

**Untersuchungen zum Wachstum dünner Schichten  
organischer Metalle aus (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

**Ulf Niebling**  
aus Gomadingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. D. Schweitzer
Mitberichter:	Prof. Dr. M. Dressel
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung:	22.11.2001

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2001



## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dünne Schichten des organischen Metalls und Supraleiters (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> durch Aufdampfen hergestellt. Es wurden sowohl UHV-Bedingungen erprobt als auch ein kontrolliertes Einleiten von Iod in die Aufdampfkammer vorgenommen. Die Substrattemperaturen wurden zwischen 200 K und 360 K variiert.

In einer Reihe von Vorversuchen wurden mit 3500Å vergleichsweise dicke ungeordnete Schichten von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> unter UHV-Bedingungen hergestellt und im Nachhinein ex Situ in einer Iodatmosphäre getempert. Dabei entstanden supraleitende kristalline Schichten von  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

Mit Hilfe eines computergestützten Berechnungsverfahrens wurden Substrat-Adsorbatsysteme identifiziert, deren Kristallstrukturen zueinander koinzident sind und so aus geometrischer Sicht ein epitaktisches Schichtwachstum zulassen. Es wurden NaF [001] und CaI<sub>2</sub> [010] als geeignete Substrate für das Wachstum der  $\alpha$ -Phase und HOPG [0001] für die  $\beta$ - bzw.  $\alpha_t$ -Phase identifiziert. Trotz der geometrisch möglichen Epitaxie bei diesen Systemen wurde beim Aufdampfen auf kalte Substrate im UHV mit anschließendem Aufwärmen auf Raumtemperatur kein geordnetes Schichtwachstum erzielt. Dies ist auf die mangelnde Beweglichkeit der in der Aufwärmphase entstehenden Kristallite auf der Substratoberfläche zurückzuführen.

Erhöht man die Substrattemperatur beim Aufdampfen auf ca. 80<sup>0</sup>C, steigt auch die Beweglichkeit auf dem Substrat so weit, dass sich regelmäßig geformte Kristallite auf der Oberfläche bilden. Diese Kristallite zeigen jedoch nur auf HOPG eine laterale Ordnung, die sich einem Substrateinfluss zuschreiben lässt; auf NaF ist keine derartige Ordnung zu beobachten. Dies wird auf die Stärke der unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen der untersuchten Systeme zurückgeführt. Die Erhöhung der Substrattemperatur erforderte die Herstellung einer Iodatmosphäre in der Aufdampfkammer, um desorbierendes Iod auf dem Substrat zu ersetzen.

Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie legen nahe, dass die auf diese Weise auf HOPG hergestellten Schichten aus  $\alpha_t$ - oder  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bestehen. Zusammen mit den Ergebnissen der Epitaxieberechnung und Erkenntnissen aus der elektrochemischen Schichtherstellung unterstützt die laterale Ordnung der Kristallite diese Schlussfolgerung. Es konnte jedoch mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht unterschieden werden, ob in den Schichten die  $\beta$ - oder die  $\alpha_t$ -Phase entstanden ist.

Es konnte so gezeigt werden, dass ein neues Aufdampfverfahren geeignet ist, geordnete Schichten organischer Radikalkationensalze kontrolliert herzustellen. Das Aufdampfen auf ein warmes Substrat unter Iodatmosphäre erschließt neue Möglichkeiten der Prozessgestaltung bei der Herstellung dünner Schichten organischer Supraleiter.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangssituation</b>	<b>5</b>
2.1	Aufdampftechniken . . . . .	5
2.1.1	Schichten mit (BEDT-TTF)-Salzen . . . . .	5
2.1.2	Schichten mit (BEDO-TTF)-Salzen . . . . .	7
2.2	Elektrochemische Methoden . . . . .	8
2.3	Konsequenzen für das weitere Vorgehen . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>11</b>
3.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	11
3.2	Röntgenbeugung . . . . .	13
3.2.1	Streuung am Kristall . . . . .	13
3.2.2	Pulverdiffraktometrie . . . . .	14
3.3	Schwingungsspektroskopie . . . . .	16
3.3.1	Schwingungsspektroskopie am Gegenion der Radikalkationensalze . . . . .	18
3.3.2	Untersuchungen zum Ladungsübertrag auf das BEDT-TTF Molekül . . . . .	19
3.4	Modulierte Niederfeld-Mikrowellenabsorption . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Schichtwachstum auf Oberflächen</b>	<b>23</b>
4.1	Adsorption und Keimbildung in der Monolage . . . . .	23
4.2	Wachstum geordneter Multilagen . . . . .	25
4.3	Simulation geordneten Schichtwachstums . . . . .	27

<b>5</b>	<b>Herstellung der Schichten</b>	<b>33</b>
5.1	Die UHV-Aufdampfanlage . . . . .	33
5.2	Der Probenhalter . . . . .	36
5.3	Der Herstellungsprozess . . . . .	37
5.4	Die Substrate . . . . .	38
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Messungen</b>	<b>41</b>
6.1	Temperversuche in Iodatmosphäre . . . . .	41
6.1.1	Motivation . . . . .	41
6.1.2	Ungetemperte Schichten . . . . .	42
6.1.3	Tempern in Iodatmosphäre . . . . .	43
6.2	Epitaxiesimulation . . . . .	54
6.2.1	Wachstum der $\alpha$ -Phase . . . . .	55
6.2.2	Wachstum der $\beta$ - oder $\alpha_t$ -Phase . . . . .	58
6.2.3	Zusammenfassung und Bewertung der Simulationsergebnisse . . . . .	60
6.3	Test der Simulation . . . . .	62
6.4	Neues Aufdampfverfahren . . . . .	66
6.4.1	Heizen des Substrats beim Aufdampfen . . . . .	66
6.4.2	Modifizierung der Aufdampfanlage . . . . .	67
6.4.3	Neue Prozessparameter . . . . .	68
6.5	Schichten auf geheiztem Substrat . . . . .	72
6.5.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	72
6.5.2	Röntgenbeugung . . . . .	78
6.5.3	Raman-Spektroskopie . . . . .	82
6.5.4	Erstes Fazit . . . . .	87
6.6	Weitere Messergebnisse . . . . .	88
6.6.1	Verdampfen von neutralem BEDT-TTF . . . . .	88
6.6.2	Elektronenbeugung . . . . .	89
6.6.3	Niederfeld Mikrowellenabsorption von Proben auf HOPG-Substraten	91
<b>7</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Summary in English Language</b>	<b>99</b>
A.1	Annealing in Iodine . . . . .	99
A.2	Simulation of ordered Crystal Growth . . . . .	99
A.3	Heating the Substrates . . . . .	101
	Literaturverzeichnis . . . . .	106

# Kapitel 1

## Einführung

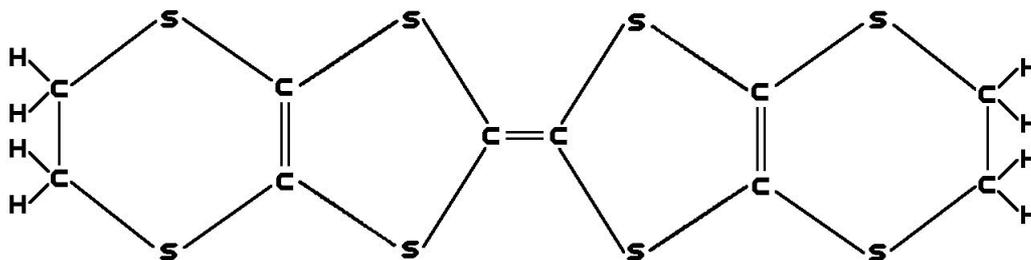
In dieser Einleitung sollen kurz die untersuchten Materialien mit ihren grundlegenden Eigenschaften vorgestellt werden. Desweiteren wird die Motivation für die Beschäftigung mit diesen Materialien erläutert und deutlich gemacht, warum die Herstellung dünner Schichten organischer Radikalkationensalze von Interesse ist. Es kann dabei nur ein Überblick gegeben werden, für eine detaillierte Darstellung sei hier auf die jeweilige Fachliteratur verwiesen. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Eigenschaften dieser Materialklasse geben [1,2] sowie die Tagungsbände [3,4].

Organische Metalle sind Festkörper, bei denen zumindest ein Teil der Gitterbausteine aus organischen Molekülen besteht; wie die konventionellen Metalle besitzen sie ein teilweise gefülltes Leitungsband, der elektrische Leitungsmechanismus ist also derselbe. Es lassen sich dabei zwei Gruppen unterscheiden: die leitenden Polymere und die sog. Charge-Transfer-Komplexe, von denen ein Vertreter Gegenstand dieser Arbeit ist. Diese Materialklasse entsteht, wenn durch die Charge-Transfer-Wechselwirkung ein Ladungsübertrag von einem Donor auf einen Akzeptor zustandekommt, wobei ein stabiles System entsteht. Durch den Überlapp der  $\pi$ -Orbitale der organischen Moleküle können sich Leitungsbänder bilden, wobei sich z.T. elektrisch hochleitende oder sogar supraleitende Verbindungen ergeben.

Ausgangspunkt für die Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Leiter war eine Hypothese von Little, die aufgrund von exzitonischen Wechselwirkungen in eindimensionalen Materialien sehr hohe Sprungtemperaturen vorhersagt [5]. Dieser vorausgesagte Mechanismus der Supraleitung konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Trotzdem sind derartige Substanzen weiterhin von großem Interesse in der Physik und Chemie. Dies ist zum einen auf ihre elektronisch niedrige Dimensionalität zurückzuführen, zum anderen lassen sich ihre Eigenschaften durch Variation zahlreicher Parameter in weitem Umfang variieren. Dies macht sie zu aussichtsreichen Kandidaten für die Entwicklung einer molekularen Elektronik, in der die Materialeigenschaften detailliert auf den Einsatzzweck abgestimmt werden können.

Eines der ersten sehr gut untersuchten metallisch leitfähigen Radikalionensalze wurde 1973 synthetisiert [6]. Das TTF-TCNQ und seine Derivate erwiesen sich als Prototypen für eindimensionale Leiter und die damit verbundenen physikalischen Phänomene. Metall-Isolator-Übergänge, die für eindimensionale Elektronensysteme typisch sind, verhindern allerdings metallische Leitfähigkeit und Supraleitung bei tiefen Temperaturen [7].

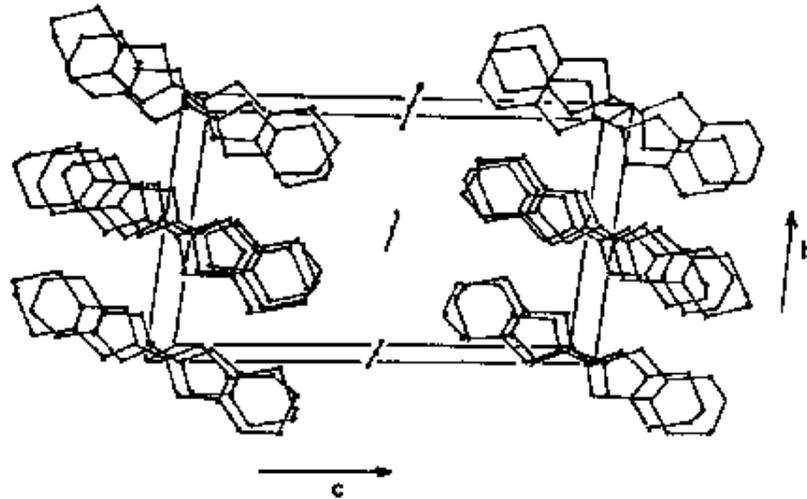
Die Synthese von Bis(ethyldithiolo)tetrathiofulvalen, kurz BEDT-TTF im Jahr 1977 [8] (siehe Abb. 1.0.1) und von Radikalkationensalzen dieses Donors zu Beginn der achtziger Jahre [9] führte zu einer großen Anzahl von Metallen mit quasi-zweidimensionaler elektronischer Bandstruktur, die bis zu tiefsten Temperaturen metallische Leitfähigkeit zeigen. So finden sich unter den BEDT-TTF-Salzen viele Metalle und sogar Supraleiter mit Sprungtemperaturen bis zu 11,6 K bei Normaldruck [10]. Diese Sprungtemperaturen erscheinen im Zeitalter der Hochtemperatur-Supraleitung zwar technisch bedeutungslos, doch kann das Studium dieser Materialien zum allgemeinen Verständnis der Supraleitung beitragen und so den Weg zu weiterem technischen Fortschritt nicht nur auf dem Gebiet der molekularen Elektronik ebnen.



**Abb. 1.0.1:** Das BEDT-TTF-Molekül

Diese Arbeit beschäftigt sich mit zwei Radikalkationensalzen des BEDT-TTF, die beide mit Iod als Gegenion gebildet werden. Sie unterscheiden sich auf den ersten Blick nur geringfügig in ihrer Kristallstruktur, doch sind gerade diese kleinen Unterschiede die Ursache für eine weitreichende Variation der Transporteigenschaften. Abb. 1.0.2 zeigt die Einheitszelle von  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, wobei die Stapel-Schicht-Struktur deutlich zu erkennen ist. Die  $\pi$ -Orbitale der Moleküle überlappen sich innerhalb und zwischen den Stapeln, wodurch ein zweidimensionales Leitungsband entsteht. Die Substanz ist bei Abkühlung bis 135 K metallisch, dann wird ein Metall-Isolator-Übergang durchlaufen, und es herrscht halbleitendes Verhalten vor [11].

Diese  $\alpha$ -Phase lässt sich durch Tempern bei 75<sup>0</sup>C unter Beibehaltung der Stöchiometrie in die sog.  $\alpha_t$ -Phase umwandeln, die in Abb. 1.0.3 gezeigt ist [12, 13]. Auch hier herrscht eine Stapelstruktur vor, doch müssen die BEDT-TTF-Moleküle eine Drehung von ca. 30<sup>0</sup> ausführen, um von der  $\alpha$ -Phase in die  $\alpha_t$ -Phase zu gelangen. Diese Umwandlung hat gra-

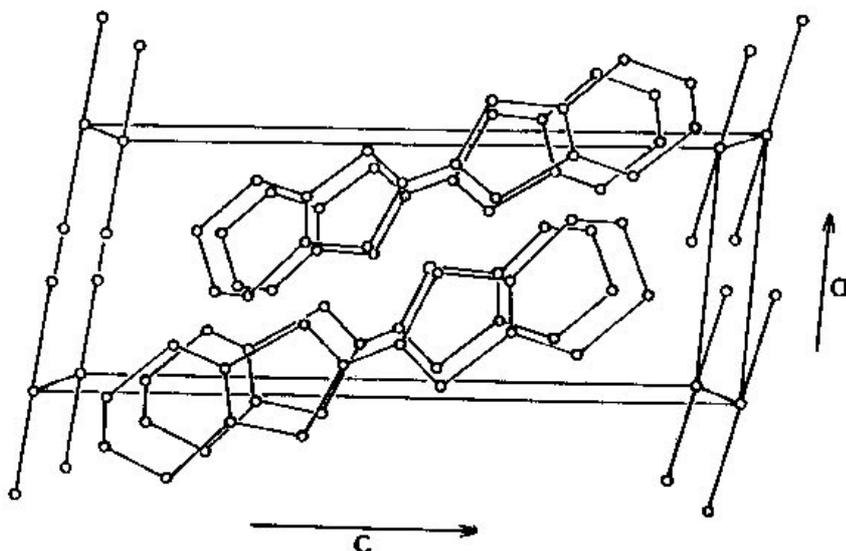


**Abb. 1.0.2:** Einheitszelle von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in einer Projektion entlang der Stapelachse

vierende Folgen.  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  zeigt über den gesamten Temperaturbereich metallische Leitfähigkeit und wird unter 8 K supraleitend. Nicht zuletzt diese Variationsbreite der elektronischen Eigenschaften begründet das Interesse an den hier untersuchten Substanzen. Es existieren noch weitere Phasen des (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  mit identischer Stöchiometrie aber unterschiedlichen Kristallstrukturen.

