phase könnte sich z.T. in andere Phasen umwandeln, nicht reagiertes Material könnte sich mit reagiertem Material zu einer Phase mit anderer Stöchiometrie (1:2 usw.) verbinden etc.

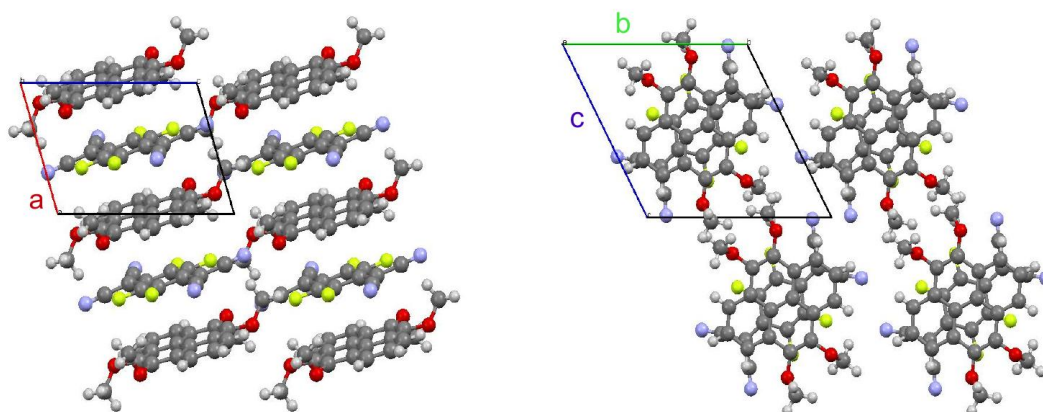


Abbildung 6.40: Struktur der aufgeklärten TMP-F₄TCNQ-Phase. a) Ansicht entlang der \vec{b} -Achse mit der typischen gemischten Stapelung. b) Der Blick entlang der \vec{a} -Achse verdeutlicht, dass die Moleküle innerhalb der Stapel nahezu perfekt übereinander liegen. Die Molekülebenen liegen praktisch senkrecht zur Stapelrichtung und die Mittelpunkte von Donoren und Akzeptoren liegen offenbar auf einer gemeinsamen Stapelachse. Beides ist bspw. bei den triklinen Phasen von TMP-DTF und ET-DTF nicht der Fall.

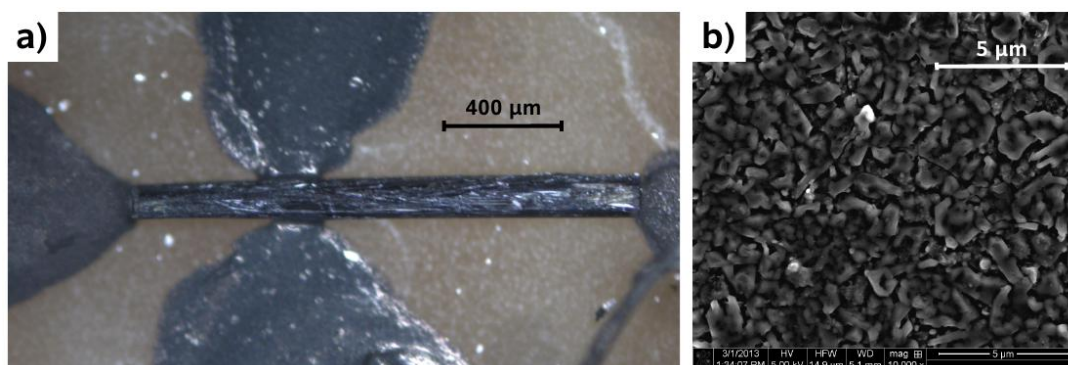


Abbildung 6.41: a) Ein bereits elektrisch kontaktierter TMP-F₄TCNQ-Einkristall. In vielen Fällen nahmen die Kristalle noch mehr die Form einer Nadel an, waren also noch länger und tendenziell auch schmaler als der hier gezeigte. b) REM-Aufnahme einer TMP-F₄TCNQ-Dünnschicht auf Si/SiO₂.

Corrol-Verbindungen

Die Synthese von CT-Verbindungen auf Basis von CuCorrol (zumeist als Donor, in einigen Fällen auch als Akzeptor), wurde sowohl mittels Lösungszüchtung als auch

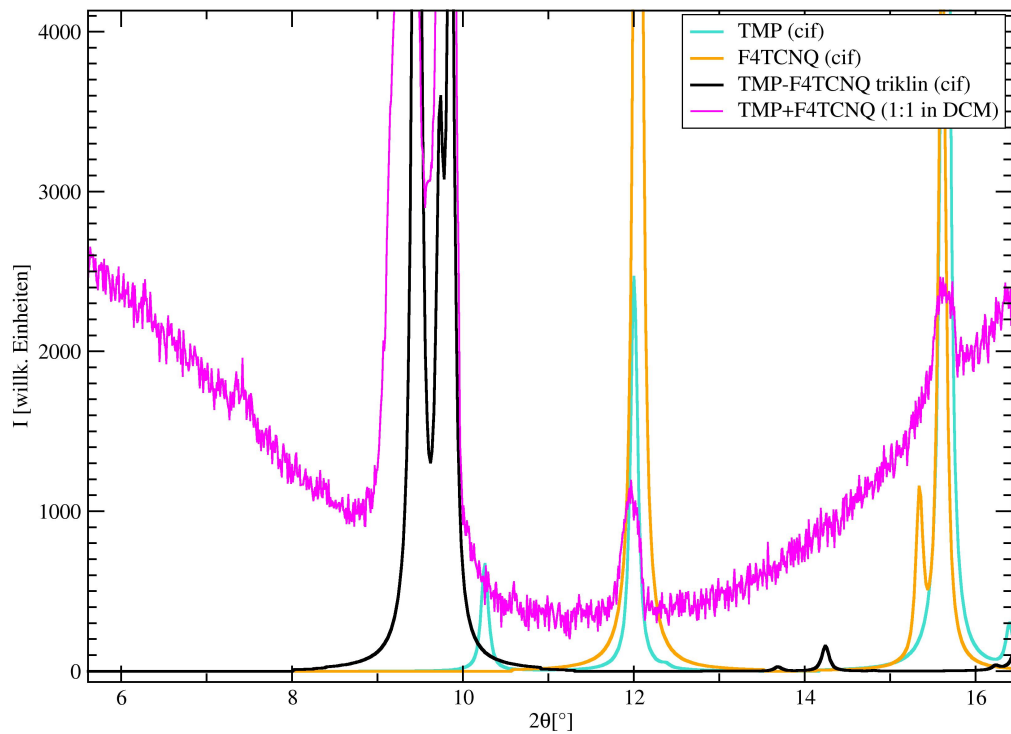


Abbildung 6.42: Diffraktogramm des Produkts aus der Lösungszüchtung von TMP und F₄TCNQ (in DCM) im Vergleich mit den Ausgangsstoffen und der auf Basis der erhaltenen Einkristalle bestimmten Phase. Zwar scheint sich das Material im Wesentlichen aus dieser Phase (plus nicht reagierten Ausgangsmaterialien) zusammensetzen, zumindest der Peak bei ca. 7,4° deutet aber eine mögliche weitere Phase an.

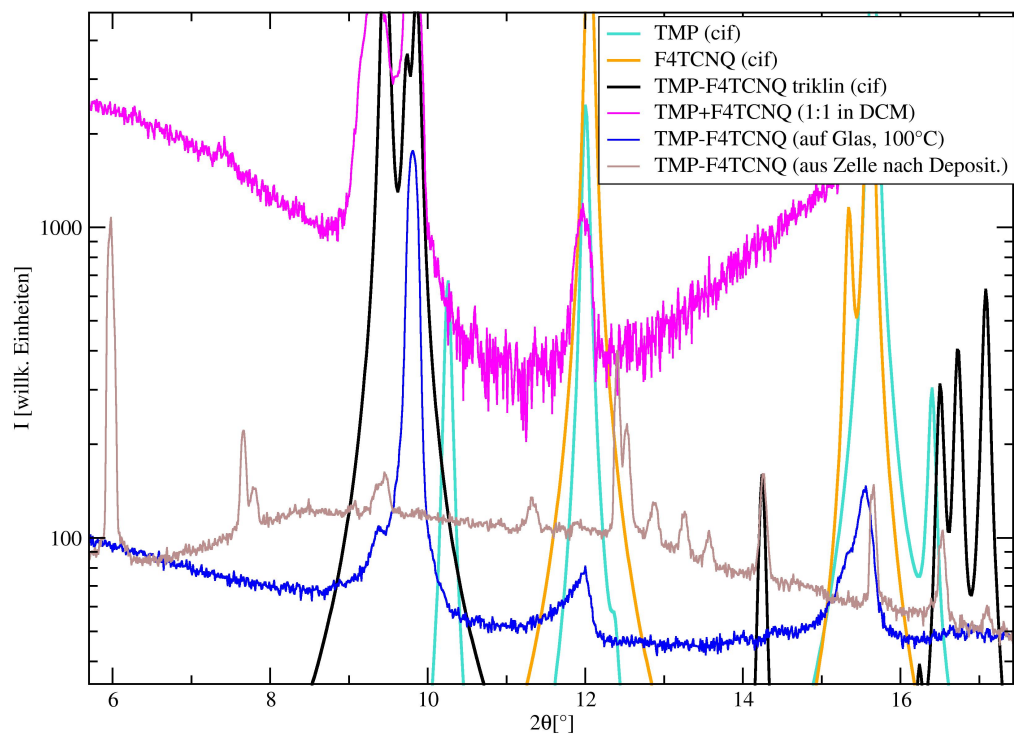


Abbildung 6.43: Vergleich der Diffraktogramme aus Abb. 6.42 mit einer Dünnschicht und dem nach einer Ko-Deposition verbliebenen Quellmaterial (aus Tiegel/Zelle). Während die deponierte Schicht besonders im Bereich von 9-10° deutliche Anzeichen für eine Kristallisation in der bekannten Phase zeigt, legen die zusätzlichen Peaks des (schwarzen) Materials aus der Zelle die Entstehung mindestens einer weiteren Phase nahe.

über die Doppelschicht-Methode versucht. In keinem der Fälle ergaben sich allerdings klare Hinweise auf einen Ladungstransfer.

Dem vorausgegangen waren diverse Beschichtungsexperimente mit CuCorrol selbst, bei denen enorm glatte Schichten deponiert werden konnten. Deren Struktur erwies sich in den Röntgenuntersuchungen jedoch als extrem schlecht kristallisiert bzw. nahezu amorph. Dünnschichten von CAC lieferten eine deutlich bessere Kristallinität bei zugleich etwas rauerer Morphologie. Ausführliche CT-Syntheseversuche wurden mit diesem aus Zeitgründen allerdings nicht unternommen.

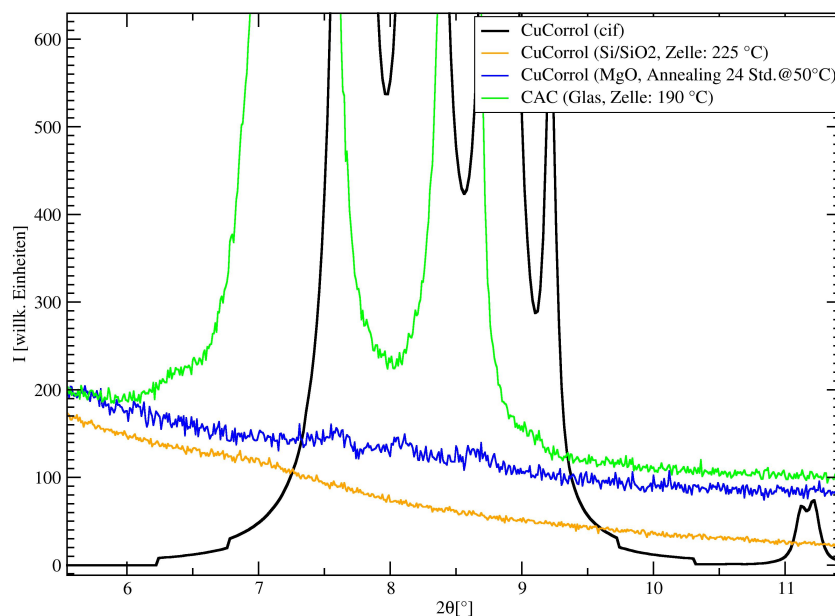


Abbildung 6.44: Typische Diffraktogramme von CuCorrol- und CAC-Schichten. CuCorrol zeigte entweder keinen einzigen Peak oder einen einzelnen, breiten Peak bei ca. 7° , der sich aber offenbar ausschließlich in der Dünnschicht-Form manifestiert (siehe auch Abb. 6.46). Nach langer Annealing-Behandlung war in einem der Fälle (blaue Kurve) eine Reihe von drei sehr schwachen Peaks zu erkennen, die offenbar der Kristallstruktur des CuCorrol zuzuordnen sind. Hierbei kam allerdings wohl auch der Umstand zum Tragen, dass eine zuvor deponierte Schicht TMP als Substrat fungierte. Im Gegensatz zu CuCorrol zeigte CAC in der Dünnschicht-Phase auf Anhieb eine erheblich bessere Kristallinität, ohne dass dazu spezielle Depositionsbedingungen oder eine Nachbehandlung notwendig gewesen wären.

Doppelschichten wurden von CuCorrol in Kombination mit HATCN, TKP und TCNQ deponiert. Aufgrund des sehr glatten Wachstums kam das Corrol jeweils als untere Schicht zum Einsatz. In den beiden letzten Fällen wurde die Schicht für ca. 68 Std. bei 65°C getempert, jedoch ohne dass die anschließende Röntgendiffraktion neue Bragg-Peaks gezeigt hätte. Bei der Kombination CuCorrol/HATCN schien zunächst ein einzelner, deutlicher Peak auf eine CT-Reaktion hinzuweisen, da die Referenzdiffraktogramme an der entsprechenden Stelle keinen Reflex zeigen. Ein mehrfaches Annealing führte zwar zu einem schärferen Peak, weitere neue Reflexe waren aller-

dings nicht auszumachen. Der Vergleich mit einigen reinen CuCorrol-Schichten, die ebenfalls einen einzelnen Peak an dieser Position zeigten, legte dann den Schluss nahe, dass hier keine neue CT-Struktur vorliegen dürfte.

Mehrere Versuche der Synthese per Lösungszüchtung wurden unternommen, Hinweise auf eine CT-Reaktion waren jedoch nicht erkennbar (u.a. Cu-Corrol mit DTF, TTF und HATCN).

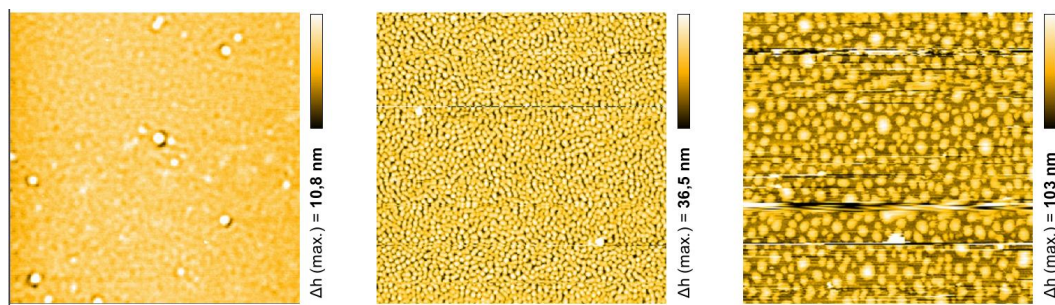


Abbildung 6.45: AFM-Aufnahmen verschiedener corrol-basierter Dünnschichten in einem Bereich von jeweils $10 \times 10 \mu\text{m}$. Die mittlere und die rechte Abbildung zeigen die Schicht, deren Diffraktogramm(e) in Abb. 6.46 dargestellt sind. Links: CuCorrol-Schicht auf Si/SiO₂ mit einer RMS-Rauigkeit von 0,6 nm (unbekannte Depositionstemperatur, da Thermoelement fehlerhaft). Diese stellte die glatteste aller deponierten Schichten dar, auch wenn der bemerkenswert kleine Rauigkeitswert bei dieser Molekül-Substrat-Kombination nicht in jedem Fall erreicht werden konnte. Dennoch fiel auf, dass Cu-Corrol auf diesem wie auch auf anderen Substraten erheblich glatter als andere Moleküle und insbesondere die CT-Verbindungen wuchs. Mitte: Doppelschicht von HATCN auf CuCorrol, welches wiederum auf Si/SiO₂ gewachsen war. Die Rauigkeit des HATCN betrug etwa 7 nm, während die des CuCorrol darunter vergleichbar mit der Schicht in der linken Abbildung war. Rechts: Die Schicht aus der mittleren Grafik nach einem Temper-Vorgang (4 Std. lang bei 55 °C, vgl. Abb. 6.46). Die Rauigkeit erhöhte sich dabei auf einen Wert von 19 nm.

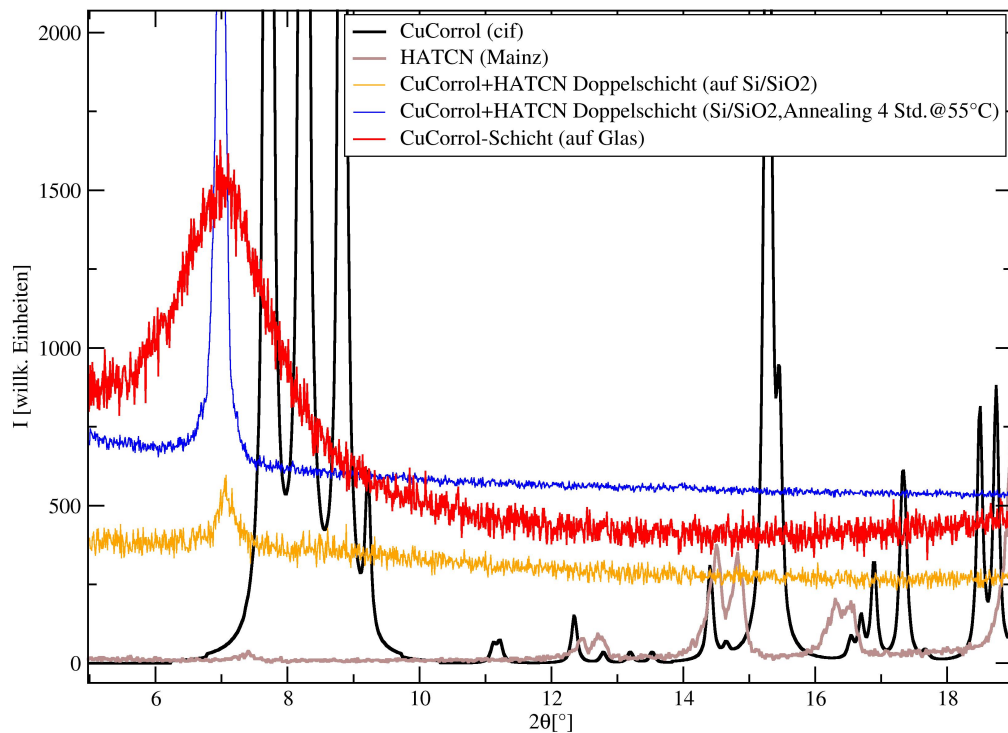


Abbildung 6.46: Diffraktogramme der CuCorrol-HATCN-Doppelschicht im Vergleich mit den Ausgangskomponenten. Die Doppelschicht in ihrer ursprünglichen Form lieferte einen vergleichsweise kleinen und breiten Peak, bei gut 7° , der weder CuCorrol noch HATCN zugeordnet werden konnte, weswegen eine CT-Reaktion zu vermuten war. Der Versuch der Erhöhung der Kristallinität durch Annealing wirkte sich zwar in der gewünschten Weise auf diesen Peak aus, brachte aber darüber hinaus keine weiteren Peaks zum Vorschein. Der Vergleich mit CuCorrol-Einzelschichten zeigte dann, dass der erwähnte Peak mutmaßlich dem CuCorrol selbst zuzuschreiben ist, auch wenn dessen Referenzdiffraktogramm hier keinen Reflex zeigt.

Kapitel 7

Elektrische Transportmessungen

Im Anschluss an die Synthese der neuen Ladungstransfersysteme und die Untersuchung ihrer Kristallstrukturen rückte die Bestimmung der grundlegenden elektronischen (Transport-)Eigenschaften in den Mittelpunkt. Dabei waren sowohl die absoluten Werte der Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Ladungsträger als auch deren Temperaturabhängigkeit von Interesse. Die Hoffnung bei den durchgeführten Experimenten war vor allem, Hinweise auf metallisches (oder gar supraleitendes) Verhalten sowie besondere Phasenübergänge, insbesondere den NI-Übergang, zu finden. Richtete sich das Interesse zunächst auf mögliche neue organische Metalle, so verlagerte sich dieses mit Bestimmung der ausschließlich gemischt gestapelten Strukturen deutlich in Richtung des NI-Übergangs, da dieser explizit mit jener Art der Stapelung verknüpft ist.

Da für die untersuchten Systeme natürlicherweise allenfalls indirekte Hinweise (von ähnlichen D-A-Kombinationen) auf zu erwartende Verhaltensweisen vorlagen, konnte die Interpretation gewisser Beobachtungen durchaus problematisch sein. Falls also die Resultate merklich von bekannten Verläufen (z.B. typische Kurven bei Phasenübergängen) abwichen oder unerwartete Anomalien aufwiesen, konnte die Deutung aufgrund des Mangels an Referenzen für die jeweilige CT-Verbindung größtenteils nur aus Spekulation bestehen. Selbiges galt im Falle der dielektrischen Messungen, die in Kap. 8 beschrieben sind. Realistisch betrachtet konnte also mit den vorliegenden Untersuchungswerkzeugen lediglich eine prinzipielle Charakterisierung der neuen Systeme vorgenommen werden; für eine tiefergehende Untersuchung wäre dann eine Ergänzung durch andere Techniken sinnvoll, sofern die bisherigen Ergebnisse durch interessant scheinende Beobachtungen dazu Anlass geben.

7.1 Organische Feldeffekttransistoren

Feldeffekttransistoren mit Dünnschichten neuer organischer CT-Verbindungen als aktivem Material sollten ursprünglich zur Messung von deren Ladungsträgerbeweglichkeit genutzt und ihre Präparation sowie Charakteristika ganz allgemein studiert wer-

den. Prinzipielle Schwierigkeiten bei den genutzten Präparationsmethoden wie auch den neuen CT-Phasen selbst (ungeeigneter Wachstumsmodus, Mischung von Phasen etc.) ließen das Vorhaben aber nach einer Weile in den Hintergrund rücken, während sich der Fokus auf das Einkristallwachstum und den NI-Übergang verlagerte. Aus diesem Grund soll im Folgenden nur auf einige prinzipielle Merkmale organischer Feldeffekttransistoren (OFETs) eingegangen und der Präparationsprozess für unseren Fall beschrieben werden. Zudem wird kurz auf die Verwendung von Ladungstransferkomplexen (für eine oder mehrere Transistorkomponenten) und die damit verbundenen Schwierigkeiten eingegangen.

7.1.1 Allgemeines

Ein Feldeffekttransistor (FET) stellt prinzipiell eine Art elektrischen Schalter dar, bei dem der Stromfluss bzw. Widerstand über eine Steuerspannung geregelt wird, die damit das Schalten anstelle mechanischer Bewegungen übernimmt. Zur Realisierung dieses Bauelements sind folgende Komponenten vonnöten (siehe auch Abb. 7.1): ein halbleitendes Material; zwei Elektroden (“Source” und “Drain” genannt) der Breite w (die sog. Kanalbreite), die im Abstand l (Kanallänge) voneinander getrennt liegen und den Halbleiter kontaktieren; eine dielektrische Schicht in direktem Kontakt mit dem Halbleiter; eine Steuerelektrode (“Gate” genannt), die durch das Dielektrikum von Drain (D), Source (S) und dem Halbleiter getrennt wird. Durch Anlegen einer Spannung U_{GS} zwischen Gate (G) und Source über das dazwischen befindliche Dielektrikum lassen sich in einer sehr dünnen Schicht im Halbleiter (dem Kanal) Ladungsträger induzieren, sodass bei einer zusätzlich angelegten Spannung U_{DS} zwischen D und S ein Strom I_{DS} an der Grenze zum Dielektrikum fließen und moduliert werden kann [166, 167].

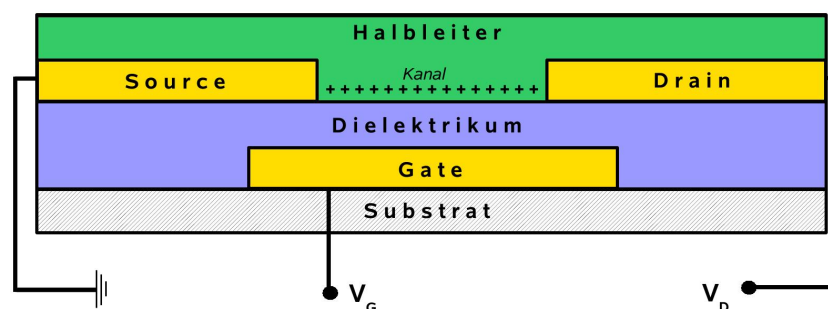
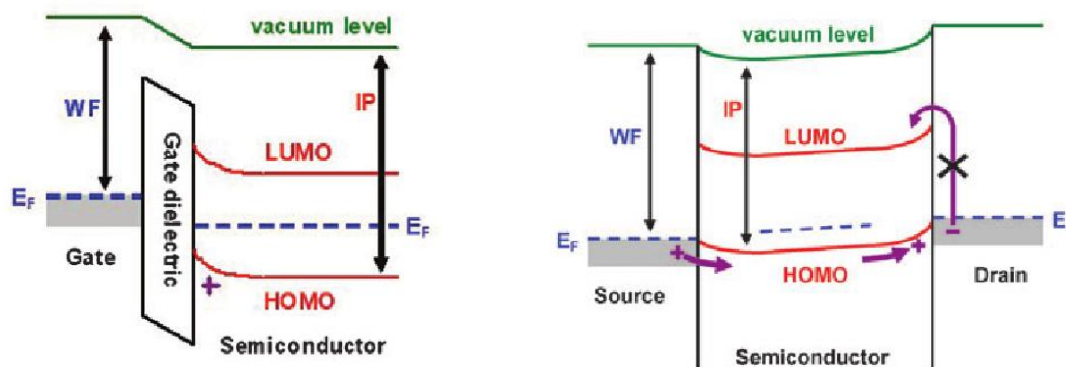


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau und angelegte Spannungen bei einem FET in der Variante “bottom-gate”/“bottom-contact” (Gate unterhalb des Dielektrikums, Drain und Source unterhalb des Halbleiters). Die Source-Elektrode ist typischerweise geerdet, während am Drain-Anschluss die Spannung V_D anliegt. Die Potentialdifferenz zwischen Gate und Source ist die Gate-Spannung V_G (adaptiert von [166]).

Während bei anorganischen Transistoren in den allermeisten Fällen dotiertes Silizium als aktives Material zum Einsatz kommt [168], basieren organische FETs auf undotierten organischen Halbleitern. Das Einspeisen von Ladungsträgern erfolgt direkt über die metallischen Kontakte (D & S). Prinzipiell können dabei, je nach Polarität der am Gate angelegten Spannung, sowohl Elektronen (n-Leitung) als auch Löcher (p-Leitung) als dominierende Ladungsträger fungieren (der sog. ambipolare Betrieb). In der Praxis ist allerdings üblicherweise einer der beiden Modi energetisch begünstigt (geringerer Abstand zur Fermienergie), in den meisten Fällen ist dies die Löcherleitung. Mit Erhöhung der Gate-Spannung werden durch die Injektion von Löchern aus den metallischen Kontakten zunächst zunehmend solche (lokalisierten) elektronischen Zustände entvölkert, die in größerem Abstand zum HOMO-Orbital/-Band des organischen Halbleiters liegen (sog. "deep traps"). Hierdurch verschiebt sich an der Grenze zum Dielektrikum (Dünnschicht- oder Kristalloberfläche des organischen Materials) das Fermilevel E_F in Richtung der oberen Kante E_{HOMO} des HOMO-Bandes. Wird der Abstand $E_F - E_{HOMO}$ kleiner als einige $k_B T$ können Ladungsträger aus dem Band thermisch angeregt werden und unbesetzte lokalisierte Zustände einnehmen, was der Erzeugung von Löchern im HOMO-Band entspricht und die Konduktanz um mehrere Größenordnungen ansteigen lässt. Es bildet sich so der bereits angesprochene (p-)Leitungskanal am Interface von Halbleiter zu Dielektrikum.



(a) Energielevel im Grenzbereich von Halbleiter und Dielektrikum, wo sich bei Anlegen einer negativen Gate-Spannung positive Ladungsträger ansammeln (WF = work function/Auslösearbeit, IP = Ionisierungspotential).

(b) Energielevel im Bereich des Kanals des OFET, bei dem in diesem Fall Löcher von der S-Elektrode durch den organischen Halbleiter zur D-Elektrode fließen. Die Injektion von negativen Ladungsträgern von der D-Elektrode findet aufgrund der großen Energiedifferenz zum LUMO-Niveau nicht statt.

Abbildung 7.2: Energieniveau-Diagramme für einen p-Kanal-OFET (aus [167]).

CT-Verbindungen stellen speziell deswegen eine interessante Materialklasse für einen OFET dar, weil ihr großer Variantenreichtum u.a. sowohl die Verwendung als aktives Halbleitermaterial wie auch als Elektrode ermöglicht. Für letzteren Fall war bislang vor allem TTF-TCNQ das Material der Wahl [8, 12], typischerweise als Ersatz für Gold. So ließen sich bei Verwendung der "top-contact"-Methode (D und S wer-

den auf die organische Schicht deponiert) mit Gold vergleichbare Ladungsträgerbeweglichkeiten μ erreichen, während bei einer “bottom-contact”-Geometrie (umgekehrter Weg) TTF-TCNQ sogar deutlich bessere μ -Werte ermöglichte. Der Effekt wurde im Wesentlichen auf eine Reduzierung des Kontaktwiderstands des organisch-organischen Interfaces gegenüber dem Kontakt zwischen Gold und der aktiven organischen Schicht zurückgeführt. Für letztere kamen bislang unterschiedliche CT-Verbindungen wie TMTSF-TCNQ oder ET-TCNQ zum Einsatz, auch wenn bisher insgesamt nur recht wenige Versuche unternommen wurden [10, 169]. Eine generelle Aussage über das tatsächliche, praktische Anwendungspotential ist somit bis dato kaum möglich, zumal auch nicht unbedingt die letztlich interessante Dünnschichtform präpariert wurde. Die prinzipielle Schwierigkeit im Hinblick auf einen Dünnschichttransistor (OTFT) liegt allein schon in der ohnehin geringen Erfahrung mit Dünnschichten von CT-Verbindungen, was somit bereits die Präparation der aktiven Schicht zu einer großen Herausforderung macht.

7.1.2 Präparation und Messung von Transistorstrukturen

Die OFET-Präparation im konkreten Fall konnte auf einige wenige Schritte beschränkt werden, da mit der Verwendung der schon zuvor beschriebenen Si/SiO₂-Substrate die Deposition von Gate-Elektrode und Dielektrikum eingespart wurde. Das hochdotierte Silizium diente als Substrat und Gate zugleich, während SiO₂ als Dielektrikum fungierte. Ein wichtiger Punkt war dabei die Dicke der Oxidschicht. Hier musste ein Kompromiss zwischen einer ausreichenden Manipulierbarkeit des Kanalstroms (möglichst dünnes Oxid) und einem möglichst geringen Leckstrom durch das Dielektrikum (möglichst dickeres Oxid) gefunden werden. Abb. 7.3 zeigt für die beiden Standarddicken von 100 und 300 nm die I(U)-Charakteristik der Verbindung zwischen Gate und Source. Im Falle der 100 nm wurde bereits ab einer Spannung von gut 1 V der Leckstrom so stark, dass hiermit kein sinnvoller Betrieb möglich war. Bei 300 nm Oxiddicke blieb der Strom zwischen G und S bis etwa 40 V Spannung sehr gering, sodass deren Verwendung wesentlich geeigneter schien.

Der erste eigene Präparationsvorgang war dann das Deponieren und Strukturieren der Drain- und Source-Kontakte, die aus aufgedampftem Gold bestanden (siehe Abb. 7.4). Für die einzelnen Schritte der Strukturierung sei auf die Dissertation von V. Solovyeva [170] verwiesen, die die Präparation in gleicher Weise vornahm, nur dass eine andere Maske zum Einsatz kam.

Als organische Schicht kam das in der Dünnschichtform am ausführlichsten studierte Material, nämlich TMP-TCNQ, zum Einsatz. Im Rahmen der umfangreichen Vorversuche (siehe Kap. 6) konnten die besten Bedingungen für eine möglichst hohe Kristallinität gefunden und für diesen Fall genutzt werden, was auch die günstigsten Voraussetzungen für den Ladungstransport versprach. Die Deposition fand somit

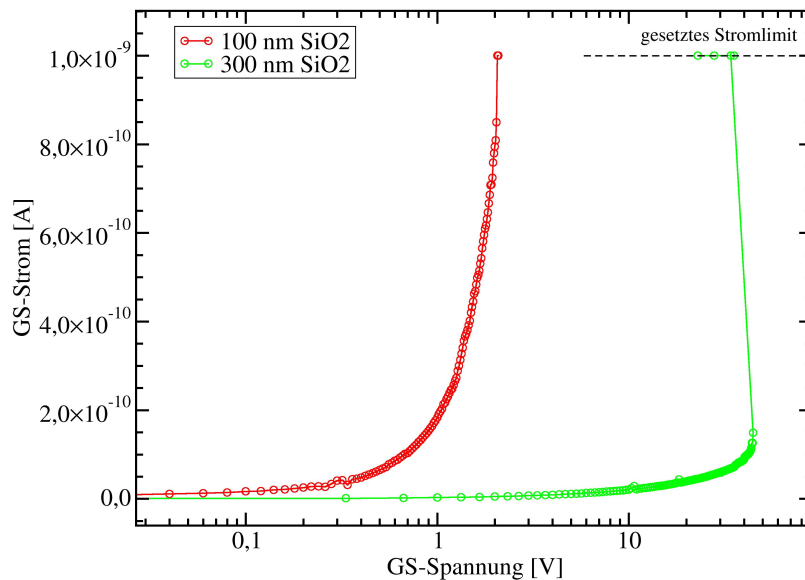


Abbildung 7.3: Vergleich des zwischen Gate und Source fließenden Stroms (Leckstrom) für zwei verschiedene Dicken des SiO₂-Dielektrikums. Während bei 100 nm Dicke bereits eine Gate-Spannung von ca. 1 V für einen inakzeptabel starken Anstieg sorgte, war für 300 nm erst oberhalb von 40 V ein massiver Anstieg zu verzeichnen.

bei einer Zelltemperatur von 90 °C und einer Substrattemperatur von 45 °C statt. Da möglichst nur der Bereich des D-S-Kanals bedeckt werden sollte, wurde eine sehr einfache, selbst hergestellte Lochmaske im Abstand von ca. 0,5 mm vor dem Substrat bzw. den Kontakten platziert. Sie bestand aus 0,5 mm dünnem Metallblech, in das fünf Löcher (fünf FET-Strukturen pro Substrat) an den benötigten Positionen gebohrt waren, deren Durchmesser im Bereich von 300-500 μm variierte.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war, welche Kristallstruktur(en) TMP-TCNQ besaß und dass in den Dünnschichten stets mindestens zwei Phasen existierten. Des Weiteren stellte hier die Tendenz zu einem rauen, inselförmigen Wachstum ein fundamentales Problem dar (vgl. Kap. 5). Eine direkte Konsequenz ist die generelle Schwierigkeit, Schichten zu präparieren, die zugleich dünn, glatt und durchgehend bedeckend sind. Die morphologischen Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit dem grundlegenden Transportprinzip des Transistors, dessen entscheidender Bereich ja der im OFET üblicherweise nur 1-2 Monolagen [168] dicke Kanal ist. In unserem Fall bildete sich aufgrund des Inselwachstums meist erst ab einigen hundert Nanometern oder sogar deutlich über 1 μm eine kontinuierliche Schicht. Der Versuch, merklich dünnere Schichten herzustellen, endete typischerweise in einer partiellen Bedeckung, wie sie in Abb. 7.5b zu sehen ist.

Wenn nun aber stets eine im Vergleich zur vertikalen Kanalausdehnung derart große Schichtdicke erforderlich ist, wird der Anteil des manipulierbaren Stroms auch stets sehr gering sein und der Feldeffekt kaum zum Tragen kommen können. Stattdessen

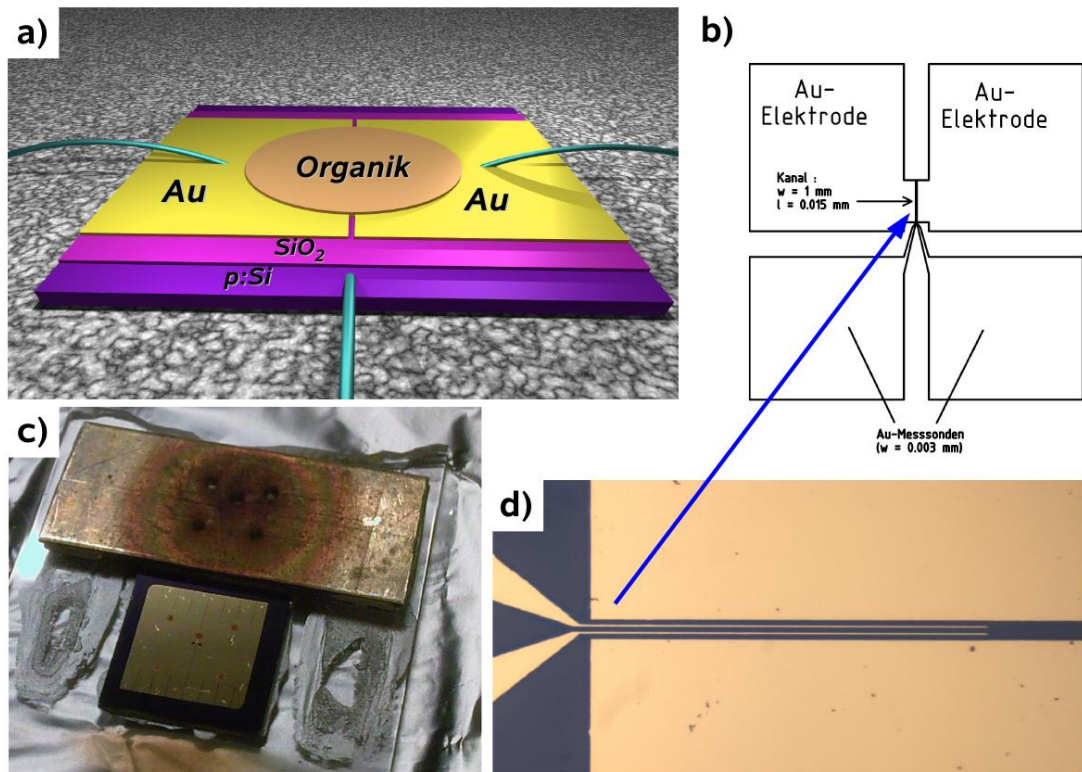


Abbildung 7.4: Präparation der untersuchten OFET-Proben: a) Aufbau der Schichtstruktur. Die bekannten Si/SiO₂-Substrate bilden dabei Substrat, Gate-Elektrode und Dielektrikum zugleich. Nach Aufbringen der Gold-Kontaktstruktur wurde per OMBD die CT-Verbindung deponiert und schließlich die Kontaktierung der drei Elektroden vorgenommen. b) Genaue Struktur der Gold-Kontakte auf dem Dielektrikum (SiO₂). In den Kanalbereich mit den angegebenen Abmessungen ragen zusätzliche Sonden zur präziseren Spannungsmessung auf 1/3 mm Länge und im Abstand von 0,003 mm hinein (siehe d). c) Eine der Proben unmittelbar nach Aufbringen der organischen Schicht. Das unten zu sehende Si/SiO₂-Substrat wurde mit einer Anordnung von fünf der in (b) dargestellten Gold-Strukturen "bestückt". Die z.T. erkennbaren, bräunlichen Punkte stellen das auf den Kanalbereich deponierte TMP-TCNQ dar, wofür die oberhalb zu sehende Maske verwendet wurde. d) Vergrößerung der in den Kanal mündenden Spannungssonden (Abmessungen siehe b).