In den vergangenen Jahren haben sich die Iodsalze des BEDT-TTF mit ihren zahlreichen Kristallphasen zu Beispielsubstanzen für die Untersuchung von Eigenschaften organischer Radikalkationensalze entwickelt. Dies liegt sicher an einem immer tiefer fundierten Verständnis der Herstellungsprozesse und der elektronischen Transporteigenschaften, wobei gerade auf diesem Gebiet nach wie vor zahlreiche Fragestellungen offen sind. In dieser Arbeit steht nicht die technische Anwendung von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in der  $\alpha$ - oder der  $\alpha_t$ -Phase im Vordergrund, es soll vielmehr stellvertretend für die gesamte Substanzklasse ein tieferes Verständnis der Prozesse bei der Entstehung dünner Schichten dieser Materialien im UHV erzielt werden. Erst ein solches Verständnis kann es in der Zukunft ermöglichen, in technischem Maßstab organische elektronische Bauelemente herzustellen.

Diese organischen Bauelemente werden vielleicht in der Zukunft in der Lage sein, die konventionelle Halbleiterelektronik in spezialisierten Nischenanwendungen wie der Sensorik zu ergänzen. Auch die bereits heute absehbaren Grenzen der Miniaturisierung in der Halbleitertechnik geben Anlass zu der Suche nach einer Technologie, die eine weitere Verkleinerung der Bauelemente erlaubt, wobei der Einsatz einzelner optimierter Moleküle denkbar ist. Obwohl eine solche Entwicklung noch in den Kinderschuhen steckt, sind doch schon einige Randbedingungen klar erkennbar, so dass die sich daraus ergebenden Fragestellungen bereits heute zu bearbeiten sind, lange bevor die Konturen einer molekularen Elektronik feststehen. So ist heute die Dünnschichttechnologie als einer der Schlüssel zur



**Abb. 1.0.3:** Einheitszelle von  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in einer Projektion entlang der Stapelachse. Man beachte die geänderte Orientierung der Stapel im Bezug zu den I $_3^-$ -Ionen.

Herstellung von elektronischen Bauelementen auch in der Zukunft anzusehen. Aus dieser Prämisse leitet sich das Interesse an der Herstellung dünner Schichten organischer Metalle und Supraleiter ab.

Die konkreten Fragestellungen, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen betreffen sie die Handhabung der Substanzen im Ultrahochvakuum und die technischen Fragen der Schichtherstellung, also die Prozessführung mit der Optimierung der relevanten Aufdampfparameter. Zum anderen sollen die Mechanismen bei der Kristallisation der Schicht auf dem Substrat und eventuelle Wechselwirkungen zum Substrat geklärt werden. Insbesondere ordnende Einflüsse des Substrats sollen identifiziert und verstanden werden, um sie bei der Technologieentwicklung konstruktiv einsetzen zu können.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können nur ein kleiner Baustein der Entwicklung einer molekularen Elektronik sein, zumal es sich bei den untersuchten Materialien um Modellsubstanzen handelt. Doch bilden sie die Grundlage für eine kontrollierte Handhabung der Bausteine molekularer Elektronik in der Zukunft, indem sie sowohl die Möglichkeiten als auch die Grenzen aufzeigen, die die Substanzklasse der organischen Radikalkationensalze bietet.

# Kapitel 2

## Ausgangssituation

In diesem Kapitel soll kurz dargestellt werden, auf welcher Basis und auf welchen Vorkenntnissen diese Arbeit aufbaut. Es wird dabei auf Arbeiten verschiedener Gruppen Bezug genommen. Im Vordergrund stehen hier die Untersuchungen zu verschiedenen konzipierten Aufdampfprozessen im Hochvakuum bei weitreichender Variation der Prozessparameter. Ein zweiter Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung dünner Schichten auf elektrochemischem Weg.

### 2.1 Aufdampftechniken

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist auf dünne Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  gerichtet, doch wurde im Vorfeld auch mit dem verwandten Donor BEDO-TTF experimentiert. Diese Versuche verliefen sehr vielversprechend und lieferten wertvolle Hinweise für die Weiterarbeit mit Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ .

#### 2.1.1 Schichten mit $(\text{BEDT-TTF})$ -Salzen

Erste Versuche zur Herstellung dünner Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  wurden 1989 von Kawabata et al. unternommen [14,15]. Dabei wurden erstmals geordnete kristalline Schichten durch Aufdampfen im Hochvakuum bei einem Basisdruck von ca.  $10^{-6}$  mbar hergestellt. Es wurden elektrochemisch hergestellte Kristalle des Radikalkationensalzes aus einem Schiffchen verdampft, wobei das Substrat nur 2 cm von der Quelle entfernt war, was zu vergleichsweise hohen und nicht reproduzierbaren Aufdampfraten führte. Das Substrat wurde in Anlehnung an bewährte Methoden der anorganischen Halbleiterepitaxie geheizt, die Temperaturen betragen zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $90^\circ\text{C}$ . Dieser Aufdampfprozess führte zu Schichten, die aus großen plattenförmigen Kristalliten bestanden, die das Substrat nicht vollständig bedeckten. Diese Morphologie lässt sich auf die hohe Mobilität der adsorbierten Moleküle und sogar kleiner Kristallite auf dem Substrat zurückführen.

Im Hinblick auf die angestrebte Herstellung großflächig geschlossener und geordneter Schichten sind solche Ergebnisse nicht befriedigend, auch wenn sie die prinzipielle Erreichbarkeit dieses Ziels zeigen. Um ein detailliertes Verständnis des Systems zu erlangen, wurde der Verdampfungsprozess des Radikalkationensalzes mittels temperaturabhängiger Massenspektroskopie untersucht [16]. Es zeigte sich, dass schon bei niedrigen Quellentemperaturen um 40°C in erheblichem Umfang neutrales I<sub>2</sub> verdampft, während das neutrale organische Donormolekül erst ab 180°C im verdampften Molekularstrahl nachweisbar ist. Bei weiter erhöhten Quellentemperaturen über 210°C beginnt die thermische Zersetzung des BEDT-TTF, und es tritt eine große Anzahl von Bruchstücken im Molekularstrahl auf. Dies zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Molekularstrahls und die des Quelleninhalts während des Aufdampfvorgangs verändern. Damit ist ein Einschleusen der neu befüllten Quelle vor jedem Aufdampfen nötig, was auf die Konzeption der Aufdampfanlage und des Herstellungsprozesses großen Einfluss hat.

Aus der anorganischen Halbleiterherstellung ist bekannt, dass neben einer hohen Substrattemperatur auch eine hohe Aufdampfrate zur Bildung großer Kristallite führt. Versuche der Reduzierung der Aufdampfrate führten zum Wachstum von Schichten, die fast vollständig aus Kristalliten aus neutralem BEDT-TTF bestanden [16]. Dies lässt sich auf eine Redesorption des Iods zurückführen, das mit seinem hohen Dampfdruck nur eine sehr kurze Verweildauer auf dem Substrat besitzt. Diese Zeit verlängert sich, wenn das Iod mit dem BEDT-TTF das Radikalkationensalz bildet, doch zeigen die temperaturabhängigen Massenspektren, dass auch dieses bei höheren Temperaturen nicht stabil ist (siehe oben). Damit können die Ergebnisse von Kawabata et al. nur durch die hohe Aufdampfrate bei der Schichtherstellung erklärt werden.

Nach diesen Vorarbeiten wurde ein Konzept entwickelt, das als zentrale Neuerung eine Kühlung des Substrats beinhaltet [17]. Damit wurde es möglich, mit niedrigen Aufdampfraten von weniger als 1 Å/s zu arbeiten, was Schichten mit wesentlich geringerer Rauigkeit erwarten lässt. Bei niedriger Substrattemperatur kondensiert auf dem Substrat ein Gemisch aus Donormolekülen und neutralen I<sub>2</sub>-Molekülen, wobei noch kein Ladungsübertrag stattfindet. Wegen der niedrigen Substrattemperatur ist praktisch keine Oberflächendiffusion möglich, so dass sich während des eigentlichen Aufdampfens keine Kristallite des Charge-Transfer-Salzes bilden können. Erst beim erstmaligen Erwärmen der Schicht auf Raumtemperatur setzt Oberflächen- und, je nach Schichtdicke, Volumendiffusion ein, was die räumliche Umordnung erlaubt, die zur Bildung des Radikalkationensalzes nötig ist.

Die Schichten wurden im Hochvakuum mit einem Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar hergestellt, es wurde eine Knudsen-ähnliche Aufdampfquelle mit resistiver Heizung verwandt. Moldenhauer et al. konnten zeigen, dass bei Substrattemperaturen zwischen 140 K und 200 K geschlossene kristalline Schichten von  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> entstehen [17]. Die Schichten

wachsen unter allen getesteten Bedingungen in  $[00n]$ -Orientierung auf dem Substrat auf, womit die leitfähige Ebene parallel zur Substratebene steht. Diese Orientierung tritt auch in elektrochemisch hergestellten  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  Kristallen auf, die in dünnen Platten wachsen. Bis auf wenige Ausnahmen hat die Wahl der Substrate bei dieser Aufdampftechnik keinen Einfluss auf die Struktur und Morphologie der Schichten, die Ausnahmen (z. B. MICA) führten zu keinem geordneten Schichtwachstum. Die Schichten weisen eine geringe Rauigkeit auf und bestehen aus kleinsten Kristalliten mit einer Größe von weniger als  $0,1\mu m$ . Obwohl die Schichten im Bezug auf die Substratebene sehr gut geordnet sind, zeigen sie keine laterale Ordnung, die auf einen Einfluss des Substrats schließen lässt. Für diesen fehlenden Substrateinfluss wurde die Verunreinigung des Substrats durch adsorbiertes Restgas in der Aufdampfkammer verantwortlich gemacht.

Die so hergestellten Schichten von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  wurden durch Temperieren in die supraleitende  $\alpha_t$ -Phase von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  umgewandelt [18]. Wegen des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses wurden vergleichsweise kurze Temperierungszeiten und höhere Temperaturen als bei elektrochemisch hergestellten Kristallen gewählt. Es gelang so, den Iodverlust in Grenzen zu halten und geschlossene kristalline Schichten aus  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  herzustellen, die nur eine geringfügig erhöhte Rauigkeit aufweisen. Auch diese Schichten sind polikristallin und in  $[001]$ -Richtung geordnet, zeigen jedoch ebenfalls keine substratinduzierte laterale Ordnung der Kristallite. AFM-Untersuchungen und Messungen der Supraleitung zeigen, dass die Temperierungszeit ein kritischer Parameter ist, da bei verlängertem Temperieren die Schichten durch Iodverlust zerstört werden.

### 2.1.2 Schichten mit (BEDO-TTF)-Salzen

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden von Niebling et al. dünne Schichten von (BEDO-TTF) $_{2,4}$ I $_3$  nach der gleichen Methode hergestellt [19, 20]. Die Ergebnisse der Versuche bestätigten im wesentlichen den von Moldenhauer eingeschlagenen Weg, unterschieden sich jedoch in zwei Punkten erheblich von den Resultaten, die mit (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  erzielt wurden.

Die bevorzugte Orientierung der Kristallite im Bezug zur Substratebene entspricht nicht der zweidimensionalen Struktur der elektrochemisch hergestellten Kristalle. Die Kristallite der Schicht wachsen in  $[10\bar{1}]$ -Orientierung, was einer Verkippung der leitfähigen Ebene um  $75^\circ$  gegenüber der Substratebene entspricht. Die elektrochemisch hergestellten Kristalle von (BEDO-TTF) $_{2,4}$ I $_3$  wachsen dagegen als dünne folienartige Plättchen analog zu  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ . Dieses Verhalten lässt sich auf die inkommensurable Kristallstruktur von (BEDO-TTF) $_{2,4}$ I $_3$  zurückführen, in der die  $[10\bar{1}]$ -Ebene die einzige gemeinsame Ebene des I $_3^-$ - und des BEDO-TTF- Kristallsystems darstellt. Beim langsamen Schichtwachstum während des ersten Aufwärmens nach dem Aufdampfen beeinflusst so die Substratoberfläche als Randbedingung die Orientierung der sich bildenden Kristallite [19].

Auf gespaltenen NaCl-Einkristallen wurde lateral geordnetes Wachstum von deutlich größeren Kristalliten gefunden. Die Kristallite bilden eine schon bei geringer Substanzmenge geschlossene Schicht. Sie sind rechtwinklig zueinander angeordnet, was einen ordnenden Einfluss des Substrats zeigt. Sowohl die Geschlossenheit als auch die geometrische Beschaffenheit der Oberfläche deuten auf einen starken Einfluss des Substrats in diesem speziellen System hin. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  Schichten auf NaCl in keiner Weise von denen auf anderen Substraten unterscheiden.

Die Sonderstellung des Systems  $(\text{BEDO-TTF})_{2,4}\text{I}_3$  auf NaCl lässt sich durch die elektronischen Strukturen der  $[10\bar{1}]$ -Oberfläche des  $(\text{BEDO-TTF})_{2,4}\text{I}_3$  und der  $[001]$ -Oberfläche des NaCl erklären. In dieser Orientierung ist durch den Ladungsübertrag im Radikalkationensalz eine streifenartige Modulation der Ladungsdichte an der Grenzfläche der Schicht entstanden. In entsprechender Weise ist die Ladungsdichte an der Oberfläche des NaCl moduliert, natürlich mit der Periodizität des NaCl-Gitters. Da der Abstand zwischen den  $\text{I}_3^-$ -Ionen in der vorliegenden Orientierung ca. der dreifachen Modulationslänge der Ladungsdichte an der NaCl-Oberfläche entspricht, kann so das Kristallgitter des Adsorbats in das des Substrats einrasten und so zu einer lateralen Ordnung der Schicht führen. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass unter den gewählten Aufdampfbedingungen die Substratoberfläche mit Sicherheit durch adsorbiertes Restgas geschlossen bedeckt ist, was dieses Ergebnis noch bemerkenswerter erscheinen lässt.

Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die reproduzierbare Herstellung epitaktischer Schichten sehr vielversprechend. Dabei stellt sich allerdings die Frage, in welchem Umfang sich diese Erkenntnisse auf Schichten aus  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  übertragen lassen. Hinsichtlich der Herstellungskosten und der Variationsbreite der Eigenschaften ist dieses Material weitaus interessanter, obwohl es immer noch nur als ein Modellsystem für das Studium von zweidimensionalen Radikalkationensalzen anzusehen ist.

## 2.2 Elektrochemische Methoden

Kristalle organischer Radikalkationensalze werden im Normalfall durch Elektrokristallisation hergestellt. Dabei werden Elektroden in ein Gefäß getaucht, in dem die Ausgangsprodukte für die Herstellung des Radikalkationensalzes gelöst sind. Beim Anlegen einer Spannung werden die unpolar gelösten Bestandteile an den Elektroden oxidiert bzw. reduziert, und es bilden sich Kristalle des Radikalkationensalzes [11]. Dieser Prozess findet nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen statt und führt zu sehr reinen Kristallen, da bei richtiger Wahl der elektrischen Potentiale eine Art Selbstreinigung in der Wachstumszone stattfindet.

Da das Kristallwachstum erst durch die Spannung direkt an der Elektrode induziert wird, liegt es nahe, diesen Vorgang als Schichtwachstum mit der Elektrode als Substrat an-

zusehen. Naturgemäß beschränkt sich die Wahl der Substrate auf elektrisch leitfähige Materialien, so dass z.B. ein Vergleich mit dem aufgedampften System (BEDO-TTF)<sub>2,4</sub>I<sub>3</sub> auf NaCl nicht möglich ist.

M. D. Ward et al. untersuchten das elektrochemische Wachstum von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf verschiedenen Substraten in Situ mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie [21]. Dabei wurde während des Wachstums die Entstehung der ersten kristallinen Schicht beobachtet, wobei besonders die Kristallstruktur und die laterale Orientierung der Einheitszelle in Bezug auf das Substrat von Interesse waren. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei geeigneter Struktur der Substatoberfläche geordnete kristalline Schichten von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bilden. Dabei entspricht die Struktur der Schicht im Rahmen der Messgenauigkeit der Volumenstruktur konventionell hergestellter Kristalle.

## 2.3 Konsequenzen für das weitere Vorgehen

Ziel dieser Arbeit sollte die Herstellung epitaktischer Schichten von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> sein, wobei das Hauptaugenmerk auf der supraleitenden  $\alpha_t$ -Phase lag. Da diese bisher nur durch Tempern von Kristallen und Schichten aus  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> hergestellt wurden, ist ein verbessertes Verständnis und eine daraus resultierende Optimierung des Temperprozesses nötig. Für die Schichtherstellung wird von folgenden Grundlagen ausgegangen:

- Das Beispiel von (BEDO-TTF)<sub>2,4</sub>I<sub>3</sub> auf NaCl zeigt, dass bei passenden Kristallstrukturen von Substrat und Adsorbat eine lateral geordnete Schicht entstehen kann.
- Dasselbe Beispiel lässt vermuten, dass bei entsprechenden geometrischen Verhältnissen nicht nur eine laterale Ordnung auftritt, sondern die Kristallisation selbst gefördert wird.
- Bisher wurden in Schichten nur Kristallstrukturen gefunden, die denen der Volumen kristalle entsprechen. Bei geometrischen Betrachtungen der Grenzfläche zwischen Substrat und Adsorbat kann also die Möglichkeit verspannter Zwischenschichten zur Gitteranpassung weitgehend außer Acht gelassen werden.
- Das von Moldenhauer [16] entwickelte Aufdampfverfahren mit niedriger Substrattemperatur und vergleichsweise niedriger Aufdampftrate lässt bei weiter verringertem Kammerdruck gute Ergebnisse erwarten.

Als Konsequenz daraus wird der Suche nach geeigneten Substraten großer Raum gegeben. Denn gerade bei sehr dünnen Schichten lässt sich ein geordnetes Wachstum nach bisherigem Kenntnisstand nur mit der Unterstützung durch das Substrat erreichen. Während dies bei (BEDO-TTF)<sub>2,4</sub>I<sub>3</sub> auf NaCl noch durch eine zufällige Wahl des Substrats gelang,

soll diese Suche systematisiert werden. Damit sollen nicht nur geordnete epitaktische Schichten hergestellt werden, sondern es soll auch das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat verbessert werden. Dies ist zwingend nötig, um in Zukunft reproduzierbar dünne Schichten von weitaus komplizierteren Radikalionensalzen als Basis molekularelektronischer Bauelemente herzustellen.

Die Frage des Temperns lässt sich im Wesentlichen darauf konzentrieren, dass bei längeren Temperzeiten und höheren Temperaturen die Umwandlung der Schicht kontinuierlich in ihre Zerstörung übergeht. Hier ist besonders interessant, wie der Austritt von Iod aus der Schicht beim Tempern verhindert oder wenigstens verringert werden kann. Daraus resultierende Verbesserungen sind nicht auf die Anwendung in der Schichtpräparation beschränkt, sondern können ggf. auch bei der Umwandlung von konventionell hergestellten Kristallen hilfreich sein.

# Kapitel 3

## Charakterisierungsmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden mit einer Vielzahl von Methoden untersucht, um ein möglichst umfassendes Gesamtbild zu erhalten. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurden die Topographie und eine eventuelle laterale Ordnung der Schicht untersucht. Die Röntgenbeugung gibt Auskunft über die Kristallinität, die Kristallphase und die azimuthale Orientierung der Schicht im Bezug zur Substratoberfläche. Raman-Messungen wurden sowohl am organischen Kation als auch  $I_3^-$ -Ion durchgeführt und erlauben Rückschlüsse auf die chemischen Verhältnisse in der Schicht, insbesondere über den Ladungsübertrag vom Kation zum Anion. Die Supraleitung wurde mit Hilfe der magnetisch modulierten Mikrowellenabsorption nachgewiesen.

Es würde den sinnvollen Rahmen dieser Arbeit sprengen, all diese Methoden mit ihrem vollständigen theoretischen Hintergrund zu beschreiben. Darum wird hier nur jeweils die Untersuchungsmethode kurz vorgestellt, wobei der Schwerpunkt der Erklärungen auf dem Informationsgehalt der Messungen liegt. Die Theorie wird nur soweit vorgestellt, wie sie zum Verständnis und zur Interpretation der Messungen nötig ist. Für einen tieferen Einstieg in die theoretischen Hintergründe sei bereits hier auf die jeweilige Fachliteratur verwiesen.

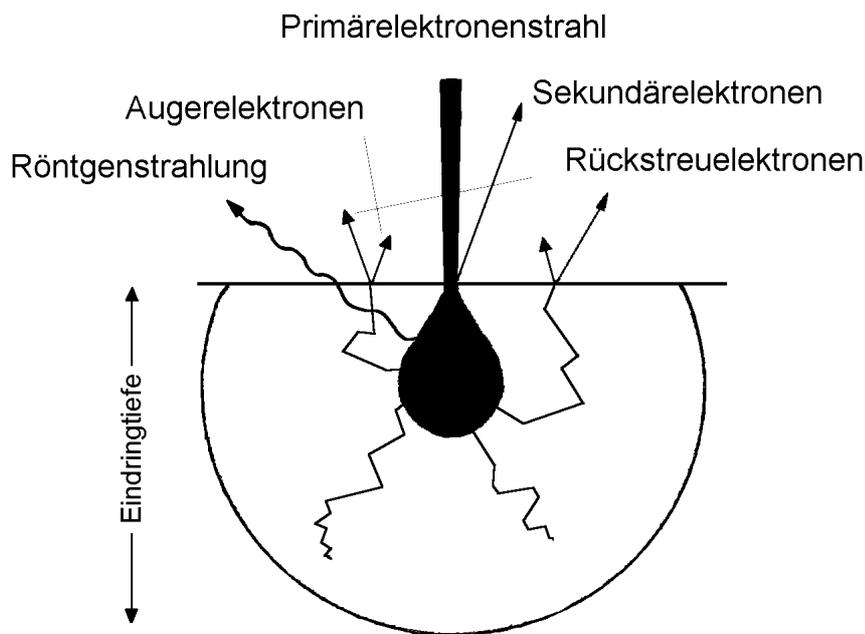
### 3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Schichten. Um die Interpretation der in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen zu erleichtern, sollen in diesem Abschnitt die Entstehung und der Informationsgehalt von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen näher erläutert werden.

Zur Untersuchung der Oberfläche wird diese mit Elektronen beschossen, die typischerweise auf 5 - 30 kV beschleunigt wurden. Je nach Primärenergie der Elektronen und Dichte der Probe beträgt die Eindringtiefe des Strahls 0,1 - 10  $\mu m$  bis die Elektronen ihre kinetische

Energie an die Probe abgegeben haben. Auf diesem Weg lösen sie zahlreiche verschiedene elastische und inelastische Streuprozesse aus, deren Detektion zur Bildgebung genutzt wird. Abb. 3.1.1 zeigt schematisch die Prozesse beim Auftreffen des Primärstrahls auf die Probe und die Tiefe, in denen sie sich abspielen. Es ist dabei zu beachten, dass die Informationstiefe nicht die Eindringtiefe ist, sondern dass sie von dem Effekt abhängt, der detektiert und zur Bildgebung benutzt wird.

Die in den obersten Schichten der Probe erzeugten Sekundärelektronen können die Probe verlassen, ebenso ein Teil der (ggf. mehrfach) elastisch gestreuten Primärelektronen. Andere Primärelektronen können ihre Energie bei inelastischen Streuprozessen u.a. in Form von Röntgenstrahlung abgeben, wobei auch Augerelektronen als Konkurrenzprozess auftreten können [22].



**Abb. 3.1.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen Streueffekte beim Auftreffen des Primärstrahls auf die Probe; nach [22].

Am häufigsten werden zur Abbildung die Sekundärelektronen benutzt. Sie entstehen durch Ionisation von Valenzelektronen der Probe ins Vakuumniveau. Da sie nur eine geringe kinetische Energie besitzen, können nur oberflächennah erzeugte Sekundärelektronen die Probe verlassen und zur Bildgebung beitragen. Aus diesem Grund sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen im Sekundärelektronenmodus sehr oberflächen-

sensitiv, was sie zum geeigneten Mittel zur Untersuchung dünner Schichten macht. Es entstehen Bilder, deren Interpretation analog zu konventionellen Fotografien erfolgt. Da in der Nähe von Kanten auch zur Seite gestreute Sekundärelektronen die Probenoberfläche erreichen können, werden Kanten und Stufen allerdings überhöht dargestellt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Elektronenmikroskop-Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs Zeiss DSM 940 hergestellt.

## 3.2 Röntgenbeugung

An dieser Stelle sollen die Grundlagen der Röntgenbeugung an Kristallen nur kurz erklärt werden. Detaillierte Ausführungen, die auch die theoretischen Aspekte dieser Methode ausführlich beleuchten, finden sich z.B. im Standardwerk von Zachariasen [23].

### 3.2.1 Streuung am Kristall

Eine auf die Probe fallende elektromagnetische Welle habe die Amplitude  $E = E_0 \cdot e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}$ , ihre gestreute Intensität wird in Richtung von  $\mathbf{k}_f$  betrachtet. Da die Streuung als elastisch angenommen wird, gilt  $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$ .  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  schließen den Winkel  $2\Theta$  ein, der Differenzvektor  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  wird als Streuvektor bezeichnet.

Zur Berechnung der Beugung an einem Kristall müssen die Streubeiträge aller Atome des Kristalls aufsummiert werden. Aufgrund der periodischen Struktur des idealen Einkristalls lässt sich diese Summation einfach durchführen. Dabei müssen allerdings noch zwei Annahmen getroffen werden. Da die Streuung von Röntgenstrahlung an Materie sehr schwach ist, kann man davon ausgehen, dass der Primärstrahl durch die Beugung nicht an Intensität verliert. Aus demselben Grund kann von Einfachstreuung ausgegangen werden, d.h. dass der gebeugte Strahl selbst nicht noch einmal gebeugt wird. Es ergibt sich dann durch Aufsummieren über alle Einheitszellen des Kristalls die Streuamplitude  $E$ :

$$E = E_{el} F(\mathbf{q}) \sum_{u,v,w} e^{i\mathbf{q}(u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3)} \quad (3.2.1)$$

Dabei sind  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  die fundamentalen Translationen des Kristalls,  $E_{el}$  die Streuamplitude des freien Elektrons und  $F(\mathbf{q})$  der Strukturfaktor;  $u, v, w$  laufen über alle Einheitszellen des Kristalls.

Da die Streuwahrscheinlichkeit an jedem einzelnen Atom sehr klein ist, erhält man nur dann eine meßbare Intensität der gestreuten Welle, wenn alle Summanden von Gleichung 3.2.1 dieselbe Phase haben, wenn also die von den einzelnen Atomen gestreuten Wellen konstruktiv interferieren. Dies ist genau dann der Fall, wenn der Exponentialfaktor in Gleichung 3.2.1

$$\mathbf{q}(u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3) = 2\pi N \quad (3.2.2)$$

für beliebige  $u, v, w, N \in \mathbb{N}$  ist. Ein solcher Vektor  $\mathbf{q}$  ist per def. ein reziproker Gittervektor  $\mathbf{g}_{hkl}$ .

Es tritt also nur dann konstruktive Interferenz auf, wenn der Streuvektor ein reziproker Gittervektor ist [24]. Man kann zeigen, dass der reziproke Gittervektor  $\mathbf{g}_{hkl}$  senkrecht auf der zugehörigen Netzebenenchar  $(h, k, l)$  des realen Gitters steht, wobei der Netzebenenabstand  $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{g}_{hkl}|$  ist. Hieraus lässt sich durch einfache geometrische Überlegungen die Bragg-Gleichung herleiten:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad (3.2.3)$$

Dabei ist  $n$  eine ganze Zahl. Man erhält daraus die Lage der Beugungsreflexe, ihre Intensität ergibt sich aus dem Betragsquadrat des Strukturformfaktors.

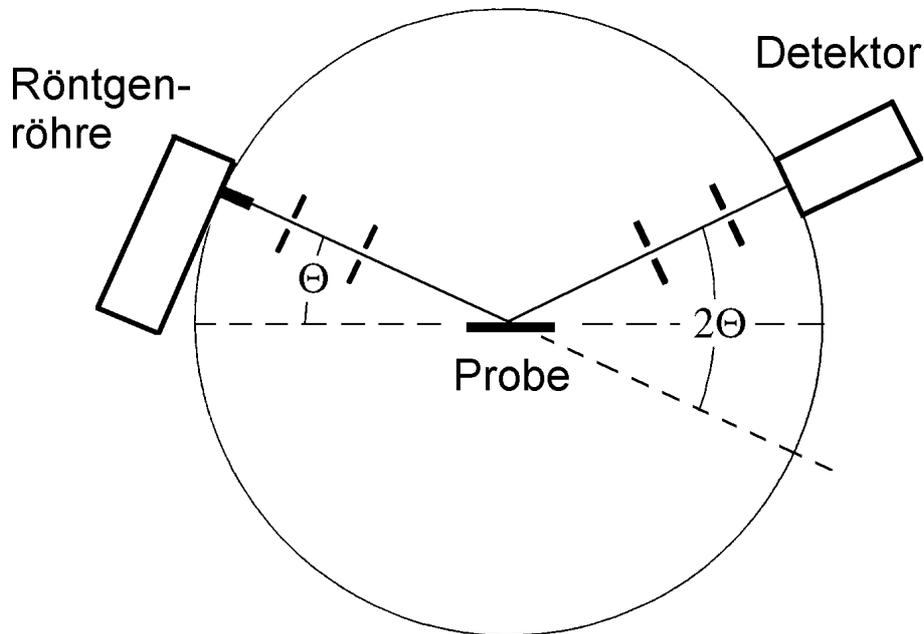
### 3.2.2 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten bestehen aus kleinsten Kristalliten, die mehr oder weniger geordnet auf dem Substrat gewachsen sind. Sie sind also mit einem Pulver zu vergleichen.

Beim Durchfahren des Winkels  $2\Theta$  (siehe Abb. 3.2.2) sind in einem Pulver immer einige Kristallite so orientiert, dass der zur reflektierenden Gitterebene gehörende reziproke Gittervektor genau in die Richtung des Beugungsvektors  $\mathbf{q}$  zeigt. Dieser ist gegeben durch die Richtungen des einfallenden Strahls  $\mathbf{k}_i$  und des gebeugten Strahls  $\mathbf{k}_f$ , der durch die Detektorposition festgelegt ist. Bei einer statistischen Orientierung der Kristallite in der Probe erhält man also Reflexe von allen in der Probe vorhandenen Netzebenen. Allerdings ist es möglich, dass aus Symmetriegründen oder wegen der atomaren Formfaktoren manche Reflexe nicht auftauchen [25].

Da bei einer bestimmten Detektorposition immer nur sehr wenige Kristallite so stehen, dass sie die Bragg-Bedingung erfüllen, ist bei freier Wahl von Einfallswinkel und Beugungswinkel die gebeugte Intensität oft zu klein, um gemessen zu werden. Um dieses Problem wenigstens teilweise zu umgehen, wurden die Röntgenbeugungsmessungen in der sog. Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt, wie sie in Abb. 3.2.2 dargestellt ist.

Dabei ist die Röntgenröhre ortsfest, während der Probenhalter um einen Winkel  $\Theta$  und der Detektor um  $2\Theta$  gedreht werden. Diese Geometrie lässt eine Aufweitung des einfallenden und eine Fokussierung des gebeugten Strahls zu. Dies führt zu einer wesentlich



**Abb. 3.2.2:** Geometrische Anordnung und Strahlengang bei Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie. Nach [26]

erhöhten Intensität des so gebeugten Strahls gegenüber den diffus in alle Raumrichtungen gebeugten Strahlen, die natürlich auch auftreten. Ein weiterer Vorteil der Bragg-Brentano-Anordnung besteht darin, dass der Streuvektor als Winkelhalbierende zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl, also als Probennormale fest vorgegeben ist. Es lassen sich also Aussagen über die Orientierung der reflektierenden Netzebenen und damit der Kristallite relativ zur Substratebene machen.

Es gibt zwei mögliche Gründe für das vollständige Fehlen von Röntgenreflexen. Die Probe kann völlig amorph sein, d.h. es existieren keine Kristallite, die die Röntgenstrahlung beugen. Andererseits kann auch eine kristalline Probe keine Röntgenreflexe zeigen, wenn die Kristallite ungeordnet auf der Substratoberfläche liegen und keine Netzebenenschar bevorzugt senkrecht zur Probennormale orientiert ist. In diesem Fall verteilt sich die gebeugte Intensität auf zu viele Raumrichtungen, als dass sie noch detektiert werden könnte, zumal diese gerade bei dünnen Schichten wegen der geringen Substanzmenge sehr klein ist.

Bei der Röntgenbeugung an dünnen Schichten ist darüber hinaus zu beachten, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung viel größer als die Schichtdicke ist. Es treten deshalb im Beugungsbild auch Reflexe von geordneten kristallinen Substraten auf, die wegen ihrer großen Intensität oft das Beugungsbild dominieren.

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenbeugungsmessungen wurden am Siemens D 500 Diffraktometer im Kristall-Labor der Universität Stuttgart durchgeführt.