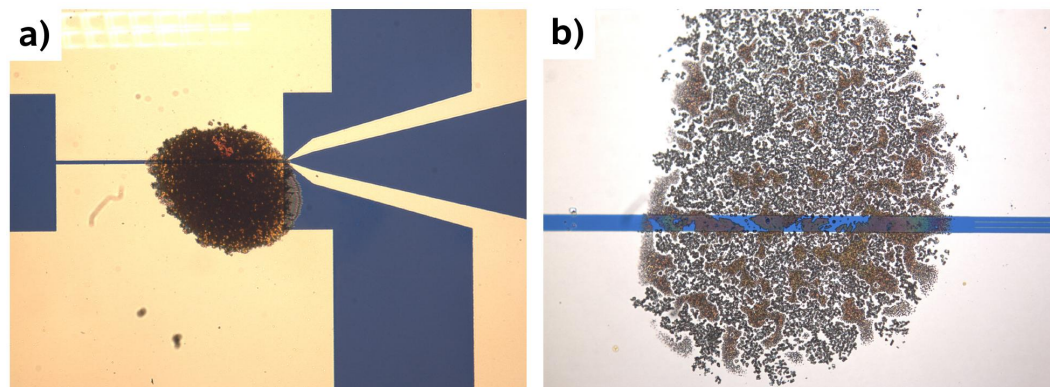


Abbildung 7.5: Die mit der Dünnschichtdeposition verbundenen Probleme für den FET: (a) Während hier eine vergleichsweise gute Platzierung der organischen Schicht und Bedeckung des Kanals gelungen ist, ist die Morphologie aber auch erkennbar inhomogen bzw. rau. (b) Eine generelle Problematik des Schichtwachstums, bei dem für kurze Depositionszeiten (dünnere Schichten, wie für einen FET wünschenswert) keine lückenlose Bedeckung erreicht werden konnte.

wird der Löwenanteil von einem gate-unabhängigen, "ohmschen" Strom oberhalb des Kanals beigesteuert. So wurde in den wenigen Testversuchen dann auch ein DS-Strom gemessen, der nicht die sonst übliche Saturation und keine systematische Abhängigkeit von der Gate-Spannung zeigte.

Insbesondere die angesprochenen Probleme mit der Präparation bzw. Morphologie sowie der Phasenreinheit der Schichten führten letztlich zu der Einsicht, dass weitere Messungen nicht sinnvoll sind, solange keine fundamentale Optimierung erreicht oder ein geeigneteres Material gefunden wurde.

7.2 Elektrische Leitfähigkeit

7.2.1 Einführung

Bei der Untersuchung der (spezifischen) elektrischen Leitfähigkeit σ der neuen CT-Verbindungen waren zunächst vor allem drei Fragen von Interesse: Wie hoch ist die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur? Wie sieht die prinzipielle Abhängigkeit $\sigma(T)$ mit abnehmender Temperatur aus? Gibt es Anomalien im $\sigma(T)$ -Verlauf, die auf einen bekannten (oder unbekanntem) Typ von Phasenübergang hindeuten?

Wie Abb. 7.6 verdeutlicht, ist hinsichtlich der Leitfähigkeit von CT-Komplexen eine gewaltige Bandbreite von Werten möglich, die nahezu das gesamte Spektrum umfasst, dass auch von anorganischen Materialien abgedeckt wird. Für die Leitfähigkeit gilt

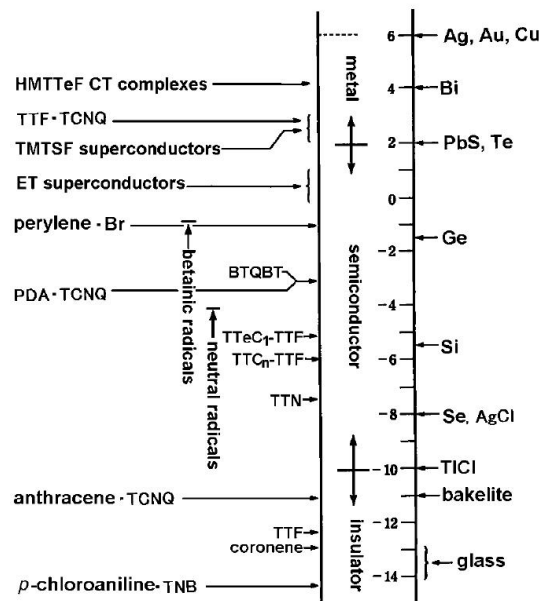


Abbildung 7.6: Die Größenordnung der Leitfähigkeit ($\log \sigma$ [S/cm]) bei Raumtemperatur im Falle diverser ein-komponentiger organischer Materialien sowie CT-Verbindungen (linke Seite) im Vergleich mit einigen anorganischen Stoffen (entnommen aus [5]).

ganz allgemein:

$$\sigma = ne\mu,$$

wobei n die Ladungsträgerdichte, e die Elementarladung und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit darstellt. Unter Annahme eines Bandmodells für Halbleiter oder Isolatoren gilt im Falle von n die Abhängigkeit

$$n \propto \exp(-\varepsilon_g/2k_bT),$$

bei der ε_g die Band-/Energilücke repräsentiert. Wie bereits in Kap. 2.3 kurz angesprochen und in Abb. 2.6 verdeutlicht wurde, lässt sich die Energilücke über die HOMO-LUMO-Lücke und die Hüpfamplituden t_1 und t_2 (HOMO u. LUMO) bestimmen. Letztere beziehen sich auf die Übergänge zwischen einzelnen Molekülen bei einkomponentigen Halbleitern oder zwischen Donor-Akzeptor-Paaren bei CT-Komplexen. Bei Anwendung der tight-binding-Näherung auf eine eindimensionale Anordnung von Molekülen ergibt sich für die Beweglichkeit die Beziehung

$$\mu \propto \tau t.$$

τ stellt eine Relaxationszeit dar, die vom Streumechanismus des Systems diktiert wird und u.a. umgekehrt proportional zum Betragsquadrat des Streupotentials und proportional zur Hüpfamplitude t ist. Die Bandbreite W ist ebenso proportional zu t und bestimmt wiederum den Wert τ . Die Hüpfamplitude t ist in etwa proportional zum

Überlapp-Integral S zwischen den Molekülen, sodass man letztlich für die Leitfähigkeit die Verknüpfung

$$\sigma \propto t^2 \propto S^2$$

erhält [5].

Bleibt man im Bild des Transports von Ladungsträgern nach Art eines (undotierten) Halbleiters, so kann man hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von σ eine Arrhenius-Gesetzmäßigkeit annehmen. Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit von einer thermischen Aktivierung der Ladungsträger bestimmt wird, bei der eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur T vorliegt:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/2k_B T).$$

E_A ist dabei die Aktivierungsenergie für den Transport [171].

Beim Übergang zur konkreten experimentellen Ermittlung der (spezifischen) Leitfähigkeit muss nun eine Verknüpfung zwischen dieser und den typischen Messgrößen hergestellt werden. Im einfachsten Fall geht man bei einer Probe mit noch unbekanntem elektrischen Eigenschaften davon aus, dass ein Verhalten gemäß dem Ohmschen Gesetz vorliegt, der Strom I also proportional zur angelegten Spannung U steigt. Mittels der sich dabei ergebenden Proportionalitätskonstanten, dem Widerstand R , erhält man für die spezifische Leitfähigkeit σ die Beziehung

$$\sigma = \frac{l}{RA}.$$

Hierbei ist l die Länge der Probe und A ihre Querschnittsfläche.

Prinzipiell ist nicht auszuschließen, dass die gemessenen $I(U)$ -Kurven vom Ohmschen Verhalten generell abweichen, wofür diverse bekannte Beispiele existieren, oder sich die Abhängigkeit zumindest in bestimmten Spannungs- oder Strombereichen ändert [4]. Darüber hinaus kann die Leitfähigkeit, nicht zuletzt bei CT-Verbindungen, mehr oder weniger stark von der kristallographischen Richtung abhängen, also anisotrop verteilt sein. So ergeben sich die bereits in Kap. 2 angesprochenen 1D- oder 2D-Leiter.

7.2.2 Probenpräparation und Messtechnik

Die durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen fanden primär an Einkristallen und nur in wenigen Fällen an Dünnschichten statt. Der Hauptgrund dafür war zum einen, dass die Kristalle, sofern sie einigermaßen reguläre Geometrien (häufig balkenförmig) annahmen, in den meisten Fällen eine Messung in verschiedenen Kristallrichtungen erlaubten, um mögliche Anisotropien zu erkennen. Zum anderen konnte man davon ausgehen, dass ein Kristall nur aus einer bestimmten Phase besteht, während bei Dünnschichten im Normalfall unreakiertes Material sowie zwei oder mehr polykristalline

CT-Phasen im Spiel waren, wodurch ein erheblicher Einfluss von Defekten auf das elektronische Verhalten vorlag. Zudem war so keine klare Zuordnung elektronischer Verhaltensweisen zu den einzelnen, potentiell sehr unterschiedlichen Phasen möglich. Hinsichtlich einer sauberen elektrischen Kontaktierung der Proben und zur Erreichung einer adäquaten Genauigkeit, Zuverlässigkeit und Aussagekraft der Messungen waren einige allgemeine sowie proben-spezifische Punkte zu beachten:

- Form und Oberflächenbeschaffenheit der Kristalle ließen keine direkte Verbindung mit den nötigen Elektroden und Kabeln/Drähten durch Techniken wie das (Ultraschall-)Bonding oder gar eine direkte mechanische Ankopplung (Klemmen, Pressen,...) zu. Die Lösung bestand in der Verwendung einer Flüssigkeit bzw. Paste, bei der leitfähige Partikel in einem Lösungsmittel schwimmen, welches nach Auftragung einer ausreichenden Menge mehr oder weniger schnell verdunstet. So verbleibt der leitfähige Rest in fester Form an der gewünschten Stelle, wodurch sowohl eine elektrische Verbindung als auch eine Klebewirkung entsteht (Bsp.: das in Kap. 5 bereits erwähnte Leitsilber). Der wesentliche Nachteil bestand in der Gefahr, dass eine zu große und dünnflüssige Menge sich so ausbreitet, dass eine durchgehende Verbindung der Kontakte entsteht, die im Endeffekt einen Kurzschluss darstellen und damit lediglich eine Messung an der Paste selbst ermöglichen würde. In der Praxis war dies, besonders aufgrund der meist sehr kleinen Kristalle und auch mit größerer Erfahrung, nicht selten der Fall. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Graphitpaste erzielt, die leicht durch Variation der Lösungsmittelmenge auf die richtige Konsistenz bzw. Viskosität gebracht werden konnte, um ein relativ sicheres Kontaktieren zu ermöglichen. Ihr Nachteil bestand in der nicht sehr hohen Leitfähigkeit, etwa im Vergleich zu Leitsilber, weshalb in einigen Fällen nicht klar war, ob die Leitfähigkeit der Probe oder die der Paste gemessen wurde (siehe entsprechende Proben). Dies war z.T. selbst mittels optischer¹ oder Elektronenmikroskopie nicht eindeutig zu eruieren.
- Die Kristalle waren in jedem Fall von geringer Größe und mechanisch zumeist sehr empfindlich. Schon geringe Scherkräfte konnten bei der Kontaktierung aufgrund der zumeist sehr brüchigen und geometrisch oft ungünstigen Proben (äußerst schmal in mindestens einer Dimension) zu einem Bruch der Kristalle führen, sodass u.a. möglichst dünne Drähte verwendet wurden.
- Im Allgemeinen ist für eine möglichst genaue Ermittlung der Leitfähigkeit eine Vierpol-Kontaktierung die Methode der Wahl. Hierbei wird über zwei Kontakte ein konstanter Strom an die Probe angelegt und an zwei weiteren, in Reihe geschalteten Kontakten stromlos die abfallende Spannung gemessen. So können Leitungs- und Kontaktwiderstände von der Messung ausgeschlossen werden, um möglichst nur den Widerstand des eigentlichen Probenmaterials zu erhalten. In unserem Falle jedoch war in den meisten Fällen die geringe Größe der Kristalle kombiniert mit dem Wunsch nach einer Messung entlang verschiedener

¹Die Graphitpaste sowie alle in Abschnitt 7.2.3 aufgeführten Kristallphasen waren schwarz!

Richtungen problematisch für diese Art der Messung. Die Anbringung von vier Kontakten, zumal noch möglichst entlang verschiedener Achsen, war in vielen Fällen nicht möglich. Unter einer gewissen Vorwegnahme der Ergebnisse lässt sich allerdings festhalten, dass dieser Umstand kein wesentliches Problem darstellte, da die erwähnten Zusatzwiderstände erheblich kleiner als die Probenwiderstände und damit insgesamt vernachlässigbar waren.

- Die geringe Kristallgröße begünstigte das Entstehen zu hoher Feldstärken und/oder Stromdichten bei hohen Spannungen bzw. Stromstärken. So können leicht ungewünschte Nebeneffekte wie ein deutliches Aufheizen der Probe induziert werden, die die Messung verfälschen oder sogar zu einer irreversiblen Änderung bis hin zur Zerstörung der empfindlichen Kristalle führen.

Zur Messung der Proben wurde in allen Fällen ein speziell angefertigter Chip eingesetzt, auf dem mehrere Kristalle/Dünnschichten befestigt und elektrisch kontaktiert werden konnten (siehe Abb. 7.7). Basismaterial des Chips war der Kunststoff "Kapton", der elektrisch isolierend wirkt und über eine hohe Temperaturstabilität bis hinunter zu den tiefstmöglichen Temperaturen verfügt. Im Chip integriert waren insgesamt 24 Pins zur elektrischen Kontaktierung. Nach deren Abschluss konnte der Chip zur Verbindung mit den nötigen Kabeln in eine speziell angepasste Halterung gesteckt oder für temperaturabhängige Messungen im Kryostat-Probenstab (Abb. 7.8) platziert werden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit σ bzw. deren Verlauf lief über die Messung des Stroms I in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung U ($I(U)$ -Kurven) bzw. des Stroms bei einer festen Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur T ($I(T)$ -Kurven). Das Anlegen der Spannungen und Messen der Ströme erfolgte jeweils mittels eines Gerätes der Firma Keithley, namentlich ein 1-Kanal-Sourcemeeter Modell "2400", ein 2-Kanal-Sourcemeeter Modell "2636A" oder ein Elektrometer Modell "6517A". Während ein Sourcemeeter eine genauere Messung ermöglicht, konnten mit dem Elektrometer Spannungen bis zu 1000 V angelegt werden. Für den Fall einer Vierpol-Messung wurde für eine sehr genaue Erfassung der Spannung zusätzlich ein Nanovoltmeter Modell "34420A" der Firma Agilent genutzt.

Tieftemperatur-Messungen wurden in einem ^4He -Kryostaten der Firma "Oxford Instruments" vorgenommen, wie er schematisch in Abb. 7.8 dargestellt ist. Hiermit konnten praktisch kontinuierliche $I(T)$ -Messungen in einem Bereich von Zimmertemperatur bis hinunter zu ca. 1,5 Kelvin durchgeführt werden. Der bereits erwähnte Probenstab enthält am unteren Ende bis zu zwei Messchips, die mit den Steckverbindungen am anderen Ende des Stabes elektrisch verbunden sind. Die Verbindungen ermöglichen die Messung bzw. Kontrolle von Spannung und Stromstärke. Der Stab befindet sich im innersten Bereich des Kryostaten, der vor Messbeginn evakuiert wird. Die Änderung der Temperatur wird im Wesentlichen über eine Kapillare mitsamt eines Nadelventils gesteuert, dessen kontrollierte Öffnung gasförmiges Helium in den Probenraum lässt, das aus einem umgebenden Reservoir (^4He -Bad) flüssigen Heli-

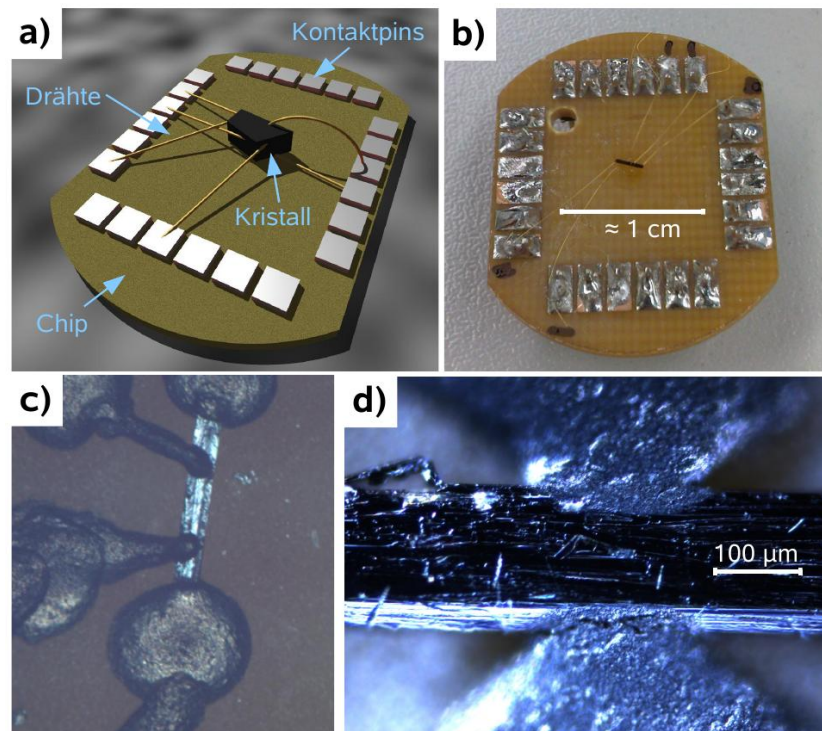


Abbildung 7.7: a) Schematische Darstellung der Kontaktierung von Kristallen auf einem Messchip. b) Fotografie eines vglw. großen Kristalls (Mitte), an dem bereits mittels Graphitpaste Leitungsdrähte befestigt und an die Pins des Chips gelötet wurden. c) Zumeist praktischere Variante der Methode aus a) und b), bei der die Kristalle durch die Paste (schwarz) auf dem Chip festgehalten und zugleich kontaktiert wurden, wobei in diesem Fall in Längsrichtung sogar eine Vierpol-Kontaktierung möglich war. Von den relativ großen Graphit-„Tropfen“ aus konnte dann sehr leicht ein Draht, typischerweise $50\ \mu\text{m}$ dünner Golddraht, mit den Pins verbunden werden. d) Mikroskopaufnahme zweier Graphitkontakte an einem Kristall, die in diesem Fall eine Messung in Querrichtung erlaubten.

ums verdampft. Mittels einer (Drehschieber-)Vakuumpumpe kann das kalte, gasförmige Helium an der Probe "vorbeigezogen" werden und ihr so Wärme entziehen, was den grundlegenden Abkühlvorgang darstellt. Ein anschließendes Aufwärmen der Probe wurde durch einen Wärmetauscher bzw. einen Heizer ermöglicht, der vor dessen Wechselwirkung mit der Probe das gasförmige Helium aufheizen konnte. Die präzise Temperaturkontrolle basierte in der Summe auf einem Wechselspiel zwischen der Einströmrates des Heliums (bestimmt durch die Öffnung des Nadelventils) und der zugeführten Heizleistung. Die Steuerung konnte über einen PID-Regelkreis vollständig elektronisch vorgenommen werden. Der Sollwert der Temperatur wurde mittels eines "Cernox"-Sensors (Firma "Lake Shore Cryotronics") am Heizer gemessen. Ein weiterer dieser Sensoren maß die eigentlich relevante Temperatur nahe an der Probe (direkt unterhalb des Chips), die den T-Wert der I(T)-Kurven ergab.

7.2.3 Ergebnisse

Im Hinblick auf die spezifische Leitfähigkeit (bei Raumtemperatur) suggerieren die gefundenen Kristallstrukturen aufgrund ihrer durchgehend gemischten Stapelung Werte, die denen von Halbleitern oder Isolatoren entsprechen dürften (vgl. Kap. 2). Dennoch zeigen auch diese Strukturen theoretisch interessante Phänomene wie den bereits ausführlich beschriebenen NI-Übergang und bieten als Halbleiter zudem das Potential zur Anwendung in elektronischen Bauteilen [173].

Darüber hinaus verbleiben einige Phasen, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte und deren Stapelanordnung somit unbekannt bleibt. Da dieser Umstand im Wesentlichen auf die problematische Präparation zurückzuführen war, bliebe diese praktische Schwierigkeit natürlich auch bei möglicherweise interessanten Eigenschaften der neuen Systeme ein Hindernis für deren Untersuchung. Dies gilt noch mehr in Hinblick auf theoretisch vorstellbare Anwendungen, sofern nicht fundamental verbesserte Methoden für die Präparation von Einkristallen sowie Dünnschichten gefunden werden können.

Ein ganz wesentlicher praktischer Aspekt der durchgeführten Messungen war die zur Kontaktierung eingesetzte, leitfähige Graphitpaste. In einigen Fällen war es notwendig, zwischen dem Verhalten der Paste und dem der eigentlichen Probe unterscheiden zu können, da rein optisch nicht ersichtlich war, ob durch die sich verteilende Paste ein Kurzschluss entstanden war oder nicht. Wie in Abb. 7.9 dargestellt, war insbesondere das temperaturabhängige Verhalten der Graphitpaste ein entscheidendes Unterscheidungsmerkmal, da es nicht die typische Arrhenius-Charakteristik zeigte. Auch ohne genaue mathematische Beschreibung des Verhaltens war allein der bis hinunter zu ca. 20 K kaum zunehmende Widerstand ein fundamentaler Unterschied zum erwartbaren Verhalten der CT-Verbindungen.

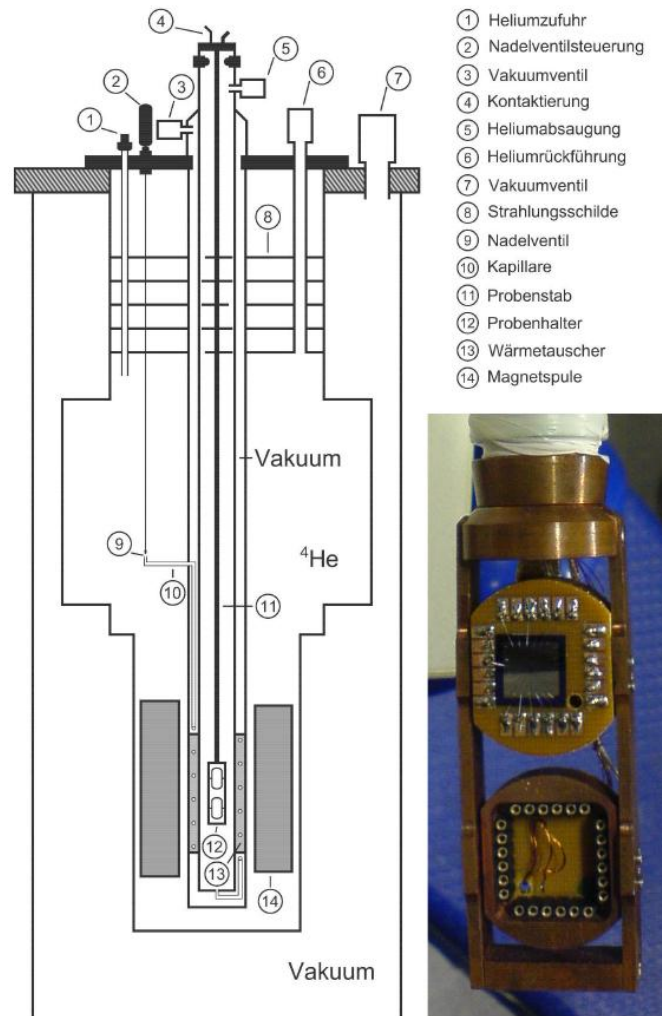
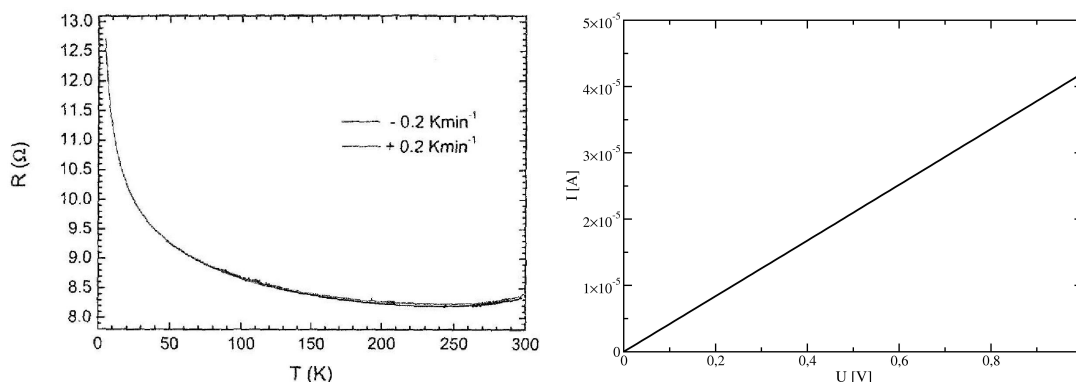


Abbildung 7.8: Links: Prinzipieller Aufbau der verwendeten Kryostaten (Abb. aus [172]). In einem der beiden Systeme war zusätzlich ein Kühlmantel mit flüssigem Stickstoff sowie eine Vakuumschleuse für den Probenstab vorhanden. Zudem wurde hier das Nadelventil manuell (mechanisch) anstatt elektronisch eingestellt. Rechts: Das untere Ende des Probenstabs für den schleusen-freien Kryostaten, der die Platzierung von zwei Chips erlaubte.



(a) Temperaturabhängiger Widerstandsverlauf einer ($10 \times 1 \times 0,6$ mm großen) Probe der Paste aufgenommen von A. Naji (ehemals Physikalisches Institut, Universität Frankfurt) [174].

(b) $I(U)$ -Charakteristik von fadenförmig verteilter Paste bei Messung in Längsrichtung. Diese diente als Referenz zum Vergleich mit Kristallproben, bei denen Ströme der gleichen Größenordnung gemessen wurden. Die fadenförmige Verteilung entspricht dem naheliegendsten Fall eines Kurzschlusses über die Paste, der optisch kaum zu erkennen ist und durch ein zu weites Fließen des Materials über die Kristalloberfläche entsteht, wobei ein sehr schmaler Kontakt von gegenüberliegenden Enden aus hergestellt wird.

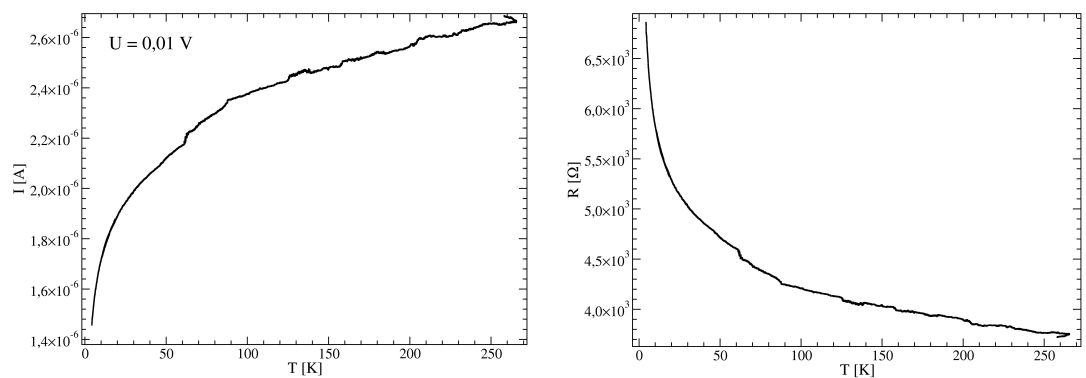
Abbildung 7.9: Widerstand bzw. Leitfähigkeit der Graphitpaste.

TMP-DTF

Für die Verbindung TMP-DTF konnte zum einen eine trikline Phase reproduzierbar und mit hoher Kristallqualität synthetisiert und ihre Struktur bestimmt werden. Im Falle der zweiten Phase gestaltete sich die Synthese deutlich problematischer und ihre Struktur konnte bislang nicht aufgeklärt werden. Die Transportmessungen beschränkten sich daher auf die bekannte Phase, die fast ausschließlich in DCM als Lösungsmittel gezüchtet wurde.

Während die Synthese problemfrei verlief, gestaltete sich die Bestimmung der Leitfähigkeit als deutlich schwieriger. Die erste Messung fand an einem relativ großen Einkristall statt, bei dem die Kontaktierung von R. Rommel (Physikalisches Institut, Universität Frankfurt) vorgenommen wurde, da zu dieser Zeit noch keine Erfahrung mit der Graphitpaste vorhanden war. Im Gegensatz zu späteren Kontaktversuchen wurde das Ende des $50 \mu\text{m}$ dünnen Drahtes in die Paste getaucht und die so aufgenommene Menge an den Kristall geführt. Nach maximal wenigen Minuten entstand so eine feste, leitfähige Verbindung. Auf diese Weise wurden fünf Kontakte angebracht, die die Messung in verschiedene Kristallrichtungen ermöglichen sollten. Die in Abb. 7.10 dokumentierte Messung an der in 7.11 gezeigten Probe ergab zunächst eine recht hohe Leitfähigkeit von ca. $0,01 \text{ S/cm}$, die einem guten Halbleiter in der Nähe zum metallischen Bereich entspricht, und zugleich ein ungewöhnliches temperaturabhängiges Verhalten, das von einem Halbleiter nicht zu erwarten wäre (kein

Arrhenius-Verhalten). Diese Beobachtungen ergaben sich in ähnlicher Weise für sämtliche Kombinationen von Kontakten, d.h. unabhängig von der Richtung. Während der Präparationsprozess nicht unbedingt einen Kurzschluss durch die sich verteilende Graphitlösung nahelegte, erinnerte die unerwartete Temperaturabhängigkeit doch frappierend an die in Abb. 7.9 dargestellte $R(T)$ -Kurve für Messungen an reiner Graphitpaste. Zugleich ähnelten die gemessenen Ströme sehr denen aus Abb. 7.9b, wo die Paste sehr dünn und fadenförmig auf einer Länge von ca. 1 mm verteilt wurde, was gewissermaßen einen schwer sichtbaren Kurzschluss auf der Kristalloberfläche simuliert. Zusammenfassend muss aufgrund der gemachten Beobachtungen also letztlich doch davon ausgegangen werden, dass auf unglückliche Weise eine durchgehende Verbindung zwischen sämtlichen Graphitkontakten entstanden ist und die Messungen für den Kristall selbst keinen Wert besitzen. Allerdings konnten so für weitere Messungen die gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung des Präparationprozesses und besseren Beurteilung der Ergebnisse genutzt werden.



(a) Gemessener Stromfluss (während des Hochheizens) bei einer Spannung von 0,01 V. (b) Umrechnung der Messung aus (a) in einen temperaturabhängigen Widerstand $R(T)$.

Abbildung 7.10: Temperaturabhängige Messung an dem in Abb. 7.11 gezeigten TMP-DTF-Kristall.

Ein zweiter, kleinerer Kristall wurde mit der gleichen Technik kontaktiert und lieferte eine geringere Leitfähigkeit sowie ein arrhenius-artiges, also thermisch aktiviertes Verhalten bei Abkühlung im Kryostaten (siehe Abb. 7.12). Hier konnte demnach davon ausgegangen werden, dass es sich um das "echte" Verhalten des CT-Komplexes handelt. Die spezifische Leitfähigkeit betrug ca. 10^{-5} S/cm bei Zimmertemperatur und die Aktivierungsenergie ergab sich zu 0,06 eV.

Weitere Messungen bei Raumtemperatur wurden von K. Ackermann durchgeführt [172] und ergaben eine zumindest ungefähre Bestätigung des ermittelten σ -Wertes (siehe Abb. 7.13). Weder hier, noch in den vorhergehenden Messungen konnte eine belastbare Aussage zu eventuellen Anisotropien gefunden werden.

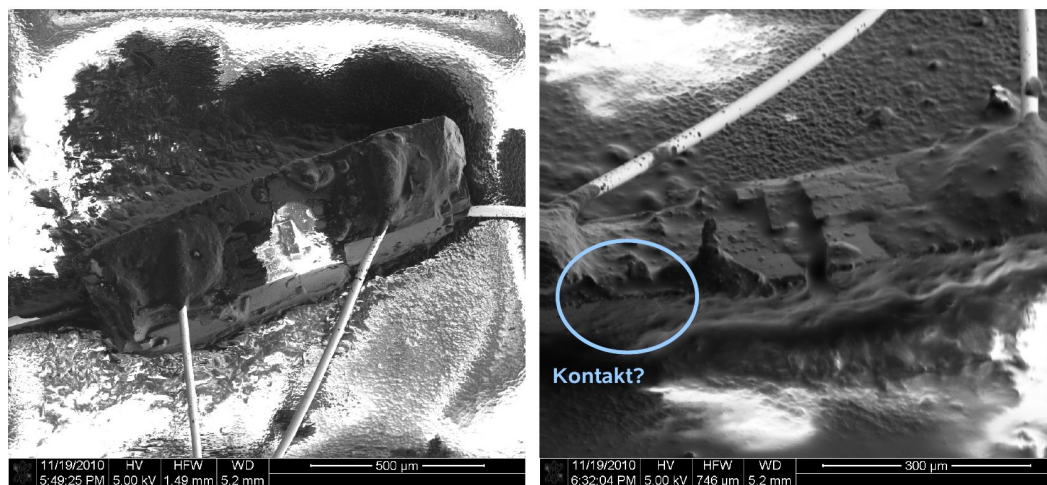
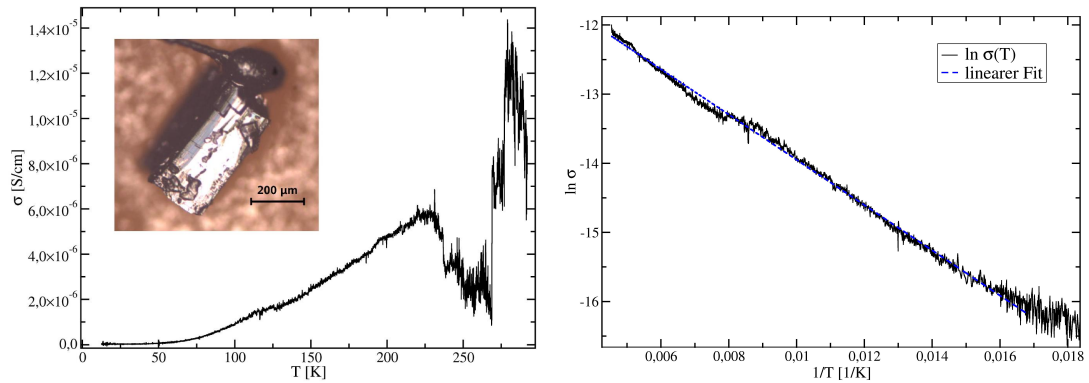


Abbildung 7.11: REM-Aufnahmen des kontaktierten Kristalls (inkl. Golddrähten) aus Abb. 7.10 aufgenommen nach der dort gezeigten Messung. Primäres Ziel war die Feststellung, ob die Graphitpaste der einzelnen Kontakte durchgehend verbunden ist und damit für einen Kurzschluss sorgt. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal zwischen Paste und nackter Kristalloberfläche war die jeweilige Morphologie, welche im Falle der Letzteren im Normalfall deutlich glatter war. So ist im linken Bild wohl davon auszugehen, dass keine Verbindung zwischen den beiden Kontakten an der Oberseite und der vorderen Seitenfläche besteht. Die Unterseite befand sich in Kontakt mit einem den Kristall fixierenden Fett und dürfte somit ebenfalls keine leitende Verbindung enthalten. Der Blick auf das rechte Bild zeigt die links nicht erkennbare, hintere Seitenfläche, an der sich offenbar die Paste großflächig verteilt hat. Der markierte Bereich dürfte die wahrscheinliche Ursache dafür sein, dass das Leitfähigkeitsverhalten so sehr dem der Graphitpaste (Abb. 7.9) ähnelt. Ein Kontakt dürfte ebenfalls ganz links und rechts außen (linkes Bild) bestehen, da jede Kombination der ursprünglich fünf Kontakte ein ähnliches Verhalten ergab. (Anmerkung: Die weißen Bereiche auf der Chipoberfläche ergeben sich typischerweise durch Aufladung infolge nicht abgeführter Elektronen auf der nichtleitenden Kaptonoberfläche des Chips.)



(a) $\sigma(T)$ -Verhalten des Kristalls. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der Mikroskop-Abb. die Probe mit lediglich einem Kontakt dargestellt. Die gezeigte Kurve resultiert aus einer Messung zwischen Ober- und Unterseite. Die stärkeren Unregelmäßigkeiten zu Beginn (> 220 K) entstanden mutmaßlich durch Instabilitäten an den Kontakten oder bei der Temperaturkontrolle (Heliumfluss o.a.).

(b) Arrhenius-Plot zur Berechnung der Aktivierungsenergie E_A mittels einer angefitzten Gerade (Temperaturbereich 60-220 K). Hieraus ergibt sich ein Wert von 0,06 eV für E_A .

Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit bei Abkühlung des in (a) gezeigten TMP-DTF-Kristalls.