### 3.3 Schwingungsspektroskopie

Zur Untersuchung der Molekülschwingungen wurde in dieser Arbeit die Ramanspektroskopie verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist z.B. in [27] gegeben, ihre Anwendung auf Radikalkationensalze des BEDT-TTF wird in [28] beschrieben.

Molekülschwingungen sind dann IR-aktiv, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment  $\mu$  ändert. Sie sind Raman-aktiv, wenn sich bei der Schwingung die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ändert.

Zur Beschreibung der Schwingungen großer Moleküle wird ein Modell von  $N$  elastisch gekoppelten Massepunkten herangezogen. In der harmonischen Näherung sind deren Schwingungen eine Superposition der möglichen Normalschwingungen, die sich aus einer Normalkoordinatenanalyse ergeben. Bei einem  $N$ -atomigen Molekül mit  $3N$  Freiheitsgraden entfallen 3 auf die Translation und 3 auf die Rotation. Es bleiben damit

$$f_s = 3N - 6 \quad (3.3.4)$$

Freiheitsgrade für die Schwingungen. Die Frequenzen der Normalschwingungen sind dabei von der jeweiligen Kopplungskonstante und damit von der Ladungsdichteverteilung auf dem Molekül abhängig. Es entsteht so im Schwingungsspektrum ein charakteristischer Fingerabdruck des Moleküls. Dabei kann nicht nur die Präsenz eines Moleküls in der Probe nachgewiesen werden, sondern ggf. auch sein Ladungszustand.

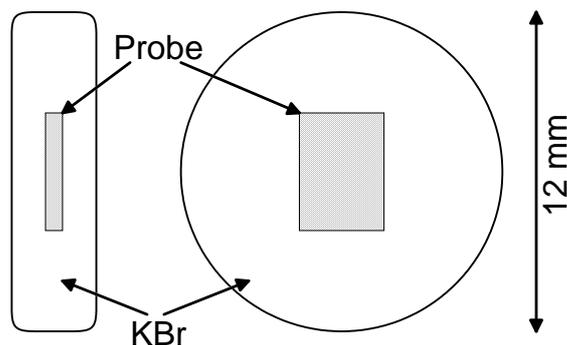
Es sind gerade diese beiden Möglichkeiten, die in dieser Arbeit zur Untersuchung der hergestellten Schichten genutzt wurden. Es wurde nach Molekülschwingungen des  $I_3^-$ -Anions gesucht sowie nach charakteristischen ladungsabhängigen Linien im BEDT-TTF Spektrum.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ramanspektren wurden zum Teil mit einer konventionellen diffraktiven Resonanz-Raman Apparatur aufgenommen, wie sie in [29] ausführlich beschrieben ist. In dieser Anlage standen Helium Kryostaten zur Verfügung, die Proben-temperaturen bis 1,5 K erlauben. Da aufgrund der diffraktiven Optik die Intensität des Ramanlichts sehr gering ist, konnte diese Anlage nur zur Untersuchung von vergleichsweise dicken Schichten ( $> 2000 \text{ \AA}$ ) verwendet werden. Es sind dies die Schichten im Abschnitt 6.1, für deren Spektren allerdings teilweise mehr als eine Woche gemessen werden musste, um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Die sehr viel dünneren Schichten, die den Hauptteil der Untersuchungen bilden, enthalten zu wenig Substanz, um bei diffraktiver Optik in vertretbarer Zeit die Aufnahme eines

Spektrums zu erlauben. Es wurde darum ein Fourier-Raman-Spektrometer am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart verwendet [28]. Dieses erlaubt aufgrund seines Funktionsprinzips die Untersuchung kleinster Substanzmengen in einem vertretbaren Zeitraum und ist damit zur Untersuchung dünner Schichten von nominell wenigen hundert Å geeignet. Leider stand für dieses Spektrometer kein Kryostat zur Verfügung, so dass die Messungen an den dünnen Schichten im Abschnitt 6.4.1 nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnten. Dadurch wurden die beobachteten Linien so breit, dass nur die Präsenz der Iod-Anionen festgestellt werden konnte, nicht jedoch in welcher Kristallphase das  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  vorlag.

Neben der eingeschränkten Aussagekraft der Raman-Messungen tritt bei Raumtemperatur ein weiteres gravierendes Problem auf. Wegen der fehlenden Kühlung erwärmt sich die Probe durch den anregenden Laserstrahl. Gerade bei einer dünnen Schicht von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  mit ihrer vergleichsweise großen Oberfläche führt dies zu einem schnellen Iodverlust und damit zur Zerstörung der Probe.



**Abb. 3.3.3:** Schematische Darstellung einer Probe, die zum Schutz vor Iodverlust in KBr eingepresst wurde. Die Probe selbst besteht aus einem Stück des bedampften Substrats.

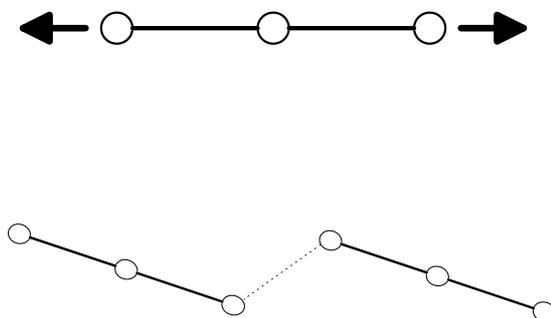
Dieser Iodverlust kann verhindert werden, indem die Probe in KBr eingepresst wird, wie in Abb. 3.3.3 gezeigt. Dabei wird das KBr fein zermahlen in eine Presse gegeben und zusammen mit der im KBr-Pulver platzierten Probe gepresst, bis der sog. kalte Fluss auftritt. Dabei verfestigt sich das KBr zu einer glasklaren festen Scheibe, die die Probe luftdicht einschließt. Mit dieser Präparationsmethode können Spektren von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  bei Raumtemperatur aufgenommen werden, ohne dass eine nennenswerte Schädigung der Probe durch Iodverlust auftritt. Das KBr selbst beeinträchtigt die Spektren nicht, da es nur eine einzige Linie aufweist, die weit genug von den Schwingungen des  $\text{I}_3^-$ -Anions entfernt ist.

Auf diese Weise gelang es, bei Raumtemperatur hinreichend aussagefähige Ramanspektren von aufgedampften Schichten zu erhalten, die nur wenige hundert Angström dick waren. Nur mit dieser Methode gelangen in einem vertretbaren Zeitraum Untersuchungen zum Ladungsübertrag in der Probe.

### 3.3.1 Schwingungsspektroskopie am Gegenion der Radikalkationensalze

Ein interessantes und sehr aussagekräftiges Ziel der optischen Untersuchungen der Radikalionensalze des  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  ist das Gegenion  $\text{I}_3^-$ . Es wird dabei die symmetrische Streckschwingung dieser Ionen mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Schwingung liegt im Normalfall um  $120\text{ cm}^{-1}$  und kann primär dazu dienen, durch ihr Auftreten den Ladungsübertrag und damit die Bildung des Radikalkationensalzes anzuzeigen. Außerdem ist sie sehr empfindlich gegenüber der Umgebung des Anions. Dadurch ist sie geeignet, verschiedene Kristallphasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  zu unterscheiden. Abb. 3.3.4 zeigt schematisch, warum die Anordnung der  $\text{I}_3^-$ -Ionen im Kristall einen so starken Einfluss auf die symmetrische Streckschwingung hat. Zur Messung dieser Abhängigkeit ist allerdings eine Abkühlung der Probe nötig, da nur so eine hinreichende Linienschärfe zu erreichen ist, die es ermöglicht, die geringen Verschiebungen der Schwingungsfrequenz zu erkennen.

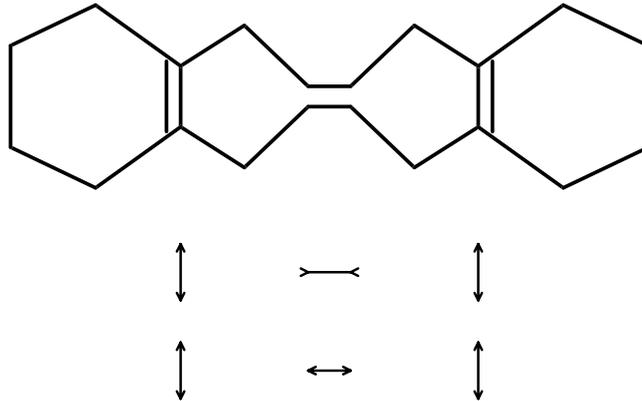
Bei dünnen Schichten ist die betreffende Linie wegen der schlechten Probenqualität meist etwas verbreitert. Es kann dann nicht eindeutig auf die Kristallphase geschlossen werden, die wesentliche Information der Spektren liegt dann darin, dass der Ladungsübertrag stattgefunden hat.



**Abb. 3.3.4:** Symmetrische Streckschwingung des  $\text{I}_3^-$ -Ions und seine schematische Anordnung im Kristall. Die gestrichelte Linie zeigt die Nähe benachbarter  $\text{I}_3^-$ -Ionen an; nach [16].

### 3.3.2 Untersuchungen zum Ladungsübertrag auf das BEDT-TTF Molekül

Das BEDT-TTF-Molekül mit seinen 26 Atomen weist 72 Schwingungsmoden auf, von denen 29 IR- und 43 raman-aktiv sind [30]. Analog zum mechanischen Modell der elastisch gekoppelten Massepunkte sind die Frequenzen dieser Schwingungen von den Kopplungskonstanten zwischen den Atomen abhängig. Im Fall des Moleküls wird diese Kopplung durch die Elektronendichte in den Molekülorbitalen vermittelt. Die Elektronendichte ist zum Einen von der absoluten Ladung des Moleküls abhängig, zum Anderen variiert sie lokal auf dem Molekül je nach der Elektronegativität der Atome an den jeweiligen Positionen. Es kann so aus der Lage bestimmter Molekülschwingungen auf die Ladung des BEDT-TTF-Moleküls und damit auf die Stöchiometrie der Probe geschlossen werden [31, 32].



**Abb. 3.3.5:** Die Raman-aktiven C=C Schwingungsmoden des BEDT-TTF Moleküls; nach [28].

Am aussagefähigsten sind dabei die C=C Schwingungsmoden, die schematisch in Abb. 3.3.5 dargestellt sind. Sie verschieben sich nahezu linear mit der Ladung des BEDT-TTF Moleküls, wobei diese Verschiebung wenig sensitiv auf die Umgebung außerhalb des Moleküls reagiert. So überwiegt der Einfluss der Stöchiometrie gegenüber der Kristallphase, die ja letztendlich die Umgebung im Kristall charakterisiert. Dies ist einer der Unterschiede zur Schwingungsspektroskopie am  $I_3^-$ -Ion, bei dem die Ladung auf dem Ion bei allen Kristallphasen gleich ist und die Lage der Schwingung durch die Umgebung im Kristall beeinflusst wird.

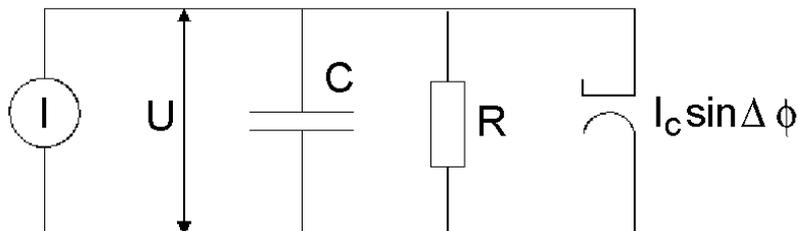
Falls die untersuchten Schichten geordnet sind, kann es zum teilweisen oder ganzen Verschwinden bestimmter Schwingungen kommen. Stehen z.B. bei einer [001]-Orientierung der Schicht die BEDT-TTF Moleküle mit der langen Molekülachse fast senkrecht auf dem

Substrat, so sind bei senkrechtem Einfall des Anregungslichts die Schwingungen entlang dieser langen Achse nur schwach zu sehen.

### 3.4 Modulierte Niederfeld-Mikrowellenabsorption

Ein direkter Nachweis der Supraleitung durch Messung der Gleichstromleitfähigkeit ist in körnigen Medien, wie sie auch die hergestellten Schichten darstellen, nicht möglich. In diesen dominiert das thermisch aktivierte Verhalten an den Korngrenzen die makroskopischen elektronischen Transporteigenschaften, so dass ein eventuelles Verschwinden des elektrischen Widerstands in den einzelnen Kristalliten an der makroskopischen Probe nicht zu beobachten ist. Besonders tritt diese Schwierigkeit auf, wenn man Schichten untersucht, die nicht geschlossen sind, deren Kristallite also keinen Kontakt zueinander haben. Es wurde darum bei der Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten Schichten die Technik der modulierten Niederfeld-Mikrowellenabsorption verwendet, die bereits bei YBaCuO-Hochtemperatursupraleitern [33,34] und bei Schichten von  $\alpha_t$ -BEDT-TTF<sub>2</sub>I<sub>3</sub> [16,18] mit Erfolg angewandt wurde.

Eine granulare Probe lässt sich als Netzwerk von Josephson-Kontakten beschreiben, sofern die einzelnen Kristallite supraleitend sind [35,36]. In diesem Fall kann man das elektrische Verhalten durch das sog. RSJ<sup>2</sup>-Modell (Resistively Shunted Josephson Junctions) beschreiben, das parallel zum Josephson-Kontakt einen Ohmschen Widerstand und die Kapazität des Kontakts berücksichtigt. Das Ersatzschaltbild eines solchen Josephson-Kontakts ist in Abb. 3.4.6 gezeigt.



**Abb. 3.4.6:** Ersatzschaltbild eines Josephson-Kontakts nach dem RSJ<sup>2</sup>-Modell. [16]

Die beiden Josephson-Gleichungen

$$I_S = I_C \sin \Delta\phi \quad \text{und} \quad U = \frac{\hbar}{2e} \frac{d}{dt} \Delta\phi \quad (3.4.5)$$

beschreiben den Strom der Cooper-Paare über den Kontakt. Berücksichtigt man zusätzlich den Tunnelstrom normalleitender Elektronen und die Kapazität  $C$  zwischen den Kristalliten, so lässt sich der Gesamtstrom über den Tunnelkontakt als

$$I = C \frac{d}{dt} U + \frac{U}{R} + I_C \sin \Delta\phi \quad (3.4.6)$$

schreiben. Mit den Gleichungen 3.4.5 ergibt sich dann:

$$I = C \left( \frac{\hbar}{2e} \right) \frac{d^2}{dt^2} \Delta\phi + \frac{1}{R} \left( \frac{\hbar}{2e} \right) \frac{d}{dt} \Delta\phi + I_C \sin \Delta\phi \quad (3.4.7)$$

An ein Netzwerk solcher Kontakte werden im Experiment folgende Felder angelegt:

- $H_0$ : Feld zwischen -100 G und 100 G, erzeugt durch zwei Helmholtzspulen
- $H_{mod}$ : Modulationsfeld auf  $H_0$ , erzeugt durch die Modulationsspulen im verwendeten ESR-Resonator
- $H_{mw}$ : Mikrowellenfeld, das in einer Varian E-line X-Band-Mikrowellenbrüche erzeugt und detektiert wird.

Gleichung 3.4.7 zeigt, dass der Tunnelstrom von der Phasendifferenz  $\Delta\phi$  der Wellenfunktionen über den Josephson-Kontakt hinweg abhängt. Diese Phasendifferenz wird durch das Modulationsfeld mit der Frequenz  $\omega_{mod}$  verändert, wobei diese Frequenz klein genug ist, dass die Phasendifferenz adiabatisch folgt. Damit ändert sich auch der Tunnelstrom über dem Kontakt mit der gleichen Frequenz, was einen sich zeitlich verändernden Spannungsabfall über dem Kontakt zur Folge hat. Dieser Spannungsabfall führt zu einer Absorption der Mikrowellen im Resonator, die gemessen werden kann. Da sich die Absorption mit der Frequenz  $\omega_{mod}$  ändert, kann mittels Lock-in Technik genau der Anteil der Gesamt-Mikrowellenabsorption detektiert werden, der durch die Änderung der Phasendifferenz über den Josephson-Kontakt verursacht wird.

Die bisher angestellten Überlegungen gelten natürlich nur für die supraleitende Phase, da nur dort der Kontakt zweier Kristallite einen Josephson-Kontakt darstellt. In der normalleitenden Phase treten zwar auch verschiedene Absorptionsmechanismen auf, doch fehlt genau die Komponente, die man mit Lock-in auf  $\omega_{mod}$  detektiert, und die zeigt, ob Josephson-Kontakte in der Probe vorhanden sind. Damit kann bei Abkühlung der Probe

der Übergang zur Supraleitung sehr leicht anhand der einsetzenden Mikrowellenabsorption erkannt werden.

Die Apparatur zur Messung der magnetisch modulierten Mikrowellenabsorption besteht im Wesentlichen aus einem Spektrometer des Typs Varian E-line mit einer X-Band-Mikrowellenbrücke und einem Oxford ESR 910 Kryostaten. Der Aufbau der Anlage ist neben den theoretischen Grundlagen dieser Methode in [16] beschrieben.

# Kapitel 4

## Schichtwachstum auf Oberflächen

### 4.1 Adsorption und Keimbildung in der Monolage

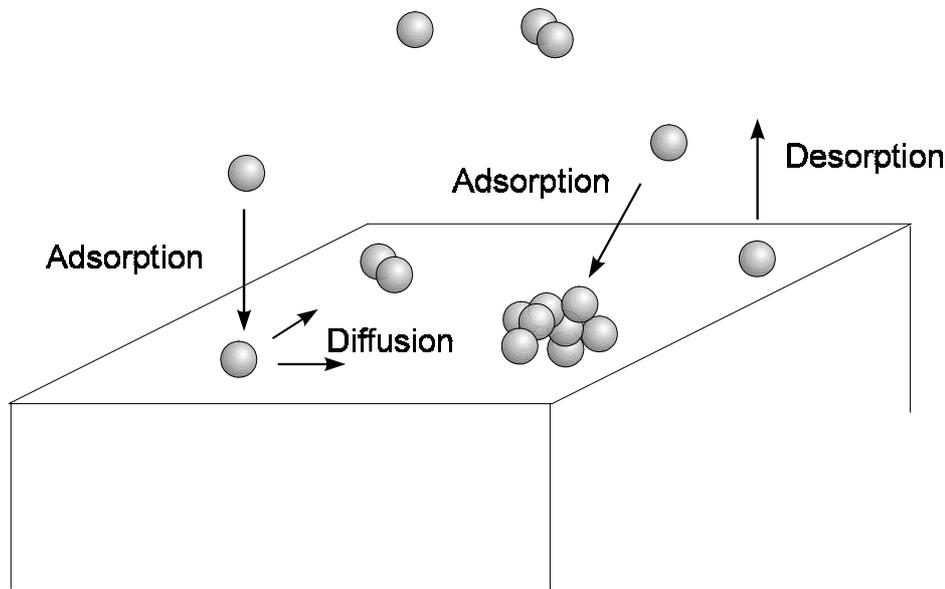
Wird ein Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert, so bildet sich ein Gleichgewicht, das die Folge der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen ist. Als anziehende Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen und Molekülen tritt die van-der-Waals-Kraft auf, die durch die zeitliche Schwankung von Dipolmomenten in den Atomen und Molekülen verursacht wird. Die abstoßenden Kräfte sind durch das Pauli-Prinzip bedingt, also quantenmechanischer Natur [37]. Es behindert die Überlappung besetzter Orbitale und wirkt so auf kurze Entfernung stark abstoßend. Liegen im Adsorbat permanente elektrische Dipolmomente vor, so kann es auch zu einer anziehenden elektrostatischen Wechselwirkung kommen.

Die Wechselwirkung zwischen Substratatom und adsorbiertem Atom lässt sich durch ein semi-empirisches Potential, das Mie-Potential beschreiben [38].

$$\phi(r_{ij}) = \frac{\epsilon}{n-m} \left[ n \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m - m \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] \quad (4.1.1)$$

Dabei sind  $r_{ij}$  die interatomaren Abstände,  $r_0$  der Gleichgewichtsabstand, bei dem  $d\phi/dr_{ij} = 0$ ,  $n$  und  $m$  sind ganze Zahlen und  $\epsilon$  ist die Gleichgewichtsenergie  $-\phi(r_0)$ . Im einfachsten Fall beschreibt der erste Term der Gleichung die van-der-Waals-Anziehung mit  $m = 6$ , für den zweiten Term, der die Abstoßung beschreibt, wird häufig  $n = 12$  angegeben. In diesem Fall liegt das Lennard-Jones Potential vor.

Zu Beginn des Wachstumsprozesses treffen die Moleküle als Monomere oder Oligomere statistisch auf die Substratoberfläche. Damit sie dort adsorbiert werden können, müssen sie ihre kinetische Energie an das Substratgitter abgeben, wodurch die Substratome in der unmittelbaren Umgebung zu Oszillationen angeregt werden, die aber nach ca. 100



**Abb. 4.1.1:** Mechanismen beim Schichtwachstum im Monolagenbereich, nach [39]

Schwingungen wieder abgeklungen sind [39]. Danach laufen verschiedene Prozesse ab, wie sie in Abb. 4.1.1 gezeigt sind.

Da die Aktivierungsenergie für die Desorption typischerweise um den Faktor 5 größer ist als diejenige für die Oberflächendiffusion, wird der Wachstumsprozess der Schicht im Wesentlichen durch die Diffusion auf der Substratoberfläche bestimmt [40]. Dabei hängt die Diffusionsrate von der kinetischen Energie der adsorbierten Teilchen und vom Wechselwirkungspotential zwischen Teilchen und Substrat ab. Außerdem kommt es bei nicht idealen Oberflächen an Stufen und Verunreinigungen zu einer bevorzugten Adsorption bzw. zum Stillstand der Diffusion. Diese Stellen sind also die Wachstumskeime der Kristallisation der Adsorbatschicht.

Diese Ausbildung erster Cluster ist der eigentliche Beginn des Schichtwachstums. In dem Maß, in dem ein Cluster wächst, verarmt seine Umgebung an Teilchen, was wiederum das Wachstum des Clusters stoppt [41]. Der Radius dieses verarmten Bereichs hängt stark von den Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sowie zwischen den Adsorbat-Atomen ab. Je nach dem Größenverhältnis dieser Wechselwirkungen kann auf der Substratoberfläche eine große Anzahl kleiner Kristallite entstehen oder es wachsen wenige große Kristallite heran, die durch weite verarmte Bereiche getrennt sind.

Ein wichtiger Aspekt in dieser Phase des Schichtwachstums ist die Beweglichkeit der Kristallite auf dem Substrat. Sind die Kristallite nur schwach an das Substrat gebunden, können sie auf der Oberfläche diffundieren und dabei aufeinandertreffen und ihre Orien-

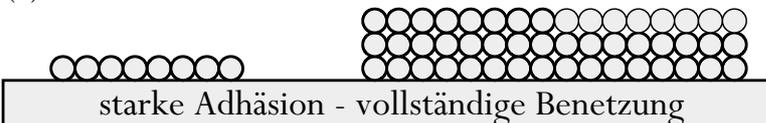
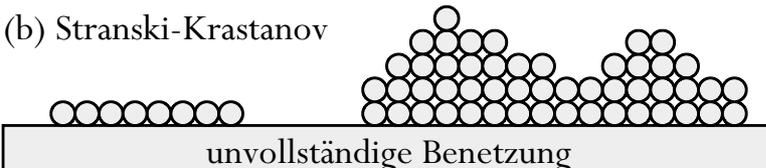
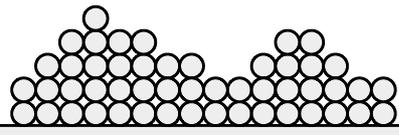
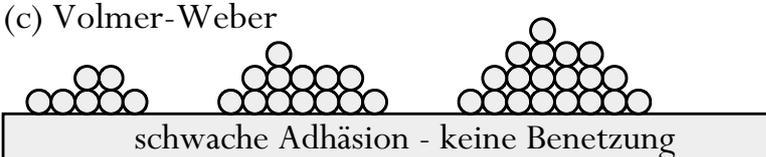
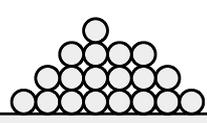
tierung einander anpassen. Geschieht dies laufend, bildet sich eine großflächig geordnete kristalline Adsorbatschicht aus, die als Basis für weiteres Wachstum der nächsten Adsorbatlagen dient.

Da die Kristallite mit wachsender Größe immer unbeweglicher werden, kann dieses Aneinanderwachsen nicht beliebig lange weitergehen, es beendet sich von selbst. Es bleiben dann Zwischenräume frei, die durch weiteres aufgedampftes Material aufgefüllt werden. Doch auch dieser Nachschub an Adsorbataomen führt nicht zu einer großflächig geordneten Schicht. Beim Zusammentreffen der Wachstumsfronten, die von verschiedenen Kristallisationskeimen ausgehen, entstehen Korngrenzen, die zumindest eine laterale Ordnung verhindern. Abhilfe schafft hier eine laterale Vororientierung der Kristallisationskeime, so dass die Wachstumsfronten passend aufeinandertreffen. Dies kann nur durch den Einfluss des Substrats geschehen, da die einzelnen Kristallisationskeime ja keinen Kontakt zueinander haben. Eine solche Beeinflussung der lateralen Orientierung der Adsorbatschicht setzt einerseits eine hinreichend starke Wechselwirkung zum Substrat voraus, die aber nicht so stark sein darf, dass sie jegliche Diffusion auf der Oberfläche verhindert. Andererseits muss diese Wechselwirkung auch ortsselektiv sein, d.h. sie muss bestimmte Orientierungen (im Idealfall nur eine einzige) des Adsorbats auf dem Substrat bevorzugen.

Es bieten sich nach dieser kurzen Übersicht der Vorgänge schon einige Parameter an, deren Variation das Aussehen der Schicht entscheidend beeinflussen können. Zum einen spielt natürlich das Substrat eine entscheidende Rolle durch seine chemische Struktur, die die Art und die Stärke der Wechselwirkung zum Adsorbat vorgibt, und durch seine Oberflächengeometrie, die für die oben beschriebene Ortsspezifität verantwortlich ist. Da das Adsorbat als anderer Partner an der Wechselwirkung teilnimmt, gelten dieselben Überlegungen für seine chemische und geometrische Struktur. Es ist also immer das Gesamtsystem aus Substrat und Adsorbat zu betrachten. Ein weiterer Aspekt, der das Adsorbat betrifft, sind chemische Reaktionen während des Schichtwachstums. Gerade bei den in dieser Arbeit behandelten Radikationensalzen ist für die aufgedampften Schichtbestandteile Iod und BEDT-TTF ein völlig anderes Diffusionsverhalten zu erwarten als für das kristallisierende  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . Gegen jede anziehende Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat kann durch Zufuhr von Aktivierungsenergie eine Oberflächendiffusion ermöglicht werden, was typischerweise durch eine Erhöhung der Substrattemperatur geschieht. Damit ist die Substrattemperatur als ein wesentlicher Parameter des Aufdampfvorgangs anzusehen.

## 4.2 Wachstum geordneter Multilagen

Ausgehend von einer idealen Substratoberfläche lässt sich das Wachstum von Multilagen in drei Kategorien einteilen, die in Abb. 4.2.2 schematisch gezeigt sind.

Erster Schritt	weiteres Wachstum	freie Energie
(a) Frank-van der Merve 		$\Delta f < 0$
(b) Stranski-Krastanov 		Inseln: $\Delta f > 0$ erste Lagen: $\Delta f < 0$
(c) Volmer-Weber 		$\Delta f > 0$

**Abb. 4.2.2:** Unterschiedliche Wachstumsarten in Abhängigkeit von der Differenz der freien Energie  $\Delta f$ ; nach [42]

Die verschiedenen energetischen Situationen können durch die Differenz der jeweiligen freien Oberflächenenergien  $\Delta f$  beschrieben werden.

$$\Delta f = f_{cv} + f_{sc} - f_{sv} \quad (4.2.2)$$

Das Schicht-über-Schicht Wachstum (Frank-van-der-Merve Mechanismus) wird bevorzugt, wenn die Summe aus Kondensat-Vakuum-Oberflächenenergie ( $f_{cv}$ ) und Substrat-Kondensat-Oberflächenenergie ( $f_{sc}$ ) kleiner als die Substrat-Vakuum-Oberflächenenergie ( $f_{sv}$ ) ist, also  $\Delta f < 0$  [43]. Dieser Wachstumsmodus wurde bei Edelgasen auf Graphit, Metallen auf Metallen und beim homo-epitaktischen Wachstum von Silizium beobachtet.

Das andere Extrem des Schichtwachstums ist der Volmer-Weber Mechanismus. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen den Adatomen größer als die Substrat-Adsorbat Wechselwirkung, für die freie Energie gilt also  $\Delta f > 0$ . Bei diesem Wachstumsmodus kommt es zum Wachstum dreidimensionaler Kristallinseln, wobei im Zuge zunehmender Bedeckung Koaleszenz auftritt.

Eine Mischung zwischen den oben genannten Wachstumsmechanismen stellt der Stranski-Krastanov Modus dar. Dabei wächst die Schicht zu Beginn in wenigen Monolagen, die in

ein Inselwachstum übergehen, wenn die Substrat-Adsorbat Wechselwirkung mit steigender Schichtdicke geringer wird. Dieser Wachstumsmodus wird besonders dann beobachtet, wenn das Adsorbat durch starke Substrat-Adsorbat Wechselwirkung zur Bildung mehrerer verspannter Lagen gezwungen wird und erst in größerem Abstand zum Substrat in seiner eigenen Volumen-Kristallstruktur wächst.

### 4.3 Simulation geordneten Schichtwachstums

Eine vollständige Simulation des Schichtwachstums auf einer kristallinen Oberfläche muss zwei wesentliche Aspekte berücksichtigen. Es müssen die geometrischen Verhältnisse zwischen den Kristallstrukturen von Substrat und Adsorbat quantifiziert und bewertet werden, wodurch eine Aussage ermöglicht wird, wie gut die beiden Kristallsysteme aufeinander passen. Dieser Teil der Simulation kann nur die ungestörten Kristallstrukturen berücksichtigen und gibt z.B. keinerlei Hinweise auf Verspannungen in den ersten Lagen der Schicht. Zum anderen muss die Natur und die Stärke der Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht und zwischen Substrat und Adsorbat in Betracht gezogen werden. Bei diesem Ansatz ergibt sich die geometrische Anordnung der Schicht im Laufe der Berechnung durch eine Minimierung der Gesamtenergie des Systems [44–46].

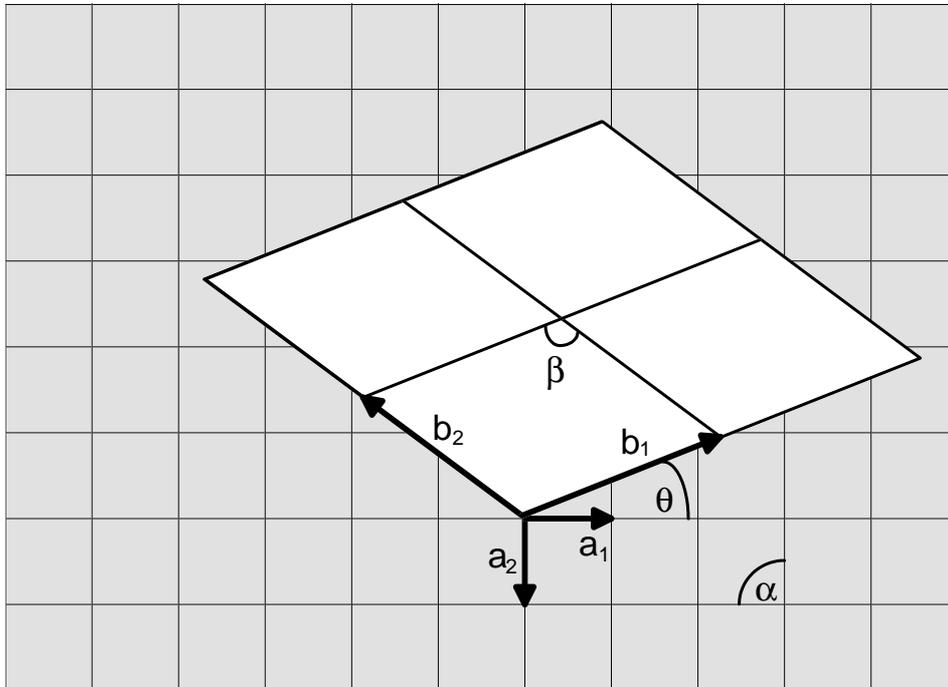
Diese zuletzt genannte Methode ist mit sehr hohem Rechenaufwand verbunden und wurde bisher nur für vergleichsweise kleine Adsorbatmoleküle durchgeführt. Bei diesen Simulationen handelte es sich außerdem um Systeme, die chemisch inert sind und bei denen das Adsorbat nicht aus mehreren Komponenten besteht, die an einem Ladungsaustausch teilnehmen. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Charge-Transfer-Salze existiert bislang kein Modell, das eine quantitative energetische Simulation des Schichtwachstums ermöglicht. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Tatsache, dass sich die adsorbierten Einzelkomponenten der Schicht völlig anders verhalten als die ersten durch Ladungsübertrag gebildeten Kristallite. So kann im Rahmen dieser Arbeit nur die oben genannte geometrische Betrachtung erfolgen.