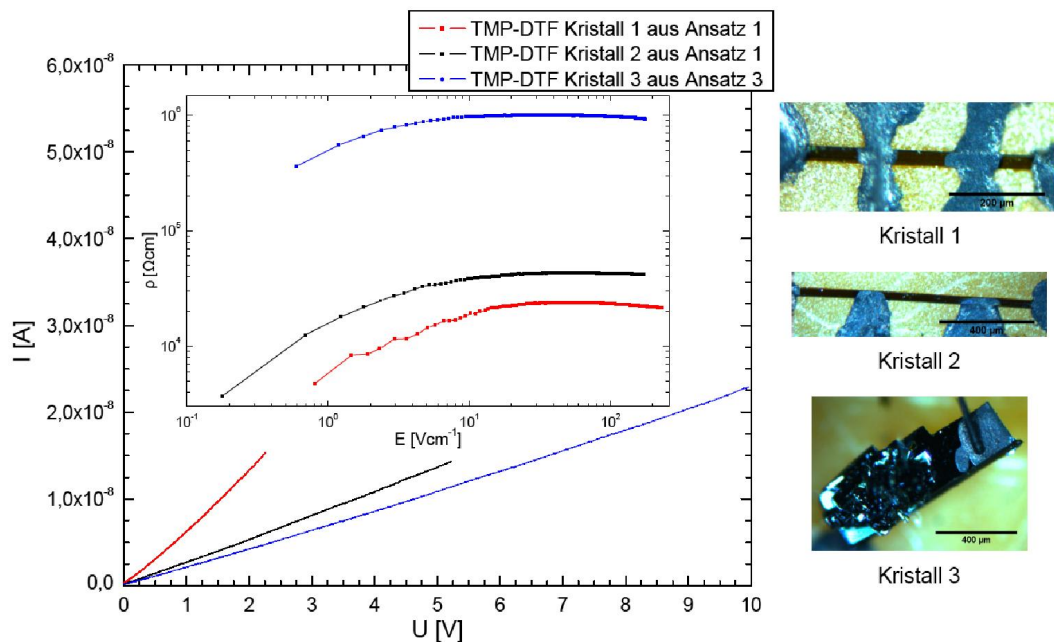


Abbildung 7.13: Messung an weiteren TMP-DTF-Kristallen, durchgeführt von K. Ackermann [172]. Insbesondere die Kristalle 1 und 2 ließen hier zum einen auch eine saubere Vierpol-Messung zu und durch ihre z.T. sehr glatte Oberfläche konnte die Verteilung der Graphitpaste im Mikroskop erheblich klarer erkannt werden. Die gezeigten spezifischen Widerstände ρ entsprechen nach Umrechnung grob den Leitfähigkeiten aus Abb. 7.12 bei Raumtemperatur. Temperaturabhängige Messungen wurden hier nicht vorgenommen.

TMP-TCNQ

TMP-TCNQ stellte insofern einen problematischen Fall dar, als sich die Einkristallsynthese als höchst schwierig erwies, während die leicht zu präparierenden Dünnschichten stets aus zwei Phasen bestanden. Zudem konnte für die Einkristall-Phase eine Strukturbestimmung vorgenommen werden, während die zusätzliche Phase aus den Schichten unbestimmt blieb.

Der bereits in Abb. 6.28d gezeigte Kristall, der geometrisch nur recht grob definierbar war, wurde an sechs Außenflächen mit Kontakten versehen. Die durchgeführten Messungen (siehe Abb. 7.14) ergaben auch bei sehr hohen Spannungen nur einen geringen Stromfluss und einen Widerstand von knapp $1 \text{ T}\Omega$. Mit den groben Abmessungen von $1,5 \times 1,5 \times 1,5 \text{ mm}$ erhält man so eine Leitfähigkeit von $6,71 \cdot 10^{-12} \text{ S/cm}$. Diese Zahl sollte als Maximalwert aufgefasst werden, da hier mutmaßlich eher der Isolationswiderstand des Aufbaus gemessen wurde; anders ausgedrückt beträgt der spezifische Widerstand der Probe mindestens ca. $10^{11} \Omega\text{cm}$. Die Werte entlang verschiedener Richtungen waren allesamt vergleichbar. Dass es sich wohl nicht um die Charakteristik der eigentlichen Probe handelte, suggerierte auch eine temperaturabhängige Messung, da hierbei bis hinunter auf $1,5 \text{ K}$ praktisch keine Änderung des Stromflusses (etwa $3 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ bei $U = 50 \text{ V}$) zu beobachten war.

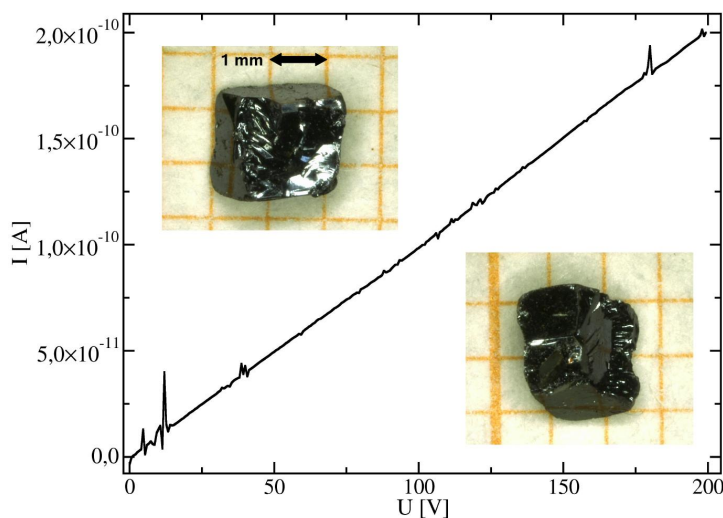


Abbildung 7.14: $I(U)$ -Charakteristik des (von zwei verschiedenen Seiten) abgebildeten TMP-TCNQ-Kristalls bei Raumtemperatur.

Weitere Messungen wurden an Dünnschichten durchgeführt, die eigentlich ein Nebenprodukt der Transistorpräparation bzw. -messung waren. Wie in Abb. 7.15 dargestellt, wurden die durch die Strukturierung verfügbaren Goldschichten als Elektroden für eine Zweipolmessung verwendet. TMP-TCNQ wurde hierfür mit einer Zelltemperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Substrattemperatur von $45 \text{ }^\circ\text{C}$ deponiert. Es ergab sich

ein Widerstand von $1,76 \cdot 10^{10} \Omega$ bei einer Länge von $3 \mu\text{m}$ (Abstand zwischen den als Elektroden genutzten Messsonden), einer Breite von ca. $350 \mu\text{m}$ und einer Höhe (Schichtdicke) von geschätzt $1 \mu\text{m}$. Hieraus resultiert ein σ -Wert von $5,12 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$. Da sämtliche Dünnschichten aus zumindest zwei Phasen bestanden, war also der Schluss naheliegend, dass die unbestimmte Phase eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die Phase mit bekannter Kristallstruktur besitzen dürfte.

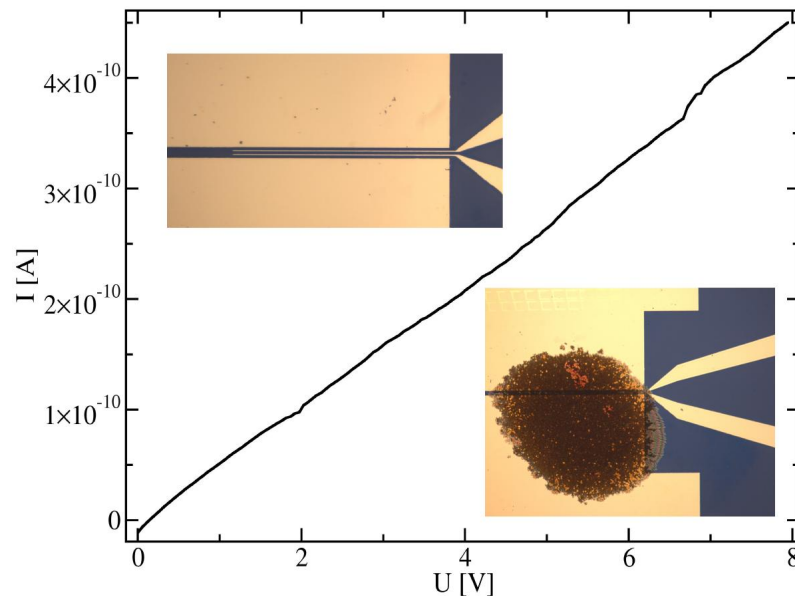


Abbildung 7.15: $I(U)$ -Messung an einer TMP-TCNQ-Dünnschicht, für die die zuvor beschriebene Transistorstruktur als Substrat verwendet wurde. Das Mikroskop-Bild links oben zeigt den für die Deposition angepeilten Bereich mit den beiden feinen Messsonden, die für diesen Zweck als gewöhnliche Elektroden im Rahmen einer Zweipol-Messung dienen. Rechts unten ist die deponierte Schicht zu sehen, die relativ vollständig die gesamte Sondenlänge innerhalb des Kanals ($333 \mu\text{m}$) bedeckt.

TMP-F₄TCNQ

Die Verbindung TMP-F₄TCNQ bildete schwarze, zumeist nadelförmige Kristalle und zeigte in der gefundenen und aufgeklärten Kristallstruktur eine auffällig gut geordnete Aneinanderreihung gemischter Stapel. Hier war daher besonders interessant, ob sich dies in einer stärkeren Anisotropie der Leitfähigkeit niederschlägt.

Zwar war es aufgrund der Kristallgeometrie nur selten möglich, mehr als nur eine Messung entlang der langen Achse vorzunehmen. Dennoch gelang dies in zumindest einem Fall recht gut und eine merkliche Anisotropie konnte in der Tat beobachtet werden. Besonders relevant war an dieser Stelle die Information des Kristallographen (M.Bolte), dass die lange Achse der Kristalle der Stapelachse in der Kristallstruktur entspricht. Wie in Abb. 7.16 dargestellt, konnte an dem gezeigten Kristall (ca. $450 \times 110 \times 50 \mu\text{m}$ groß) bei Zimmertemperatur eine um ca. eine Größenordnung höhere

Leitfähigkeit in Längsrichtung (Stapelachse) im Vergleich zu einer dazu senkrechten Achse festgestellt werden. Entlang beider Achsen ließ sich ein thermisch aktiviertes Leitfähigkeitsverhalten beobachten, für das sich Aktivierungsenergien von 0,96 eV (entlang Stapel) und 0,83 eV (senkrecht) ergaben.

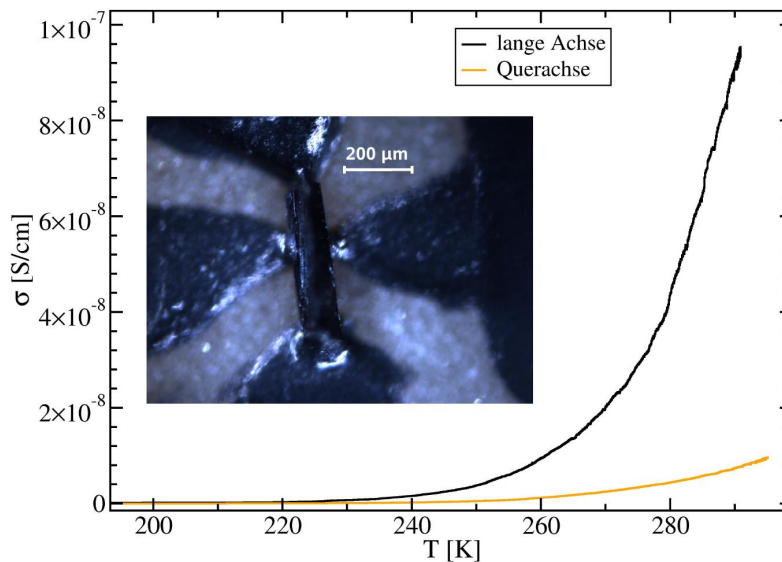


Abbildung 7.16: Ein entlang der langen sowie der lateralen Kristallachse kontaktierter TMP-F₄TCNQ-Kristall mit den jeweiligen temperaturabhängigen Leitfähigkeiten. Die angelegte Spannung betrug jeweils 100 V.

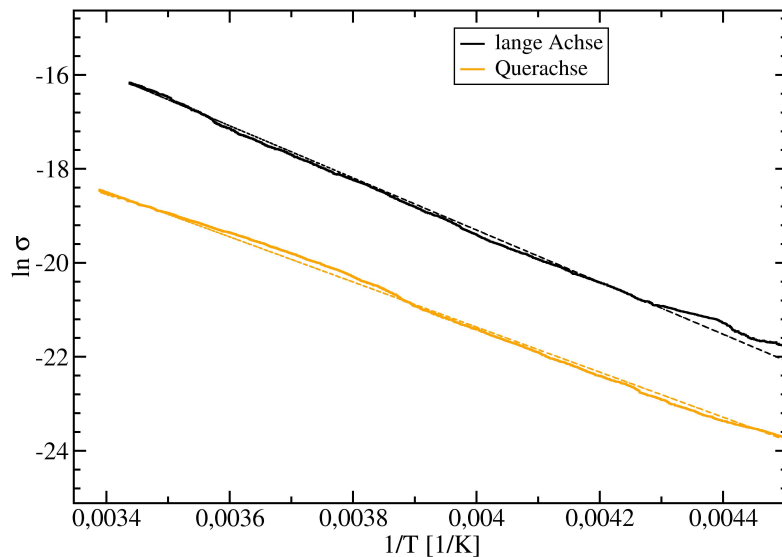


Abbildung 7.17: Arrhenius-Auftragung für die in Abb. 7.16 dargestellten $\sigma(T)$ -Kurven. Die gestrichelten Linien stellen jeweils einen linearen Fit an die Kurve der entsprechenden Farbe dar; auf dessen Steigung basierte die Bestimmung der Aktivierungsenergie(n).

ET-DTF

ET-DTF konnte in zwei verschiedenen Kristallphasen synthetisiert und deren Struktur bestimmt werden. Hier lag also der einzige Fall vor, bei dem ein direkter Vergleich zwischen zwei neuen Systemen vorgenommen werden konnte, deren unterschiedliches Verhalten allein auf den Unterschieden in der Kristallstruktur basieren konnte. Da die Ergebnisse größtenteils bereits ausführlich von K. Ackermann [172] dokumentiert wurden, soll an dieser Stelle nur in kompakter Form auf das Wesentliche eingegangen und einige Messungen ergänzt werden.

Zwar wiesen beide Phasen eine gemischte Stapelung auf, die triklin Phase erschien auf den ersten Blick jedoch aufgrund ihrer Ebenenstruktur elektronisch interessanter (siehe Kap. 6.2). Die aufgrund dessen möglicherweise stärker ausgeprägte Anisotropie (mit theoretisch höherer Leitfähigkeit in den Ebenen) erforderte speziell für diese Phase eine Messung entlang aller drei Raumrichtungen der Kristalle. Darüber hinaus wurden einige Messungen an Dünnschichten durchgeführt, die stets aus einem Gemisch beider Phasen bestanden.

Die Messungen bei Zimmertemperatur wurden an einer Reihe unterschiedlicher Kristalle mit zumeist balkenförmiger Geometrie vorgenommen, wobei die monokline Phase in zwei und die triklin in drei Raumrichtungen vermessen wurde. Abb. 7.18 zeigt die kontaktierten Kristalle und die spezifischen Widerstände ρ (inverse spez. Leitfähigkeit) als Funktion der elektrischen Feldstärke E (Spannung dividiert durch den Kontaktabstand). Zur Orientierung sei gesagt, dass die typische Maximalspannung von 10 V bei den üblichen Kristallabmessungen eine Feldstärke von grob 10^2 - 10^3 V/cm bedeutet.

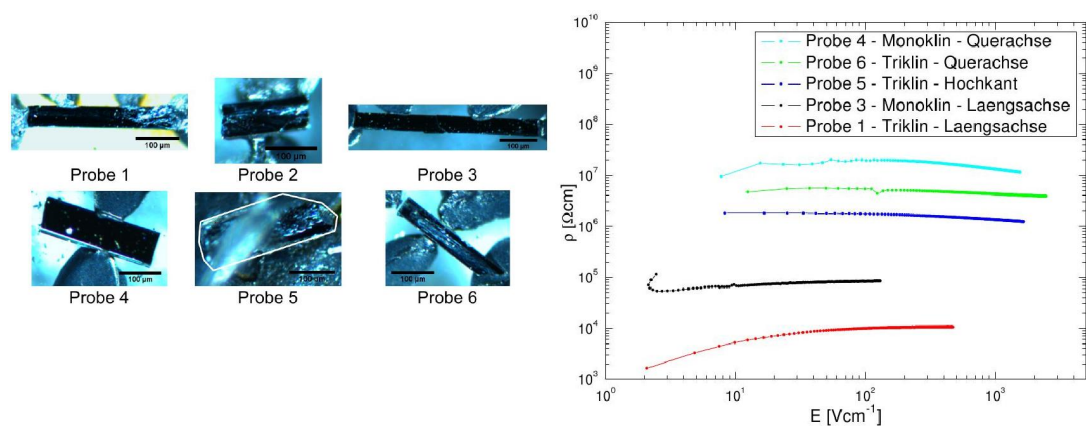
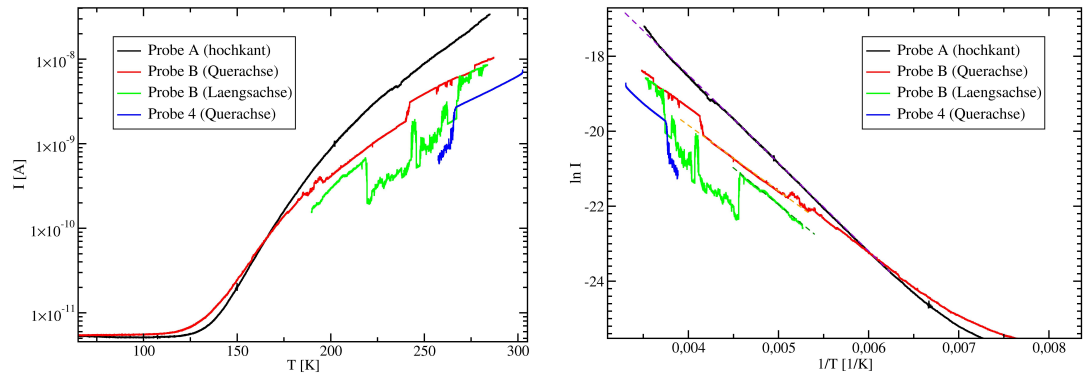


Abbildung 7.18: Einige ET-DTF-Kristalle und ihr Transportverhalten bei Raumtemperatur (aus [172]). Links: Kontaktierte Kristalle verschiedener Phasen unter dem Mikroskop. "Probe 5" wurde von unten nach oben kontaktiert und ist partiell von Golddraht verdeckt, weswegen die weiße Umrandung zur Hervorhebung der Kristallabmessungen eingezeichnet ist. Der untere Kontakt geriet recht großflächig, der Kristall liegt daher gewissermaßen auf einer Schicht aus Graphitpaste. "Probe 6" wurde nach einer temperaturabhängigen Messung aufgenommen, die im Laufe der Zeit den Kontakt links oben abreißen ließ. Rechts: Der spezifische Widerstand der in (a) gezeigten Kristalle als Funktion der angelegten Feldstärke und entlang verschiedener Achsen.

Während die Daten senkrecht zu den Längsachsen für beide Phasen Leitfähigkeiten von 10^{-6} - 10^{-7} S/cm entsprechen, sind die Werte in Längsrichtung deutlich erhöht. Dies wäre i.A. kein ungewöhnliches Ergebnis für ein CT-System, allerdings scheint eine um 2-3 Größenordnungen größere Leitfähigkeit (insbesondere bei der triklinen Phase) in diesem Fall doch höchst erstaunlich und sollte mit Vorsicht genossen werden. Zur Erklärung muss zunächst angeführt werden, dass im Rahmen der kristallographischen Untersuchung durch M. Bolte festgestellt werden konnte, dass (wie in vielen anderen Fällen) die Längsachse der Kristalle der triklinen Phase recht genau der Stapelachse in deren Kristallstruktur entspricht. Für die monokline Phase konnte diese Feststellung nicht getroffen werden; zudem liegen hier zwei etwas unterschiedliche Stapelachsen vor (vgl. Abb. 6.14). Allgemein ist allerdings anzunehmen, dass das Kristallwachstum zumindest näherungsweise in dieser Weise erfolgt, da die stärkere Wechselwirkung senkrecht zu den Molekülebenen für ein schnelleres Wachstum in Stapelrichtung sorgt. Die starke Anisotropie in den gemessenen Leitfähigkeiten ist zum einen insofern erstaunlich, als diese Werte im Bereich der besten organischen 1D-Leiter wie TTF-TCNQ liegen [24] und nur für Systeme mit getrennten Stapeln zu erwarten sind. Eine gemischte Stapelung, wie sie in beiden ET-DTF-Phasen vorliegt, bietet im Normalfall keine strukturelle bzw. elektronische Basis für ein derartiges Verhalten. Des Weiteren trat bei den folgenden, temperaturabhängigen Messungen kein dermaßen starker Effekt auf, wobei hier z.T. eine multi-axiale Kontaktierung an ein und demselben Kristall vorgenommen wurde. Offenkundig existieren bisweilen recht starke Unterschiede zwischen einzelnen Kristallen, die in Abb. 7.18 im Endeffekt zufällig diese scheinbar so deutliche Anisotropie der Leitfähigkeit erzeugen.

Die temperaturabhängigen Messungen fanden an beiden Phasen und in verschiedenen Raumrichtungen statt. Eine Kontaktierung bzw. Messung eines einzigen Kristalls in drei Richtungen gelang dabei allerdings nicht, sodass die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen einzelnen Kristallen stets eine Rolle spielten. Auch bei offenbar sauberer Kontaktierung und moderaten Heiz-/Kühlraten trat zudem recht häufig eine Störung des (theoretisch glatten) Kurvenverlaufs auf, die auf Probleme an den Kontaktstellen hindeutet, die in Zusammenhang mit den Temperaturänderungen stehen. Die Messungen wurden an den Proben 4, 5 und 6 aus Abb. 7.18 sowie einigen zusätzlichen Kristallen beider Phasen durchgeführt. Abb. 7.19 zeigt die Ergebnisse für die monokline, 7.20 bzw. 7.21 die der triklinen Phase.

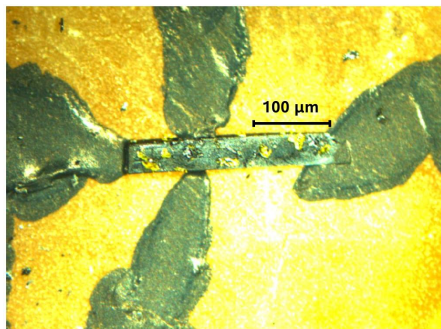
Neben den z.T. unsauberen Kurvenverläufen fällt auf, dass bei allen Messungen, die bis unter 100 Kelvin reichen, stets eine Krümmung bzw. ein Übergang auf ein nahezu konstantes Niveau (Strom od. Leitfähigkeit) stattfindet. Im Normalfall könnte dies dem Erreichen des Isolationswiderstandes zugeschrieben werden, der auch bei anderen Proben bei tieferen Temperaturen für einen sehr niedrigen Strom (typischerweise einige 10 pA) mit praktisch nicht erkennbarer Temperaturabhängigkeit sorgte. Für die Proben A, B und C war dies auch der Fall, während insbesondere Probe 6 in beiden gemessenen Raumrichtungen bei wesentlich höheren Werten von Leitfähigkeit bzw. Stromstärke verblieb. Probe 6 ist andererseits gerade die Probe, bei der die



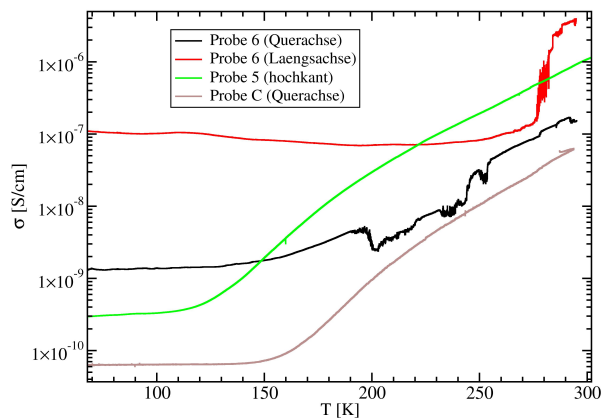
(a) $I(T)$ -Verläufe der einzelnen Proben. Zum Teil ergab sich infolge wiederholter Kontaktprobleme lediglich abschnittsweise eine sauberere Kurvenform. Auf die Biegung bei ca. 130 K hin zu einem praktisch konstanten Verlauf wird im Haupttext kurz eingegangen.

(b) Arrhenius-Darstellung der Kurven aus (a) mit gestrichelten Fit-Geraden zur Bestimmung der Steigung/Aktivierungsenergie. Bei Probe 4 ist ersichtlich, dass ihre Steigung praktisch derjenigen von Probe B in Längsrichtung entspricht, weswegen die entsprechende Fit-Gerade nicht zusätzlich eingetragen wurde.

Abbildung 7.19: Vergleich der temperaturabhängigen Stromflüsse (bei $U = 10$ V) in verschiedenen Raumrichtungen der monoklinen ET-DTF-Phase.

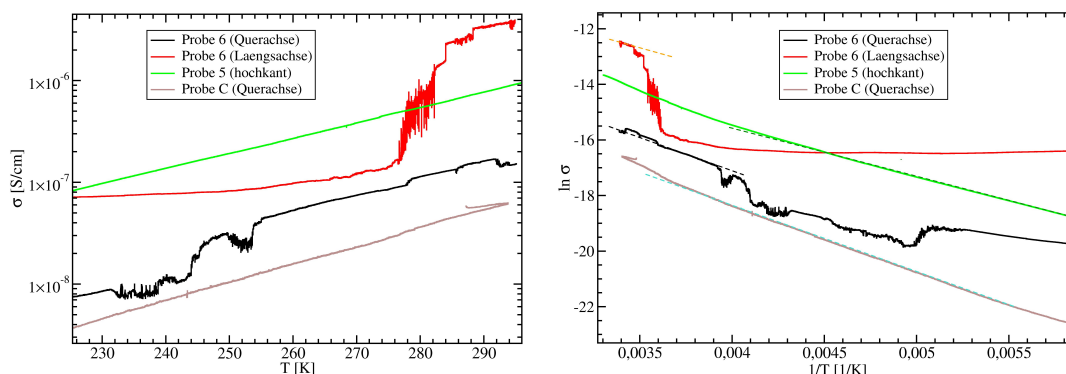


(a) Ein als Ergänzung zu den Proben 1-6 in Längs- und Querrichtung kontaktierter Kristall, der in der rechten Abbildung als "Probe C" bezeichnet wird.



(b) $\sigma(T)$ -Abhängigkeit verschiedener Kristalle entlang unterschiedlicher Achsen. Die Proben 5 und 6 entsprechen den bereits in Abb. 7.18 gezeigten Exemplaren. Bei der in (a) gezeigten "Probe C" war lediglich die hier dargestellte Messung in Querrichtung erfolgreich, die Messung in Längsrichtung ergab hingegen einen sehr niedrigen, unplausiblen Stromfluss, der auf eine Problematik mit den Kontakten hindeutete.

Abbildung 7.20: Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit $\sigma(T)$ der triklinen ET-DTF-Phase.



(a) Vergrößerung des Bereichs höherer Temperaturen in Abb. 7.20. Hier lässt sich bereits erahnen, dass den Kurven zu Probe 6 zwar z.T. starke Temperatur- bzw. Kontakteffekte innewohnen (vgl. Abb. 7.18), kleinere Bereiche aber durchaus ein reguläres, thermisch-aktiviertes Verhalten zeigen.

(b) Arrhenius-Plots der Kurven aus (a), bei denen mit gestrichelten Linien Fit-Geraden aufgetragen wurden, die der Bestimmung der Aktivierungsenergien dienen (siehe Haupttext). In den linearen Bereichen (bei höheren Temperaturen) von Probe 6 lässt sich erkennen, dass die Steigung für die Querachse recht genau derjenigen der Querachse von Probe C entspricht. Die Längsachse hingegen zeigt praktisch die selbe Steigung wie die Hochkant-Messung an Probe 5.

Abbildung 7.21: Bestimmung der Steigungen in der Arrhenius-Auftragung zur Berechnung der Aktivierungsenergien des triklinen ET-DTF.

Temperaturänderung für erhebliche Probleme an den Kontakten sorgte und einen der Kontakte für die Längsrichtung abreißen ließ (vgl. Abb. 7.18). Somit ist zwar nicht ganz klar, welche Leitfähigkeit bei Probe 6 unterhalb von gut 250 K tatsächlich gemessen wird, da infolge der Zerstörung (mindestens) eines Kontaktes ein Stromfluss eigentlich kaum mehr zu messen sein sollte; allerdings ist wohl anzunehmen, dass die dargestellte Temperaturabhängigkeit kein inhärentes Verhalten des ET-DTF darstellt. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Kurvenkrümmung bzw. der signifikanten qualitativen Änderung der Temperaturabhängigkeit ist die in [172] vermutete Existenz eines Phasenübergangs. Zwei Beobachtungen sprechen jedoch tendenziell dagegen: Zum einen ist die Krümmung der Kurve in beiden Phasen zu erkennen. Aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Kristallstrukturen wäre ein Phasenübergang der selben Art in beiden Phasen zugleich wohl kaum zu erwarten, zumal auch keine Bevorzugung einer bestimmten Richtung zu existieren scheint. Zum anderen findet die qualitative Änderung bei z.T. merklich voneinander abweichenden Temperaturen statt, die Spanne reicht hier von ca. 120-160 K. Auch dies wäre im Falle eines Phasenübergangs trotz leichter Unterschiede zwischen den Kristallen aber ohne Tuning der Übergangstemperatur (chemische/elektronische/... Einflussnahme) in diesem Maße nicht zu erwarten. Tabelle 7.1 gibt für jede der untersuchten Proben die Aktivierungsenergie an, die sich aus den linearen Bereichen der Arrhenius-Auftragung ergibt.

Eine weitere Aktivierungsenergie wurde in [172] bei Messungen oberhalb Zimmer-

Probe	Phase	Raumrichtung	Geradensteigung [K]	Aktivierungsenergie [eV]
A	monoklin	hochkant	2368,4	0,41
B	monoklin	quer	1793,8	0,31
B	monoklin	längs	1977,5	0,34
4	monoklin	quer	1977,5	0,34
6	triklin	quer	2435,6	0,42
6	triklin	längs	1762,3	0,3
5	triklin	hochkant	1762,3	0,3
C	triklin	quer	2435,6	0,42

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der gemessenen ET-DTF-Kristalle und ihrer Aktivierungsenergien.

temperatur (bis ca. 70 °C) an "Probe 2" (siehe Abb. 7.18) ermittelt. Die Heizung der Probe erfolgte hier mittels eines Peltier-Elements innerhalb des bereits erwähnten Elektronenmikroskops. Entsprechende elektrische Durchführungen ermöglichten ein temperaturabhängiges Messen des Stroms. Für E_A ergaben sich Werte von 0,31-0,33 eV in Querrichtung.

Zusammenfassend muss konstatiert werden, dass sich auf Basis der vorliegenden Daten keine wirklich herausstechenden Unterschiede zwischen den Phasen erkennen lassen. Durch die Unterschiede zwischen einzelnen Kristallen ist es nicht einfach, Schlüsse aus den verschiedenen Ergebnissen zu ziehen, zumal das parallele Messen verschiedener Achsen eines einzigen Kristalls nur z.T. gelang. Hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit und ihrer Richtungsabhängigkeit konnten die z.T. recht hohen Werte sowie die starke Anisotropie aus Abb. 7.18 bei weiteren Messungen nicht bestätigt werden. In den wenigen Fällen einer gelungenen bi-axialen Messung an einer einzigen Probe ergab sich für die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Längsrichtung bei beiden Phasen eine Erhöhung von ca. einer Größenordnung gegenüber der Querachse², ähnlich wie im System TMP-F₄TCNQ. Die vermutete Bevorzugung eines Ladungstransports entlang der Ebenen (Messung quer/hochkant) der triklinen Phase konnte definitiv nicht beobachtet werden. Die ermittelten Aktivierungsenergien zeigen keine signifikanten, systematischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Phasen und Richtungen. Die Auswertung der Kurven ergibt recht konsistent Werte, die im Bereich von etwa 0,3-0,4 eV schwanken.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse und Folgerungen ist zu bedenken, dass eine einfache, optische Unterscheidung der Phasen (Form und/oder Farbe der Kristalle) nicht möglich war und in der Praxis nicht jeder gemessene Kristall zuvor per Röntgenmessung einer Phase zugeordnet werden konnte. Man musste sich also darauf verlassen, dass die in einigen Versuchen ermittelte Zuordnung einer Phase zu einem bestimmten Lösungsmittel bei der Züchtung (DCE \Rightarrow triklin, DCM \Rightarrow monoklin) stets Gültigkeit hatte. Prinzipiell ist also nicht vollkommen auszuschließen, dass in einigen Fällen die

²Abb. 7.19a zeigt aufgrund nicht bekannter geometrischer Abmessungen lediglich die Stromstärke, nicht die Leitfähigkeit der Probe. Auf Basis der sonst üblichen Kristallgeometrien kann man allerdings davon ausgehen, dass die in diesem Fall in etwa gleiche Stromstärke in beiden Richtungen einer ca. eine Größenordnung höheren Leitfähigkeit in Längsrichtung entspricht.

Messungen tatsächlich an einer anderen als die angegebene Phase stattfanden, was im ungünstigsten Fall die gezogenen Schlussfolgerungen zumindest teilweise konterkarieren würde.

Zur Ergänzung wurden bei Raumtemperatur einige Messungen an Dünnschichten durchgeführt, die mit den Kristallen vergleichbare Leitfähigkeitswerte lieferten. Von Nachteil ist für die Berechnung u.a. die aufwendiger zu bestimmende Geometrie, insbesondere die Schichtdicke. Im Vergleich zu den Einkristallmessungen liegt eine polykristalline Struktur vor, die mit einem merklichen Anteil an Strukturdefekten gespickt ist und zudem stets aus zwei Phasen besteht. Defekte liefern bei der in diesem Fall eigentlich eher kleinen Leitfähigkeit einen signifikanten Beitrag zum Transport und können sogar für höhere Absolutwerte als im Falle der Einkristalle sorgen. Insbesondere aufgrund des schwer zu beeinflussenden Mischwachstums wurde eine aufwendigere Untersuchung der Leitfähigkeit an Dünnschichten nicht weiter verfolgt.

TTF-TCHQ

Das System TTF-TCHQ stellte in rein praktischer Hinsicht einen für Transportmessungen eher problematischen Fall dar. Aus den Produkten der Lösungszüchtung (hier in THF) konnten lediglich einige wenige Kristalle extrahiert werden, von denen man annehmen konnte, dass es sich um Einkristalle handelt. Diese waren vergleichsweise klein und irregulär geformt. Eine saubere Kontaktierung war allein in Längsrichtung möglich. Die geometrischen Voraussetzungen waren also ungünstig, um eine detaillierte, achsenabhängige Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens vorzunehmen. Zudem kam unter diesen Umständen die Problematik des Verlaufs der Graphitpaste verstärkt zum Tragen, die sich aufgrund der sehr geringen Abstände leicht über den gesamten Kristall ausbreiten, ihn so praktisch kurzschließen und effektiv unbrauchbar machen konnte.

In Abb. 7.22 finden sich die Messungen an einem entlang der langen Achse erfolgreich kontaktierten Kristalls. Bemerkenswert war hier zum einen, dass zwar ein recht unsauberes Wachstum vorlag (raue, verunreinigte Oberfläche u.a.), die Leitfähigkeit(en) von rund 10^{-4} S/cm aber zu den höchsten an den neuen CT-Systemen gemessenen zählte(n). Des Weiteren ließ sich ausschließlich bei dieser Verbindung eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachten, die schon bei Spannungen über 1 V bzw. Strömen oberhalb von $0,1 \mu\text{A}$ einsetzen konnte. Die Feldstärken betragen etwa 100 V/cm und die Stromdichten ca. $0,01 \text{ A/cm}^2$.

Ein zweiter Kristall (siehe Abb. 7.23) wies bei Raumtemperatur zunächst eine noch merklich höhere Leitfähigkeit auf und wurde auch temperaturabhängig gemessen. Der σ -Wert von ca. $1,4 \cdot 10^{-2}$ S/cm (bei einer Stromdichte von fast 1 A/cm^2) in der ersten Messung ließ zunächst den Verdacht aufkommen, dass ein Kurzschluss über das Graphit vorlag. Allerdings nahm der Wert zum einen mit sinkender Temperatur erheblich ab und zeigte ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 0,2 eV. Zu-

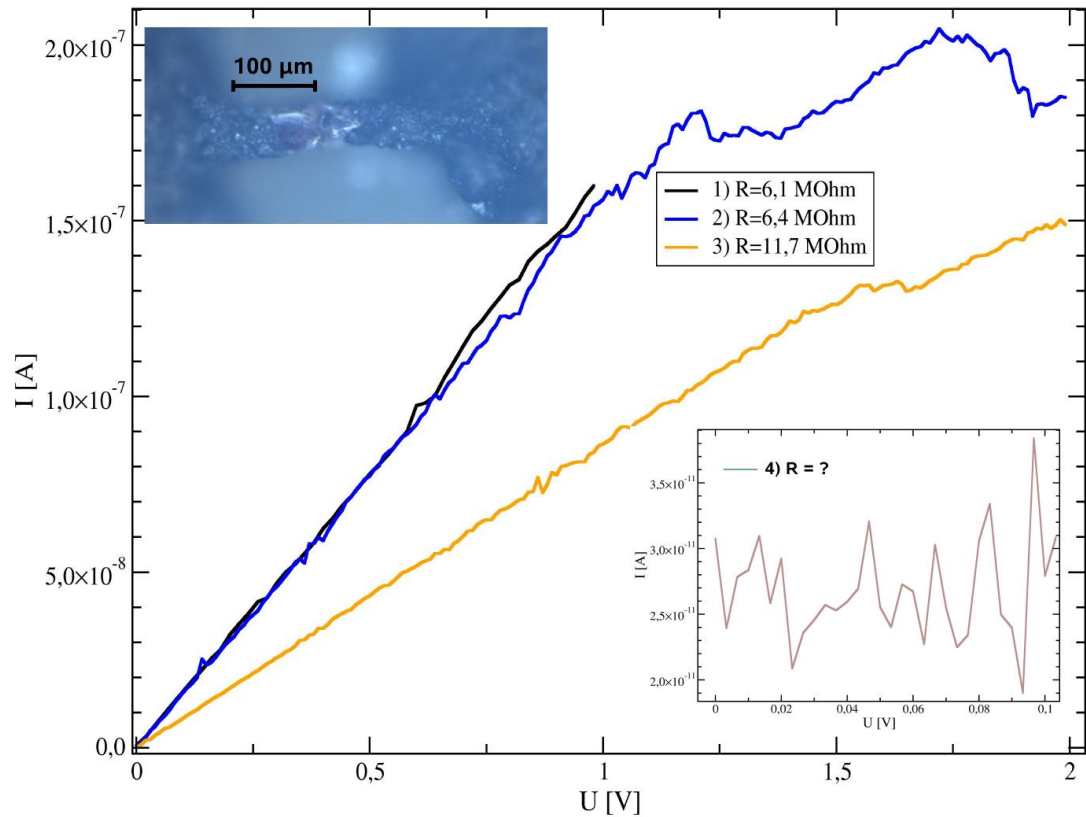


Abbildung 7.22: Direkt hintereinander aufgenommene $I(U)$ -Kurven für den links oben (lichtmikroskopisch) abgebildeten Kristall mit den ungefähren Abmessungen $l = 200 \mu\text{m}$, $b = 50 \mu\text{m}$, $h = 20 \mu\text{m}$. In der Abfolge 1-2-3 nimmt die spezifische Leitfähigkeit von ca. $3,3 \cdot 10^{-4}$ auf $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ab. Die mehr als einen Monat später gemessene Kurve (4) rechts unten gibt nur noch den Isolationwiderstand des Messaufbaus wieder. Der Probenwiderstand war also aufgrund von Alterungseffekten oder einer (nicht sichtbaren) mechanischen Beschädigung des Kristalls in unbekannte Höhen angestiegen. Die blaue Färbung der Abbildung des kontaktierten Kristalls war auf ein Problem mit den Mikroskop-Einstellungen zurückzuführen; tatsächlich entsprach die Farbgebung der in Abb. 7.23.

dem konnte man, wie beim ersten Kristall, nach mehreren Messungen eine deutliche (hier sogar stärkere) Abnahme der Leitfähigkeit beobachten (Abb. 7.23). Beide Verhaltensweisen waren bei der Graphitpaste *nicht* zu erkennen.

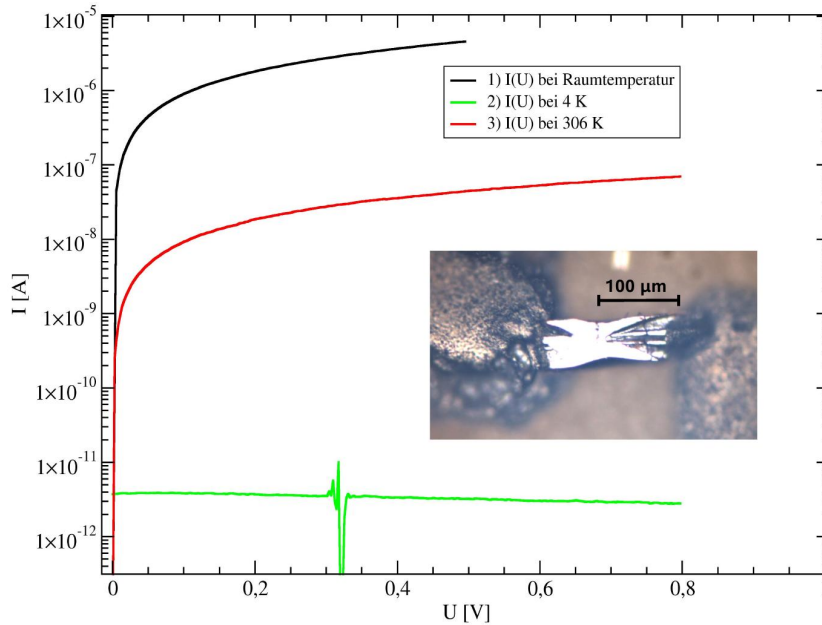
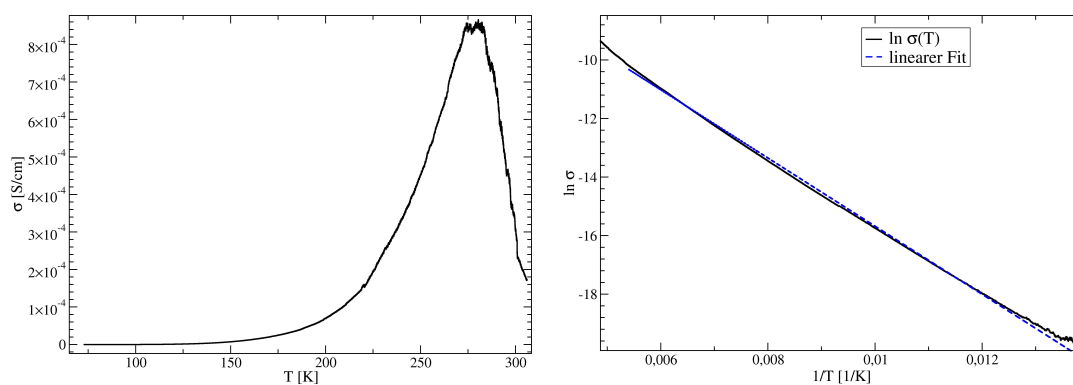


Abbildung 7.23: $I(U)$ -Charakteristik des zweiten kontaktierten Kristalls (grobe Abmessungen: $l = 150 \mu\text{m}$, $b = 50 \mu\text{m}$, $h = 20 \mu\text{m}$) unter verschiedenen Bedingungen. Die zunächst hohe Leitfähigkeit von gut 10^{-2} S/cm nahm in den folgenden Kryostat-Messungen massiv ab, sodass bei 4 Kelvin lediglich der Isolationswiderstand gemessen wurde. Nach dem anschließenden Hochheizen war σ um ca. zwei Größenordnungen gegenüber dem ursprünglichen Wert bei Raumtemperatur gefallen und entsprach damit recht genau dem Wert für den ersten Kristall in Abb. 7.22.



(a) $\sigma(T)$ -Abhängigkeit mit einem Arrhenius-Verhalten bis ca. 275 K.

(b) Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A mit Hilfe einer angefitteten Gerade (im entspr. Temperaturbereich von 72-185 K). Aus deren Steigung ergibt sich ein Wert von 0,2 eV für E_A .

Abbildung 7.24: Hochheizen des Kristalls aus Abb. 7.23.

Die Abnahme der Leitfähigkeit ab ca. 275 K während des Hochheizens (Abb. 7.24a) deutet darauf hin, dass dieses schon im Falle des ersten Kristalls bei Raumtemperatur gezeigte Verhalten eher mit einer (zu) hohen Stromdichte in Zusammenhang steht, da bei $\sigma(T)$ die Spannung bei konstant 0,8 V lag.

Kapitel 8

Dielektrische Messungen

8.1 Dielektrische Phänomene in CT-Komplexen

Die Messung der dielektrischen Konstanten (bzw. relativen Permittivität) ϵ verschiedener neuer Ladungstransfersysteme diente in dieser Arbeit primär der Suche nach Anzeichen für einen NI-Phasenübergang. Dieser sollte sich, wie in Kap. 2 ausgeführt, im temperaturabhängigen Verhalten von ϵ durch einen deutlichen Peak bei der kritischen Temperatur T_C bemerkbar machen. Hinzu kommt die Tatsache, dass bisher nur sehr wenig zur dielektrischen Antwort (insbesondere konkrete ϵ -Werte) von CT-Komplexen literaturbekannt ist, sodass wegen der geringen Zahl an Referenzen auch hier gewissermaßen Neuland zu betreten war.

Im Hinblick auf den NI-Übergang stellt sich zunächst die grundlegende Frage, aus welchem Grund der massive ϵ -Anstieg bei T_C erfolgt. Bekanntlich steht die Dielektrizitätskonstante in Zusammenhang mit der Polarisation des Dielektrikums, die bei Anlegen eines externen elektrischen (Wechsel-)Feldes \vec{E} mit der Frequenz ω entsteht. Alternativ lässt sich hier auch die Suszeptibilität χ als zentrale Größe verwenden, die mit der Dielektrizitätskonstanten über $\epsilon = 1 + \chi$ verknüpft ist. Die Suszeptibilität kann definiert werden als die Änderung der (gemessenen makroskopischen) Polarisation mit dem angelegten elektrischen Feld [175, 176]:

$$\chi = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{E \rightarrow 0}.$$

Diese Beziehung zeigt sehr anschaulich das Zustandekommen der enorm starken dielektrischen Reaktion im Falle des NI-Übergangs: Die Kombination aus der Verschiebung der Ladungsdichte (d. h. der starken Änderung des Ladungstransfergrades δ) und der Dimerisierung (die letztlich ebenfalls eine Bewegung bzw. Umordnung von Ladungen impliziert) führt im Bereich von T_C zu einer hohen Empfindlichkeit der Polarisation schon gegenüber kleinsten Feldänderungen. Ionen bzw. Elektronen sind dabei, sich aus einem statischen, gebundenen Zustand heraus zu bewegen; es existiert hierbei aufgrund der starken "Auslenkung" der Ladungsdichte (im Sinne eines einfa-

chen Federmodells) effektiv keine ausreichende Gegenkraft mehr, die dieser wieder entgegen wirken könnte. Bei genügend kleiner Frequenz (ansonsten reicht die Dauer einer Feldperiode nicht aus) ist so prinzipiell eine massive, im Idealfall sogar unendlich große Aufpolarisation möglich [14, 177, 178].

Der NI-Übergang kann sowohl (wie im Falle des prototypischen TTF-QCl₄) mit einem ferroelektrischen, als auch mit einem antiferroelektrischen Übergang verbunden sein [6].

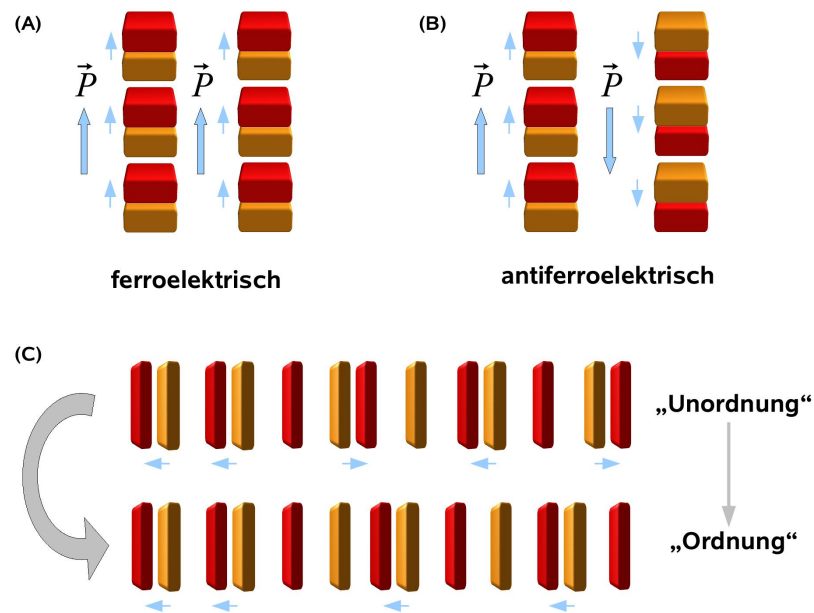


Abbildung 8.1: Schema der verschiedenen Zustände bzw. Ordnungsphänomene im Zusammenhang mit der Dimerisierung speziell bei gemischt gestapelten CT-Systemen. (A) Der (ideale) ferroelektrische Zustand zeichnet sich durch eine vollständige Dimerisierung aus, bei der zudem eine gleich gerichtete Polarisation benachbarter Stapel vorliegt und so eine signifikante makroskopische Polarisation gemessen werden kann. (B) Bei Übergang zu einem Antiferroelektrikum nehmen benachbarte DA-Stapel (bzw. die Dimere innerhalb dieser) eine entgegengesetzte Polarisation an. (C) Ein „Unordnung-Ordnung-Übergang“, bei dem zuvor zufällig ausgerichtete lokale Dipolmomente bzw. vorhandene Dimere eine Vorzugsrichtung bekommen und so eine Fernordnung entsteht.

Insbesondere im Hinblick auf technische Anwendungen sind natürlich Ferroelektrika der interessantere Fall. Sie sind gekennzeichnet durch elektrische Dipolmomente, die auch ohne angelegtes äußeres Feld bestehen bleiben und für eine permanente, sog. spontane Polarisation sorgen. Dabei ist zudem wesentlich, dass diese, wie die Magnetisierung bei einem Ferromagneten, durch das äußere Feld in der Richtung umgekehrt, also geschaltet werden kann. Kristallographisch setzt der Übergang zu einer „festen“ Polarisation eine Symmetriebrechung hin zu einer nicht-punktsymmetrischen Struktur voraus. In weiterer Analogie zum Ferromagnetismus zeigt das Ferroelektrikum ein Hystereseverhalten und geht bei der sog. Curie-Temperatur in einen paraelektrischen Zustand über [156, 176]. Der für CT-Systeme naheliegendste Typus eines ferroelektrischen Übergangs ist der Verschiebungsübergang, da hier bereits zwei verschiedene,

(partiell und entgegengesetzt) geladene Komponenten vorliegen und in ihrer eindimensionalen Anordnung der Peierls-Instabilität unterliegen. Der zunächst unpolare DA-Stapel mit gleichen intermolekularen Abständen geht in einen polaren Stapel von DA-Dimeren über, was auch als leichte Verschiebung von zwei kristallinen Untergittern (der Donoren und der Akzeptoren) gegeneinander beschrieben werden kann. Charakteristisch für einen Verschiebungsübergang ist das Auftreten eines sog. "soft-mode", einer speziellen optischen Gitterschwingungsmode, deren Frequenz bei Annäherung an die kritische Temperatur gegen Null geht [6, 179].

Im antiferroelektrischen Zustand können zwar die einzelnen Stapel selbst eine effektive Polarisation aufweisen, wegen der gegensätzlichen Orientierung benachbarter Stapel kommt makroskopisch allerdings keine spontane Polarisation zustande. Der Übergang in diese Konfiguration kann, wie im Falle des DMTTF-QCl₄, von einem NI-Übergang begleitet werden oder auch nicht. In letzterem Falle, etwa im System TTF-QBr₄, findet eine Dimerisierung statt, die in Folge der Umordnung ebenfalls einen (zackenförmigen) dielektrischen Peak produziert. Dieser ist allerdings im Vergleich zum nahezu divergenten Anstieg bei einem ferroelektrischen Übergang weit weniger stark ausgeprägt [6, 180].

Der Unordnung-Ordnung-Übergang, wie er in Abb. 8.1 dargestellt ist, bezieht sich zunächst einmal nur auf die Ordnung innerhalb eines einzelnen DA-Stapels. Generell kann er, neben dem Verschiebungsübergang, auch als weiterer Typ von ferroelektrischem Übergang angesehen werden, bei dem aber beispielsweise kein propagierendes soft-mode-Phonon auftritt [156]. In CT-Systemen kommt er etwa in der Verbindung TTeC₁-TTF-TCNQ zustande. Das System geht bei Absenken der Temperatur von einem "flüssigen" Zustand (Nahordnung) zu einer Fernordnung über, bei der eindimensional betrachtet (d.h. auf einen Stapel bezogen) die vorhandenen Dimere bzw. Dipole insgesamt eine ferroelektrische Anordnung annehmen. Der temperaturabhängige Verlauf der dielektrischen Konstante erfährt im Falle des TTeC₁-TTF-TCNQ jedoch lediglich einen leichten Knick, da keine fundamentale Verformung des Gitters stattfindet und die relative Orientierung benachbarter Stapel antiferroelektrischer Natur ist (siehe Abb. 8.2) [180].

Abbildung 8.2 wirft ein genaueres Licht auf die Prozesse in den erwähnten Systemen TTF-QBr₄ und TTeC₁-TTF-TCNQ: Die Größe A gibt hier den Grad der Dimerisierung der DA-Stapel in Form der Intensität gewisser infrarot-aktiver Schwingungsmoden an. Genauer gesagt handelt es sich um die normierte, aufintegrierte Intensität von Moden im IR-Absorptionsspektrum, die erst aufgrund der Dimerisierung in Erscheinung treten. Hinsichtlich des temperaturabhängigen Verlaufs A(T) unterscheiden sich die beiden Systeme fundamental, da TTF-QBr₄ bei ca. 50 K einen scharfen Übergang von nicht-vorhandener zu einer vollständigen Dimerisierung vollführt, während TTeC₁-TTF-TCNQ bei Raumtemperatur bereits zu erheblichen Teilen dimerisiert ist und diese Dimerisierung mit Abnahme der Temperatur kontinuierlich, aber nur sehr langsam zunimmt. Die magnetische Suszeptibilität χ nimmt für TTF-QBr₄ einen Verlauf, der prinzipiell einem Spin-Peierls-Übergang entspricht.

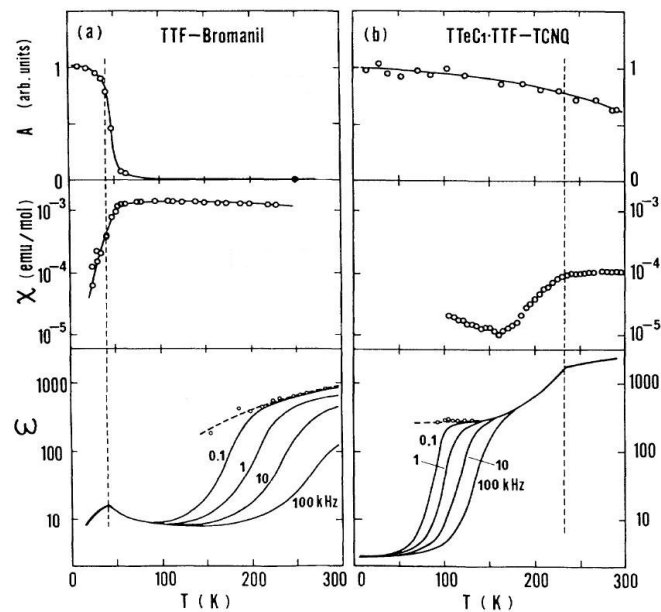


Abbildung 8.2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit verschiedener Größen in den Systemen a) TTF-QBr₄ und b) TTeC₁-TTF-TCNQ. Zu sehen sind jeweils der Dimerisierungsgrad A (willkürliche Einheiten), die magnetische Suszeptibilität χ (Einheit: "electromagnetic unit" pro Mol) und der Realteil von ϵ entlang der Stapelachse bei verschiedenen Frequenzen. Die gestrichelten Kurven stellen den statischen Fall (Frequenz = 0) dar (Abb. aus [180]).

Bei diesem geht man generell von einem 3D-Gitter aus eindimensionalen, linearen, antiferromagnetischen Ketten (Spin 1/2- bzw. Heisenberg-Ketten) aus, das eine Dimerisierung erfährt und bei $T = 0$ unmagnetisch wird. Dabei existiert oberhalb des Übergangs eine einheitliche Austausch(wechselwirkungs)konstante, während unterhalb (aufgrund der Dimerisierung) zwei verschiedene, alternierende Konstanten vorliegen. Wie der Name schon andeutet, handelt es sich um das magnetische Analogon zum bekannten Peierls-Übergang [181]. Das System entspricht bei hohen Temperaturen einer 1D-Spinflüssigkeit und verliert dann jenseits des Übergangs bei $T \rightarrow 0$ infolge der Dimerisierung rasch seine Magnetisierbarkeit. TTeC₁-TTF-TCNQ befindet sich bei Raumtemperatur bezüglich der Spins ebenfalls in einem "flüssigen Zustand", die Suszeptibilität ist hier aber aufgrund der partiellen Dimerisierung um etwa eine Größenordnung geringer. χ ist dennoch vergleichsweise hoch, da durch den Mangel an Fernordnung zahlreiche Defekte entstehen können, die einen effektiven Spin tragen. Die starke Abnahme unterhalb von ca. 240 K geht dann auf den erwähnten Übergang zu einer höheren Ordnung zurück.

Der $\epsilon(T)$ -Verlauf illustriert zum einen die angesprochenen dielektrischen Übergänge in Form eines Peaks bei ca. 50 K (TTF-QBr₄) bzw. 240 K (TTeC₁-TTF-TCNQ). Zum anderen ist jeweils ein deutlicher Anstieg im mittleren Temperaturbereich zu sehen, der ein thermisch aktiviertes Verhalten von Domänenwandbewegungen darstellt, dass offenbar die dielektrische Antwort insgesamt dominiert [180].

Okamoto et al. [182] machten das Verhalten von Domänenwänden zum zentralen Thema einer detaillierten Studie zum dielektrischen Verhalten des “NI-Prototypen” TTF-QCl₄. Hierbei wird insbesondere auch der starke Anstieg von ϵ bei Annäherung an T_C primär auf die Dynamik von gepaarten NI-Domänenwänden (NIDW = neutral-ionic domain wall) bzw. ionischer Domänen innerhalb des neutralen Kristallgitters zurückgeführt. Als Beispiel für die Zusammenhänge zwischen der inneren Struktur und der dielektrischen Antwort eines NI-Systems soll im Folgenden dieses Verhalten ausführlicher beschrieben werden.

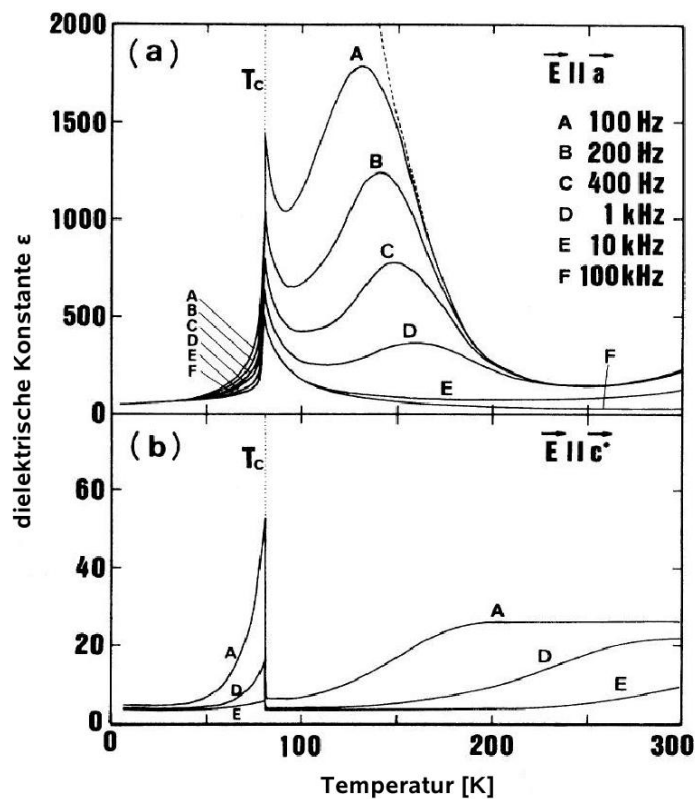


Abbildung 8.3: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten von TTF-QCl₄ gemessen bei verschiedenen Wechselstromfrequenzen. (a) zeigt die deutlich stärker ausgeprägten Anomalien im Falle eines zur Stapelachse parallelen \vec{E} -Feldes, (b) diejenigen in der dazu senkrechten Richtung. (Abb. nach [182]).

Die Kurven in Abb. 8.3 stellen die Temperaturabhängigkeit des Realteils ϵ_1 der dielektrischen Konstanten von TTF-QCl₄-Einkristallen dar, die bei verschiedenen Wechselspannungsfrequenzen ω und entlang verschiedener Achsen gemessen wurde. Die in Teil (a) gezeigten Verläufe gehören zur Stapelachse des Systems. Die hier im Vergleich zur dazu senkrechten Achse erheblich höheren ϵ -Werte legitimieren in erster Näherung eine eindimensionale Betrachtungsweise der Vorgänge. Wir beschränken uns daher im Folgenden auf die Analyse des Verhaltens einer Kette alternierender D- und A-Moleküle.

Der breite Peak im Bereich von 100-150 K ist hier getrennt von den Vorgängen bei

T_C zu betrachten. Seine Entstehung wird auf zwei Effekte zurückgeführt: Zum einen steigt die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_1(0)$ mit Abnahme der Temperatur erheblich an, was mit der gepunkteten Linie in Abb. 8.3 angedeutet wird. Zweitens sinkt zugleich die Relaxationsfrequenz f der dielektrischen Antwort des Systems mit der Temperatur (bzw. die Relaxationszeit steigt), wodurch bei Frequenzen $\omega > f$ der Wert von ϵ_1 abnimmt. Generell kann das dielektrische Verhalten in diesem System nach Art des Relaxationsmodells von Debye beschrieben werden. Hierbei geht man von einer Ansammlung nicht-wechselwirkender molekularer Dipole aus, deren verzögerte Reaktion (d.h. eine veränderte Polarisierung) auf ein elektrisches Wechselfeld beschrieben werden soll. Die Relaxation, also die Rückkehr des Systems ins Gleichgewicht, erfolgt mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung, die durch die Relaxationszeit τ des Mediums charakterisiert wird. Das Debye-Modell führt zu folgenden Frequenzabhängigkeiten für den Realteil ϵ_1 und den Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Konstanten:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau.$$

ϵ_∞ stellt hier den ϵ -Wert für den Fall sehr hoher Frequenzen dar, für die Relaxationsfrequenz f gilt die Beziehung $f = (2\pi\tau)^{-1}$.

Die in Abb. 8.4 gezeigten Kurven passen qualitativ gut zu den nach dem Debye-Modell zu erwartenden Verläufen. Die Kurven für ϵ_2 haben ihr Maximum bei der Relaxationsfrequenz f , die wiederum, wie erwähnt, mit der Temperatur abnimmt. Jenseits von f können die Dipole dem angelegten Feld zunehmend schlechter folgen und die Polarisierbarkeit bzw. die Dielektrizitätskonstante sinkt, während hingegen bei sehr niedrigen Frequenzen sämtliche Polarisationsmechanismen einen Beitrag liefern und so den ϵ -Wert maximieren können. Der Anstieg von $\epsilon_1(0)$ mit abnehmender Temperatur geht hingegen allgemein auf die schwächer werdende ungeordnete thermische Bewegung zurück, die prinzipiell eine einheitliche Ausrichtung der Moleküle behindert [182–185].

Wir haben nun eine qualitative Erklärung für die Kurvenverläufe von ϵ_1 bei Temperaturen oberhalb von ca. 100 K, speziell für das breite Maximum bei niedrigen Frequenzen. Das für uns relevantere, scharfe Maximum bei T_C scheint dagegen nahezu unabhängig von der Frequenz zu sein und führt uns wieder zu den NIDWs zurück. Genauer sind hier Paare dieser Domänenwände zu betrachten, was äquivalent zu einer ionischen Domäne ist, die innerhalb der ansonsten neutralen Phase nukleiert. Die ionischen Domänen können zwei unterschiedliche Konfigurationen, hier IA und IB genannt, annehmen, die zu entgegengesetzt gerichteten Dipolmomenten führen (siehe Abb. 8.5). Bei Anlegen eines elektrischen Feldes (in Stapelachse) ändert sich somit je nach Richtung des Dipolmoments die Energie des Systems geringfügig. Als Folge können Änderungen sowohl bei der Größe vorhandener Domänen als auch bei der

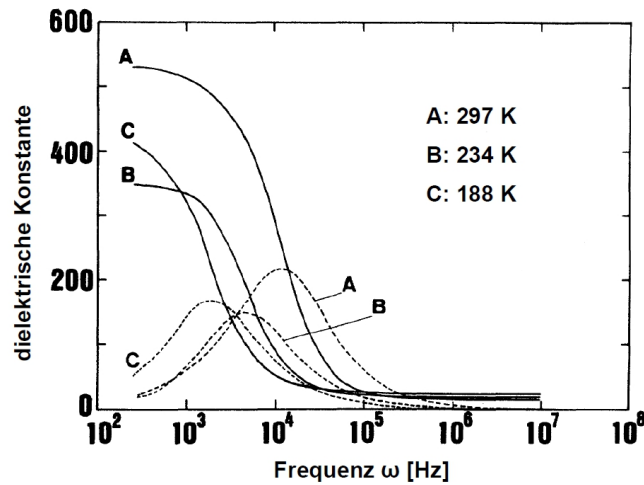


Abbildung 8.4: ϵ_1 (durchgängige Kurven) und ϵ_2 (gestrichelt) in Stapelrichtung als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen (Abb. nach [182]).

relativen Zahl an IA- und IB-Domänen entstehen, die sich aber aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung unterscheiden. Insgesamt wird so im Kristall eine von Null verschiedene Polarisation induziert.

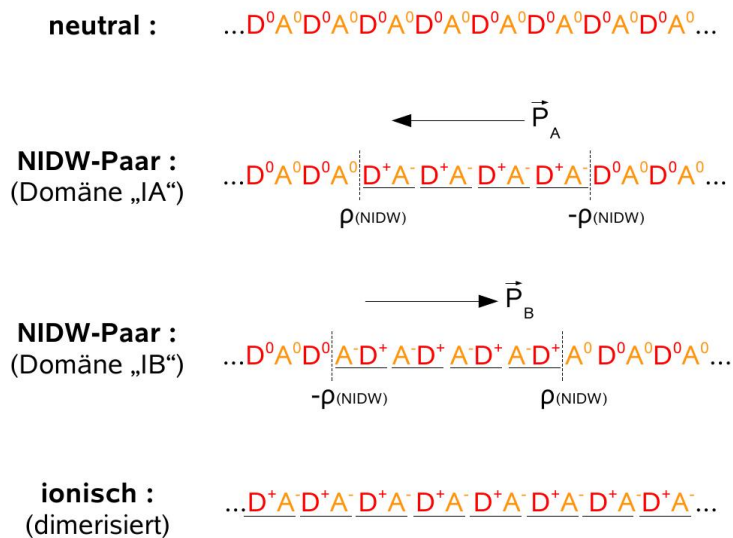


Abbildung 8.5: Verschiedene Konfigurationen einer Kette alternierender D- und A-Moleküle. Durch die ionische Domäne im neutralen Bereich entsteht zugleich ein Domänenwand-Paar, das wiederum mit effektiven Ladungen $\rho_{(NIDW)}$ und $-\rho_{(NIDW)}$ verbunden ist. Aus diesen entgegengesetzten Ladungen ergibt sich die Polarisation \vec{P}_A bzw. \vec{P}_B (Abb. nach [182]).

Die für die dielektrische Antwort wesentlichen Prozesse sind nun die folgenden: Nach dem Modell von Okamoto et al. ist bei gegebener Temperatur die feld-induzierte Änderung der Größe einer ionischen Domäne der dominante Vorgang, während die Än-

derung der Domänenanzahl N (mit $N_{IA} \neq N_{IB}$) zu vernachlässigen ist. Die dielektrische Reaktion einer bestimmten Domäne wird als Streckschwingung eines elektrischen Dipolmoments in einem harmonischen Potential beschrieben (Abb. 8.6). Die Schwingung entspricht der eines überdämpften Oszillators, bei dem also nach einer gewissen Anfangsauslenkung die starke Dämpfung zu einer Kriechbewegung (in unendlicher Zeit) zurück zur Gleichgewichtsposition führt. Die Relaxationszeit τ dieser Bewegung ist proportional zum Dämpfungskoeffizienten $1/\tau_0$ und umgekehrt proportional zur Rückstellkraft ω_0^2 . Die Schwingung der Domäne entspricht einem “Wackeln” der Domänenwände, das je nach Temperatur und Frequenz mehr oder weniger leicht angeregt werden kann. Für die Beweglichkeit μ einer Domänenwand gilt:

$$\mu = \frac{\rho_0 \tau_0}{m^*}.$$

ρ_0 stellt hierbei die effektive Ladung einer speziellen NIDW dar, m^* deren effektive Masse. Die effektiven Ladungen ($\pm\rho$) sind stark an das Gitter gekoppelt und somit in ihrer Reichweite stark eingeschränkt. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit einer NIDW kann nach Art einer thermischen Aktivierung beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Antwort wird hauptsächlich durch diejenige der Rückstellkraft ω_0^2 bestimmt. Letztere nimmt mit der Temperatur ab, da die ionischen Domänen in Richtung T_C größer werden, was wiederum durch deren zunehmende energetische Begünstigung (Abnahme der Energie) gegenüber dem neutralen Zustand verursacht wird [182].



Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Streckschwingung einer ionischen Domäne innerhalb der neutralen Phase (Abb. nach [182]).

In der ionischen Phase jenseits der kritischen Temperatur wird angenommen, dass die in Kap. 2.4.1 erwähnten Spin-Solitonen für die dielektrische Antwort eine wesentliche Rolle spielen, wie sie es auch als Ladungsträger hinsichtlich der elektrischen (DC-) Leitfähigkeit tun. Theoretisch vorausgesagt wurden zwei grundlegende Arten von Solitonen: ein Spin-0- und ein Spin-1/2-Soliton (siehe Abb. 8.7). In diesem simplifizierten Fall (ähnlich der Unterscheidung “neutral - ionisch”) wäre nur das Spin-0-Soliton zusätzlich mit einer effektiven Ladung verbunden, da hier ein Ladungsdefekt in Form eines neutralen Moleküls (D^0/A^0) im ansonsten ionischen Stapel vorliegt. Da üblicherweise aber nur ein teilweiser Ladungstransfer stattfindet, sind letztlich beide Ar-

ten von Solitonen mit einer effektiven Partiaalladung verbunden. Beide können zudem als Grenzen zwischen den ferroelektrischen ionischen Domänen IA und IB aufgefasst werden, sodass man, wie in der neutralen Phase, von der Domänenwand-Dynamik als wesentliche Ursache für das dielektrische Verhalten sprechen kann [52, 180, 182].



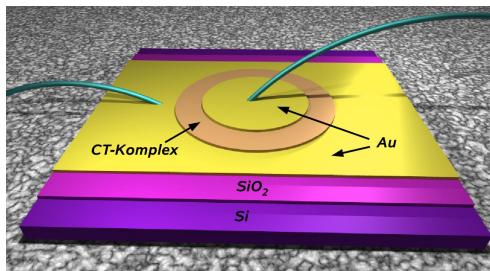
Abbildung 8.7: Schema für die zwei Basistypen von Spin-Solitonen in der dimerisiert-ionischen Phase. (Abb. nach [180]).

8.2 Kondensator-Herstellung

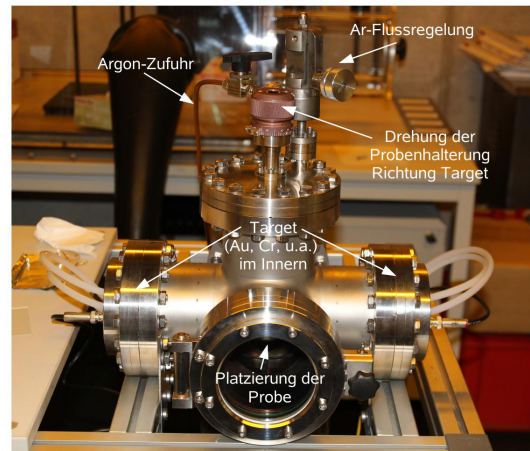
Die veröffentlichten, zu großen Teilen bereits zitierten Untersuchungen zum Phänomen des NI-Übergangs basieren in der Hauptsache auf Experimenten an Einkristallen. In dieser Form ergibt sich insbesondere die Möglichkeit, bei Kenntnis der Kristallstruktur gezielt die Richtungsabhängigkeit der zu erwartenden Ergebnisse zu untersuchen. Dabei lässt sich speziell bei Messungen in Stapelrichtung eine besonders stark ausgeprägte Anomalie im Bereich des Phasenübergangs beobachten, wie am Beispiel von TTF-QCl₄ gezeigt wurde. So ließe sich auch bei möglicherweise ungünstigeren experimentellen Bedingungen das gesuchte Signal erkennen.

Die einfachste Anordnung zur Messung der Dielektrizitätskonstanten ist die Struktur eines Plattenkondensators, die im Prinzip auch bei den einschlägigen Untersuchungen ([182] etc.) in Form von Kristallen mit auf gegenüberliegenden Flächen angebrachten Elektroden (z.B. Leitsilberflächen) verwendet wurde. Die zu messende Kapazität des Kondensators ist in dieser Form jedoch aufgrund der Geometrie der Kristalle stark eingeschränkt, da die Fläche A tendenziell klein und der Abstand d zwischen den "Platten" vergleichsweise groß ist. Dies gilt für unseren Fall ganz besonders, da (siehe Kap. 6 und 7) die Seitenflächen extrem klein und die Abstände zugleich groß sind. In der Form von Dünnschichten hingegen können (theoretisch) beliebig große Flächen und sehr geringe Abstände erzielt werden, was die Kapazität um mehrere Größenordnungen steigen lässt. Trotz der zu erwartenden Polykristallinität und damit weniger stark ausgeprägtem Peak (im Vergleich zur Stapelrichtung bei einem Einkristall) versprach dies eine deutlich bessere Aussicht auf signifikante Anzeichen eines Übergangs, zumal die Kapazitäten im Fall unserer Einkristalle sogar den Messbereich des verwendeten Geräts (siehe später) zu unterschreiten drohten. Die zunächst angestrebte Anordnung der Kondensatorstrukturen ist in Abb. 8.8a dargestellt.

Auf einem Substrat (hier Si/SiO₂, im Grunde aber beliebig) sollte zunächst eine untere



(a) Schematischer Aufbau der ursprünglich geplanten Kondensatorproben.



(b) Die zur Deposition der Chrom/Gold-Elektroden verwendete Sputter-Kammer.

Abbildung 8.8: Präparation der Plattenkondensatoren.

Elektrode in Form einer (ca. 100 nm) dünnen Goldschicht aufgebracht werden. Zumindest bei Verwendung von Si/SiO₂ war zusätzlich eine etwa 20 nm dünne Chromschicht zur besseren Haftung notwendig. Für die Deposition von Gold und Chrom stand in der Arbeitsgruppe eine Magnetron-Sputteranlage zur Verfügung, die in Abb. 8.8b gezeigt ist. In der entsprechenden UHV-Kammer herrschte ein Basisdruck von ca. 10⁻⁶ mbar. Das Sputtern (Zerstäubung) geschieht hier durch Beschleunigung von Argon-Ionen auf ein sog. Target aus dem zu deponierenden Material. Dabei wird nach und nach Material abgetragen, das sich auf einem geeignet positionierten Substrat abscheiden kann. Neben dem eigentlichen Target-Material werden Sekundärelektronen erzeugt, die wiederum das Argon-Plasma "füttern" und weiterbrennen lassen. Während der Abscheidung herrschte ein Argon-Druck von etwa 10⁻² mbar.

Der weitere Plan sah vor, anschließend das organische Material und schließlich die obere Cr/Au-Elektrode zu deponieren. Das zunächst mit TMP-TCNQ versuchte Schichtwachstum stellte sich jedoch als fundamentales Problem für den Betrieb eines (Platten)Kondensators heraus. TMP-TCNQ zeigte auf Gold eine besonders starke Tendenz zur Bildung von Inseln, wie Abb. 8.9 verdeutlicht. Trotz einer bereits relativ großen Höhe der Inseln war das Deponat auf der gesamten Fläche von noch freien Bereichen durchzogen, die Goldoberfläche also zu großen Teilen unbedeckt. Demnach produzierte im Anschluss aufgebracht Chrom/Gold automatisch einen Kurzschluss der Elektroden.

Die nach dieser Feststellung stattdessen gewählte Methode (siehe Abb. 8.10) nutzte wie die OFET-Strukturen das dotierte Silizium als Elektrode und SiO₂ als Dielektrikum. In diesem Fall waren mit dem nun auf SiO₂ deponierten CT-Komplex also zwei dielektrische Schichten vorhanden. Der Kurzschluss wird durch das SiO₂ selbst sowie die bessere Bedeckung durch das hierauf deponierte TMP-TCNQ vermieden.

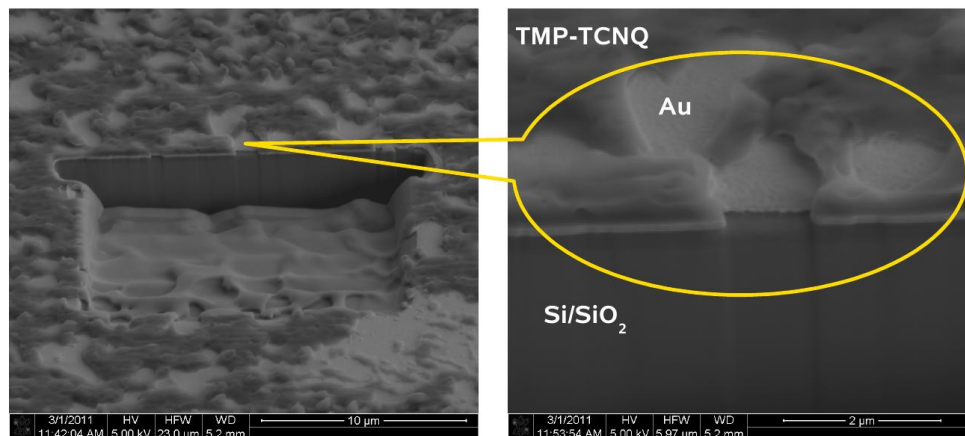


Abbildung 8.9: REM-Aufnahmen des TMP-TCNQ auf einer gesputterten Goldschicht inklusive eines FIB-Querschnitts. Die hellen Bereiche stellen die nackte Goldoberfläche dar (bestätigt per EDX), deren Sichtbarkeit die sehr unvollständige Bedeckung durch das TMP-TCNQ dokumentiert, obwohl das Deponat einige hundert Nanometer und z.T. sogar gut 1 μm dick ist.