Das hier vorgestellte Modell wurde von M.D. Ward und A.C. Hillier entwickelt [21]. Das Ergebnis der Untersuchungen fand seinen Niederschlag unter anderem in einem Simulationsprogramm, das auf der PC-Plattform lauffähig ist und in kurzer Zeit aussagefähige Resultate liefert. Es wird von den Autoren im Internet kostenlos zur Verfügung gestellt.

Der Begriff der Epitaxie wird generell benutzt, um den Grad an Übereinstimmung zwischen zwei Kristallgittern zu beschreiben. In einfachen einatomigen Systemen lässt sich der Grad der Epitaxie entlang einer kristallographischen Achse durch den Gitterversatz  $f = (b-a)/a$  beschreiben, wobei  $a$  und  $b$  die Gitterkonstanten von Substrat bzw. Adsorbat sind. Dieser Gitterversatz  $f$  ist eine eindimensionale Größe und kann zur Beschreibung zweidimensionaler Systeme nur herangezogen werden, wenn die beiden Kristallsysteme

gleiche Symmetrie und gleiche Ausdehnung haben. Einen allgemeineren Ansatz bietet das Modell, dessen Grundzüge im Folgenden entwickelt werden.

Eine zweidimensionale Grenzfläche zweier Kristallsysteme (Substrat A und Adsorbat B) lässt sich durch sieben Parameter beschreiben, wie sie in Abb. 4.3.3 gezeigt sind [47]. Es sind dies die Gitterkonstanten  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  des Substrats und deren eingeschlossener Winkel  $\alpha$ , sowie die Gitterkonstanten  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  des Adsorbats und deren eingeschlossener Winkel  $\beta$ . Der Winkel  $\Theta$  beschreibt die Verdrehung der beiden Kristallsysteme gegeneinander.



**Abb. 4.3.3:** Schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen einer Adsorbatschicht und einem starren Substrat. Es sind die Größen bezeichnet, die zur Beschreibung der geometrischen Verhältnisse nötig sind. Nach [21]

Der azimuthale Zusammenhang zwischen Substrat und Adsorbat kann durch die Transformationsmatrix  $\mathbf{C}$  beschrieben werden, die  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  in  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  überführt.

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \mathbf{C} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x & q_y \\ q_x & p_y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (4.3.3)$$

Die Elemente der Transformationsmatrix bestimmen sich damit in folgender Weise:

$$p_x = \frac{b_1 \sin(\alpha - \theta)}{a_1 \sin(\alpha)} \quad (4.3.4)$$

$$q_y = \frac{b_1 \sin \theta}{a_2 \sin \alpha} \quad (4.3.5)$$

$$q_x = \frac{b_2 \sin(\alpha - \theta - \beta)}{a_1 \sin \alpha} \quad (4.3.6)$$

$$p_y = \frac{b_2 \sin(\theta + \beta)}{a_2 \sin \alpha} \quad (4.3.7)$$

Die Transformationsmatrix  $\mathbf{C}$  beschreibt die Geometrie der Grenzfläche von Substrat und Adsorbat. Sie wird im Laufe der weiteren Betrachtung benutzt werden.

Ausgangspunkt der Quantifizierung der Epitaxie ist ein Gitter, das sich durch das dimensionslose Pseudopotential  $V/V_0$  beschreiben lässt. Im eindimensionalen Fall gilt

$$\frac{V(x)}{V_0} = \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (4.3.8)$$

wobei  $a$  die Periodizität des Gitters darstellt.

Die Wechselwirkung zwischen Substrat- und Adsorbatgitter ist durch den Überlapp ihrer Oberflächenpotentiale gegeben, wobei diese Wechselwirkung verstärkt wird, wenn die Gitter in Phase zueinander sind.

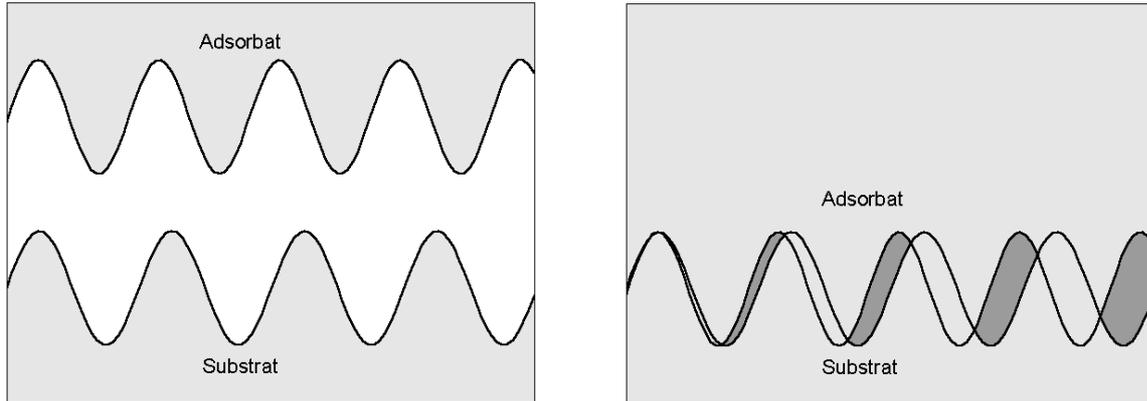
Das Potential einer eindimensionalen Grenzfläche kann dann so beschrieben werden:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\sum_i \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi b}{a}i\right)\right]}{\sum_i} \quad (4.3.9)$$

Hier ist  $b$  die Gitterkonstante der adsorbierten Schicht,  $i$  ist eine ganze Zahl mit  $-m \leq i \leq m$ , wobei  $m$  für die Ausdehnung des betrachteten Gitterbereichs steht. Diese Summation kann durch eine Integration ersetzt werden und ergibt mit dem oben eingeführten Gitterversatz  $f = (b - a)/a$  folgende Gleichung:

$$\frac{V}{V_0} = \left[ (2m + 1) - \frac{\sin[(2m + 1)\pi(f + 1)]}{\sin[\pi(f + 1)]} \right] \left( \frac{1}{2m + 1} \right) \quad (4.3.10)$$

Das dimensionslose Potential  $V/V_0$  wird durch den Grad an Kommensurabilität der beiden Kristallgitter bestimmt. Wenn die beiden Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  gleich sind, wird Gleichung 4.3.10 zu  $0/0$ , doch lässt sich zeigen, dass der Grenzwert von  $V/V_0$  für  $f = 0$



**Abb. 4.3.4:** Schematische Darstellung des prinzipiellen Vorgehens bei der Quantifizierung der Epitaxie. Im Bild links sind die periodischen Potentiale von Substrat und Adsorbat noch weit voneinander entfernt, es existiert kein Überlapp der Oberflächenpotentiale. Das rechte Bild zeigt die Verhältnisse nach einer Annäherung der beiden Kristallsysteme. Ihre unterschiedliche Periodizität führt zum Überlapp der Oberflächenpotentiale, dunkelgrau dargestellt.

gegen Null geht. Bei einem größeren Gitterversatz  $f$  steigt  $V/V_0$  bis zu einem Maximum an und fällt dann zu einem konstanten Wert von 1 ab.

Diese Methode lässt sich auch auf zweidimensionale Grenzflächen anwenden, wenn man die oben entwickelten Größen verwendet, die die geometrische Beziehung an einer Grenzfläche beschreiben. Es gilt dann:

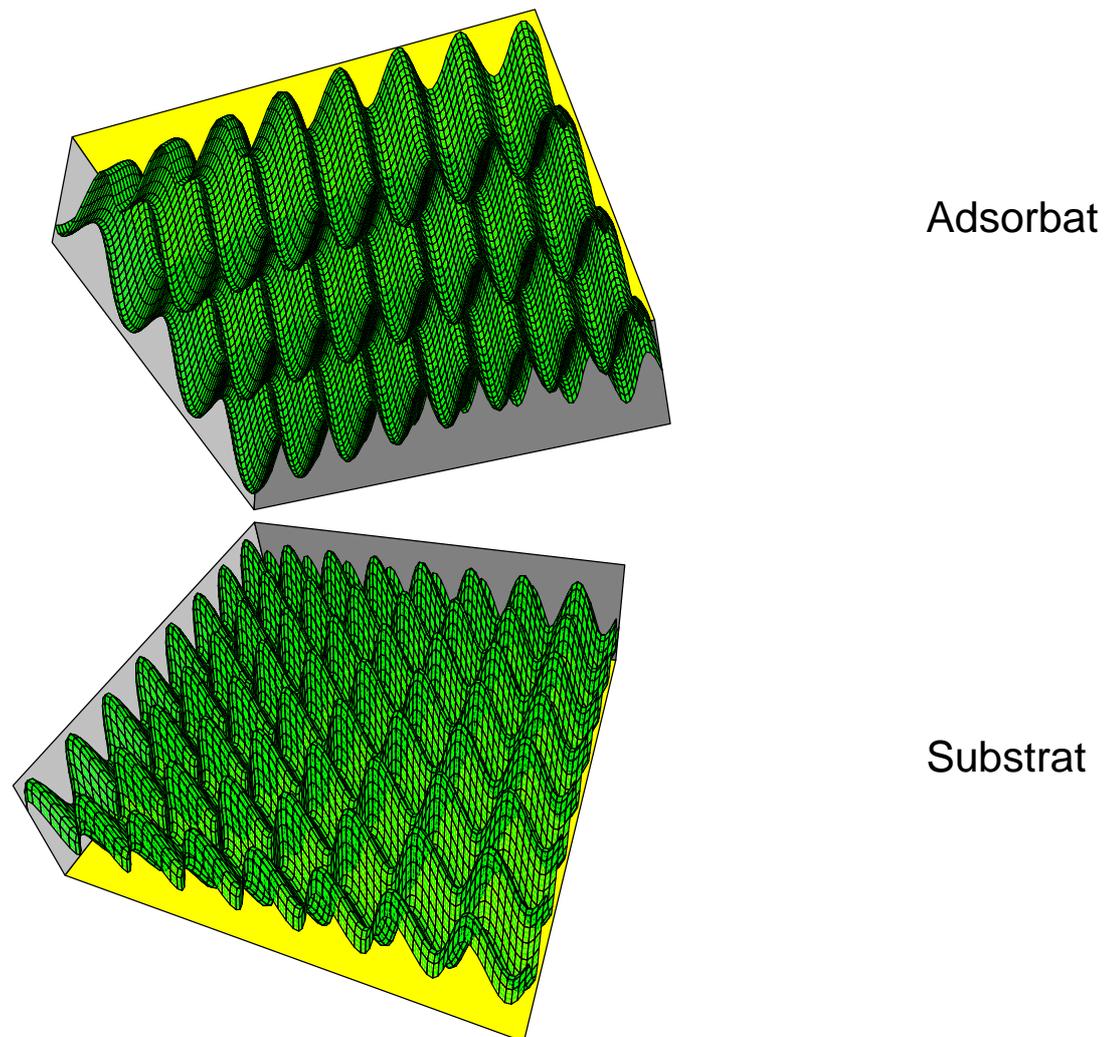
$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0} = & \left[ 2(2m+1)(2n+1) \right. \\ & \frac{\sin[(2m+1)\pi p_x] \sin[(2n+1)\pi q_x]}{\sin(\pi p_x) \sin(\pi q_x)} \\ & \left. \frac{\sin[(2m+1)\pi q_y] \sin[(2n+1)\pi p_y]}{\sin(\pi q_y) \sin(\pi p_y)} \right] \\ & \times \left( \frac{1}{2(2m+1)(2n+1)} \right) \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Hierbei wird eine Grenzfläche der Größe  $M \times N$  Adsorbat-Einheitenzellen mit  $M = 2m + 1$  und  $N = 2n + 1$  betrachtet. Die azimuthale Orientierung der beiden Kristallsysteme zueinander findet ihren Ausdruck in den Größen  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $q_x$  und  $q_y$ , die die Komponenten der Drehmatrix, wie in Gleichung 4.3.3 bis 4.3.7 angegeben, darstellen. Die hier entwickelte Gleichung erlaubt es nun, für verschiedene Azimutalwinkel  $\theta$  zwischen Substrat und Adsorbat den Grad an Epitaxie zu berechnen. Dabei ist der Rechenaufwand unabhängig von der Größe der betrachteten Grenzfläche. Es werden dabei einfach mit einem wählbaren

Inkrement die Winkel  $\theta$  variiert und für jeden Winkel die Größe  $V/V_0$  ausgerechnet. Die Winkel, bei denen  $V/V_0$  ein Minimum annimmt, sind als bevorzugte azimuthale Orientierungen anzusehen, wobei für  $V/V_0 = 0$  von echter Epitaxie gesprochen werden kann, bei  $V/V_0 = \frac{1}{2}$  liegt koinzidentes Wachstum vor.

Ward et al. konnten zeigen, dass die so gewonnenen Winkel der Vorzugsorientierung mit denen übereinstimmen, die durch eine Minimierung der Gesamtenergie gewonnen wurden. Diese Überprüfung ist allerdings nur bei einfachen Adsorbaten (hier Ar-Atome) möglich, da bei größeren Systemen der Rechenaufwand nicht mehr beherrschbar ist [21]. Außerdem zeigten AFM-Untersuchungen der gleichen Gruppe, dass sich die berechneten Orientierungen bei elektrochemisch hergestellten Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  tatsächlich einstellen [48].

Diese Methode erlaubt es, eine Vorauswahl aus möglichen Substraten zu treffen und damit den experimentellen Aufwand beim Ausprobieren neuer Substrate zu reduzieren. Sie erlaubt jedoch keine Prognose, ob es tatsächlich zu einem geordneten Wachstum kommt. Dafür sind weitere Faktoren wie z.B. Oberflächendiffusion ausschlaggebend, die in diesem Modell explizit ausgespart wurden.



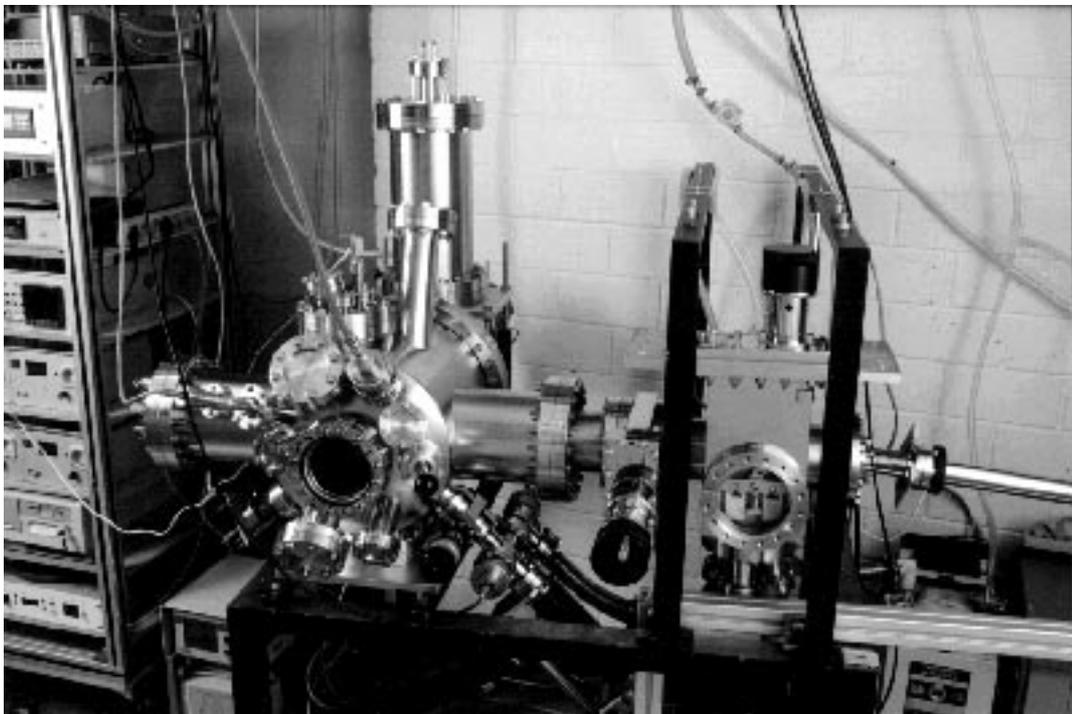
**Abb. 4.3.5:** Zweidimensionale Erweiterung des Vorgehens bei der Quantifizierung von Epitaxie. Das Schnittvolumen der Oberflächenpotentiale von Substrat und Adsorbat ist ein Maß für den Grad an Übereinstimmung der beiden Gitter.