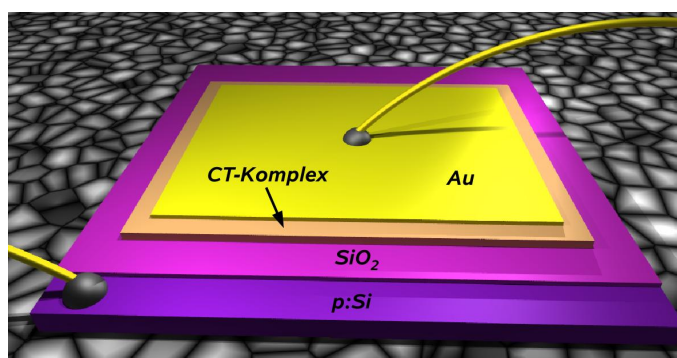


Abbildung 8.10: Die in der Mehrzahl der Fälle verwendete Proben- bzw. Schichtanordnung mit hochdotiertem Silizium als unterer Elektrode und SiO₂ als zweitem Dielektrikum.

8.3 Messung der Kapazitäten

Die fertigen Schichtstrukturen wurden mittels Leitsilber auf den bereits in Abb. 7.7 gezeigten Typ von Messchip geklebt und prinzipiell wie die Kristalle für die Leitfähigkeitsmessungen kontaktiert. Für temperaturabhängige Messungen kamen die in Kap. 7 bereits angesprochenen Kryostaten zum Einsatz. Eines der beiden Systeme wurde bevorzugt eingesetzt, da hier eine bessere Abschirmung aufgrund einer nahezu durchgehend coaxialen Verkabelung verfügbar war. Die Kapazität der Kondensatoren wurde mit einem LCR-Meter "HP 4284A" bestimmt. Das LCR-Meter misst Betrag und Winkel bzw. Real- und Imaginärteil der Impedanz Z einer Probe. Diese stellt den Gesamtwiderstand dar, den ein Bauteil oder Stromkreis einem Wechselstrom-Fluss bei einer gegebenen Frequenz f entgegenbringt. Die beiden Komponenten dieser komplexen Größe sind, je nach Darstellung, der Betrag $|Z|$ und der Phasenwinkel θ oder der Gleichstromwiderstand R (Realteil) und der Blindwiderstand (Imaginärteil; auch Reaktanz genannt) X (siehe Abb. 8.11) [186].

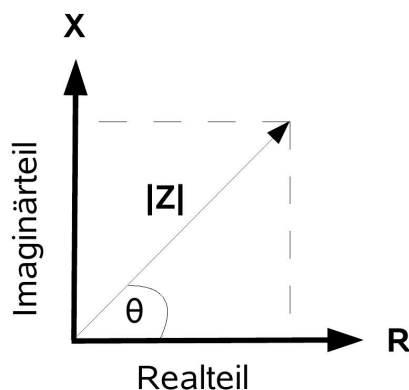


Abbildung 8.11: Komponenten der Impedanz in kartesischer und polarer Form.

Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$Z = R + iX$$

$$R = |Z| \cdot \cos\theta$$

$$X = |Z| \cdot \sin\theta.$$

Für einen idealen Kondensator beträgt der Phasenwinkel 90° . In der Realität jedoch ist jedes Bauteil mit parasitären Beiträgen verbunden, in diesem Fall also unerwünschten Widerständen und Induktivitäten.

Die uns interessierende Kapazität C ergibt sich im einfachsten Fall eines Plattenkondensators zu $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$, wobei ϵ_r

die Permittivität des Dielektrikums darstellt. Für die hier verwendete Anordnung mit zwei dielektrischen Schichten übereinander (Indizes "1" und "2") gilt:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{\frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2}}.$$

Für das zusätzliche Dielektrikum SiO_2 lässt sich für die statische Permittivität/Dielektrizitätskonstante ein Standard-Literaturwert von 3,9 bei Raumtemperatur finden ([187] u.a.). Dieser sollte nur eine schwache Temperaturabhängigkeit sowie geringe Dispersion [188] zeigen und hier somit als konstant angenommen werden können.

Eine andere interessante Größe ist der Dissipationsfaktor D , der allgemein die “Unreinheit” eines Bauteils ausdrückt. D gibt hier das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie im Kondensator an und lässt sich auch als Quotient $\frac{R}{X}$ ausdrücken. Die Messungen wurden mit dem LCR-Meter im sog. “parallel mode” durchgeführt, bei dem ein Ersatzschaltbild mit einer Parallelschaltung von parasitären Elementen zur Berechnung der weiteren Größen (auf Basis der Impedanzmessung) angenommen wird. Dieser ist der für unseren Fall passende Betriebsmodus, da er für Impedanzen jenseits einiger $k\Omega$ genutzt werden sollte [186], die hier allein schon aufgrund der hohen R -Werte (vgl. Kap. 7) zu erwarten sind.

8.4 Resultate

Die ersten Messungen galten zunächst der (theoretisch bekannten) Permittivität des SiO_2 , die zum Test des Proben- und Messaufbaus bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen werden sollte. Abb. 8.12 zeigt den verwendeten Probenaufbau mitsamt der relevanten geometrischen Größen sowie eine typische Messung der Kapazität C als Funktion der Frequenz f .

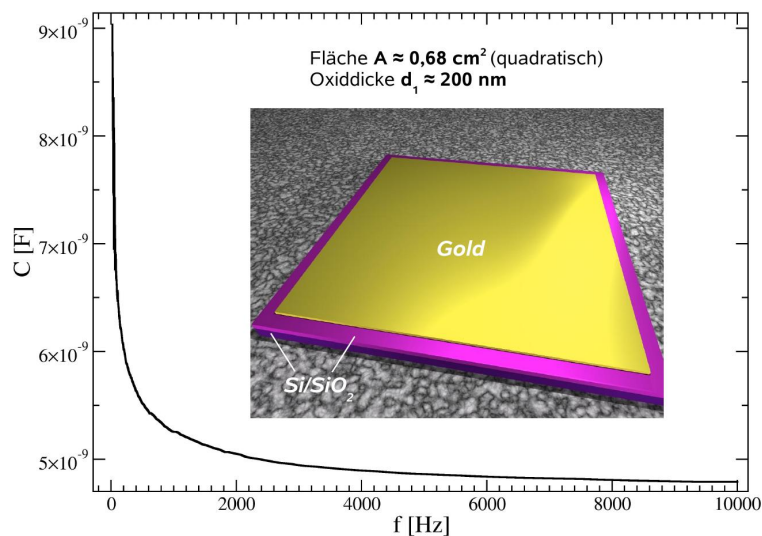


Abbildung 8.12: Ergebnis einer frequenzabhängigen Kapazitätsmessung an einer 200 nm dicken SiO_2 -Schicht mittels der abgebildeten Kondensatorstruktur (Spannungsamplitude: 1 V). Die Fläche A ist die der aufgesputterten Goldschicht.

Für die weiteren Untersuchungen war dabei allerdings weniger der frequenzabhängige Verlauf von Bedeutung, als der Kapazitätswert bei derjenigen Frequenz, die auch für die temperaturabhängigen Messungen angelegt wurde. Hierfür wurde ein Wert von 500 Hz ausgewählt, der sich grob an den in Abb. 8.3 gezeigten Messungen orientiert, die für Frequenzen ≤ 1 kHz am deutlichsten die Auswirkungen des

NI-Übergangs zeigen. Betrachtet man nun also die gemessene Kapazität des SiO₂-Kondensators bei 500 Hz, so stellt sich der Wert von ca. 6 nF als etwa um den Faktor Zwei zu klein heraus, wenn man zum Vergleich (auf Basis der gegebenen Geometrie und dem zuvor genannten Literaturwert) die theoretische Kapazität berechnet. Ähnlich deutliche Abweichungen ergaben sich auch bei weiteren Messungen mit variiertem Oxiddicke, Elektrodenfläche und Kontaktiermethodik. Gründe dafür konnten nicht eruiert werden. Aufgrund dieser fundamentalen Problematik wurde bei den folgenden Doppelschicht-Messungen darauf verzichtet, Werte für die Permittivität der organischen Schichten zu berechnen, da offenkundig eine prinzipielle Präparations- oder Messproblematik vorlag, die eine genaue und zuverlässige Bestimmung von ϵ_2 unmöglich machte. Der Fokus lag im Folgenden daher auf dem qualitativen $\epsilon(T)$ -Verlauf der Doppelschichten.

8.4.1 TMP-TCNQ

Der temperaturabhängige Kapazitätsverlauf wurde an drei TMP-TCNQ/SiO₂-Proben untersucht, deren geometrische Parameter in Tab. 8.1 angegeben sind. Die Deposition des TMP-TCNQ fand bei den schon zuvor für eine optimierte Kristallinität verwendeten Bedingungen statt (Zelle: 90 °C, Substrat: 45 °C). Die Flächenabmessungen wurden durch Verwendung einer simplen, selbst hergestellten Schattenmaske bestimmt.

Tabelle 8.1: Parameter der gemessenen Kondensatorstrukturen. A: Elektrodenfläche, d₂: Dicke der TMP-TCNQ-Schicht, d₁: Dicke der Oxidschicht.

	A [cm ²]	d ₂ [μm]	d ₁ [μm]
#1	0.38	4.2	0.2
#2	0.27	3.6	0.285
#3	0.25	2.8	0.2

Abb. 8.13 zeigt für alle drei Proben die Temperaturabhängigkeit der Kapazität C sowie des Dissipationsfaktors D.

Als wesentliches Feature der Kurvenverläufe erwies sich ein starker Abfall der Kapazität um ca. eine Größenordnung, der je nach Probe zwischen 17 und 27 Kelvin und jeweils innerhalb einer Temperaturspanne von rund 5 K stattfand. Diese Anomalie wird im D(T)-Verlauf durch einen Peak bei ca. 20 K widerspiegelt. Das etwas abweichende Verhalten von Probe 3 wurde mutmaßlich durch ein Verrutschen der Maske bei der Schichtdeposition verursacht, durch das die rechteckige Fläche mit ihren Kanten schräg zu den Kanten des Si/SiO₂ platziert wurde. Dadurch entstanden offenbar stärkere parasitäre Effekte, die sich durch eine deutlich niedrigere Kapazität bzw. größere Dissipation ober- und unterhalb des Übergangsbereichs bemerkbar machten.

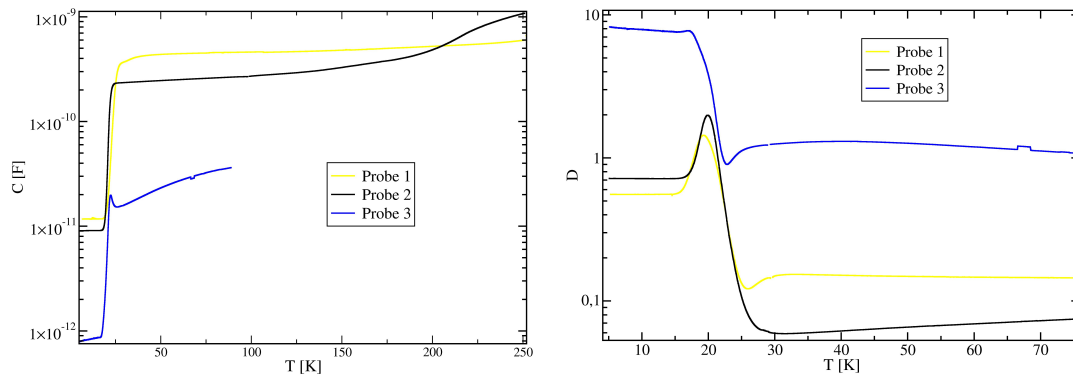
(a) $C(T)$ -Abhängigkeit dreier unterschiedlicher Proben.(b) $D(T)$ -Verlauf der drei Proben aus (a).

Abbildung 8.13: Messung an TMP-TCNQ/SiO₂-Kondensatorproben mit $U = 1$ V und $f = 500$ Hz. Die Messung an Probe 3 beschränkte sich auf einen kleineren und tieferen Temperaturbereich, da die zuvor gemessenen Proben 1 und 2 erst bei kleineren Temperaturen ein interessantes Verhalten zeigten.

Die Frage war nun, ob die Anomalie im Kapazitätsverlauf, die ja auch eine Anomalie der temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstante bedeutete, im Zusammenhang mit einem NI-Übergang (oder auch einem anderen Phasenübergang) in TMP-TCNQ stand. Wie zuvor erläutert, wäre die Erwartung auf Basis der bekannten Einkristallmessungen eher ein Peak im $\epsilon(T)$ -Verlauf, der hier aber nicht zu erkennen ist. Dabei sollte allerdings bedacht werden, dass aufgrund der geringen Zahl an Literaturbeispielen (insbesondere für Dünnschichtproben) unklar ist, wie genau das Verhalten in unserem Fall einer Dünnschichtprobe aus mindestens zwei Phasen aussehen würde, sodass die genaue Kurvenform mit Vorsicht betrachtet werden sollte.

Der tatsächliche Ursprung des Kapazitätsabfalls konnte dann nach einer Literaturrecherche sowie einer temperaturabhängigen Messung an reinen SiO₂-Kondensatoren (siehe Abb. 8.14) bestimmt werden. Diese Messung zeigte qualitativ das selbe Verhalten im erwähnten Temperaturbereich, sodass die Anomalie eindeutig auf das Oxid zurückgeführt werden konnte und gemäß [189] auf einer strukturellen Besonderheit beruht, die aber an dieser Stelle nicht weiter beleuchtet werden soll.

Mit dieser Erkenntnis konnte daher konstatiert werden, dass die durchgeführten Messungen keine Hinweise für einen NI-Übergang in einer der Phasen von TMP-TCNQ lieferten.

8.4.2 ET-DTF

Kondensator-Proben mit ET-DTF als "primärem" Dielektrikum wurden in den meisten Fällen wiederum als Doppelschicht mit SiO₂, in einigen Fällen aber auch mit der ursprünglich geplanten Anordnung (siehe Abb. 8.8) mit Gold als unterer Elek-

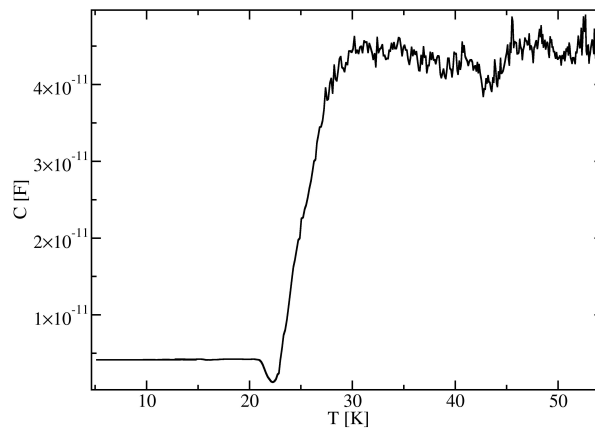


Abbildung 8.14: $C(T)$ -Messung an einem reinen SiO_2 -Kondensator.

trode und ohne zweites Dielektrikum untersucht. ET-DTF erwies sich an dieser Stelle als ein wenig geeigneter für ein durchgehendes Schichtwachstum (Zelle: $190\text{ }^\circ\text{C}$, Substrat: $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$) auf Gold, was möglicherweise auf die Schwefel-Bestandteile zurückzuführen ist, die im ET-Molekül vorhanden sind (acht Atome pro Molekül), in TMP/TCNQ jedoch fehlen. Schwefel-Atome sind bekannt für eine besonders starke (kovalente) Bindung an Goldoberflächen.

Auf die genaue Angabe der geometrischen Parameter aller Proben wird im Folgenden verzichtet, da die qualitative Temperaturabhängigkeit im Vordergrund stehen soll. Im Falle von Doppelschicht-Proben kamen stets 200 nm dicke Oxidschichten zum Einsatz. Die Fläche der oberen Elektroden sowie die Dicke der organischen Schichten waren vergleichbar mit den TMP-TCNQ-Proben. Die Ergebnisse der ersten Kondensatorstruktur ("Probe #1") finden sich in Abb. 8.15.

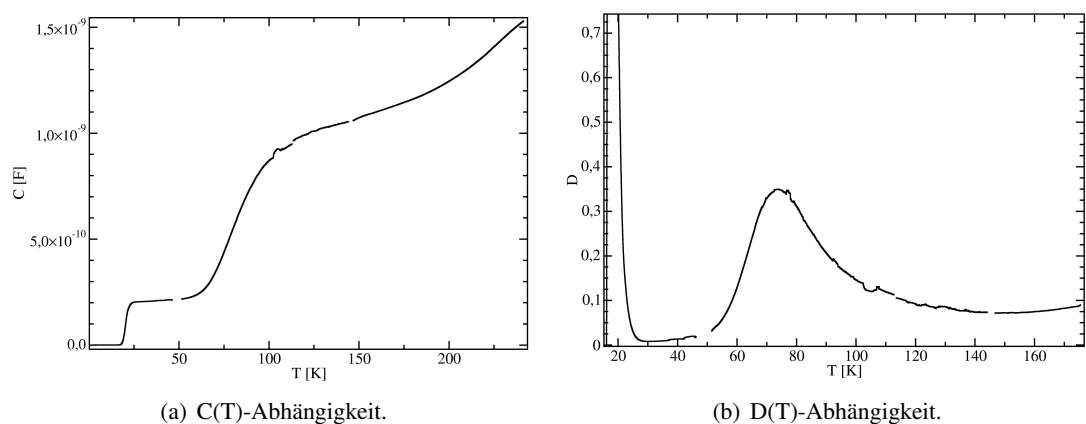


Abbildung 8.15: Temperaturabhängige Verläufe von Kapazität und Dissipationsfaktor für "Probe #1".

Diese enthielt SiO_2 als untere dielektrische Schicht und zeigte daher auch die mittlerweile bekannte Anomalie bei gut 20 K . Allerdings taucht hier nun ein zweites Feature

im Bereich von 75-80 K auf, das ebenfalls einen Abfall der Kapazität und einen ausgeprägten Peak im Dissipationsfaktor beinhaltet. Zwar war dieses Phänomen in den TMP-TCNQ/SiO₂-Doppelschichten nicht zu erkennen, dennoch sollte definitiv ausgeschlossen werden, dass der Effekt nicht wiederum von der Oxidschicht verursacht wird. Aus diesem Grund wurde, wie eingangs erwähnt, zusätzlich auf die einfachere Schichtanordnung zurückgegriffen, bei der sich allein ET-DTF zwischen zwei Goldschichten befindet, wodurch auch ansonsten nicht auszuschließende Einflüsse des dotierten Siliziums zu ignorieren sein dürften. Das Ergebnis ist Abb. 8.16 zu entnehmen und untermauert die Annahme, dass das Phänomen ein inhärenter Effekt des ET-DTF ist.

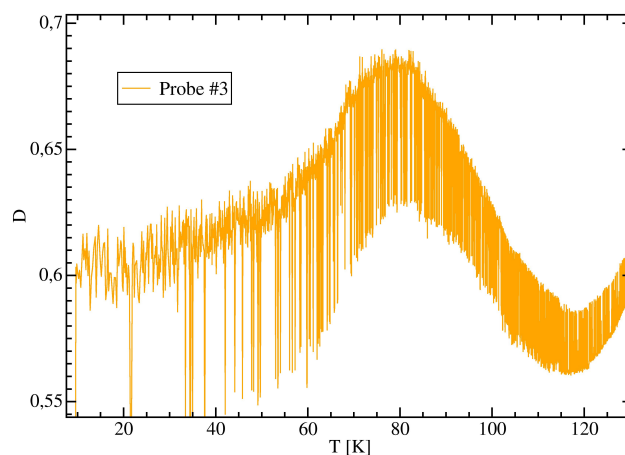


Abbildung 8.16: D(T)-Verlauf der "Probe #3" genannten Struktur ohne SiO₂-Dielektrikum. Die relativ starke "Zitterbewegung" des Kurvenverlaufs geht mutmaßlich auf einen instabilen Kontakt zurück.

In der Folge wurden verschiedene weitere Proben mit und ohne SiO₂-Schicht hergestellt und temperaturabhängig gemessen. Der D(T)-Verlauf einiger Exemplare wird in Abb. 8.17 vergleichend dargestellt.

"Probe #3" ist dabei die einzige, bei der auf SiO₂ verzichtet wurde. Die erste Auffälligkeit ist, dass der bei "Probe #1" noch sehr markante Peak bei ca. 75 K in anderen Fällen deutlich schwächer ausgeprägt ist (man beachte die logarithmische Einteilung der D-Achse) und z.T. auch nur der Abfall der Tieftemperatur-Flanke zu erkennen ist. Des Weiteren wird deutlich, dass der zuvor gezeigte Peak der oxid-freien "Probe #3" in dieser Darstellung kaum noch zu erkennen ist. Es ist also anzunehmen, dass sich entweder das untere Interface Gold/ET-DTF oder das Wachstum bzw. die Kristallinität des ET-DTF selbst (bei Deposition auf Gold) negativ auf die Sichtbarkeit des Effekts bei 75-80 K auswirkt, was ein Indiz für einen Phasenübergang wäre, der mit einer Strukturänderung verbunden ist.

Zur weiteren Untersuchung der Proben und ihrer unterschiedlichen D(T)-Verläufe wurde jeweils das ET-DTF abgekratzt und vom entsprechenden Pulver ein Röntgendiffraktogramm erstellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.18 illustriert.

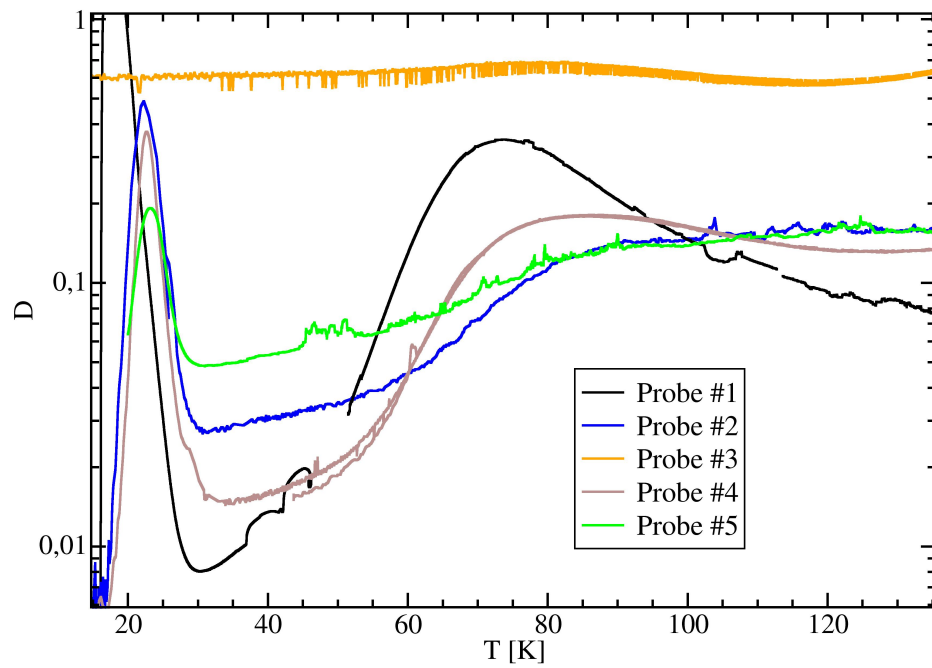


Abbildung 8.17: Temperaturabhängigkeit des D-Faktors verschiedener ET-DTF-Kondensatorproben.

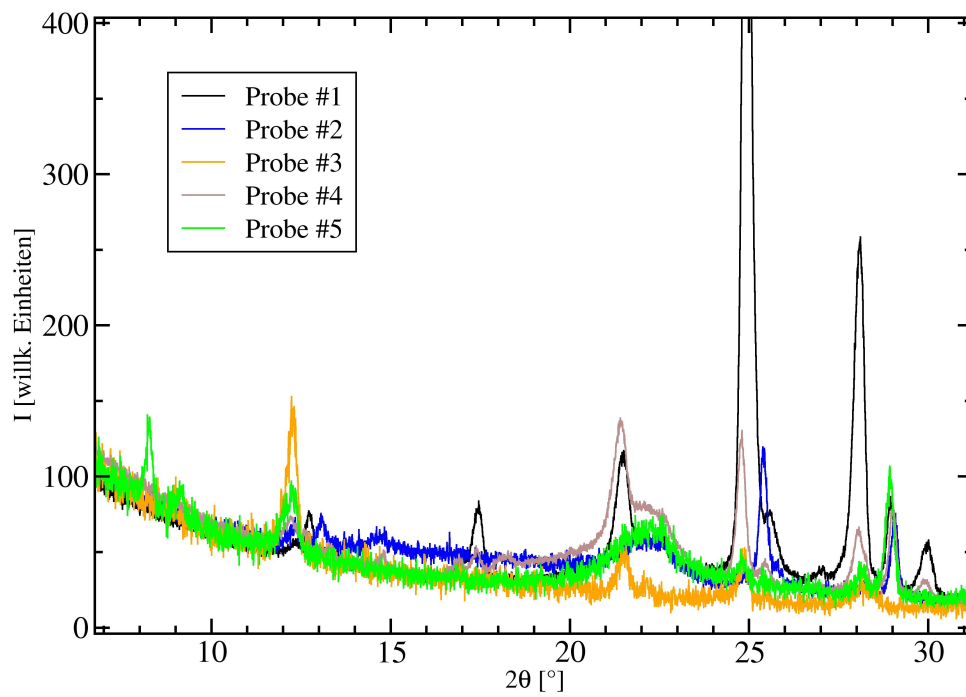


Abbildung 8.18: Röntgendiffraktogramme der abgekratzten ET-DTF-Schichten der Proben 1-5.

Das wesentliche Ergebnis dürfte dabei sein, dass offenkundig ein Zusammenhang zwischen der Strukturqualität (Kristallinität) der Schichten und der Ausprägung der erwähnten Anomalie zu bestehen scheint. "Probe #1" besaß die ausgeprägteste Anomalie und zeigt im Diffraktogramm auch die mit Abstand beste Kristallinität. Es folgt "Probe #4", bei der in Abb. 8.17, mit Ausnahme von "Probe #1", am ehesten ein Peak zu erkennen ist, während #2 und #5 nur eine recht unscharfe Kante zeigen; "Probe #4" ist auch diejenige mit der zweitbesten Kristallinität, während bei den restlichen Proben keine klare Reihenfolge zu erkennen ist.

Eine weitergehende Interpretation wird dadurch behindert, dass die prägnantesten Röntgenpeaks nicht eindeutig einer der zwei Phasen zugeordnet werden können. Es ist anhand dieser Daten somit nicht möglich, die dielektrische Anomalie auf eine der Phasen zurückzuführen, da kein klarer Zusammenhang zwischen der Phasenverteilung und der Ausprägung der Anomalie hergestellt werden kann. Zudem lässt sich keine Erklärung für die erheblich schwächer ausgeprägte Anomalie in "Probe #3" finden, da das zuvor vermutete schlechtere Wachstum auf Gold hier nicht wirklich erkennbar ist. Eine andere Ursache wäre eine deutlich abweichende Phasenverteilung bei dieser Probe, welche aber, wie erwähnt, nicht bestimmt werden kann.

Abschließend lässt sich somit lediglich festhalten, dass offenbar die Ausprägung der Anomalie bei 75 K umso stärker ist, je besser die ET-DTF-Schicht kristallisiert ist. Dies wäre zumindest ein Indiz dafür, dass der Effekt einem Phasenübergang entspringt, der mit einer Änderung der Kristallstruktur verbunden ist. Anderenfalls sollte die Kristallinität der Proben keine Rolle spielen. Zur Untermauerung der Hypothese wurde von N. van Well (Physikalisches Institut, Universität Frankfurt) eine Röntgenuntersuchung an ET-DTF-Pulver bei Temperaturen ober- und unterhalb von 75 K vorgenommen, die aber keine fundamentale Strukturänderung erkennen ließ (siehe Anhang B). Ebenso wenig konnte ein Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen zur Aufklärung beitragen, da zwar im entsprechenden Temperaturbereich keine Anomalie zu erkennen war, der gemessene Widerstand aber ohnehin zu hoch und somit höchstwahrscheinlich nur noch der Isolationswiderstand war.

Kapitel 9

Ergänzende Charakterisierung

Eine weitergehende Charakterisierung einiger der neuen CT-Verbindungen wurde von bzw. in Zusammenarbeit mit verschiedenen Kollaborationspartnern vorgenommen, denen die entsprechenden Methoden zur Verfügung standen. Da hierbei keine eigenen Messungen bzw. Rechnungen durchgeführt wurden, sollen im Folgenden lediglich in kompakter Form die relevanten Informationen wiedergegeben werden.

9.1 IR-Spektroskopie und Ladungstransfergrad

Der in Kap. 2 bereits genauer diskutierte Ladungstransfergrad δ ist einer der zentralen Parameter zur Charakterisierung eines CT-Komplexes, insbesondere im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften. Hierbei lässt sich eine Verbindung zwischen dem δ -Wert und der Leitfähigkeit der Verbindung herstellen: Während ein kleiner oder großer Ladungstransfer (von schwachen bzw. starken CT-Verbindungen) zu einem halbleitenden oder isolierenden Verhalten führt, findet sich metallisches Verhalten in einem intermediären Bereich von etwa 0,4 bis 0,7 Elementarladungen [190]. Infolge der Ladungsverschiebung tritt (im Verbund mit einer getrennten Stapelung) die notwendige Teilfüllung des Leitungsbandes ein [191]. Eine entsprechende Messung von δ erlaubt also schon vor der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen eine grobe Einschätzung des elektronischen Verhaltens oder einen nachträglichen Vergleich mit gemessenen σ -Werten.

Der CT-Grad lässt sich experimentell mit einer ganzen Reihe von Methoden bestimmen, von denen die hier verwendete Infrarot(IR)-Absorptionsspektroskopie eine der einfachsten und verbreitetsten ist. Man macht sich dabei zunutze, dass gewisse Molekülschwingungen sensitiv auf einen erfolgten Ladungstransfer, d.h. eine elektronische Umverteilung, reagieren. Als Folge davon verschieben sich die entsprechenden Absorptionbanden gegenüber ihrer Lage vor der CT-Reaktion (zu geringeren Frequenzen). In den meisten Fällen ist es die Streckschwingung der oft anzutreffenden Cyano(CN)-Gruppe, deren (Frequenz-)Änderung spektroskopisch untersucht wird. Von Vorteil ist dabei, dass im entsprechenden Spektralbereich keine an-

deren Resonanzen zu finden sind [97, 192]. Für den Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ eines gemessenen Absorptionspeaks und dem gesuchten Ladungstransfergrad δ konnte folgende, näherungsweise lineare Beziehung gefunden werden [97, 193]:

$$\delta = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left(1 - \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2} \right)^{-1}.$$

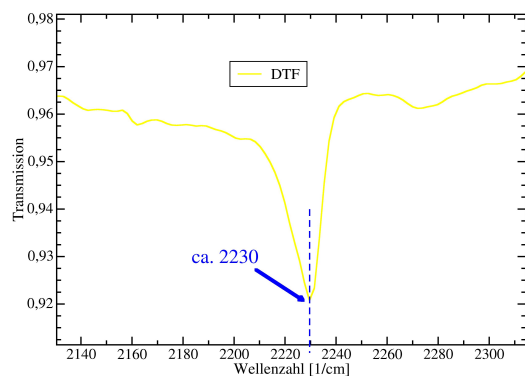
Hierbei stellen ν_0 und ν_1 die Positionen der Absorptionsbande ohne Ladungstransfer (unreagiertes Molekül) und bei vollständigem Ladungstransfer (Radikal-Ion) dar. Die nahezu lineare Relation konnte durch Vergleich mit Daten aus anderen Methoden experimentell bestätigt werden ([191] u.a.).

Die IR-Messungen wurden in unserem Fall von B. Wolfram und S. Popp (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt) durchgeführt. Bei Ersterem kam ein "Bruker Vertek 70"-, im anderen Fall ein "JASCO FT/IR-4200"-Spektrometer zum Einsatz. Die Messungen wurden jeweils an wenigen Milligramm Material durchgeführt. In den meisten Fällen war dieses das reagierte Produkt aus der Lösungszüchtung inklusive grober Aussortierung von nichtreagierten Bestandteilen. Im Falle von TMP-TCNQ stand ausschließlich das mehrphasige Pulver aus der Dünnschichtpräparation zur Verfügung, sodass auf dieses zurückgegriffen werden musste. Für jede Probe wurde zunächst ein Hintergrundscan durchgeführt und dann die Probe selbst mehrfach hintereinander gemessen und die Kurven gemittelt.

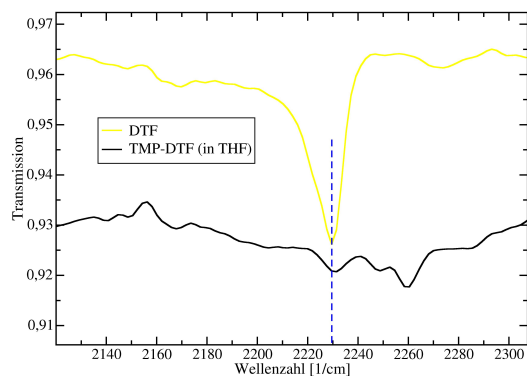
TMP-DTF

Basis für die IR-Untersuchungen an TMP-DTF ist das Schwingungsverhalten der beiden Cyano-Gruppen des DTF-Moleküls. Die Frequenz der $C\equiv N$ -Streckschwingung für unreagiertes DTF wurde u.a. bereits in [97] bestimmt und hier zur Bestätigung nochmals gemessen (Abb. 9.1a); der Wert liegt übereinstimmend bei $\nu_0 = 2230 \text{ cm}^{-1}$. Messungen an in THF gezüchtetem Material (Abb. 9.1b), welches die übliche schwarze Färbung zeigte und nach vorherigen Erfahrungen die bisher nicht aufgeklärte Phase beinhalten sollte, brachten keinen verschobenen "Peak" hervor. Es ließ sich lediglich eine deutlich abgeschwächte Absorption an der ursprünglichen Position des DTF erkennen, sodass kein Rückschluss auf die Stärke des Ladungstransfers gezogen werden konnte.

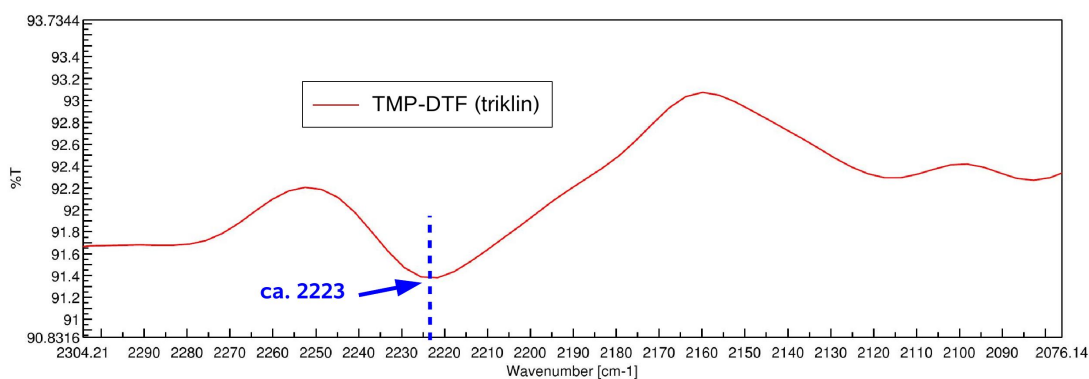
Im Falle des TMP-DTF mit bekannter Struktur (triklin) wurde hingegen in der Tat eine verschobene Absorption gemessen (Abb. 9.1c), deren Peak sich bei etwa 2223 cm^{-1} befindet. In Kombination mit dem bekannten Wert für ein DTF-Radikal-Ion von $\nu_1 = 2178 \text{ cm}^{-1}$ [97] ergibt sich über die zuvor genannte Formel ein CT-Grad von $\delta = 0,14$. Es handelt sich also um eine schwache Ladungstransferverbindung.



(a) Absorptionspeak bei reinem DTF.



(b) Absorption bei in THF gezüchtetem TMP-DTF im direkten Vergleich mit unreaktiertem DTF (Messung identisch zu (a)).

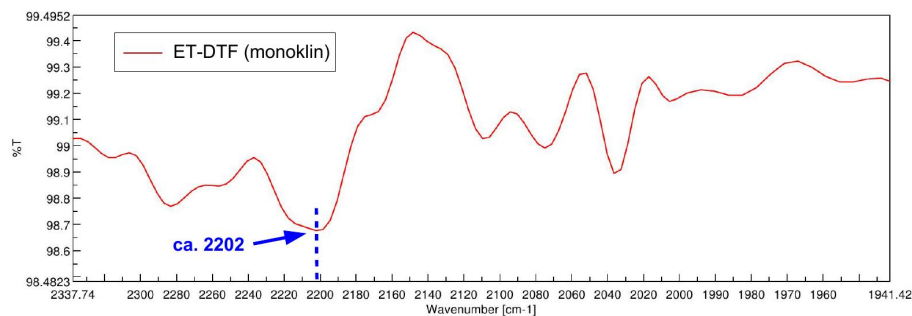


(c) Messung an der bekannten, triklinen TMP-DTF-Phase. Im Falle des hier verwendeten JASCO-Spektrometers konnten allgemein die Messungen nicht in Form eines Datensatzes zur Verfügung gestellt werden, sodass die Ergebnisse lediglich in der automatischen Darstellungsform (Achsendarstellung und Skalierung nicht änderbar) der Spektrometer-Software gezeigt werden können.

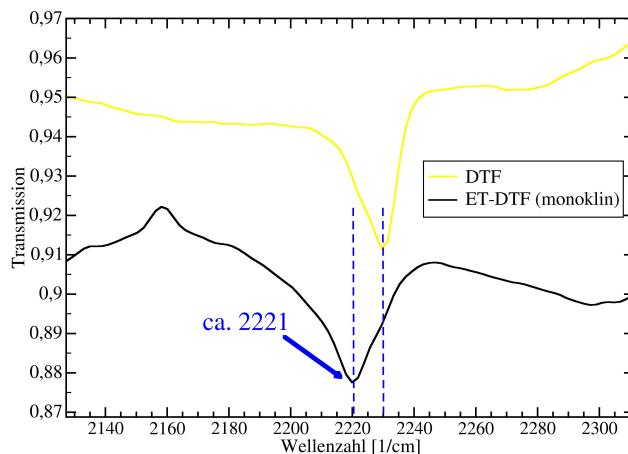
Abbildung 9.1: IR-Absorptionsmessungen an der C≡N-Schwingung des DTF-Moleküls in TMP-DTF sowie unreaktiertem DTF.

ET-DTF

Monoklines ET-DTF erzeugt bei zwei unabhängigen Messungen mit Kristallen aus verschiedenen Ansätzen sehr unterschiedliche Ergebnisse (siehe Abb. 9.2). Abb. 9.2a zeigt im für uns interessanten Bereich einen breiten, abgeflachten Peak mit einem Extremum bei ca. 2202 cm^{-1} . Aufgrund der Kurvenform ist nicht auszuschließen, dass hier eigentlich zwei Peaks existieren, die mit der gegebenen Auflösung nicht getrennt werden konnten. Der zweite Peak könnte auf der zusätzlichen Präsenz der triklinen Phase beruhen. Nimmt man die genannte Zahl als Basis für die CT-Berechnung, so führt dies zu einem Wert von $\delta = 0,54$, der allerdings aufgrund des zuvor genannten Zusammenhangs zwischen CT-Grad und Transportverhalten sowie der durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen unplausibel erscheint. Die in Abb. 9.2b dargestellte Messung ergibt hingegen für die verschobene Absorption einen merklich klareren Wert, der mit 2221 cm^{-1} angegeben werden kann. Auf dieser Grundlage erhält man den Wert $\delta = 0,18$.



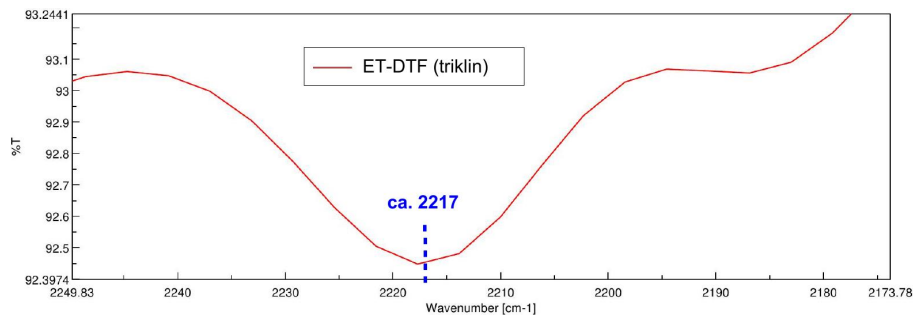
(a) Messung mit dem JASCO-Spektrometer.



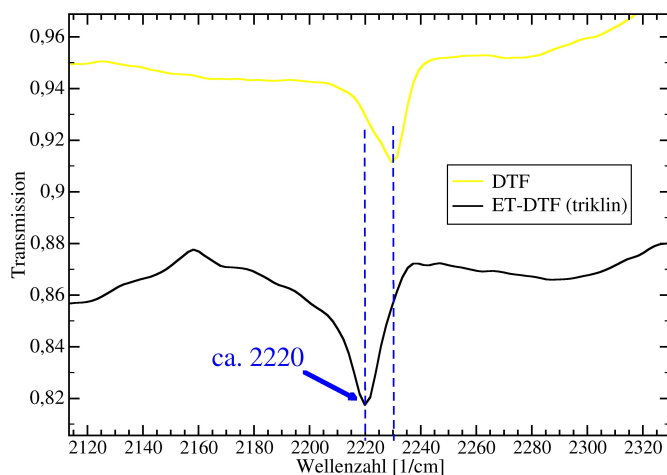
(b) Messung mit dem Bruker-Spektrometer an von (a) unabhängigem Material (verschiedene Züchtungsansätze).

Abbildung 9.2: IR-Absorption der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei monoklinem ET-DTF.

Die trikline Phase des ET-DTF Phase lieferte bei zwei ebenfalls vollständig voneinander unabhängigen Messungen (Abb. 9.3) erheblich geringere Abweichungen als die monokline Phase. Dabei ergaben sich Peaks bei 2217 und 2220 cm^{-1} , was zu δ -Werten von $0,25$ respektive $0,19$ führt.



(a) Messung mit dem JASCO-Spektrometer.

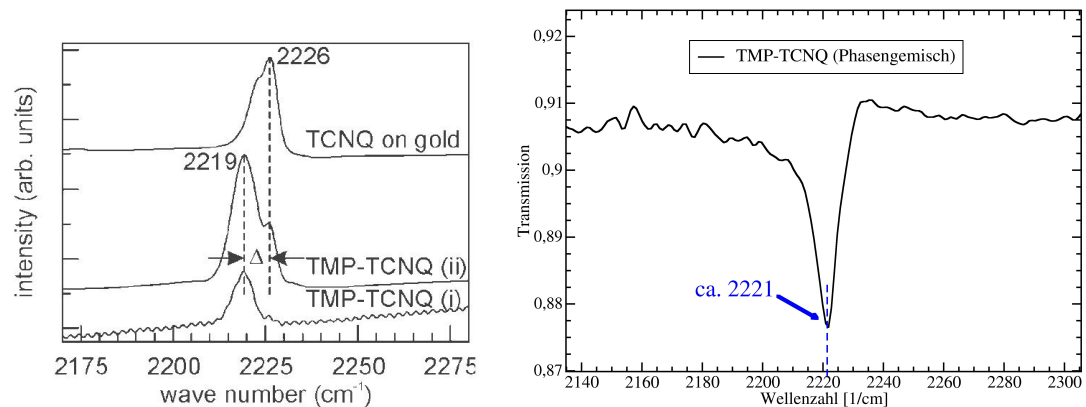


(b) Messung mit dem Bruker-Spektrometer an von (a) unabhängigem Material (verschiedene Züchtungsansätze).

Abbildung 9.3: IR-Absorption der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei triklinem ET-DTF.

TMP-TCNQ

Für die Untersuchungen an TMP-TCNQ wurde die Absorption durch die Streckschwingung der vier CN-Gruppen des TCNQ-Moleküls gemessen. Für deren Frequenz wurde bereits in [191] ein Wert von $\nu_0 = 2227$ cm^{-1} ermittelt, zudem ergab sich bei einfacher Ionisierung ein Wert von 2183 cm^{-1} . Die Messungen an TMP-TCNQ-Dünnschichten in [86] (siehe Abb. 9.4a) lieferten als Referenz für reines TCNQ den Wert 2226 cm^{-1} und bei TMP-TCNQ einen Peak bei 2219 cm^{-1} . Auf dieser Basis ergibt sich ein Wert von $\delta = 0,16$.



(a) Messung an TMP-TCNQ-Dünnschichten auf Gold mit geringer (i) sowie stärkerer (ii) Bedeckung (aus [86]). (b) Neue Messung an TMP-TCNQ-Pulver mit zu (a) vergleichbarem Phasengemisch.

Abbildung 9.4: Bereits veröffentlichte sowie neue IR-Messungen an TMP-TCNQ.

Mit dem in Abb. 9.4b erhaltenen Wert von 2221 cm^{-1} und dem zuerst genannten Referenzwert von 2227 cm^{-1} für TCNQ errechnet sich ein CT-Grad von 0,14.

An dieser Stelle bleibt die Frage im Raum, was das Vorhandensein von jeweils nur einem einzigen Peak bedeutet, da faktisch in allen TMP-TCNQ-Schichten gemäß der Röntgenuntersuchungen stets mindestens zwei Phasen zugleich präsent waren. Eine mögliche Erklärung wäre ein nahezu identischer δ -Wert für beide Phasen, sodass sich die entsprechenden Peaks überlagern würden. Prinzipiell wäre auch ein nur sehr geringer Anteil von einer der Phasen vorstellbar, sodass der entsprechende Peak zu schwach und damit nicht erkennbar ist. Allerdings zeigte auch die THF-Phase des TMP-DTF keine verschobene Absorption, obwohl offenkundig ausreichend reagiertes Material (d.h. schwarz gefärbtes Pulver) vorhanden war. Das Fehlen der Peaks bleibt daher letztlich ungeklärt.

TMP-F₄TCNQ

Bei der Untersuchung von TMP-F₄TCNQ standen die vier CN-Gruppen des F₄TCNQ im Blickpunkt. Im Unterschied zum "nahen Verwandten" TCNQ sind hier im für uns interessanten Spektralbereich typischerweise zwei Schwingungsmoden zu beobachten (d.h. IR-aktiv und ausreichend stark absorbierend), die als b_{1u} und b_{2u} bezeichnet werden [194]. Die entsprechenden Peaks für neutrales F₄TCNQ liegen publizierten Messungen [194, 195] zufolge bei $2227\text{--}2228\text{ cm}^{-1}$ (b_{1u}) und 2214 cm^{-1} (b_{2u}), in unserem Fall (Abb. 9.5) wurden Werte von 2228 und 2217 cm^{-1} gemessen. Für das F₄TCNQ-Radikal-Ion betragen die Werte 2194 und 2172 cm^{-1} [194].

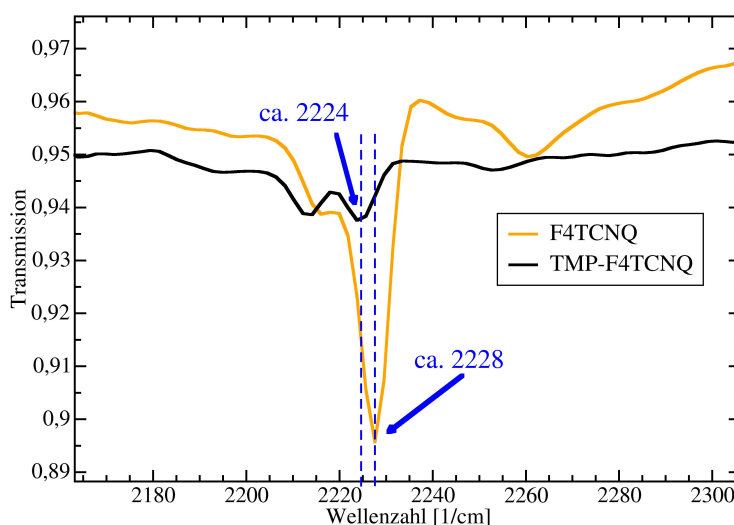


Abbildung 9.5: IR-Absorptionsmessung an F₄TCNQ und TMP-F₄TCNQ. Die markierten Peaks entsprechen der Schwingungsmode b_{1u} des F₄TCNQ.

Die Messungen in Abb. 9.5 zeigen, dass infolge des Ladungstransfers beide Schwingungsmoden in TMP-F₄TCNQ um ca. 4 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben wurden. Auf Grundlage der hier erhaltenen Werte sowie der Literaturwerte für das Radikal-Ion ergeben sich die Werte $\delta = 0,12$ (b_{1u}) bzw. $0,09$ (b_{2u}), also in jedem Fall wiederum ein nur geringer Ladungstransfer.

9.2 Bandstruktur-Rechnungen

Als Ergänzung zu den in Kap. 7 dokumentierten Leitfähigkeitsmessungen wurden von H. Jeschke (Institut für theoretische Physik, Universität Frankfurt) Bandstruktur-Rechnungen an einigen der neuen CT-Verbindungen durchgeführt. Im Mittelpunkt stand dabei der Vergleich mit den Messdaten und letztlich das Ziel, ein einheitliches Bild vom Transportverhalten eines jeden Systems zu gewinnen. Voraussetzung dafür war eine zuvor erfolgte Strukturaufklärung, sodass die erhaltenen kristallographischen Daten als Basis für Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet werden konnten. Neben der Illustration der eigentlichen Bandstruktur war es im Rahmen der Berechnungen zudem möglich, durch Aufsummieren von Ladungsdichten einen theoretischen Wert für den Ladungstransfergrad δ zu erhalten, sodass auch hier ein Vergleich zu den experimentellen Werten gezogen werden konnte.

H. Jeschke verwendete für seine (ab initio-)DFT-Rechnungen den FPLO-Ansatz [196] (FPLO = full-potential local-orbital) und die sog. Gradientennäherung (GGA). Charakteristisch ist dabei, dass keine Vereinfachungen hinsichtlich der Potentialform gemacht werden, was aufgrund der üblicherweise geringeren Symmetrie in organischen

Verbindungen durchaus relevant ist. Des Weiteren wird die Bandlücke bei dieser Methodik tendenziell unterschätzt, die Topologie der Bänder aber präzise beschrieben [197]. Zu bedenken ist zudem, dass in den betrachteten Verbindungen die in Kap. 2.3 angesprochenen Korrelationseffekte eine Rolle spielen können, bei diesen Berechnungen aber nicht erfasst werden.

Die Rechnungen lieferten nicht in allen Fällen vollständige und zufriedenstellende Ergebnisse, sodass einige Informationen (z.B. tight-binding-Parameter) nur für einen Teil der untersuchten Systeme zur Verfügung standen. Die Untersuchungen dauern zu diesem Zeitpunkt teilweise noch an.

TMP-DTF

Das Ergebnis der DFT-basierten Bandstruktur-Rechnungen für TMP-DTF (bekannte, trikline Phase) ist in Abb. 9.6 dargestellt. Die relevanten Bänder verlaufen sehr flach, d.h. mit nur geringer Dispersion. Ihre Breite beträgt jeweils max. 0,05 eV; die berechnete, indirekte Bandlücke (Gap) ca. 0,7 eV. Da die Einheitszelle der Struktur zwei Donor- und Akzeptormoleküle enthält, entstehen jeweils Paare von Bändern.

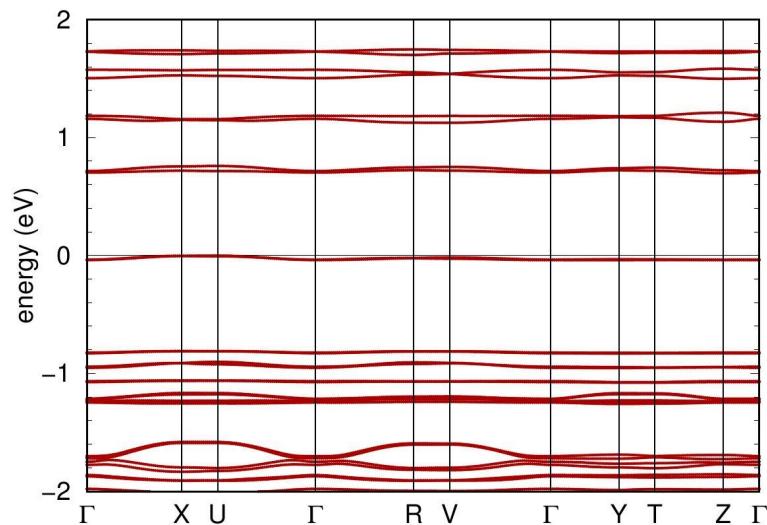


Abbildung 9.6: Berechnete elektronische Bandstruktur von TMP-DTF.

Einen genaueren Einblick ergibt der in Abb. 9.7a gezeigte Fit im Rahmen der tight-binding(TB)-Näherung, der im Bereich des Fermilevels E_F für das höchste besetzte und tiefste unbesetzte Paar von Bändern vorgenommen wurde. Mit dessen Hilfe ergeben sich die Hüpfintegrale t_i (TB-Parameter), die (als Funktion des Abstands zwischen den Molekülen dargestellt) die wesentlichen Pfade für das "Hüpfen", d.h. den Transport der Ladungsträger, anzeigen (Abb. 9.7b).

Im gezeigten Fall wurde allein der Transport zwischen DTF-Molekülen betrachtet.

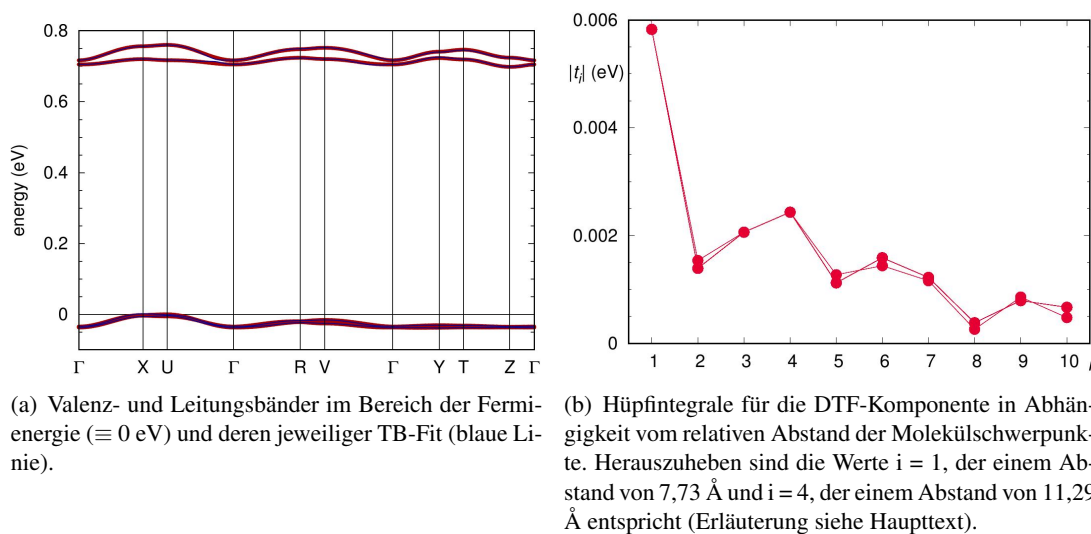


Abbildung 9.7: Tight-binding-Fit für TMP-DTF und die sich daraus ergebenden Hüpfintegrale.

Die höchsten absoluten t -Werte sind zum einen t_1 für den Transport zwischen übernächsten Nachbarn (bei Betrachtung von D- und A-Molekülen) bzw. nächstgelegenen DTF-Molekülen entlang eines Stapels. Zum anderen ist es der Wert t_4 , der sich auf die Verbindung zwischen den Nachbarn entlang von DTF-Streifen quer zu den Stapeln bezieht. Somit ist zwar eine schwache Anisotropie zu erkennen, der Überlapp und damit die Hüpfintegrale sind insgesamt jedoch sehr gering.

Zusätzlich konnte über eine Analyse der Ladungsdichteverteilung für den CT-Grad ein theoretischer Wert von $0,08$ ermittelt werden, der recht gut zum Wert von $0,14$ aus den IR-Messungen passt.

TMP-TCNQ

Die elektronische Bandstruktur der aufgeklärten, monoklinen Phase von TMP-TCNQ ist in Abb. 9.8b illustriert. Wie im Falle von TMP-DTF existieren zwei D- und A-Moleküle pro Einheitszelle, sodass wiederum Paare von Bändern entstehen. Die Struktur zeigt eine schwache Dispersion in praktisch allen Richtungen, suggeriert also nahezu keine Anisotropie hinsichtlich des Transportverhaltens. Die Bandlücke beträgt $0,37$ eV, während Valenz- und Leitungsband ca. $0,1$ eV breit sind.

Für den CT-Grad wurde auf Basis der Ladungsdichteverteilung ein Wert von $0,13$ ermittelt. Mit Hilfe der Zustandsdichte lässt sich ein Beitrag von $0,16e$ von TCNQ zum höchstbesetzten, TMP-basierten Band und einer von $0,21e$ von TMP zum niedrigsten unbesetzten, TCNQ-basierten Band berechnen. Die Werte passen also sehr gut zum Wert von $0,16e$, den die Schwingungsspektroskopie ergab.

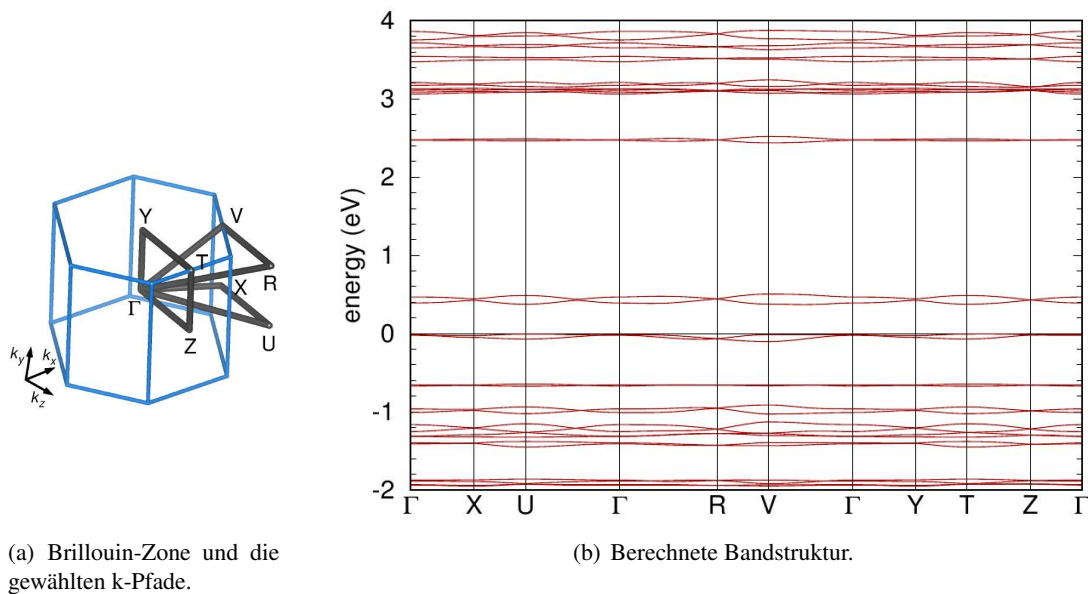


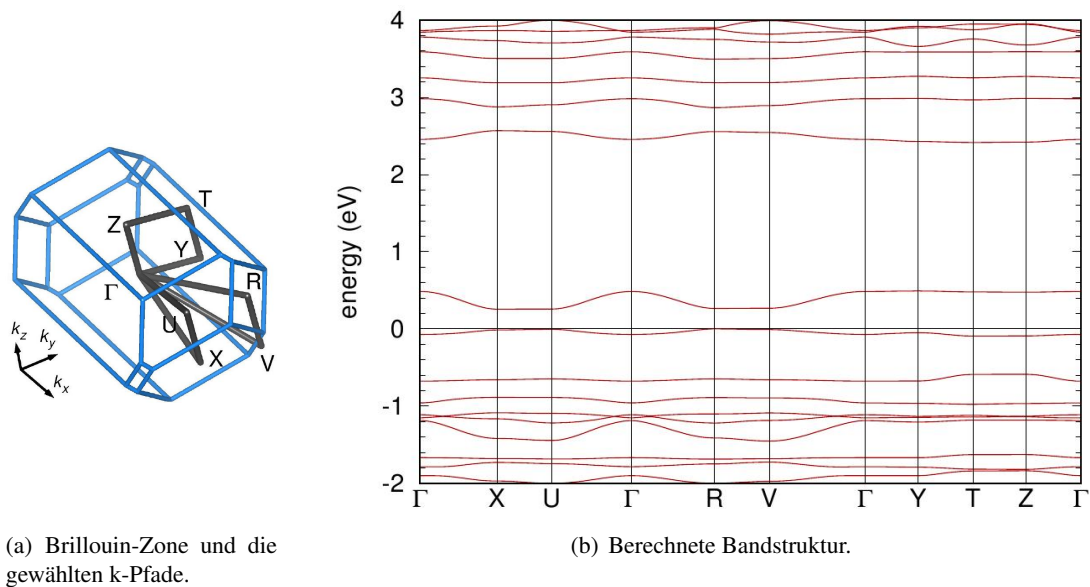
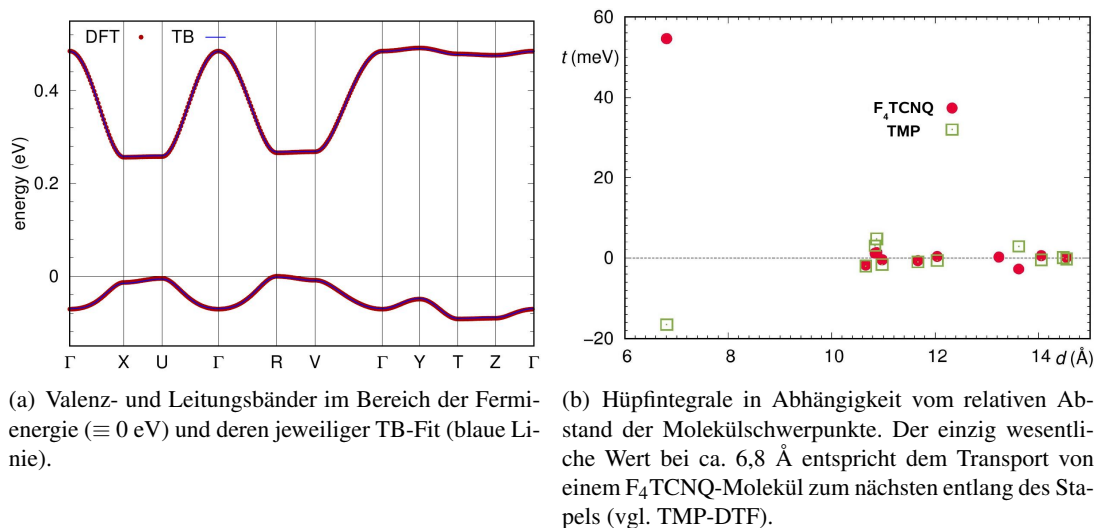
Abbildung 9.8: Bandstruktur-Rechnung für TMP-TCNQ.

TMP-F₄TCNQ

Die in Abb. 9.9b dargestellte Bandstruktur von TMP-F₄TCNQ zeichnet sich durch klar getrennte Einzelbänder (nur jeweils ein Molekül pro Einheitszelle) aus, die jeweils auf den Energieniveaus von TMP oder F₄TCNQ basieren. Die Bandlücke beträgt 0,26 eV; das Valenzband ist rund 0,1 eV, das Leitungsband 0,25 eV breit. Das Besondere an der Topologie ist die deutliche Anisotropie der Dispersion, da diese nur entlang von Pfaden auftritt, bei denen sich die Komponente k_x ändert (vgl. Abb. 9.9a). Dies entspricht einem signifikant eindimensionalen Verhalten des Transports mit einer deutlichen Bevorzugung der a-Achse und damit der Stapelrichtung der Struktur. Die berechnete Bandstruktur bestätigt also prinzipiell ein wesentliches Resultat der Leitfähigkeitsmessungen an diesem System.

Mit Hilfe des in Abb. 9.10a gezeigten TB-Fits konnte ein genauere Blick auf die Transportpfade innerhalb der Struktur geworfen werden. Ein signifikanter Wert für das Hüpfintegral t ergab sich naheliegenderweise lediglich für die Verbindung von einem zum nächsten F₄TCNQ-Molekül entlang eines Stapels (Abb. 9.10b). Dieser Wert beträgt ca. 55 meV.

Über die Ladungsdichte konnte für den Ladungstransfer ein Wert von 0,2e ermittelt werden. Die Zustandsdichte ergibt einen Beitrag von 0,24e von F₄TCNQ zu den höchsten besetzten, TMP-basierten Bändern, während TMP 0,31e zu den niedrigsten unbesetzten Bändern des F₄TCNQ leistet. Die Werte liegen ein wenig über dem

Abbildung 9.9: Bandstruktur-Rechnung für TMP-F₄TCNQ.Abbildung 9.10: Tight-binding-Fit für TMP-F₄TCNQ und die sich daraus ergebenden Hüpfintegrale.

experimentellen Ergebnis von ca. 0,1e.

ET-DTF

Die Abb. 9.11 und 9.12 zeigen die sich für die beiden Phasen von ET-DTF ergebenden Bandstrukturen. Der zunächst augenfälligste Unterschied ist wohl die aufgrund der sehr unterschiedlichen Zahl von Molekülen pro Einheitszelle (monoklin: $Z = 4$, triklin: $Z = 1$) erheblich voneinander abweichende Zahl von Einzelbändern. Die Bänder sind im Vergleich zum verwandten System TMP-DTF bei beiden Phasen deutlich breiter und ihre Bandlücken deutlich kleiner. Für die monokline Phase ergibt sich eine Bandlücke von ca. 0,05 eV sowie eine Bandbreite von 0,15 eV für das Leitungsband und 0,3 eV für das Valenzband. Die triklin Phase besitzt eine Bandlücke von gut 0,03 eV, ein 0,15 eV breites Leitungsband und ein 0,2 eV breites Valenzband (in allen Fällen ca. $\pm 0,05$ eV).

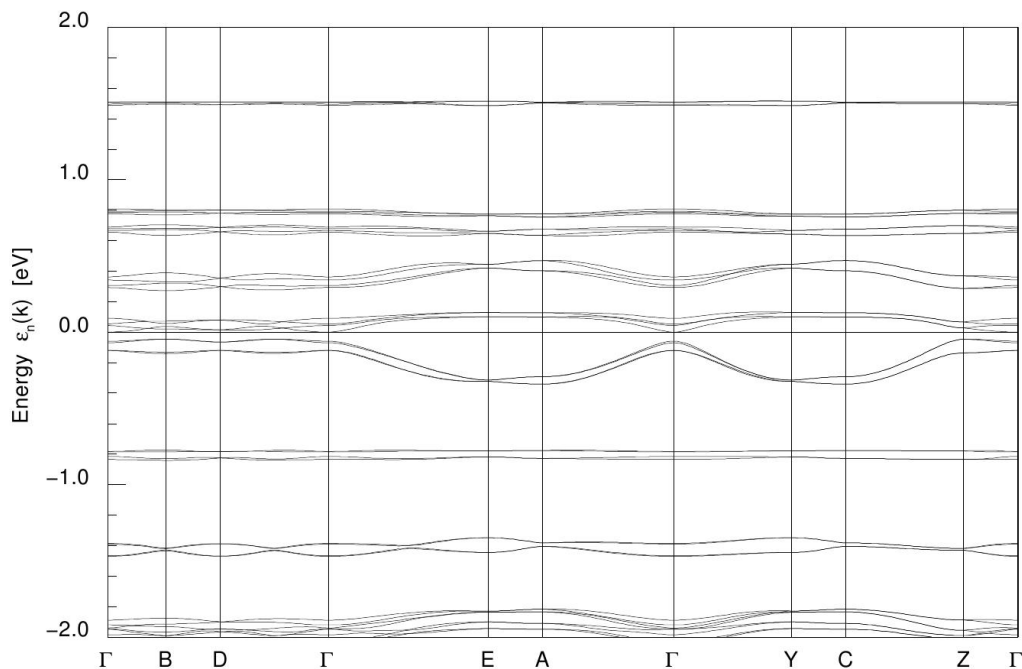


Abbildung 9.11: Berechnete Bandstruktur von monoklinem ET-DTF.

Ein tight-binding-Fit wurde in diesem Fall nicht zur Verfügung gestellt, ebenso wenig die Darstellung der Brillouin-Zone (vgl. TMP-/TMP-F₄TCNQ). Somit sind keine genaueren Aussagen zur Anisotropie des Transportverhaltens möglich, aber zumindest einige prinzipielle, qualitative Feststellungen zu treffen:

Interessant ist hier wiederum der Bezug zu den Leitfähigkeitsmessungen, bei denen für die triklin Phase ein um ca. eine Größenordnung höherer σ -Wert in Stapelrich-

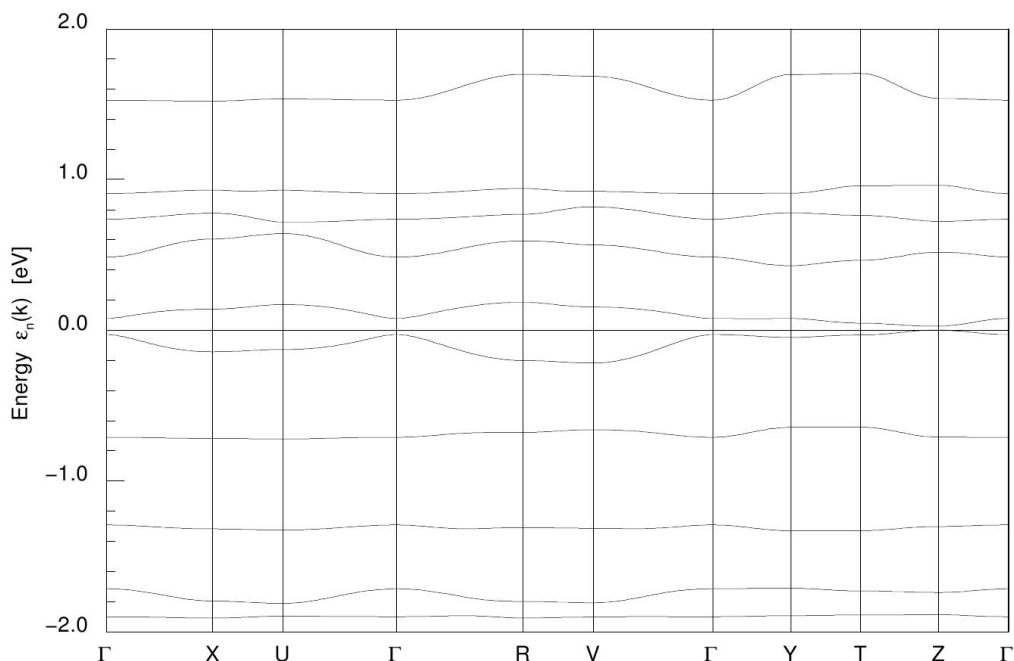


Abbildung 9.12: Berechnete Bandstruktur von triklinem ET-DTF.

tung ermittelt wurde. Der Fall lässt sich dabei gut mit dem System TMP-F₄TCNQ vergleichen, bei dem eine vergleichbare Anisotropie in den Messungen auftrat, ebenfalls nur jeweils ein Molekül pro Sorte in der (triklinen) Einheitszelle vorhanden ist und außerdem die a-Achse auch die Stapelachse bildet. Das Leitungsband zeigt eine qualitativ sehr ähnliche Struktur in dem Sinne, dass in beiden Fällen eine Dispersion primär entlang von Pfaden vorliegt, bei denen sich die Komponente k_x ändert (vgl. Brillouin-Zone von TMP-F₄TCNQ)¹. Dies entspricht also auch für das triklone ET-DTF einer Bevorzugung des Transports entlang der a-Achse, also der Stapelrichtung. Die monokline Phase stellt speziell durch die Anwesenheit der jeweils vier Einzelbänder den etwas unübersichtlicheren Fall dar. Das Leitungsband zeigt eine gewisse Dispersion in mehrere Richtungen, die jedoch nicht besonders ausgeprägt ist. Der Vergleich zum Experiment gestaltet sich hier etwas problematisch: Zum einen war bei den Leitfähigkeitsmessungen nicht ganz sicher, ob die Stapelachse der Längsachse der Kristalle entspricht, zum anderen existieren in der Kristallstruktur zwei Typen von Stapeln mit unterschiedlicher Neigung der Molekülebenen. Gemessen wurde, wie im Fall der triklinen Phase, ein gut eine Größenordnung höherer σ -Wert in Längsrichtung. Es lässt sich lediglich vermuten, dass diese Achse der Stapelachse entspricht und dann auch zur bevorzugten Richtung in der Dispersion der Bandstruktur korrespondiert.

¹Zwar wurde eine Abbildung der Brillouin-Zone nicht explizit zur Verfügung gestellt, aufgrund der vorliegenden Informationen ist jedoch anzunehmen, dass diese in Bezug auf die verschiedenen Pfade der von TMP-F₄TCNQ entspricht.

Der Ladungstransfergrad wurde wiederum auf Basis der Ladungsdichteverteilung und der Zustandsdichte ermittelt: Für die triklone Phase ergab sich mit der ersten Methode ein Wert von 0,91. Im zweiten Fall erhält man einen Beitrag von 0,76e von DTF zu den höchsten besetzten, von ET abgeleiteten Bändern und umgekehrt 0,91e von ET zu den tiefsten unbesetzten, von DTF abgeleiteten Bändern. Der theoretische CT-Grad ist auf dieser Basis also in jedem Fall enorm hoch und weist eine erhebliche Diskrepanz zum Ergebnis der IR-Messungen (ca. 0,2) auf, die bisher nicht erklärt werden kann. Ähnliches gilt für die monokline Phase: Die Ladungsdichte liefert einen CT-Grad von 0,78, die Zustandsdichte ergibt Werte von 0,66 bzw. 0,81. Auch hier liegt eine starke Abweichung von den experimentellen Resultaten vor, die bislang unverstanden ist.

9.3 UV/VIS-Spektroskopie und V-Diagramm

Die Messungen der Leitfähigkeit und insbesondere des dielektrischen Verhaltens erbrachten keinerlei klare Hinweise auf einen temperatur-induzierten NI-Übergang. An dieser Stelle ergibt sich die Frage, ob ein systematisches Optimieren der HOMO- und LUMO-Energien durch periphere Substitutionen an den Grundgerüsten der Moleküle theoretisch eine neue Donor-Akzeptor-Kombination hervorbringen kann, die energetisch geeignet für einen solchen Übergang wäre. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen dienten daher der Einschätzung des Potentials einiger der verwendeten Molekülstrukturen bzw. -kombinationen als NI-System, wobei der Fokus auf das neue Molekül TMP in Kombination mit der TCNQ-Struktur gelegt wurde. Beide Molekülgerüste lassen sich mit einer Vielzahl funktioneller Modifikationen versehen, sodass ein großer Bereich von HOMO-/LUMO-Energien abgedeckt werden kann. Die prinzipielle Eignung einer neuen CT-Verbindung als NI-System sollte sich über einen Vergleich mit dem Korrelationsmodell (V-Diagramm) von Torrance (siehe Kap. 2.4.1) eruieren lassen. Zur Einordnung der Verbindungen in das V-Diagramm war es notwendig, die Energie $h\nu_{CT}$ ihres jeweiligen charakteristischen CT-Absorptionspeaks (y-Achse des Diagramms) zu bestimmen. Die entsprechenden Spektren wurden von D. Chercka mit einem "Perkin-Elmer Lambda 900" UV/Vis/NIR-Spektrometer (ultravioletter, optischer und naher Infrarot-Bereich) gemessen. Die Ausgangsmoleküle wurden jeweils zusammen in einer DCM-Lösung mit einer Konzentration von 10^{-4} mol/l angesetzt. Zunächst wurde bei einer Lösung mit höherer Konzentration geprüft, ob eine signifikante Farbänderung erfolgt. Sofern dies der Fall war, also eine z.T. bereits vollzogene CT-Reaktion vorlag, wurde ein Spektrum bei der genannten Lösungskonzentration aufgenommen. Abb. 9.13 zeigt die Daten für die hier untersuchten Verbindungen TMP-TCNQ, TMP-F₄TCNQ, HMP-TCNQ und HMP-F₄TCNQ. Als bisher noch nicht erwähntes Molekül kommt das HMP [85] hinzu, welches im Vergleich zu TMP mit zwei weiteren Methoxy-Gruppen bestückt ist, die den Donor-Charakter durch weiteres Absenken der Ionisierungsenergie verstärken.

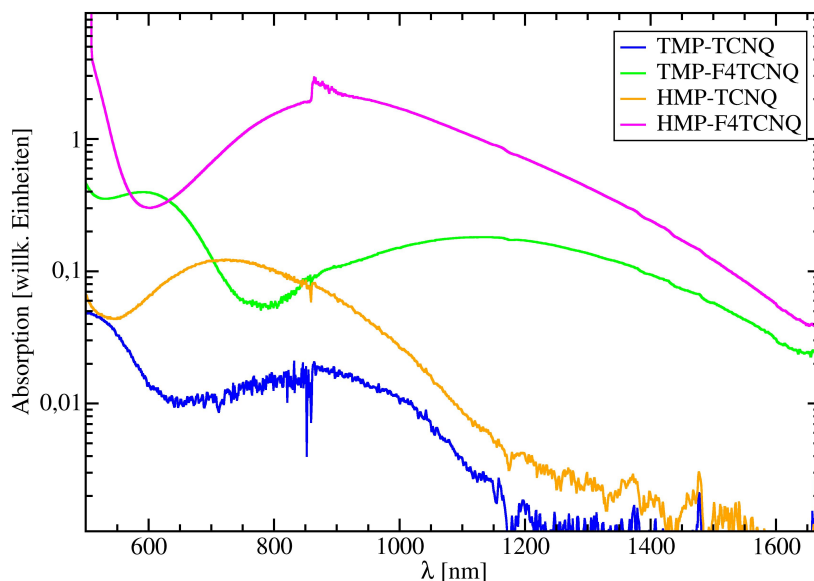


Abbildung 9.13: Absorptionsspektren der für Abb. 9.14b verwendeten Verbindungen (in Lösung).