# Kapitel 5

## Herstellung der Schichten

### 5.1 Die UHV-Aufdampfanlage

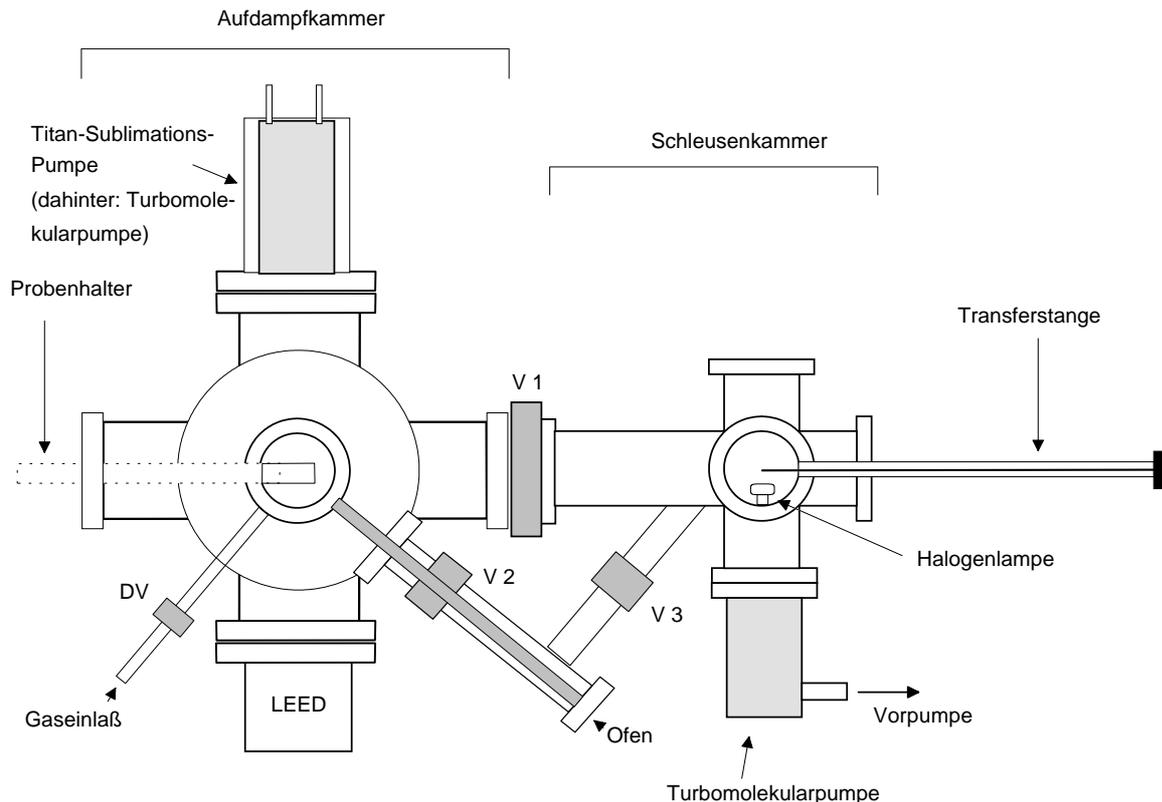
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue UHV-Aufdampfanlage konzipiert und aufgebaut. Dabei wurde im Besonderen auf die Erfahrungen und Ergebnisse in [16] und [19] aufgebaut. Besonders die Notwendigkeit des Neubefüllens der Aufdampfquelle nach jedem Aufdampfvorgang und die gleichzeitige Unmöglichkeit des Ausheizens der Quelle fanden ihren Niederschlag in der Konstruktion der Anlage, die in Abb. 5.1.1 gezeigt ist.



**Abb. 5.1.1:** Die in dieser Arbeit verwendete UHV-Aufdampfanlage

Die Anlage wurde hauptsächlich aus UHV-Standardbauteilen der Firmen Caburn-MDC

und Huntington aufgebaut. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei voneinander getrennten Teilkammern, der Schleusenkammer und der eigentlichen Aufdampfkammer. Dieser Aufbau erlaubt es, dass die Aufdampfkammer über lange Zeiträume unter UHV-Bedingungen verbleibt, was eine wesentliche Verbesserung des Enddrucks gegenüber einer immer wieder belüfteten Kammer zur Folge hat. Abb 5.1.2 zeigt den schematischen Aufbau der Aufdampfanlage mit den wesentlichen Funktionseinheiten.



**Abb. 5.1.2:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten UHV-Aufdampfanlage

Die Ventile V1, V2 und V3 (siehe Abb. 5.1.2) erlauben nicht nur eine Einschleusung der zu bedampfenden Substrate sondern auch des Aufdampfofens. Dabei ist je nach Ventilstellung von V2 und V3 das Volumen zwischen diesen Ventilen Teil der Aufdampfkammer oder der Schleusenkammer. Der Ofen selbst ist mit einem Membranbalg hinter V2 zurückziehbar und kann nach Belüften über die Schleusenkammer ausgebaut werden. Um ein Ausheizen des UHV-Bereichs der Aufdampfanlage zu ermöglichen, wurde für V2 ein geschlossen ausheizbares Plattenventil gewählt, während an die anderen Ventile nur Standardanforderungen zu stellen waren.

Die Aufdampfkammer verfügt über ein Gaseinlass-System, das es erlaubt, geregelt Iod in das UHV einzubringen. In einem kleinen Reservoir ist festes Iod gelagert, das auf Grund seines hohen Dampfdrucks leicht sublimiert und so auch ohne Heizung gasförmiges  $I_2$  in

großer Menge zur Verfügung stellt. Die Menge des zuströmenden Iods wird durch das Dosierventil DV manuell geregelt. Das verwendete Dosierventil erlaubt eine Einstellung des Kammerdrucks von  $10^{-5}$  mbar bis  $10^{-9}$  mbar. Da das Iodreservoir zur Umgebung hin abgeschlossen ist, besteht das zuströmende Gas nach kurzem Öffnen des Dosierventils zum UHV hin fast ausschließlich aus  $I_2$ . Mehr zu diesem Teil der Kammer im Abschnitt 6.4.2.

In der Schleusenkammer ist unmittelbar unter der Probenposition eine Halogenbirne angebracht. Sie dient zu einer Vorreinigung der Substrate und des Substrathalters während des Abpumpens der Schleusenkammer. Durch die Strahlungswärme werden die Substrate auf ca.  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzt, was zur Desorption von Restgasen führt. Dies verhindert ein Einschleppen von Verunreinigungen in den UHV-Bereich der Aufdampfanlage.

Die Schleusenkammer verfügt über eine Turbomolekularpumpe Balzers TPU 240 und eine Drehschieberpumpe Balzers DUO 16 B als Vorpumpe. Mit dieser Ausstattung wird ein Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar erreicht. In der Aufdampfkammer kommen eine Turbomolekularpumpe Balzers TPU 180 H mit einer Membranvorpumpe Vacuubrand MD 4TC sowie eine Titansublimationspumpe Fisons Instruments ST 22 mit  $\text{LN}_2$  Kühlschild zum Einsatz. Da in diesem Anlagenteil mit aggressivem Iod gearbeitet wird, ist die Turbomolekularpumpe mit einem Sperrgasanschluss ausgerüstet, über den die Lager mit trockenem Flaschenstickstoff gespült werden. Die Membranpumpe ist durch ihre Konstruktion unempfindlich gegen aggressive Gase. Die Titansublimationspumpe wird im Intervallmodus ohne Stickstoffkühlung betrieben und nur während des Aufdampfvorgangs zur Erhöhung des Saugvermögens gekühlt. Auch sie ist konstruktionsbedingt gegen aggressive Gase resistent. Der erreichbare Enddruck in der Aufdampfkammer liegt bei ca.  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar ohne eingeschleustem Aufdampföfen.

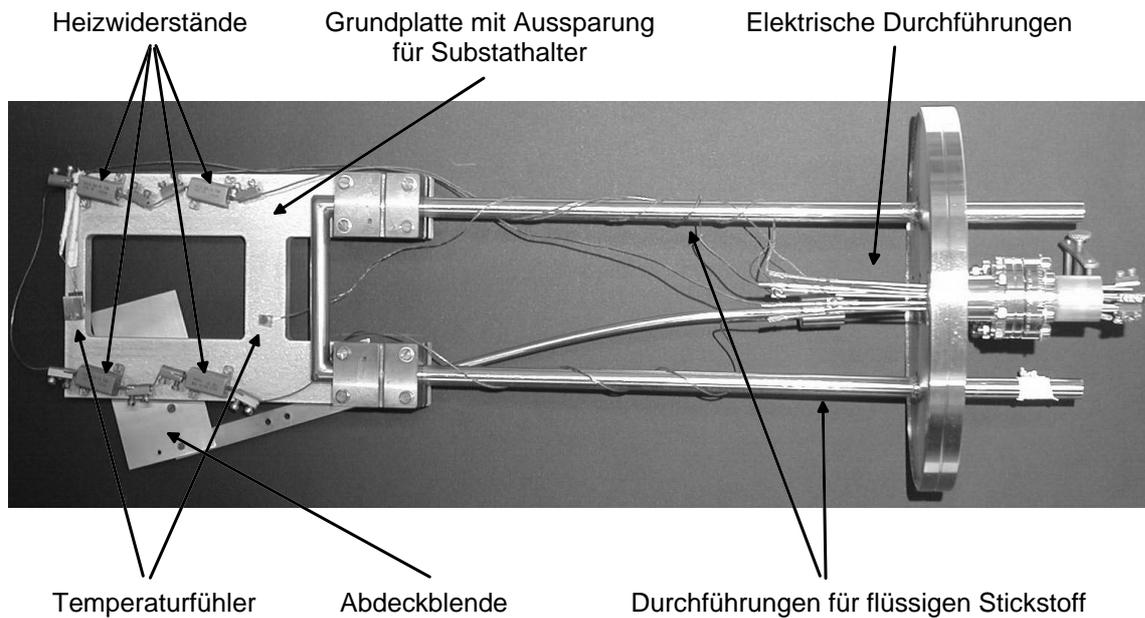
Als Verdampferquelle dient ein resistiv geheizter Ofen, der mit einem Teflontiegel bestückt ist. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement, die Regelung manuell anhand der angestrebten Aufdampfrate. Der Tiegel kann zur Kühlung von außen mit Druckluft angeblasen werden, um beim Ausheizen des Quellenraums die Temperatur des Tiegelinhalts unter  $40^{\circ}$  zu halten.

Zur Kontrolle des Schichtwachstums wird ein Schichtdickenmonitor Sycon STM-100/MF verwendet. Er ist neben dem Probenhalter so angebracht, dass er durch direkte Berührung dessen Temperatur annimmt, sofern diese nicht zu weit unter Raumtemperatur fällt. In diesem Fall kann er zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

Unter dem Probenhalter ist eine Elektronenbeugungseinrichtung (LEED) angeflanscht. Sie ist um 50 mm vertikal verfahrbar und erlaubt so in abgelassener Position ein Aufdampfen an der  $\mu$ -Metall-Abschirmung vorbei. Der Leuchtschirm der LEED-Apparatur wird von unten durch ein Sichtfenster mit einer Digitalkamera abfotografiert, deren Bilder direkt im Messrechner verarbeitet werden.

## 5.2 Der Probenhalter

Der in Abb. 5.2.3 gezeigte Probenhalter besteht im Wesentlichen aus einer 10 mm starken rechteckigen Aluminiumplatte, die eine rechteckige Aussparung aufweist. Er ist durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff und elektrische Heizung zwischen 100K und 500K temperierbar.



**Abb. 5.2.3:** Der temperierbare Probenhalter in der Draufsicht. In der Mitte der Grundplatte ist die Aussparung zu erkennen, in die der Substrathalter gelegt wird. Der Molekülstrahl kommt von unten.

In die Aussparung wird der ebenfalls aus Aluminium bestehende Substrathalter gelegt (Abb. 5.2.4), auf dem die Substrate befestigt sind. Die beiden Teile sind zum optimalen Wärmeübergang aufeinander eingeschliffen. Aluminium wurde bei der Auswahl der Materialien wegen seines geringeren Gewichts gegenüber Kupfer bevorzugt. Diese Gewichtsoptimierung war nötig, da sowohl der Proben- als auch der Substrathalter an vergleichsweise langen Hebelarmen aufgehängt sind. Die Aussparung in der Grundplatte des Probenhalters ist so dimensioniert, dass der Substrathalter mit Hilfe eines Manipulators darin verschoben werden kann, um alle Substrate in Situ mit LEED untersuchen zu können.

Die Substrate werden auf dem Substrathalter mit Metallplättchen festgeklemmt, wobei bis zu drei verschiedene Substrate gleichzeitig Platz fanden.

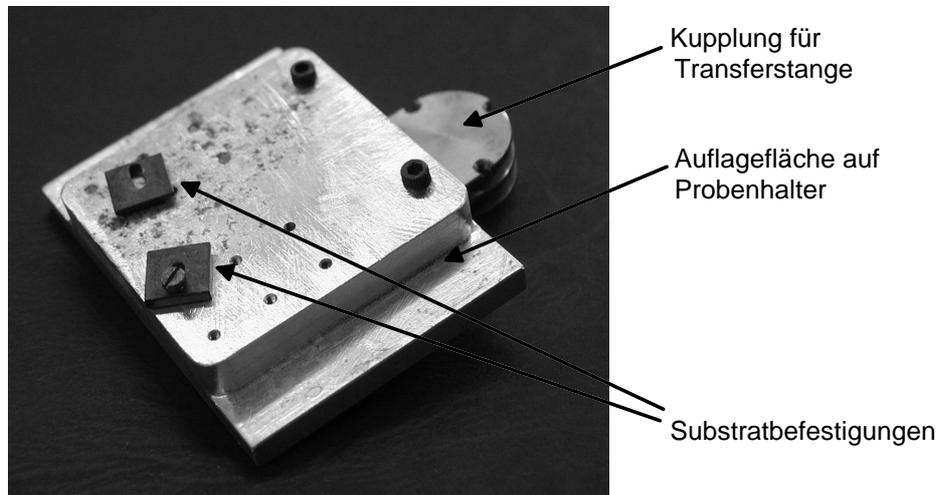


Abb. 5.2.4: Der Substrathalter mit der Unterseite nach oben gedreht.

### 5.3 Der Herstellungsprozess

Die Herstellung der Schichten erfolgt im Wesentlichen wie schon bei Moldenhauer [16], Steinl [49] und Niebling [19] beschrieben, für die Details sei auf diese Arbeiten verwiesen. Dabei beschreibt Steinl erste Versuche mit der hier beschriebenen Aufdampfkammer, die sich jedoch nicht grundsätzlich von der in [16] und [19] beschriebenen Anlage unterscheidet.

Nach der ex Situ Präparation werden die Substrate auf dem Substrathalter fixiert und im Stickstoffstrom am Greifer der Transferstange befestigt, der in die Schleusenkammer zurückgezogen ist. Gleichzeitig wird der mit zermahlenem  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  gefüllte Tiegel in den Verdampferofen eingesetzt und dieser wieder an die Kammer angeflanscht. Das Neubefüllen des Ofens vor jedem neuen Aufdampfen ist nötig, da sich der Inhalt des Tiegels durch die Erwärmung beim Aufdampfen chemisch verändert und deshalb nicht für die Herstellung weiterer Proben verwendet werden kann. Aus diesem Grund wurde auch die oben beschriebene Konstruktion gewählt, die es erlaubt, den Ofen von der Aufdampfkammer zu trennen und durch die Schleusenkammer zu evakuieren.