Die Deutung der Messungen orientiert sich im Folgenden an dem in Abb. 2.12 gezeigten Spektrum für TTF-QCl₄ sowie den Darstellungen des V-Diagramms in den Abb. 9.14a und 2.9. Im Wesentlichen geht es dabei um die Trennung des gesuchten CT-Peaks von denjenigen, die den neutralen und vollständig ionisierten Einzelmolekülen zuzuordnen sind. Diese wären bei Energien oberhalb von etwa 2-2,5 eV zu erwarten, was Wellenlängen von unterhalb 500-600 nm entspricht. Die CT-Peaks sind somit bei entsprechend größeren Wellenlängen zu suchen, wobei der für einen NI-Übergang interessante Bereich zwischen ca. 0,6 und 1,2 eV bzw. 2000 und 1000 nm liegen sollte. In der Tat lässt sich auch für unsere Systeme in Abb. 9.13 unterhalb von rund 600 nm ein z.T. sehr deutlicher Anstieg verzeichnen, der auf ähnliche Verhältnisse wie in Abb. 2.12 hindeutet. Die Verbindung TMP-F₄TCNQ zeigt in diesem Bereich bereits einen Peak bei etwa 590 nm (2,1 eV), der allerdings vergleichsweise schmal ist. Der CT-Übergang ist daher mutmaßlich dem wesentlich breiteren Peak bei ca. 1130 nm (1,1 eV) zuzuordnen, der zudem in den für einen NI-Übergang interessanten Bereich fällt. Ein breiter Absorptionspeak lässt sich ebenso bei den weiteren Verbindungen im erwarteten Wellenlängenbereich ausmachen, sodass man hier Energien von 1,44 eV (860 nm) für TMP-TCNQ, 1,72 eV (720 nm) für HMP-TCNQ und 1,39 eV (890 nm) für HMP-F₄TCNQ erhält.

Für die x-Achse des V-Diagramms wurde zum einen auf Daten von Zyklovoltammetrie-Messungen (CV) zurückgegriffen, die das Oxidationspotential der Donoren und das Reduktionspotential der Akzeptoren ergeben und deren jeweilige Differenz $\Delta E(\text{redox})$ den x-Wert für die CT-Verbindung ergibt. Es handelt sich um die elektrochemische Messgröße von $(E_i^D - E_a^A)$, also der Differenz zwischen der Ionisierungsenergie des Donors und der Elektronenaffinität des Akzeptors [47]. Deren eigentlicher Wert wur-

de zusätzlich von D. Chercka theoretisch bestimmt, wobei wiederum die Dichtefunktionaltheorie zum Einsatz kam (DFT-B3LYB, Basis: 6-31G). Tabelle 9.1 enthält sämtliche für das V-Diagramm verwendeten Energiewerte.

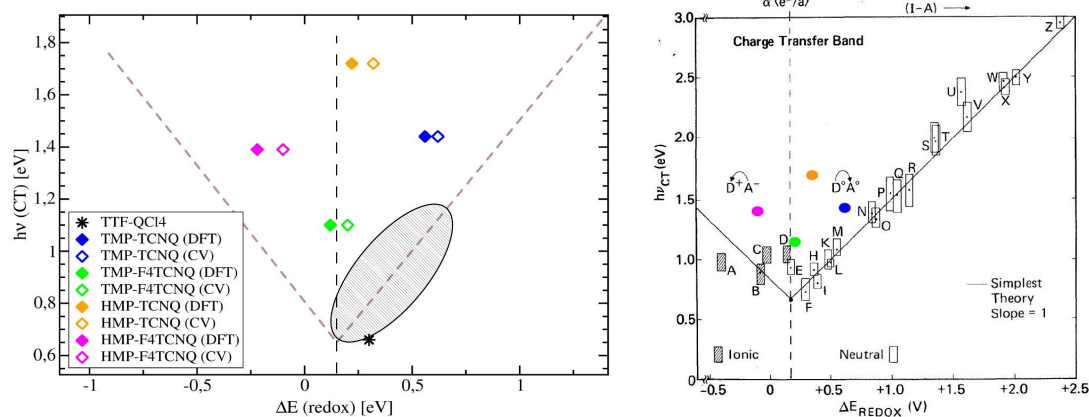
Methode \ Molekül	TMP	HMP	TCNQ	F ₄ TCNQ
DFT	5,37	5,03	4,81	5,25
Zyklovoltammetrie	5,47	5,17	4,85	5,27

Tabelle 9.1: Verwendete Energiebeträge für das in Abb. 9.14b gezeigte Diagramm. In der ersten Zeile finden sich die Ionisierungsenergien der beiden Donoren sowie die Elektronenaffinitäten der beiden Akzeptoren, die sich jeweils auf Basis einer DFT-Rechnung von D. Chercka ergaben. Die zweite Zeile enthält Literaturwerte aus Zyklovoltammetrie-Messungen, die das Oxidationspotential der Donoren und das Reduktionspotential der Akzeptoren ergaben (Quellen: TMP: [85], HMP: [85], TCNQ: [79, 87], F₄TCNQ: [198]).

An dieser Stelle ist zu bedenken, dass die DFT-Rechnungen für den Zustand der Gasphase durchgeführt wurden, während sowohl die optischen als auch die CV-Messungen in Lösung stattfanden, was allgemein zu weniger genauen Ergebnissen führt [47]. Mit Blick auf die Zahlen in Tab. 9.1 lässt sich allerdings sagen, dass zumindest die Werte auf der x-Achse des V-Diagramms keine dramatischen Unterschiede infolge der unterschiedlichen Zustände zeigen. Ein kleines Fragezeichen steht an dieser Stelle wohl eher hinter den Absorptionsmessungen in Lösung, also den Werten für die y-Achse. Dies führt uns nun zur in Abb. 9.14 dargestellten Einordnung der neuen Systeme in das V-Diagramm.

Hierbei sind zwei wesentliche Beobachtungen zu machen:

Zunächst ist offenkundig, dass alle vier Verbindungen eine mehr oder weniger deutliche Abweichung von der durch die Theorie prognostizierten Position gemäß [47] aufweisen, die die vereinzelt Abweichungen der Systeme "A"- "Z" aus dem Originaldiagramm klar übersteigt. Die Theorie sollte für alle gemischt gestapelten Systeme näherungsweise gelten, was durch die Daten für "A"- "Z", die verschiedenste Donor-Akzeptor-Kombinationen beinhalten, auch bestätigt wurde. Die wohl naheliegendste Erklärung für die Abweichungen in unserem Fall wäre wohl eine Verschiebung der Absorptionspeaks zu höheren Energien infolge der Messung in Lösung gegenüber einer Festkörper-Messung wie in [47]. Auffällig im Falle der neuen Verbindungen ist, dass bei drei von vier Fällen der Wert für $h\nu$ jeweils ca. 0,4 eV über dem vorhergesagten Wert liegt. Eine Verschiebung zu höheren Energien wäre prinzipiell in der Tat ein typisches Verhalten [24], eine quantitative theoretische Bestätigung kann aufgrund des praktisch nicht vorhandenen Basiswissens über die Systeme hier aber nicht angeführt werden. Die deutlich stärkere Abweichung des Systems HMP-TCNQ könnte mit der Interpretation des Spektrums in Abb. 9.13 zusammenhängen. Hierbei ist vorstellbar, dass es sich bei dem Peak bei rund 700 nm *nicht* um den gesuchten CT-Peak, sondern um eine Signatur einer der Einzelkomponenten handelt, wie sie mutmaßlich auch im Falle des TMP-F₄TCNQ bei ca. 600 nm vorliegt. In diesem Fall müsste man davon ausgehen, dass zum Zeitpunkt der Messung noch keine signifikante Zahl von



(a) Einordnung unter Verwendung sowohl der DFT- als auch der CV-Energiewerte. Zwecks Orientierung ist mit der schraffierten Fläche in etwa der Bereich angegeben, in dem ein temperatur-induzierter NI-Übergang möglich wäre. Zum Vergleich ist hier zusätzlich die ungefähre Position des archetypischen NI-Systems TTF-QC14 eingetragen.

(b) Das originale V-Diagramm von Torrance [47] mit den verschiedenen untersuchten CT-Systemen "A"- "Z" ergänzt durch die Position der neuen Verbindungen gemäß (a). Da im ursprünglichen Diagramm für die x-Achse ausschließlich elektrochemische Werte verwendet wurden, sind entsprechend für die neuen System auch lediglich die CV-Werte eingetragen.

Abbildung 9.14: Einordnung der untersuchten CT-Verbindungen in das V-Korrelationsdiagramm nach Torrance et al.

Molekülen reagiert hatte, da offenkundig kein erkennbarer CT-Peak vorliegt. Da die Konzentration der Lösungen vergleichsweise gering war, konnte eine Beurteilung der CT-Reaktion "nach Augenmaß" generell problematisch sein, da die Farbigkeit der Lösung recht schwach war (vgl. "Supporting Information" für [85]). Zwar erfolgte zuvor ein Test bei höherer Konzentration, dennoch war auf dieser Basis nicht wirklich klar, wie stark zum Zeitpunkt der Messung die Reaktion fortgeschritten war, auch wenn andererseits die vollständige Abwesenheit eines CT-Peaks unplausibel erscheint.

Die zweite relevante Beobachtung ist, dass die z.T. ja bereits genauer untersuchte Verbindung TMP-F₄TCNQ energetisch am ehesten den Anforderungen an ein NI-System zu genügen scheint. Die Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit zeigte allerdings keine Anomalien, die auf einen Phasenübergang hindeuten würden. Dielektrische Messungen werden in Kürze in der Masterarbeit von K. Ackermann präsentiert, deuten aber bisher ebenso wenig auf einen NI-Übergang hin. Treffen die zuvor gemachten Annahmen bezüglich HMP-TCNQ zu, so scheint dieses gemäß der Position auf der x-Achse ebenfalls ein interessanter Kandidat zu sein und würde sich als nächstes Untersuchungsobjekt empfehlen.

Es scheint also auf dieser Basis durchaus denkbar, dass die Kombination aus den Strukturen von Pyren und TCNQ mit den richtigen Modifikationen zu einem neuen NI-System führt. Vorstellbar wären Verbindungen wie TMP-F₂TCNQ, HMP-F₂TCNQ oder eine mit zusätzlichen funktionalen Gruppen, bei denen es "nur" noch um geringe Änderungen der Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten ginge.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Allgemeine Rekapitulation

In dieser Arbeit wurden eine Reihe neuer organischer Ladungstransferverbindungen in Form von Einkristallen und Dünnschichten synthetisiert und grundlegend charakterisiert.

Für die Synthese kamen verschiedene bekannte und bislang unbekannte Donor- und Akzeptormoleküle zum Einsatz. Während einige häufig verwendete Materialien wie TTF und TCNQ kommerziell erworben werden konnten, bestand im Rahmen der Kollaboration mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung zusätzlich ein Zugang zu mehreren neuen Molekülen wie TMP und HATCN, die insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit zur Dünnschichtpräparation ausgewählt wurden. Auf Grundlage dieser Moleküle konnten zum einen mittels verschiedener Varianten der Lösungszüchtung erfolgreich diverse neue CT-Komplexe als Einkristalle gezüchtet werden. Dabei kamen mehrere unterschiedliche Lösungsmittel zur Anwendung, die z.T. auch die gezielte Synthese bestimmter Kristallphasen erlaubten. Zum zweiten gelang die Präparation eines Teils dieser Systeme als Dünnschicht über die Methode der organischen Molekularstrahldeposition mit verschiedenen Isolatoren wie SiO₂ als Substratmaterial. Hierbei wurde zum Teil zuvor gezüchtetes Material eingesetzt, zum Teil entstand die neue Verbindung erst über diesen Prozess.

Die Proben der synthetisierten neuen Verbindungen wurden zunächst mittels verschiedener Methoden morphologisch und kristallographisch untersucht. Die Kristallzüchtung lieferte in vielen Fällen trotz recht simpler Methodik und Ausstattung eine gute Kristallqualität, die sowohl für die Strukturbestimmung als auch die späteren elektrischen Messungen ausreichend war. Die Kristallstruktur konnte für mehrere neue Systeme ermittelt werden und ergab in allen Fällen eine Anordnung mit gemischten Donor-Akzeptor-Stapeln. Für die präparierten Dünnschichten konnte bei einem Großteil der Verbindungen gemäß der Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion die gleiche(n) kristalline(n) Struktur(en) wie in den Einkristallen festgestellt werden. Kristallinität und Phasenreinheit schwankten von System zu System allerdings stark. Darüber hinaus ließen sich zwei wesentliche Beobachtungen machen: a) Die Morphologie der Schichten besitzt eine ausgeprägte Tendenz zu rauem Inselwachstum;

b) In praktisch allen Fällen bilden sich innerhalb der Schicht mindestens zwei stabile CT-Phasen parallel. Beide Verhaltensweisen traten nahezu unabhängig von Substrat, dessen Temperatur, Ausgangszustand (Material vorreagiert oder nicht?) und Depositionstemperatur auf.

Die elektronischen Transportmessungen bestanden primär aus temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, während Feldeffektmessungen mit organischen Transistorstrukturen lediglich den Charakter einer Grundsteinlegung für tiefergehende Untersuchungen mit optimierten Schichten und ggf. verbessertem Aufbau hatten. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen beschränkten sich im Wesentlichen auf die neuen CT-Komplexe, für die ausreichend große Kristalle gezüchtet werden konnten, sodass eine Kontaktierung per Hand möglich war und (im Gegensatz zu den Dünnschichten) lediglich eine einzige Phase zur Untersuchung vorlag. Die Kryostat-Messungen bis hinunter zu rund 1,5 Kelvin zeigten bei keiner der Verbindungen ein klares Anzeichen für einen Phasen- bzw. Strukturübergang. Die absoluten Werte der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur passen qualitativ zu der typischen Erwartung an ein gemischt gestapeltes CT-System, nämlich ein halbleitendes oder isolierendes Verhalten, was durch das arrhenius-artige Temperaturverhalten auch bestätigt wurde. Im Einzelfall waren nichtsdestotrotz erhebliche Unterschiede von etlichen Größenordnungen zwischen den Systemen zu beobachten.

Dielektrische Messungen mit Kondensatorstrukturen wurden für die neuen Systeme TMP-TCNQ und ET-DTF in der Dünnschichtform vorgenommen. Im Vordergrund stand dabei die Suche nach neuen Verbindungen, die einen neutral-ionischen Phasenübergang zeigen, der sich im Idealfall durch eine starke, peakförmige Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bemerkbar machen sollte. Während sich in TMP-TCNQ keinerlei Hinweise auf einen Übergang zeigten, lieferte ET-DTF einen Verlauf, der einen strukturellen Übergang andeutet, dessen Identität aber noch ungeklärt ist. Das Fehlen von entsprechenden Anzeichen in temperaturabhängigen Leitfähigkeits- und Röntgenmessungen weist darauf hin, dass es sich wohl um keinen NI-Übergang handelt.

Zur Ergänzung wurden mit Hilfe mehrerer Kooperationspartner weitere Untersuchungen zwecks Charakterisierung der neuen CT-Systeme vorgenommen. Die Bestimmung des Ladungstransfergrades δ mittels Infrarotabsorption lieferte im Wesentlichen eine Bestätigung der Beobachtung, dass die inspizierten Verbindungen gemischt gestapelte Systeme halbleitender oder isolierender Natur sind, da δ nur geringe Werte von max. ca. 0,2 zeigte, die für solche Systeme typisch sind. In ähnlicher Weise bestätigten Bandstruktur-Rechnungen dieses Verhalten, da die Bänder allgemein nur eine eher geringe elektronische Bandbreite bzw. Dispersion zeigen. Zudem ergab sich für die triklinen Phase von ET-DTF und besonders für das System TMP-F₄TCNQ eine deutliche Anisotropie hinsichtlich der Dispersion, da diese erheblich verstärkt entlang der zur Stapelachse des Systems korrespondierenden Richtung des k-Raumes auftritt, also eindimensionalen Charakter besitzt. Dies bestätigt entsprechende Beobachtungen in den Leitfähigkeitsdaten der beiden Verbindungen. Ungereimtheiten lieferte dagegen die mit den Bandstruktur-Rechnungen verbundene, theoretische Bestimmung des

Ladungstransfers. Hierbei zeigte sich bei mehreren Systemen eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während sich im Falle der zwei Phasen von ET-DTF eine sehr starke Abweichung ergab, für die bislang keine Ursache ermittelt werden konnte. Ein weiterer Beitrag zur Suche nach neuen NI-Verbindungen entstand mit Hilfe der Messung der charakteristischen CT-Absorption einiger neuer Systeme im optischen bzw. IR-Spektrum. In Kombination mit den Werten für Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität konnte eine Einordnung in das von Torrance et al. entwickelte, sog. V-Diagramm vorgenommen werden, mit dessen Hilfe sich aussichtsreiche Molekülkombinationen für ein neues NI-System eruieren ließen.

Spezifisches zu den wichtigsten Systemen

Aufgrund der z.T. doch recht unterschiedlichen Beobachtungen an den diversen neuen CT-Komplexen soll im Folgenden kurz das Wichtigste zu den am ausführlichsten studierten Verbindungen rekapituliert werden:

- Die Verbindung TMP-TCNQ ließ sich im Rahmen der OMBD-Methode sehr einfach präparieren und lieferte zudem Schichten von außergewöhnlich guter Kristallinität. Ausgiebige Röntgenuntersuchungen und der Versuch einer Kristallstrukturbestimmung zeigten dabei eine unvermeidliche Koexistenz zweier Phasen in jeder präparierten Schicht. In Zusammenarbeit mit D. Chercka wurden Versuche zur Züchtung von Einkristallen einer oder mehrerer Phasen des TMP-TCNQ unternommen, die sich jedoch als sehr schwierig herausstellten und lediglich ein Mal zum Erfolg führten. Eine der aus den Dünnschichten bekannten Phasen konnte gezüchtet und ihre Struktur bestimmt werden. Elektronische Messungen zeigten eine sehr geringe, temperaturunabhängige Leitfähigkeit, also das Verhalten eines Isolators, was durch die Ermittlung eines geringen Ladungstransfers (ca. $0,15e$) und schmaler elektronischer Bänder untermauert wurde. Messungen an Dünnschichten ergaben hingegen eine um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeit, sodass hier eher von einem Halbleiter gesprochen werden kann. Somit ist aufgrund der zweiten hier vorhandenen Phase davon auszugehen, dass diese eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die in Form von Einkristallen untersuchte Struktur aufweist. Da sie sich jedoch nicht im Rahmen der Lösungszüchtung isolieren ließ, konnte dieser Sachverhalt nicht weiter verfolgt werden. Messungen der Dielektrizitätskonstante zeigten keine bemerkenswerten Anomalien, die auf einen NI-Übergang hindeuten würden.
- TMP-DTF konnte in zwei verschiedenen Phasen synthetisiert werden, von denen mindestens eine auch als Dünnschicht präpariert werden kann, aber zugleich auch schwierig als Einkristall zu reproduzieren ist. Hingegen lässt sich die zweite Phase routinemäßig züchten, sodass ihre Struktur bestimmt werden konnte. Messungen der Leitfähigkeit zeigten recht uneinheitliche Ergebnisse, es ist aber

auch hier bei beiden Phasen von einem halbleitenden oder isolierenden System auszugehen. Dies ergibt sich zudem übereinstimmend aus der Bildung gemischter Stapel (in zumindest einer Phase), der Existenz sehr schmaler elektronischer Bänder und einem sehr kleinen Ladungstransfergrad von ca. 0,1.

- ET-DTF wurde ebenfalls in bislang zwei unterschiedlichen Varianten gefunden, wobei in diesem Fall die Struktur für beide Phasen bestimmt werden konnte. Ebenso konnten beide in akzeptabler Qualität als Einkristalle gezüchtet werden und erwiesen sich auch bei der Molekularstrahldeposition als stabil, wenngleich bei verschiedensten Präparationsbedingungen stets beide Phasen parallel wuchsen. Die Strukturen weisen jeweils eine gemischt gestapelte Anordnung auf und zeigen vergleichbare Leitfähigkeiten, die einem durchschnittlich guten Halbleiter entsprechen und ein Arrhenius-Verhalten zeigen. Eine der Phasen zeigt eine triklinen Kristallstruktur und eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit in Stapelrichtung, die mit einer entsprechenden Anisotropie in der Dispersion der Bänder in Einklang steht. Beide Phasen zeigen eher geringe Bandbreiten sowie Ladungstransfergrade, was zur Beobachtung der halbleiter-typischen Leitfähigkeiten passt. Temperaturabhängige dielektrische Messungen an Dünnschichten, die ein Phasengemisch enthielten, zeigten ein mutmaßlich anomales Verhalten bei rund 80 K. Vergleiche von Schichten mit unterschiedlicher Kristallinität lassen einen strukturellen Übergang möglich erscheinen, ein NI-Übergang erscheint durch das Fehlen der Anomalie in anderen Messdaten jedoch unwahrscheinlich.
- Das System TMP-F₄TCNQ konnte als Einkristall mit einer triklinen Struktur gemischter Stapel gezüchtet werden. Die Dünnschichtdeposition erlaubte die Präparation dieser Phase, war zugleich aber mit einer weiteren, unbekanntenen Phase verbunden. Transportmessungen zeigten das Verhalten eines Halbleiters mit ähnlich erhöhter Leitfähigkeit in Stapelrichtung wie im Falle des triklinen ET-DTF. Auch hier konnte dies durch ein entsprechendes Dispersionsverhalten in der Bandstruktur bestätigt werden, wobei die Anisotropie in diesem Fall noch etwas deutlicher ausgeprägt ist. Die Einordnung in das V-Diagramm für NI-Systeme macht TMP-F₄TCNQ zu einem Kandidaten für einen entsprechenden Phasenübergang, experimentelle Hinweise hierauf waren bisher allerdings nicht zu erkennen.

Kapitel 11

Diskussion und Ausblick

Die Erfolge bei der Synthese und Schichtdeposition einer ganzen Reihe neuer CT-Verbindungen gingen zwar mit der Gewinnung einer recht großen Menge an Informationen zu diesen Verbindungen einher, dennoch konnten einige nicht uninteressante Aspekte aus Zeitgründen oder aufgrund prinzipieller experimenteller Probleme nicht abschließend geklärt werden. Hinsichtlich der konkreten Ergebnisse für die einzelnen Systeme sind dies besonders die folgenden Punkte:

- Während eine Phase des **TMP-TCNQ** umfassend untersucht werden konnte, bleibt die zweite Phase ein offenes und aufgrund ihrer mutmaßlich höheren Leitfähigkeit potentiell interessantes Thema. Bislang war es jedoch nicht möglich, diese Struktur in Form von Einkristallen oder als phasenreine Dünnschicht zu isolieren. Im Falle der Lösungszüchtung bliebe zur Erreichung dieses Ziels wohl nicht anderes übrig, als das Spektrum an Lösungsmitteln weiter auszudehnen und ggf. alternative Zuchtmethoden in Erwägung zu ziehen. Nichtsdestotrotz dürfte in jedem Fall eine erheblich größere Zahl an Züchtungsansätzen nötig sein als bisher, um zumindest in einem Fall eine kleinere Materialmenge zu gewinnen, die vor allem eine Strukturbestimmung ermöglichen könnte. In der Dünnschichtphase führten diverse Kombinationen aus Zell- und Substrattemperatur bislang nicht zum Erfolg, weswegen die Frage in den Raum zu stellen ist, ob auf diesem Wege überhaupt eine phasenreine Schicht zu erreichen ist. Auch hier dürfte eine umfangreiche, systematische Suche vonnöten sein, sofern keine weitergehenden Präparationsschritte in Erwägung gezogen werden (siehe spätere Diskussion über CT-Dünnschichten i.A.). Dass eine weitgehende Phasenreinheit für bevorzugt mehrphasige Dünnschichten von CT-Komplexen aber durchaus möglich ist, zeigt das Beispiel TTF-QCl₄ [199].
- Die Untersuchung der bekannten Struktur des **TMP-DTF** kann als abgeschlossen betrachtet werden, die bisher unaufgeklärte Phase hingegen könnte noch für Versuche in der Dünnschichtform geeignet sein. Hier lag die vergleichsweise ungewöhnliche Situation vor, dass diese Phase in der Schicht gegenüber der zweiten bevorzugt entsteht, während die bekannte Phase deutlich leichter als Einkristall zu synthetisieren ist. Demnach könnte ein gezieltes Herauspräparie-

ren der unbekannt Phase als Dünnschicht bspw. interessant für Feldeffekt-Messungen sein, die in anderen Fällen aufgrund der Phasenmischung wenig sinnvoll scheinen.

- Die für uns wesentliche experimentelle Charakterisierung von **ET-DTF** kann als vollständig betrachtet werden. Ein Fragezeichen steht noch hinter den stark von den gemessenen Werten abweichenden, theoretischen Ladungstransfergraden beider Phasen. Hier wäre es, auch im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen an weiteren Systemen, wichtig herauszufinden, wie es zu dieser starken Diskrepanz kam bzw. kommt. Davon abgesehen wäre, ähnlich wie bei TMP-TCNQ oder TMP-DTF, die Präparation einer weitgehend phasenreinen Schicht erstrebenswert. Zum einen wiederum mit Blick auf eher anwendungsorientierte Messungen, zum anderen zwecks gezielterer Untersuchung des möglichen Übergangs, der sich bei den dielektrischen Messungen mit gemischter Phase andeutete.
- **TMP-F₄TCNQ** wurde speziell im Hinblick auf einen NI-Übergang untersucht; Hinweise darauf blieben jedoch bis hierhin aus. Dennoch scheint es in energetischer Hinsicht ein geeigneter Ausgangspunkt für gezielte kleine Modifikationen der Molekülstrukturen zu sein, um schlussendlich tatsächlich zu einem neuen NI-System zu gelangen. Hierzu wäre dann eine intensiviertere Kooperation mit dem MPI vonnöten, um geeignete Kandidaten zu bestimmen. Für die Dünnschichtform besteht wiederum die universelle Problematik der Phasenreinheit, die etwa für FET-Messungen anzupeilen wäre.
- Die Verbindung **TTF-TCHQ** konnte bislang nur ansatzweise charakterisiert werden, was insbesondere auf die eher schwierige Kristallsynthese zurückzuführen war. So konnte bislang keine Kristallstruktur ermittelt und aufgrund der geringen Kristallqualität auch kaum saubere und ausführliche Leitfähigkeitsdaten aufgenommen werden. Letztere boten schon in der bisherigen Form interessante Ansätze; zum einen wegen der recht hohen Absolutwerte bei Raumtemperatur, zum anderen aufgrund des unidentifizierten Peaks im $\sigma(T)$ -Verlauf. Des Weiteren wäre ein Vergleich mit dem NI-Prototypen TTF-QCl₄ potentiell sehr aufschlussreich, da hier der gleiche Donor und ein nur minimal anders aufgebauter Akzeptor vorliegt (zwei OH-Gruppen statt zwei Keto-Gruppen). Mit Hinblick auf das V-Diagramm dürfte der energetische Unterschied nur wenige Zehntel eV betragen, könnte also noch im für NI-Systeme interessanten Bereich liegen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass im Falle des TTF-QCl₄ noch eine zweite Phase existiert, die keinen NI-Übergang durchläuft [199, 200]. Diese besitzt, wie das TTF-TCHQ, eine schwarze Färbung und eine vergleichbare Leitfähigkeit [5]. Auch in diesem Sinne wäre also eine weitere Beschäftigung mit TTF-TCHQ und dessen Synthese interessant, da womöglich sogar ein zu TTF-QCl₄ analoger Fall vorliegen könnte, der auch eine NI-Phase beinhaltet.
- Prinzipiell verbleiben noch eine ganze Reihe weiterer Verbindungen bzw. Phasen, die bislang aus unterschiedlichen Gründen nicht weitergehend untersucht

wurden und schon ohne weitere Modifikationen ein großes Betätigungsfeld bieten. Ein besonderer Fall ist dabei das System TTF-TKP, bei dem drei unterschiedliche Phasen gefunden werden konnten, über die noch keinerlei strukturelle und elektronische Informationen vorliegen. Neben einer Charakterisierung dieses Systems könnte auch eine Erweiterung mit kleinen Modifikationen der TKP-Struktur interessant sein, sodass wie bei der Pyren/TCNQ-Kombination ein sehr bekanntes Molekül systematisch mit verschiedenen Varianten einer pyren-basierten Struktur zusammengebracht wird. So entstünde bezüglich der Basismoleküle u.a. ein alternativer Ansatz für die Suche nach neuen NI-Systemen.

In der Gesamtbetrachtung dürften besonders drei zentrale Themenkomplexe im Zentrum nachfolgender Untersuchungen stehen:

1. die systematische Suche nach neuen NI-Systemen und organischen Metallen
2. die morphologische und chemische Optimierung der Dünnschichtpräparation von CT-Komplexen
3. gezielte theoretische und präparative Vorarbeit in Hinblick auf potentielle Anwendungen.

Der erste Punkt wurde z.T. bereits diskutiert und bietet u.a. mit der Erweiterung der NI-Experimente um verschiedene weitere Pyren-Modifikationen auch genügend Möglichkeiten für eine konkrete Fortführung der Untersuchungen. Ein Teil der möglichen weiteren Moleküle ist in einer aktuellen Publikation des MPI zu sehen [84]. Für die Suche nach neuen organischen Metallen wären die Pyren-Derivate prinzipiell ebenfalls interessant, wobei zusätzlich eine gewisse Vorbetrachtung nach Art des V-Diagramms sinnvoll wäre. Diese könnte sich an dem Ionizitätsdiagramm von Saito [5] orientieren, mit dem ebenfalls Kandidaten auf Basis von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität selektiert werden könnten.

Eine Verbesserung der Dünnschichtdeposition ist insbesondere für mögliche Anwendungen wie den Feldeffekttransistor unumgänglich. Die beiden wesentlichen Probleme sind bislang die parallele Entstehung verschiedener Phasen sowie die größtenteils rauhe und z.T. sogar poröse Morphologie. Der nächste Schritt sollte demnach in der Ausweitung der OMBD-Methode auf Experimente mit gekühlten Substraten sowie die Ko-Sublimation mit separaten Effusionszellen bestehen, was beides ja schon in den ursprünglichen Vorhaben vorgesehen war. Aktuell werden diese Techniken in einem parallel laufenden Projekt des "SFB/TR 49" bereits bei Dünnschichten von TTF-QCl₄ mit ersten Erfolgen eingesetzt, sodass hier schon gewisse Erfahrungen zur Verfügung stünden. Ebenso könnten sich hierbei Rückschlüsse auf die Erscheinungsform des NI-Übergangs in Dünnschichten ergeben. Bereits an Einkristallen lassen sich nach Einbau von Defekten bzw. Verunreinigungen bemerkenswerte Unterschiede feststellen [201], sodass in einer Dünnschicht mit womöglich mehreren Phasen eine Voraussage erst recht schwierig zu treffen ist.

Offenbar ist eine wesentliche Ursache der rauen Morphologie und des Inselwachs-

tums die CT-Wechselwirkung selbst, da durch diese zusätzliche Bindungskomponente das Schichtwachstum noch mehr von der Wechselwirkung der Moleküle untereinander und nicht von der Wechselwirkung mit dem Substrat diktiert wird. Die Oberflächenenergie des Substrats scheint daher im Normalfall von geringerer Relevanz zu sein, wie das Beispiel von TMP-TCNQ auf Gold zeigt. Eine Ausnahme bilden insbesondere die TTF-basierten Systeme, bei denen durch die starke Bindung der Schwefelbestandteile an eine Goldoberfläche eine besonders starke Bindung entsteht. Ein weitergehender Ansatz zur Beeinflussung des Wachstums wäre eine gezielte Modifikation der Oberfläche mittels der bereits in Kap. 5.4.1 zur Sprache gekommenen Maßnahmen, wobei insbesondere die Strukturierung und die Verwendung von SAM-Schichten interessant sein könnten.

Mit Hinblick auf die Anwendbarkeit von CT-Komplexen in der organischen Elektronik scheint neben der grundlegenden Verbesserung des Schichtwachstums zunächst eine fundierte theoretische und experimentelle Evaluation infrage kommender Moleküle bzw. Verbindungen sinnvoll. Die wichtigste Größe dürfte dabei die Beweglichkeit der Ladungsträger sein. Stehen hierzu vielversprechende theoretische Daten wie in [18] zur Verfügung, müsste eine experimentelle Bestätigung erfolgen und letztlich wiederum die Dünnschichtform angestrebt werden.

Anhang A

Verzeichnis organischer Verbindungen

verwendete Kurzform	gängige Namen
BTDA-TCNQ	Bis(1,2,5-thiadiazolo)-TCNQ
CAC	Kupferalkylcorrol / 2,3,8,12,17,18-Hexaethyl-7,13-Dimethylcorrolatokupfer
CIMePD	2-Chlor-5-Methyl-p-Phenylendiamin
CIMeTCNQ	2-Cl-5-Methyl-TCNQ
Cu-Corrol	Kupferarylcorrol / [5,10,15-triphenylcorrolato]Cu(III)
DATP	Diaza-Diethyl-Tetracyano-Pyren
DMDCNQI	2,5-Dimethyl-N,N'-Dicyano-p-Benzochinondiimin / Dimethyldicyanochinondiimin
DMTTF	4,4'-Dimethyltetrathiafulvalen
DTF	9-Dicyanomethylen-2,4,7-Trinitrofluoren / (2,4,7-Trinitro-9-Fluorenyliden)malononitril
DTT	Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophen
ET	BEDT-TTF / Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen
Et ₂ TCNQ	2,5-Diethyl-TCNQ
F ₄ TCNQ	2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan / (2,3,5,6-Tetrafluoro-2,5-Cyclohexadien-1,4-Diyliden)dimalononitril
HATCN	Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxalin- 2,3,6,7,10,11-Hexacarbonitril / Hexaaza-Triphenylen-Hexacarbonitril
HMP	2,4,5,7,9,10-Hexamethoxyppyren
HMTSF	Hexamethylen-Tetraselenafulvalen
HMTTeF	Hexamethylen-Tetratellurafulvalen
M ₂ P	Dimethyldihydrophenazin
Me ₂ TCNQ	2,5-Dimethyl-TCNQ
NMP	N-Methylphenazinium
PTCDA	3,4,9,10-Perylen-Tetracarboxyl-Dianhydrid
QBr ₄	Bromanil / Tetrabrom-1,4-Benzochinon / 2,3,5,6-Tetrabrom-p-Benzochinon
QCl ₄	Chloranil / Tetrachlor-1,4-Benzochinon / 2,3,5,6-tetrachlor-p-Benzochinon

Fortsetzung organische Verbindungen:

verwendete Kurzform	gängige Namen
TCHQ	2,3,5,6-Tetrachlorhydrochinon
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TKP	4,5,9,10-Tetraketopyren / Pyren-4,5,9,10-tetraon
TMP	4,5,9,10-Tetramethoxyppyren
TMTSF	Tetramethyl-tetraselenafulvalen
TSeF	Tetraselenafulvalen
TTC ₁ -TTF	Tetrakis(methylthio)-TTF
TTF	2,2',5,5'-Tetrathiafulvalen / 2,2'-Bi(1,3-Dithiol)
TTeC ₁ -TTF	Tetrakis(methyltelluro)-TTF

Anhang B

Röntgendiffraktion bei tiefen Temperaturen

Die folgenden Abbildungen zeigen die zur Ergänzung der elektronischen Messungen von N. van Well durchgeführten Röntgenmessungen bei tiefen Temperaturen. Diese Daten demonstrieren im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur lediglich die durch die zunehmende Kontraktion des Gitters verursachte Verschiebung der Peaks zu größeren Winkeln; eine fundamentale Strukturänderung bzw. ein Phasenübergang ist in diesen Temperaturbereichen dagegen nicht zu erkennen. Zur Klarstellung sei noch angemerkt, dass die in verschiedenen Diffraktogrammen auftauchenden, extrem schmalen Ausschläge mutmaßlich keine wirklichen Röntgenpeaks sind, da sie unsystematisch an verschiedensten Stellen auftauchen und ihre Schärfe unrealistisch groß ist; ihr Ursprung dürfte eher in der Messapparatur selbst liegen.

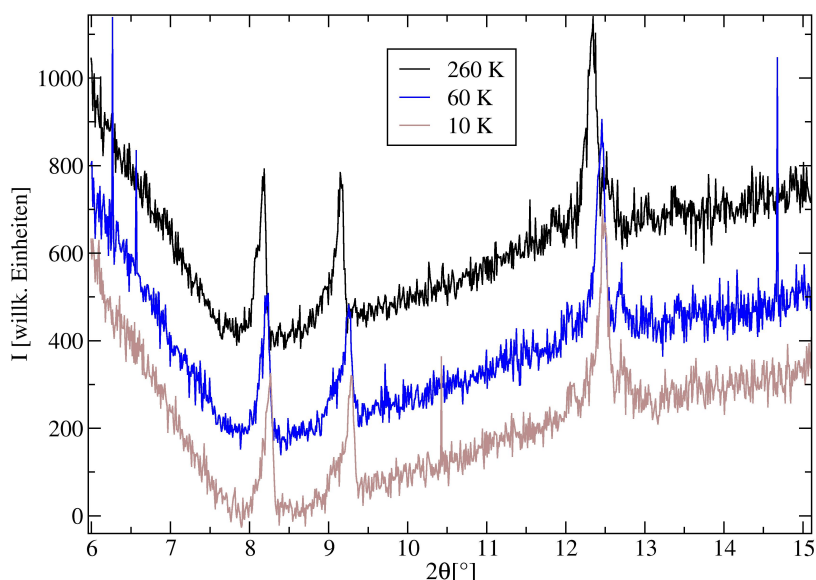


Abbildung B.1: Diffraktogramme für ET-DTF-Pulver bei verschiedenen Temperaturen.

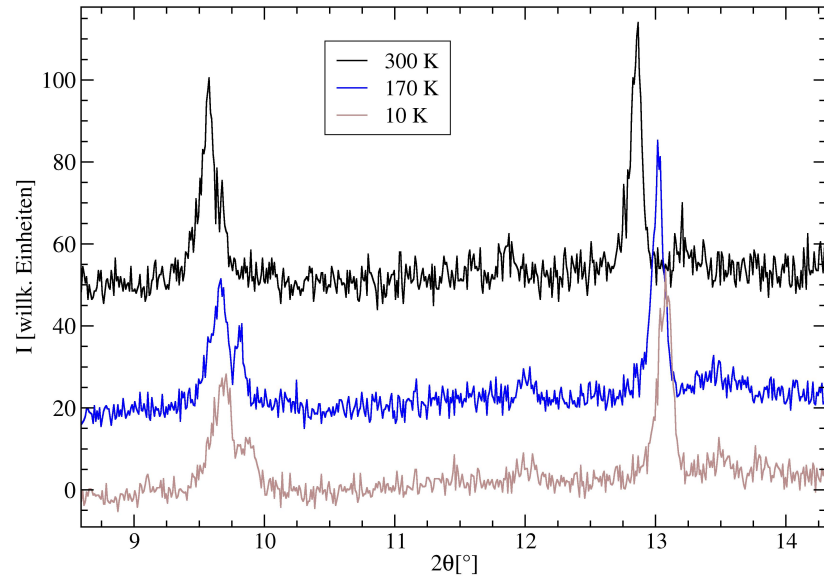


Abbildung B.2: Diffraktogramme für TMP-TCNQ-Pulver bei verschiedenen Temperaturen.

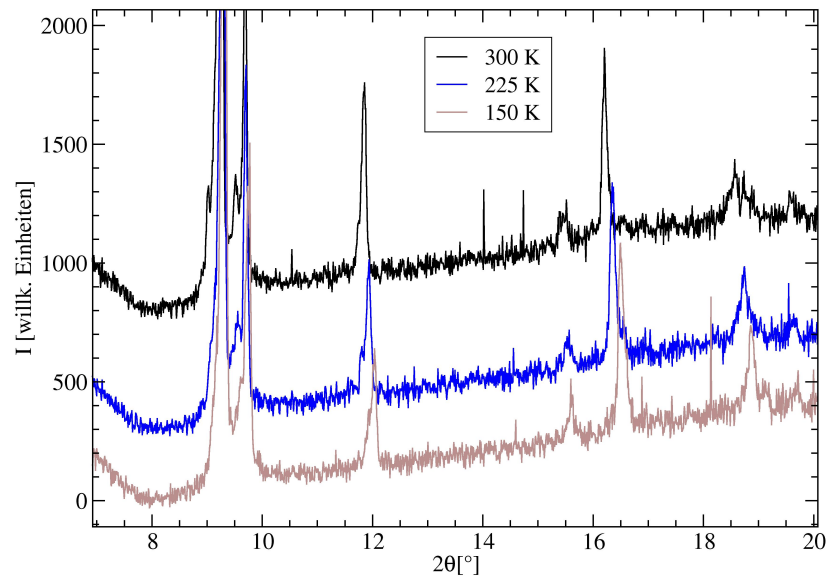


Abbildung B.3: Diffraktogramme für TMP-F₄TCNQ-Pulver bei verschiedenen Temperaturen.

Literaturverzeichnis

- [1] www.oled.si. OLED history, 2009. <http://www.oled.si/tv/oled-history/>.
- [2] Sony Corporation. Sony develops a “rollable” OTFT-driven OLED display that can wrap around a pencil, 2010. <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E/>.
- [3] H. Klauk, editor. *Organic Electronics*. Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [4] S. Roth and D. Carroll. *One-Dimensional Metals*. Wiley-VCH Verlag, 2004.
- [5] G. Saito and Y. Yoshida. Development of conductive organic molecular assemblies: Organic metals, superconductors, and exotic functional materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 1, 2007.
- [6] S. Horiuchi and Y. Tokura. Organic ferroelectrics. *Nature Materials*, 7, 5, 357, 2008.
- [7] S. Liu, J. Shi, E. W. Forsythe, S. M. Blomquist, and D. Chiu. Polymer charge-transfer complexes for opto-electronic applications. *Synth. Met.*, 159, 1438, 2009.
- [8] Koji Shibata, Hiroshi Wada, Ken Ishikawa, Hideo Takezoe, and Takehiko Mori. (Tetrathiafulvalene)(tetracyanoquinodimethane) as a low-contact-resistance electrode for organic transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 193509, 2007.
- [9] S. Horiuchi, T. Hasegawa, and Y. Tokura. Molecular donor-acceptor compounds as prospective organic electronics materials. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75, 051016, 2006.
- [10] T. Mori. Molecular materials for organic field-effect transistors. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 184010, 2008.
- [11] Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, K. Nishimura, and G. Saito. Tuning of electron injections for n-type organic transistor based on charge-transfer compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 063504, 2005.
- [12] Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, and G. Saito. Organic metal electrodes for controlled p- and n-type carrier injections in organic field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 073504, 2006.
- [13] Shigenori Tanaka, Shinya Aoki, Toshio Nakayama, and Syun Egusa. Effects of electrostatic field on the phase properties of mixed-stack organic charge-transfer compounds. *Phys. Rev. B*, 52, 1549, 1995.

- [14] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura. Chemical approach to neutral-ionic valence instability, quantum phase transition, and relaxor ferroelectricity in organic charge-transfer complexes. *Chemical Physics* 325, 78, 2006.
- [15] M. Sing, U. Schwingenschlögl, R. Claessen, P. Blaha, J. M. P. Carmelo, L. M. Martelo, P. D. Sacramento, M. Dressel, and C. S. Jacobsen. Electronic structure of the quasi-one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ. *Phys. Rev. B*, 68, 125111, 2003.
- [16] C. Katan, C. Koenig, and P. E. Blochl. Ab-initio calculations of one-dimensional band structures of mixed-stack molecular crystals. *Solid State Commun.*, 120, 589, 1997.
- [17] V. Z. Kresin and W. A. Little, editors. *Organic Superconductivity*. Plenum Press, 1990.
- [18] Lingyun Zhu, Yuanping Yi, Yuan Li, E.-G. Kim, Veaceslav Coropceanu, and Jean-Luc Brédas. Prediction of remarkable ambipolar charge-transport characteristics in organic mixed-stack charge-transfer crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2340, 2012.
- [19] I. Shokaryev, A. J. C. Burma, O. D. Jurchescu, M. A. Uijtewaal, G. A. de Wijs, T. T. M. Palstra, and R. A. de Groot. Electronic band structure of Tetracene-TCNQ and Perylene-TCNQ compounds. *J. Phys. Chem. A*, 112, 2497, 2008.
- [20] A. J. Stone. Computation of charge-transfer energies by perturbation-theory. *Chem. Phys. Lett.* 211, 101, 1993.
- [21] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford University Press, 1997.
- [22] F. Gutmann and L.E. Lyons. *Organic Semiconductors*.
- [23] Tokiko Uchida and Hideo Akamatu. Electrical conduction in the violanthrene-iodine system. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35, 981, 1962.
- [24] M. Schwörer and H.C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [25] R.A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.*, 65, 599, 1993.
- [26] R.A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *J. Chem. Phys.*, 24, 966, 1956.
- [27] P.F. Barbara, T.J. Meyer, and M.A. Ratner. Contemporary issues in electron transfer research. *J. Phys. Chem.*, 100, 13148, 1996.
- [28] M. Huth. Organic charge transfer systems. Vortrag, Klosters, 2008.
- [29] R. S. Mulliken. Molecular compounds and their spectra. ii. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (3), 811, 1952.

- [30] S. Winstein and H.J. Lucas. The coordination of silver ion with unsaturated compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 836, 1938.
- [31] J. Weiss. The formation and structure of some organic molecular compounds. *J. Chem. Soc.* 245, 1942.
- [32] W. Brackman. Complexresonance - preliminary communication. *Rec. trav. chim.* 68, 147, 1949.
- [33] G. Briegleb. "Charge transfer" - Spektren von Komplexen zwischen Neutralmolekülen. *Pure Appl. Chem.*, 4, 105, 1962.
- [34] D. Vollhardt. Korrelierte Elektronen im Festkörper. *Physik Journal*, 9, 31, 2010.
- [35] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. Roy. Soc. London*, A276, 238, 1963.
- [36] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 2008.
- [37] M. Dressel. Ordering phenomena in quasi one-dimensional organic conductors. *Naturwissenschaften*, 94, 527, 2007.
- [38] N. Toyota, M. Lang, and J. Müller. *Low-Dimensional Molecular Metals*. Springer-Verlag, 2007.
- [39] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*. Springer-Verlag, 2009.
- [40] M. Springborg and Y. Dong. *Handbook of Metal Physics: Metallic Chains/Chains of Metals*. Elsevier, 2006.
- [41] Z.G. Soos. Theory of pi-molecular charge-transfer crystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 25, 121, 1974.
- [42] H. Fukuyama and H. Seo. Antiferromagnetic phases of one-dimensional quarter-filled organic conductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66, 1249, 1997.
- [43] G. Saito and T. Murata. Mixed valency in organic charge transfer complexes. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 366, 139, 2008.
- [44] H.M. McConnell, B.M. Hoffman, and R.M. Metzger. Charge transfer in molecular crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 53, 46, 1965.
- [45] J.B. Torrance and B.D. Silverman. Charge transfer and ionic bonding in organic solids with segregated stacks. *Phys. Rev. B* 15, 788, 1977.
- [46] Yoshio Matsunaga. The size and shape of the component molecules as the factors determining the electronic structure of crystal complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 42, 9, 2490, 1969.
- [47] J.B. Torrance, J.E. Vazquez, J.J. Mayerle, and V.Y. Lee. Discovery of a neutral-to-ionic phase transition in organic materials. *Phys. Rev. Lett.* 46, 253, 1981.
- [48] J.B. Torrance, A. Girlando, J.J. Mayerle, J.I. Crowley, V.Y. Lee, P. Batail, and S.J. LaPlaca. Anomalous nature of neutral-to-ionic phase transition in tetrathiafulvalene-chloranil. *Phys. Rev. Lett.* 47, 1747, 1981.

- [49] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, and Y. Tokura. Order-disorder transition of nonplanar molecules and dielectric anomaly in a crystal of charge-transfer complex. *J. Am. Chem. Soc.*, *121*, 6757, 1999.
- [50] C. Girlando, C. Pecile, and J.B. Torrance. A key to understanding ionic mixed stacked organic solids: Tetrathiafulvalene-bromanil (TTF-BA). *Solid State Commun.*, *54*, 753, 1985.
- [51] J. Hubbard and J.B Torrance. Model of the neutral-ionic phase transformation. *Phys. Rev. Lett.* *47*, 1750, 1981.
- [52] T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura, and T. Koda. Soliton formation at the neutral-to-ionic phase transition in the mixed-stack charge-transfer crystal tetrathiafulvalene -p- chloranil. *Phys. Rev. Lett.* *53*, 842, 1984.
- [53] F.H. Herstein, editor. *Crystalline Molecular Complexes and Compounds*, Vol. 2. Oxford University Press, 2005.
- [54] T. Mitani, Y. Kaneko, S. Tanuma, Y. Tokura, T. Koda, and G. Saito. Electric conductivity and phase diagram of a mixed-stack charge-transfer crystal: Tetrathiafulvalene-p-chloranil. *Phys. Rev. B* *35*, 427, 1987.
- [55] Z.G. Soos, S.A. Bewick, A. Peri, and A. Painelli. Dielectric response of modified hubbard models with neutral-ionic and peierls transitions. *J. Chem. Phys.* *120*, 6712, 2004.
- [56] Semicore equipment, inc. <http://www.semicore.com/reference/electrical-conductivity-reference>.
- [57] J. Fraxedas. *Molecular Organic Materials*. Cambridge University Press, 2006.
- [58] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, and D.O. Cowan. The crystal structure of the 1:1 radical cation-radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *Acta Cryst. B*, *30*, 763, 1974.
- [59] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. van de Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures, version 3.0. *J. Appl. Cryst.*, *39*, 453, 2006.
- [60] G. Saito and J.P. Ferraris. Requirements for an "organic metal". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* *53*, 2141, 1980.
- [61] G. Saito, S.-S. Pac, and O.O. Drozdova. First metallic DA alternating charge transfer complex: (HMTTeF)(Et₂TCNQ)(THF)_x. *Synth. Met.*, *120*, 667, 2001.
- [62] G. Saito and S.-S Pac. Peculiarity of hexamethylenetetratellurafulvalene (HMTTeF) charge transfer complexes of donor-acceptor (D-A) type. *J. Solid State Chem.*, *168*, 486, 2002.
- [63] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.0.3. <http://avogadro.openmolecules.net/>.
- [64] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys Rev.* *108*, 1157, 1957.

- [65] J. Schmalian. Unkonventionell und komplex. *Physik Journal* 10, 6, 2011.
- [66] W. A. Little. Possibility of synthesizing an organic superconductor. *Phys. Rev. A* 134, 1416, 1964.
- [67] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆. *J. Physique Lett.* 41, L95, 1980.
- [68] K.H. Bennemann and J.B. Ketterson, editors. *The Physics of Superconductors*, Vol. 2. Springer-Verlag, 2004.
- [69] A. Wollrab. *Organische Chemie*. Springer-Verlag, 2009.
- [70] A. Hädener and H. Kaufmann. *Grundlagen der organischen Chemie*. Birkhäuser Verlag, 2006.
- [71] E. Breitmaier and G. Jung. *Organische Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2005.
- [72] H.P. Latscha, U. Kazmaier, and H.A. Klein. *Organische Chemie*. Springer-Verlag, 2008.
- [73] J. Heinze. Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angewandte Chemie*, 96, 823, 1984.
- [74] V.V. Pavlishchuk and A.W. Addison. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorganica Chimica Acta*, 298, 97, 2000.
- [75] S. Trasatti. The absolute electrode potential: an explanatory note. *Pure Appl. Chem.*, 58, 955, 1986.
- [76] R.G. Bates and J.B. Macaskill. Standard potential of the silver-silver chloride electrode. *Pure Appl. Chem.*, 50, 1701, 1978.
- [77] M. Namazian, C.Y. Lin, and M.L. Coote. Benchmark calculations of absolute reduction potential of ferricinium/ferrocene couple in nonaqueous solutions. *J. Chem. Theory Comput.*, 6, 2721, 2010.
- [78] D.L. Coffen. Condensation of carbon disulfide with dimethyl acetylenedicarboxylate. *Tetrahedron Lett.*, 11, 2633, 1970.
- [79] T. Mori and T. Kawamoto. Organic conductors — from fundamentals to nonlinear conductivity. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 103, 134, 2007.
- [80] D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, and D. Zhu. Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives: key building-blocks for switchable processes. *Chem. Commun.*, 2245, 2009.
- [81] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and M.T. Gandolfi. *Handbook of Photochemistry*. CRC Press (Taylor and Francis Group), 2006.
- [82] M. Mizuno, A.F. Garito, and M.P. Cava. Organic metals: alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18, 1978.

- [83] C. Rovira. Bis(ethylenethio)tetrathiafulvalene (BET-TTF) and related dissymmetrical electron donors: From the molecule to functional molecular materials and devices (OFETs). *Chem. Rev.*, *104*, 5289, 2004.
- [84] Lukas Zöphel, Volker Enkelmann, and Klaus Müllen. Tuning the homo-lumo gap of pyrene effectively via donor–acceptor substitution: Positions 4,5 versus 9,10. *Organic Letters*, *15*, 804, 2013.
- [85] Katerina Medjanik, Dennis Chercka, Peter Nagel, Michael Merz, Stefan Schuppler, Martin Baumgarten, Klaus Müllen, Sergej A. Nepijko, H.-J. Elmers, Gerd Schönhense, Harald O. Jeschke, and Roser Valentí. Orbital-resolved partial charge transfer from the methoxy groups of substituted pyrenes in complexes with tetracyanoquinodimethane - a NEXAFS study. *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, 4694, 2012.
- [86] K. Medjanik, S. Perkert, S. Naghavi, M. Rudloff, V. Solovyeva, D. Chercka, M. Huth, S.A. Nepijko, T. Methfessel, C. Felser, M. Baumgarten, K. Müllen, H.J. Elmers, and G. Schönhense. Formation of an intermolecular charge-transfer compound in UHV codeposited tetramethoxypyrene and tetracyanoquinodimethane. *Phys. Rev. B*, *82*, 245419, 2010.
- [87] M. Baumgarten. Persönliche Mitteilung. Max-Planck-Institut für Polymerforschung.
- [88] D. Chercka. Persönliche Mitteilung. Max-Planck-Institut für Polymerforschung.
- [89] C. Brückner, R.P. Briñas, and J.A. Krause Bauer. X-ray structure and variable temperature NMR spectra of [meso-triarylcorrolato]copper(III). *Inorganic Chemistry*, *42*, 4495, 2003.
- [90] W. Chen, D. Qi, X. Gao, and A. Thye Shen Wee. Surface transfer doping of semiconductors. *Progress in Surface Science*, *84*, 279, 2009.
- [91] D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, and W.E. Mochel. 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 6408, 1960.
- [92] F. Ante, D. Kälblein, U. Zschieschang, T.W. Canzler, A. Werner, K. Takimiya, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, and H. Klauk. Contact doping and ultrathin gate dielectrics for nanoscale organic thin-film transistors. *small*, *7*, 1186, 2011.
- [93] F. Jäckel, U. G. E. Perera, V. Iancu, K.-F. Braun, N. Koch, J. P. Rabe, and S.-W. Hla. Investigating molecular charge transfer complexes with a low temperature scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, *100*, 126102, 2008.
- [94] Z.G. Soos and B.J. Topham. Surface dipole of F4TCNQ films: Collective charge transfer and dipole–dipole repulsion in submonolayers. *Organic Electronics*, *12*, 39, 2011.
- [95] T.K. Mukherjee and L.A. Levasseur. 9-dicyanomethylene-2,4,7-trinitrofluorene, a new electron acceptor. *J. Org. Chem.*, *30*, 644, 1965.

- [96] J. Silverman, A.P. Krukoniš, and N.F. Yannoni. The crystal structures of 9-dicyanomethylene fluorene derivatives. i. 9-dicyanomethylene-2,4,7-trinitrofluorene. *Acta Cryst.*, *23*, 1057, 1967.
- [97] A. Salmerón-Valverde, J.G. Robles-Martínez, and A. Zehe. Charge transfer in analogues of TCNQ derived from fluorene with TTF. *Cryst. Res. Technol.*, *29*, 703, 1994.
- [98] A. Salmerón-Valverde, J.G. Robles-Martínez, J. García-Serrano, R. Gómez, R. Ridaura, M. Quintana, and A. Zehe. Effects of acceptor modification on charge transfer in crystals of donor-acceptor systems of TTF. *Cryst. Res. Technol.*, *32*, 717, 1997.
- [99] I.F. Perepichka, A.F. Popov, T.V. Orekhova, M.R. Bryce, A.M. Andrievskii, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, and N.I. Sokolov. Electron acceptors of the fluorene series. 10.1 novel acceptors containing butylsulfanyl, butylsulfinyl, and butylsulfonyl substituents: Synthesis, cyclic voltammetry, charge-transfer complexation with anthracene in solution, and x-ray crystal structures of two tetrathiafulvalene complexes. *J. Org. Chem.*, *65*, 3053, 2000.
- [100] D.F. Perepichka, I.F. Perepichka, O. Ivasenko, A.J. Moore, M.R. Bryce, L.G. Kuz'mina, A.S. Batsanov, and N.I. Sokolov. Combining high electron affinity and intramolecular charge transfer in 1,3-dithiole-nitrofluorene push-pull diads. *Chem. Eur. J.*, *14*, 2757, 2008.
- [101] Jie Hu, Dong Zhang, and Frank W. Harris. Ruthenium(III) chloride catalyzed oxidation of pyrene and 2,7-disubstituted pyrenes: an efficient, one-step synthesis of pyrene-4,5-diones and pyrene-4,5,9,10-tetraones. *J. Org. Chem.*, *70*, 707, 2005.
- [102] B. Bröker, R.P. Blum, A. Vollmer, O. Hofmann, H. Glowatzki, R. Rieger, H.J. Räder, K. Müllen, J.P. Rabe, and N. Koch. HATCN - a strong organic electron acceptor for increasing metal work functions. 72. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, 25.-29.2.2008, 2008.
- [103] K. Kanakarajan and A.W. Czarnik. Synthesis and some reactions of hexaaza-triphenylenehexacarbonitrile, a hydrogen-free polyfunctional heterocycle with D_{3h} symmetry. *J. Org. Chem.*, *51*, 5241, 1986.
- [104] C. Falkenberg, S. Olthof, R. Rieger, M. Baumgarten, K. Müllen, K. Leo, and M. Riede. The role of energy level matching in organic solar cells - hexaaza-triphenylene hexacarbonitrile as transparent electron transport material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *95*, 927, 2011.
- [105] S.M. Park, Y.H. Kim, Y. Yi, H.-Y. Oh, and J.W. Kim. Insertion of an organic interlayer for hole current enhancement in inverted organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, *97*, 6, 063308, 2010.
- [106] S. Lee, J.-H. Lee, J.-H. Lee, and J.-J. Kim. The mechanism of charge generation in charge generation units containing hatcn for high-luminance tandem oled

- display. *Proc. SPIE 8476, Organic Light Emitting Materials and Devices XVI, 84761N*, 2012.
- [107] T.P.I. Saragi, T. Reichert, A. Scheffler, M. Kussler, and J. Salbeck. Electron mobility in hexaazatriphenylene hexacarbonitrile field-effect transistors. *Synth. Met.*, *162*, 1572, 2012.
- [108] Paul Frank. *Thin film growth of rod-like and disc-shaped organic molecules on insulator and noble metal surfaces*. PhD thesis, Technische Universität Graz, 2009.
- [109] P.S. Szalay, J.R. Galán-Mascarós, R. Clérac, and K.R. Dunbar. HAT(CN)₆: a new building block for molecule-based magnetic materials. *Synth. Met.*, *122*, 535, 2001.
- [110] C.-C. Wang, Y.-J. and Lee, W.-C. Chang, H.-B. Liou, and Y.-S. Ho. Oxidative stress and liver toxicity in rats and human hepatoma cell line induced by pentachlorophenol and its major metabolite tetrachlorohydroquinone. *Toxicology Letters*, *122*, 157, 2001.
- [111] M. Samoc, J.O. Williams, and D.F. Williams. Molecular organic crystals: A survey of their purification, growth and characterization. *Prog. Crystal Growth Charact.*, *4*, 149, 1981.
- [112] K.T. Wilke. *Kristallzüchtung*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988.
- [113] J.R. Andersen, E.M. Engler, and K. Bechgaard. Organic metals: Basic crystal-growth techniques. *Annals of the New York Academy of Sciences*, *313*, 293, 1978.
- [114] Universität Regensburg. Arbeitsmethoden der Organischen Chemie (Zusammenfassung), Organisches Praktikum OC I für Studierende der Lehrämter Chemie und der Biologie.
- [115] MSDS (Material safety data sheets) von Sciencelab, Inc. <http://www.sciencelab.com>.
- [116] M. Hübel, M. Büchli, C. Dandois, V. Definti, R. Müller, and J. Saner. *Laborpraxis Bd. 1: Einführung, Allgemeine Methoden*. Birkhäuser, 1996.
- [117] T. Schmid. Vorlesung "Analytische Chemie (für Biol./Pharma.Wiss.)", (ETH Zürich).
- [118] D. Braga and F. Grepioni. Reactions between or within molecular crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 4002, 2004.
- [119] G. Kaupp. Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism. *Cryst. Eng. Comm.*, *5*, 117, 2003.
- [120] V.V. Boldyrev and K. Tkáčová. Mechanochemistry of solids: Past, present, and prospects. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, *8*, 121, 2000.

- [121] F. Toda and H. Miyamoto. Charge-transfer complex formation by grinding crystals of donor and acceptor. *Chemistry Letters*, 24, 861, 1995.
- [122] V. Singh, K. Preet Kaur, A. Khurana, and G.L. Kad. Ultrasound: A boon in the synthesis of organic compounds. *Resonance*, 3, 56, 1998.
- [123] T.J. Mason. Ultrasound in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 26, 443, 1997.
- [124] T. Christensen. Vorlesung "Physics of Thin Films", University of Colorado (Colorado Springs).
- [125] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbücken. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, 47, 399, 1984.
- [126] P. Seidel. Vorlesung "Dünnschichtphysik I", Universität Jena.
- [127] H.S. Nalwa, editor. *Handbook of Thin Film Materials 1: Deposition and Processing of Thin Films*. Academic Press, 2002.
- [128] J.S. Brooks. Organic crystals: properties, devices, functionalization and bridges to bio-molecules. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2667, 2010.
- [129] F. Rinaldi. Basics of molecular beam epitaxy (MBE). *Annual Report 2002, Optoelectronics Department, University of Ulm*, 2002.
- [130] S.R. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chem. Rev.*, 97, 1793, 1997.
- [131] J.E. Mahan. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. John Wiley and Sons, 2000.
- [132] S. Kowarik, A. Gerlach, and F. Schreiber. Organic molecular beam deposition: fundamentals, growth dynamics, and in situ studies. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 184005, 2008.
- [133] K. Jousten, editor. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg + Teubner, 2010.
- [134] I. Sarkar, M. Laux, J. Demokritova, A. Ruffing, S. Mathias, J. Wei, V. Solovyeva, M. Rudloff, S. S. Naghavi, C. Felser, M. Huth, and M. Aeschlimann. Evaporation temperature-tuned physical vapor deposition growth engineering of one-dimensional non-fermi liquid tetrathiofulvalene tetracyanoquinodimethane thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 111906, 2010.
- [135] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, 2010.
- [136] S.A. Burke, J.M. Topple, and P. Grütter. Molecular dewetting on insulators. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 423101, 2009.
- [137] P. Seidel. Vorlesung "Dünnschichtphysik", Universität Jena.
- [138] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, Th. Wagner, R. Möller, and R. Hoffmann. Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride on KBr(001). *Phys. Rev. B*, 71, 121403, 2005.

- [139] P. Rahe, R. Lindner, M. Kittelmann, M. Nimmrich, and A. Kühnle. From dewetting to wetting molecular layers: C₆₀ on CaCO₃ (10 $\bar{1}4$) as a case study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *14*, 6544, 2012.
- [140] S. A. Burke, W. Ji, J. M. Mativetsky, J. M. Topple, S. Fostner, H.-J. Gao, H. Guo, and P. Grütter. Strain induced dewetting of a molecular system: Bimodal growth of PTCDA on NaCl. *Phys. Rev. Lett.*, *100*, 186104, 2008.
- [141] P. Frank, N. Koch, M. Koini, R. Rieger, K. Müllen, R. Resel, and A. Winkler. Layer growth and desorption kinetics of a discoid molecular acceptor on Au(111). *Chemical Physics Letters*, *473*, 321, 2009.
- [142] M. Nimmrich, P. Rahe, M. Kittelmann, and A. Kühnle. Organisch geordnet. *Physik Journal*, *11*, *12*, 29, 2012.
- [143] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, and G.M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, *105*, 1103, 2005.
- [144] H.S. Nalwa, editor. *Handbook of Thin Film Materials 5: Nanomaterials and Magnetic Thin Films*. Academic Press, 2002.
- [145] D.W. Ball. *Physical Chemistry*. Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- [146] R. Kohli and K.L. Mittal, editors. *Developments in Surface Contamination and Cleaning - Fundamentals and Applied Aspects*. William Andrew, 2008.
- [147] P. Fuchs. Low-pressure plasma cleaning of au and ptir noble metal surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, *256*, 1382, 2009.
- [148] R. Hull, editor. *Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC, 1999.
- [149] J.O.O. Torné. *Growth, Structure, and Optical Properties of Highly Ordered Organic Thin Films of Phtalocyanine and Diindenoperylene*. PhD thesis, 2004.
- [150] W. Brütting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [151] A. Kawai and J. Kawakami. Characterization of SiO₂ surface treated by HMDS vapor and O₂ plasma with AFM tip. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, *16*, 665, 2003.
- [152] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama. Atomic and electronic structures of α -Al₂O₃ surfaces. *Phys. Rev. B*, *82*, 155319, 2010.
- [153] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, and V. Pishchik. *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*. Springer-Verlag, 2009.
- [154] J.C. Joud, C. Vittoz, and P.E. Dubois. The van der Waals contribution to the surface energy of oxides. *Proc. Int. Conf. HIGH TEMPERATURE CAPILLARITY*, 1997.
- [155] K. Refson, R.A. Wogelius, D.G. Fraser, M.C. Payne, M.H. Lee, and V. Milman. Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface. *Phys. Rev. B*, *52*, 10823, 1995.

- [156] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 1996.
- [157] H. Bubert and H. Jenett, editors. *Surface and Thin Film Analysis*. Wiley-VCH Verlag, 2002.
- [158] nanoSurf AG. Operating instructions easyscan 2 AFM, version 1.6, 2007.
- [159] P.W. Hawkes and J.C.H. Spence, editors. *Science of Microscopy*. Springer-Verlag, 2007.
- [160] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag, 2006.
- [161] V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer-Verlag, 2009.
- [162] V. Solovyeva, K. Keller, and M. Huth. Organic charge transfer phase formation in thin films of the BEDT-TTF/TCNQ donor–acceptor system. *Thin Solid Films*, 517, 6671, 2009.
- [163] L. Venema. Organic electronics: On the border. *Nature*, 453, 996, 2008.
- [164] H. Wada, D. de Caro, L. Valade, T. Ozawa, Y. Bando, and T. Mori. Thin-film phases of organic charge-transfer complexes formed by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 518, 299, 2009.
- [165] S. Bekö. Persönliche Mitteilung. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt.
- [166] Jana Zaumseil and Henning Sirringhaus. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chemical Reviews*, 107, 1296, 2007.
- [167] Hagen Klauk. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2643.
- [168] M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo. *Colloquium*: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Rev. Mod. Phys.*, 78, 973, 2006.
- [169] Masatoshi Sakai, Hirotaka Sakuma, Yuya Ito, Akinobu Saito, Masakazu Nakamura, and Kazuhiro Kudo. Ambipolar field-effect transistor characteristics of (BEDT-TTF)(TCNQ) crystals and metal-like conduction induced by a gate electric field. *Phys. Rev. B*, 76, 045111, 2007.
- [170] Vita Solovyeva. *TTF/TCNQ-based thin films and microcrystals – growth and charge transport phenomena*. PhD thesis, Universität Frankfurt, 2011.
- [171] R. Weber. *Physik Teil II: Elektrizitätslehre und Optik*. Books On Demand, 2013.
- [172] K. Ackermann. Präparation und Charakterisierung neuer organischer Ladungstransferverbindungen. Bachelorarbeit, 2011. Universität Frankfurt.
- [173] Lingyun Zhu, Yuanping Yi, Yuan Li, E.-G. Kim, Veaceslav Coropceanu, and Jean-Luc Brédas. Prediction of remarkable ambipolar charge-transport characteristics in organic mixed-stack charge-transfer crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2340, 2012.

- [174] A. Naji. Bachelorarbeit, 2008. Universität Frankfurt.
- [175] B. Wang and C.H. Woo. Curie-Weiss law in thin-film ferroelectrics. *J. Appl. Phys.* 100, 044114, 2006.
- [176] C.H. Ahn, K.M. Rabe, and J.M. Triscone, editors. *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Springer-Verlag, 2007.
- [177] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing/Harcourt College Publishers, 1976.
- [178] M. Trainer. Ferroelectrics and the Curie-Weiss law. *Eur. J. Phys.*, 21, 459, 2000.
- [179] R. Blinc. The soft mode concept and the history of ferroelectricity. *Ferroelectrics*, 74, 301, 1987.
- [180] Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, T. Koda, N. Iwasa, and G. Saito. Domain-wall dynamics in organic charge-transfer compounds with one-dimensional ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 63, 2405, 1989.
- [181] J.W. Bray and S.-T. Chui. On the spin-peierls transition. *Ferroelectrics*, 17, 387, 1977.
- [182] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda, and G. Saito. Anomalous dielectric response in tetrathiafulvalene-p-chloranil as observed in temperature- and pressure-induced neutral-to-ionic phase transition. *Phys. Rev. B* 43, 8224, 1991.
- [183] Heiko Schmalfuß. *Dynamik und Phasenumwandlungen an mesomorphen Systemen*. PhD thesis, Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [184] University of Cambridge. Dissemination of it for the promotion of materials science (doitpoms). <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/dielectrics/>.
- [185] Techniklexikon. <http://www.techniklexikon.net/d/debye-relaxation/debye-relaxation.htm>.
- [186] Agilent Technologies. *Agilent Impedance Measurement Handbook, 4th Edition*. 2009.
- [187] J. Robertson. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 28, 265, 2004.
- [188] T. Ozaki, T. Ogasawara, T. Kosugi, and T. Kamada. Dielectric dispersion of SiO₂ glass at low temperatures. *Physica B*, 263-264, 333, 1999.
- [189] S.H. Mahle and R.D. McCammon. Dielectric loss of fused silica at low temperatures. *Phys. Chem. Glasses*, 10, 222, 1969.
- [190] A. Salmerón-Valverde, J. G. Robles-Martínez, J. García-Serrano, R. Gómez, R. M. Ridaura, M. Quintana, and A. Zehe. A study of the degree of charge transfer in ttf molecular complexes with nitro-carboxylated fluorene derivatives. *Molecular Engineering*, 8, 419, 1999.

- [191] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, and D. O. Cowan. Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, *103*, 2442, 1981.
- [192] L. Zhu, E.-G. Kim, Y. Yi, and Jean-Luc Brédas. Charge transfer in molecular complexes with 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): A density functional theory study. *Chem. Mater.*, *23*, 5149, 2011.
- [193] E. Kampar and O. Neilands. Degree of charge transfer in donor-acceptor systems of the π - π type. *Russ. Chem. Rev.*, *55*, 334, 1986.
- [194] M. Meneghetti and C. Pecile. Charge-transfer organic crystals: Molecular vibrations and spectroscopic effects of electron-molecular vibration coupling of the strong electron acceptor TCNQF4. *J. Chem. Phys.*, *84*, 4149, 1986.
- [195] P. Pingel, L. Zhu, K.S. Park, J.-O. Vogel, S. Janietz, E.-G. Kim, J.P. Rabe, J.-L. Brédas, and N. Koch. Charge-transfer localization in molecularly doped thiophene-based donor polymers. *J. Phys. Chem. Lett.*, *1*, 2037, 2010.
- [196] K. Koepernik and H. Eschrig. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*, *59*, 1743, 1999.
- [197] A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu, I. Shokaryev, J. Baas, A. Meetsma, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, and T.T.M. Palstra. Crystal growth, structure, and electronic band structure of Tetracene-TCNQ. *J. Phys. Chem. C*, *111*, 3486, 2007.
- [198] Zhi Qiang Gao, Bao Xiu Mi, Gui Zhen Xu, Yi Qian Wan, Meng Lian Gong, Kok Wai Cheah, and Chin H. Chen. An organic p-type dopant with high thermal stability for an organic semiconductor. *Chem. Commun.*, *117*, 2008.
- [199] L. Keller. Dünne Schichten der organischen Ladungstransferverbindung TTF-Chloranil. Bachelorarbeit, 2012. Universität Frankfurt.
- [200] S. Benjamin, S. Pagola, Z. Huba, E. Carpenter, and T. Abdel-Fattah. Solvent-drop assisted mechanochemical synthesis of the black and green polymorphs of the tetrathiafulvalene-chloranil charge transfer salt. *Synth. Met.*, *161*, 996, 2011.
- [201] Y. Tokura, T. Koda, G. Saito, and T. Mitani. Effect of substitutional impurities on the neutral-to-ionic phase transition in TTF-p-chloranil crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, *53*, 4445, 1984.

Ein Dankeschön an...

- Prof. Michael Huth für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe und die stets offenen Ohren und Unterstützung trotz Dekan-Stress usw.
- Michaels komplette Arbeitsgruppe “Dünne Schichten und Nanostrukturen” für die große Hilfsbereitschaft und die entspannte, freundliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere zu erwähnen sind: Jörg Franke, zuverlässiger Kaffeemaschinen-Betreuer und seelenruhiger technischer Unterstützer auch der am schlimmsten quengelnden Physiker und Messgeräte / Vita Solovyeva, mehrjährige Büromitbewohnerin und ebenso liebenswerte wie feurige Kollegin / Roland Sachser, dessen Neugier und Hilfsbereitschaft nicht zu toppen sind / Kai Ackermann, mit dem ich nach drei Jahren des einsamen Kampfes endlich einen unterwürfigen Studenten ;-) an meine Seite bekam und mit dem ich so viele Stunden produktiven und unterhaltsamen Messens, Schraubens und Diskutierens/Quatschens verbringen konnte.
- meine Familie und meine Freunde für die ständige Unterstützung und gelungene Ablenkungen von der Physik.
- die Herren Frederik Deicke, Andreas Ruffing, Martin Laux und Indranil Sarkar (TU Kaiserslautern) für die gute Zusammenarbeit und die sehr angenehmen und unterhaltsamen Besuche in Kaiserslautern.
- Natalija van Well für die Durchführung der Tieftemperatur-Röntgenmessungen und einige sehenswerte Mikroskopbilder der Kristalle.
- Harald Jeschke für die fruchtbare Kooperation und insbesondere die z.T. zähen Bandstruktur-Berechnungen.
- die Chemiker Sándor Bekö, Dennis Chercka und Benedikt Wolfram für die gute Zusammenarbeit, insbesondere die Versorgung mit diversen Chemikalien und die verschiedenen Beiträge zur Charakterisierung der neuen Materialien.
- die Werkstattmitarbeiter, insbesondere die Herren Hohmann und Pfeiffer, für die zuverlässige und freundliche Hilfe auch bei komplizierteren Konstruktionen.
- alle ungenannten Helden, die auf irgendeine Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

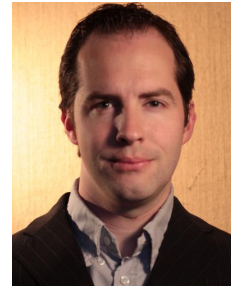
Lebenslauf

Milan Alexander Rudloff

geb. am 23.02.1982 in Limburg an der Lahn

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch



Schule:

1988-1992 Grundschule Oberbrechen

1992-2001 Gymnasium (Tilemannschule, Limburg an der Lahn)

Hochschule:

2001-2007 Diplomstudium der Physik,
J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main

2008 Beginn der Promotion am Fachbereich Physik,
J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Akademische Lehrer:

Prof. C. Blume, Prof. T. Boller, Dr. G. Bruls, Prof. H. Dinges, Prof. R. Dörner, Prof. A. Dumitru, Prof. J. Fried (Uni Heidelberg), Dr. M. Gazdzicki, Prof. C. Greiner, Prof. W. Greiner, Dr. S. Hagmann, Prof. M. Huth, Prof. J. Jacoby, Prof. P. Koch-Steinheimer, Prof. A. Lacroix, Prof. M. Lang, Dr. J. Meyer, Prof. U. Müller-Nehler, Prof. H. Podlech, Prof. U. Ratzinger, Prof. H. Schmeling, Prof. P. Senger, Prof. R. Stock, Prof. T. Stöhlker, Prof. M. Strikman, Prof. J. Stroth

Publikationen

Applied Physics Letters, 97, 111906, 2010

Evaporation temperature-tuned physical vapor deposition growth engineering of one-dimensional non-Fermi liquid tetrathiofulvalene tetracyanoquinodimethane thin films. I. Sarkar, M. Laux, J. Demokritova, A. Ruffing, S. Mathias, J. Wei, V. Solovyeva, M. Rudloff, S. S. Naghavi, C. Felser, M. Huth, M. Aeschlimann

Physical Review B, 82, 245419, 2010

Formation of an intermolecular charge-transfer compound in UHV codeposited tetramethoxypyrene and tetracyanoquinodimethane. K. Medjanik, S. Perkert, S. Naghavi, M. Rudloff, V. Solovyeva, D. Chercka, M. Huth, S. A. Nepijko, T. Methfessel, C. Felser, M. Baumgarten, K. Müllen, H. J. Elmers, G. Schönhense

Journal of Physics: Conference Series, 212(1), 012007, 2010

Localization of inner shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in neon dimers. K. Kreidi, T. Jahnke, T. H. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, R. Dörner

Journal of Physics: Conference Series, 194(2), 022061, 2009

Localization of inner-shell photoelectron emission and ICD in Ne₂. K. Kreidi, T. Jahnke, T. H. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, R. Dörner

Physical Review Letters, 103, 033001, 2009

Photo- and Auger-electron recoil induced dynamics of interatomic Coulombic decay. K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X.-J. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum, R. Dörner

Journal of Physics B, 41, 101002, 2008

Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne₂. K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neu-

mann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, R. Dörner

Physical Review A, 78, 043422, 2008

Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne₂. K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Stuck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Stoychev, Ph. V. Demekhin, R. Dörner