Nach dem Einschalten der Vakuumpumpen der Schleusenkammer wird der Substrathalter durch eine Halogenlampe geheizt, die in der Schleusenkammer angebracht ist. Ca. 6 Stunden vor dem Transfer des Substrathalters in die Aufdampfkammer wird der Membranbalg des Aufdampfofens mit einem Heißluftgebläse zur Reinigung aufgewärmt. Dabei wird der Tiegel des Ofens mit Druckluft angeblasen um eine zu starke Erwärmung des

Inhalts zu vermeiden. Da dieser Membranbalg später ein Teil der UHV-Kammer wird, ist die häufige Belüftung und das nur unvollständige Ausheizen mit dem Gebläse ein schmerzhafter Kompromis, zu dem es allerdings keine Alternative gibt. Dieser nur unvollständig gereinigte Bereich und der Ofeninhalt, der ja auch nicht ausgeheizt werden kann, sind im Wesentlichen für die Begrenzung des Enddrucks der UHV-Kammer verantwortlich.

Nach Erreichen eines stabilen Enddrucks von ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Schleusenkammer werden die Ventile zur Aufdampfkammer geöffnet und der Substrathalter mit der Transferstange auf den bereits vorgeheizten Probenhalter gesetzt. Außerdem wird der Ofen in die UHV-Kammer vorgefahren und durch V3 (siehe Abb. 5.1.2) von der Schleusenkammer getrennt. Nach dem Zurückziehen der Transferstange wird die Schleusenkammer wieder von der Aufdampfkammer abgetrennt und der zweite Ausheizschritt des Substralhatters beginnt. Dieses zweistufige Vorgehen wurde gewählt, um möglichst wenig Verschmutzungen mit dem Substrathalter in die Aufdampfkammer einzuschleppen. Insgesamt ließ sich dadurch die Zeit zur Herstellung einer Schicht um ca. einen Tag auf sechs Tage verkürzen.

Zum Aufdampfen werden die gewünschten Umgebungsbedingungen wie Substrattemperatur und Iodatmosphäre eingestellt und der Aufdampfofen geheizt. Die Aufdampfrate wird am Schichtdickenmonitor abgelesen, ihre Regelung erfolgt manuell durch Verändern der Ofentemperatur.

Nach dem Aufdampfen wird der Ofen durch Pressluft möglichst schnell wieder abgekühlt und auch der Probenhalter wird wieder auf Raumtemperatur erwärmt oder abgekühlt, je nach Temperatur beim Aufdampfen. Vor dem Öffnen der Ventile zur Schleusenkammer muss das Iod möglichst vollständig aus der Aufdampfkammer abgepumpt sein, da die Pumpen der Schleusenkammer nicht gegen aggressive Gase resistent sind. Substrathalter und Ofen werden dann in die Schleusenkammer zurückgefahren und können nach dem Belüften mit Stickstoff entnommen werden. Um eine Kontamination der Schleusenkammer mit Wasserdampf aus der Umgebungsluft zu verhindern, wird bei geöffneter Schleusenkammer der Stickstoffstrom durch das Flutventil aufrechterhalten, so dass eine Gasströmung aus der Kammer heraus gegeben ist.

## 5.4 Die Substrate

Die Substratwahl wurde von zwei wesentlichen Faktoren bestimmt. Wie schon in den früheren Arbeiten zu diesem Thema gezeigt wurde, müssen die Proben mit vertretbarem Aufwand sauber präpariert werden können und auch nach dem Aufdampfen unter Normalbedingungen an Luft stabil sein. Im Laufe der Untersuchungen kam mit der Kristallstruktur ein weiteres Kriterium für die Substratauswahl hinzu. Es stand das in Kapitel 4 beschriebene Programm zur Berechnung der Epitaxie an Grenzflächen zur Verfügung. Damit konnten gezielt Substrate ausgewählt werden, die wenigstens aufgrund

ihrer Kristallstruktur epitaktisches Schichtwachstum erwarten ließen. Tabelle 5.4.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Substrate und ihre Präparation. Quarzglas MICA und Si/SiO<sub>2</sub> wurden hauptsächlich bei den Vorversuchen an dickeren Schichten zu Beginn der Arbeit verwendet, die darauf folgenden Untersuchungen zum epitaktischen Schichtwachstum konzentrierten sich auf NaF und HOPG; mehr zu dieser Auswahl im Abschnitt 6.2.

Substrat	Präparation
Si/SiO <sub>2</sub>	Ultraschall in Azeton, Trocknen in N <sub>2</sub> -Strom
Quarzglas	Ultraschall in Azeton, Trocknen in N <sub>2</sub> -Strom
MICA	Frische Spaltfläche
HOPG	Abziehen mit Klebeband
NaF, KCl, NaCl	Frische Spaltfläche

**Tab. 5.4.1:** Zusammenstellung der verwendeten Substrate und ihrer Präparation. Zusätzlich dazu wurden alle Substrate in der Schleusenammer und der Aufdampfkammer mehrere Tage bis 200<sup>0</sup>C geheizt.



# Kapitel 6

## Ergebnisse der Messungen

### 6.1 Temperversuche in Iodatmosphäre

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Optimierung des ex Situ Temperprozesses unternommen. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit J. Steinl im Rahmen seiner Zulassungsarbeit [49] durchgeführt.

#### 6.1.1 Motivation

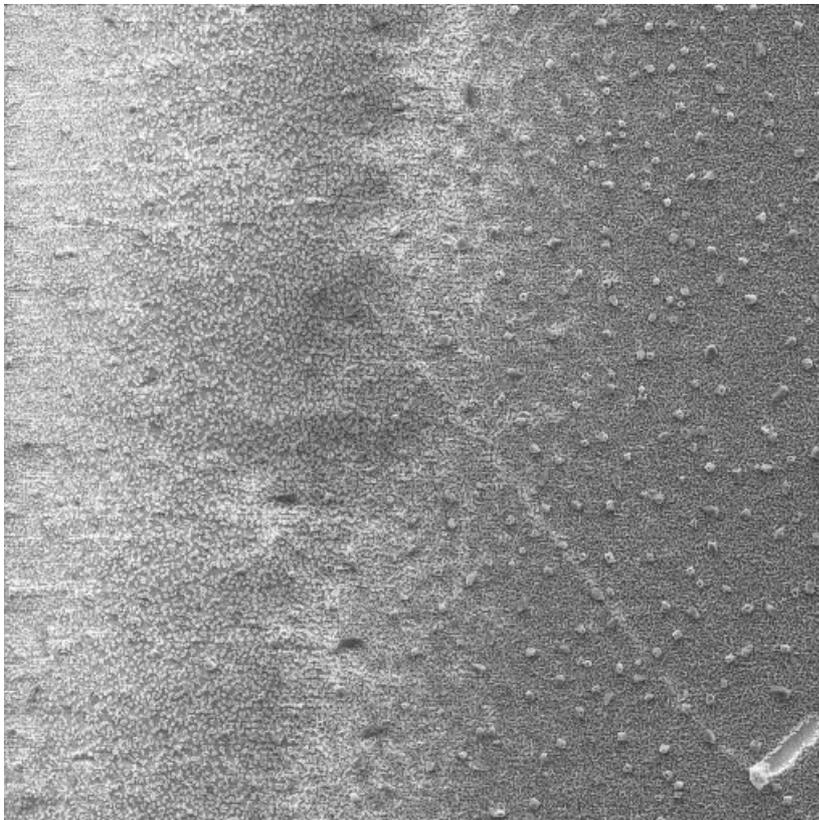
Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen waren neben der Optimierung des bekannten Temperprozesses [16] Voruntersuchungen zur Einschätzung der Erfolgsaussichten einer grundlegenden Prozessmodifikation. Deshalb wurde nicht nur das Tempern kristalliner Schichten aus  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> in Iodatmosphäre untersucht, sondern auch die Auswirkungen der Nachbehandlung nichtkristalliner Schichten getestet.

Es sollte damit die Möglichkeit eines getrennten Aufdampfens von BEDT-TTF und Iod untersucht werden. Da die Handhabung von elementarem Iod in UHV-Systemen mit großem Aufwand verbunden ist, wurde diesen Vorversuchen im Rahmen dieser Arbeit breiter Raum eingeräumt. Auch zeigten verschiedene Grundsatzüberlegungen zum epitaktischen Schichtwachstum, dass ein Aufdampfen auf ein gewärmtes Substrat einem gekühlten Substrat vorzuziehen ist. Die Verdampfungscharakteristik von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> zeigt allerdings klar, dass unter solchen Bedingungen neutrales Iod aus der Schicht verdampfen würde. Eine mögliche in Situ Kompensation dieses Iodverlusts stellt eine weitere Motivation für das hier beschriebene Vorgehen dar.

Desweiteren ist nach wie vor ungeklärt, ob sich  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> direkt, d. h. ohne nachträgliches Tempern von  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-Kristallen herstellen lässt. Das Aufdampfen der Komponenten auf ein geheiztes Substrat stellt sicherlich einen interessanten Ansatzpunkt zu diesem Thema dar.

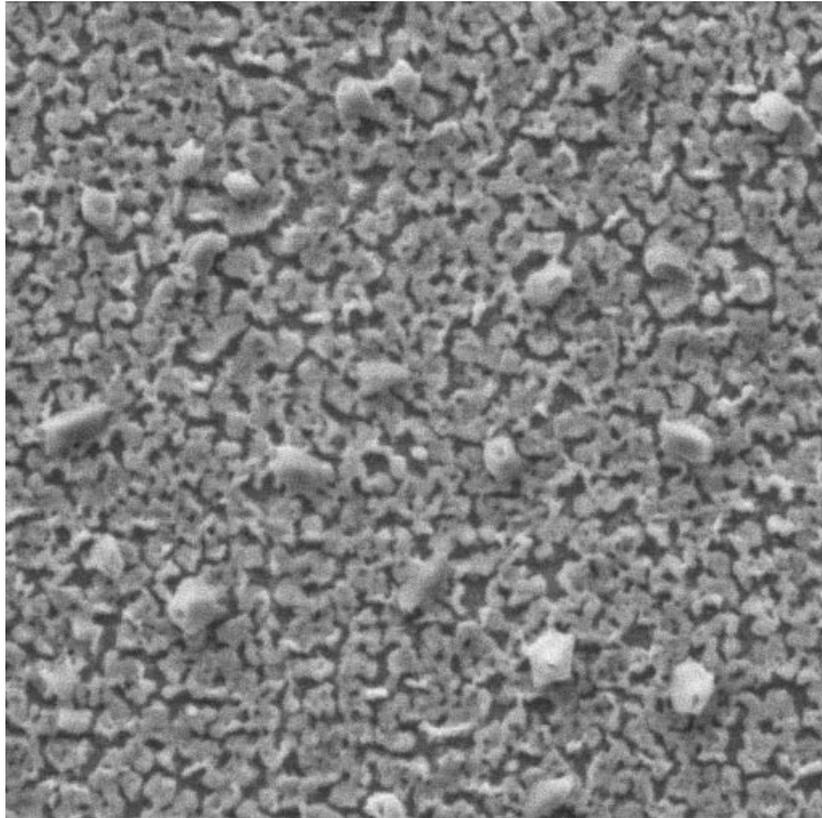
### 6.1.2 Ungetemperte Schichten

Es wurden vergleichsweise dicke Schichten von ca. 3500 Å in konventioneller Aufdampftechnik (gekühltes Substrat) hergestellt. Da mit hoher Aufdampfrate gearbeitet wurde, waren die Schichten ungeordnet, wie sich anhand fehlender Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigte. Die große Schichtdicke bei diesen Versuchen wurde gewählt, um eine ausreichende Substanzmenge für die nachfolgenden Untersuchungen zur Verfügung zu haben. Abb. 6.1.1 zeigt den Rand einer auf diese Weise hergestellten Schicht. In dem gezeigten Bereich war das Substrat durch die Befestigungsklemme teilweise abgeschattet, so dass sich der Verlauf von nomineller Schichtdicke bis zu vereinzelt auf der Oberfläche liegenden Kristalliten verfolgen lässt.



**Abb. 6.1.1:** Rand einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  (Dicke ca. 3500 Å) auf Si/SiO<sub>2</sub> mit hoher Rate aufgedampft und danach schnell auf Zimmertemperatur erwärmt. Die Kantenlänge des Ausschnitts ist 40  $\mu\text{m}$ .

Es fällt auf, dass die Schicht trotz der hohen nominellen Schichtdicke nicht geschlossen ist und dass sich in der rechten Bildhälfte größere Kristallite auf der Oberfläche befinden. Diese Kristallite sind besonders gut in Abb. 6.1.2 zu erkennen, wo sich auch zeigt, dass sie auf einer amorph adsorbierten Unterlage liegen. Die Herkunft der unter diesen Bedingungen erstmals aufgetretenen Kristallite ist nicht geklärt, doch ist eine Bildung von Clustern im Molekülstrahl sicher nicht auszuschließen. Für diese Möglichkeit spricht die offensichtliche



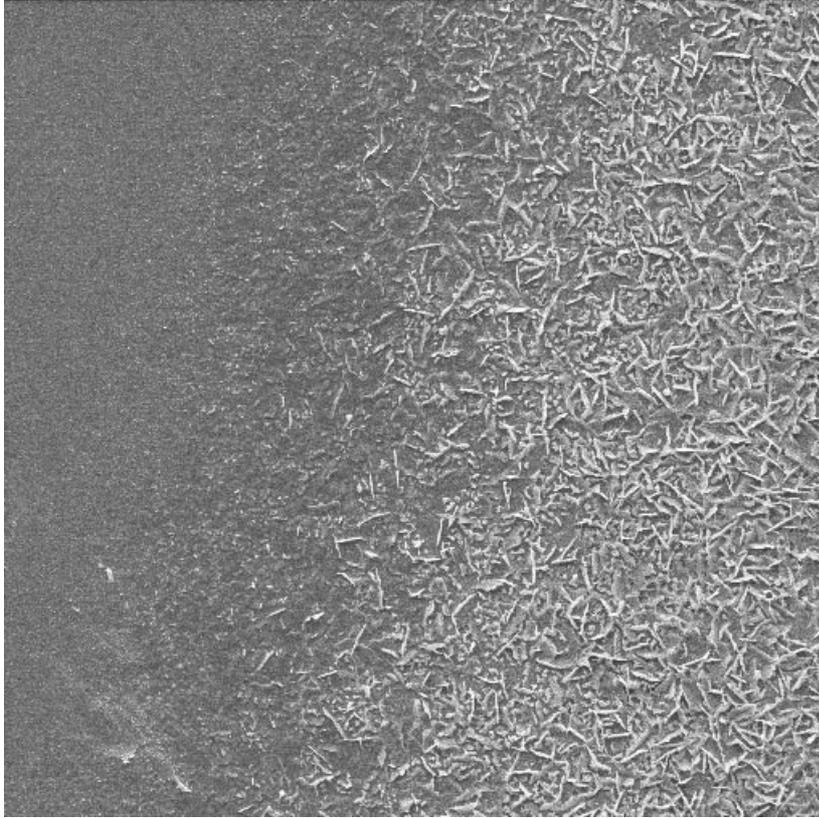
**Abb. 6.1.2:** Ca. 3500 Å (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (gleiche Schicht wie 6.1.1 auf Si/SiO<sub>2</sub> mit hoher Rate aufgedampft und danach schnell auf Zimmertemperatur erwärmt. Die Kantenlänge des Ausschnitts ist 8 μm. [50]

Separation der Kristallite von der amorphen Unterlage in Abb. 6.1.1 und Abb. 6.1.2, die bei anderen grobkristallinen Schichten bisher nicht beobachtet wurde. Auch das abrupte Ende der Kristallite zum Beginn des teilweise abgeschatteten Übergangsbereichs in Abb. 6.1.1 deutet darauf hin, dass sie schon im Strahl entstanden sind. Nach dem Auftreffen auf das Substrat war wegen ihrer Größe keine nennenswerte Oberflächendiffusion in die Übergangszone mehr möglich. Eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge im Molekülstrahl zeigt, dass bei der gewählten hohen Aufdampftrate eine solche Clusterbildung im Strahl infolge zahlreicher Stöße sicherlich zu diskutieren ist.

### 6.1.3 Tempern in Iodatmosphäre

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Schichten wurden nach der Entnahme aus der UHV-Anlage in einer Iodatmosphäre getempert. Dazu wurden sie zusammen mit einem Körnchen elementarem Iod in ein Reagenzglas gelegt, das mit einem Glasstopfen verschlossen wurde. Dieses Glas wurde dann für ca. 100 Minuten bei 90°C in einem Ofen getempert.

Abb. 6.1.3 und Abb. 6.1.4 zeigen die Oberfläche einer auf diese Weise behandelten Schicht.

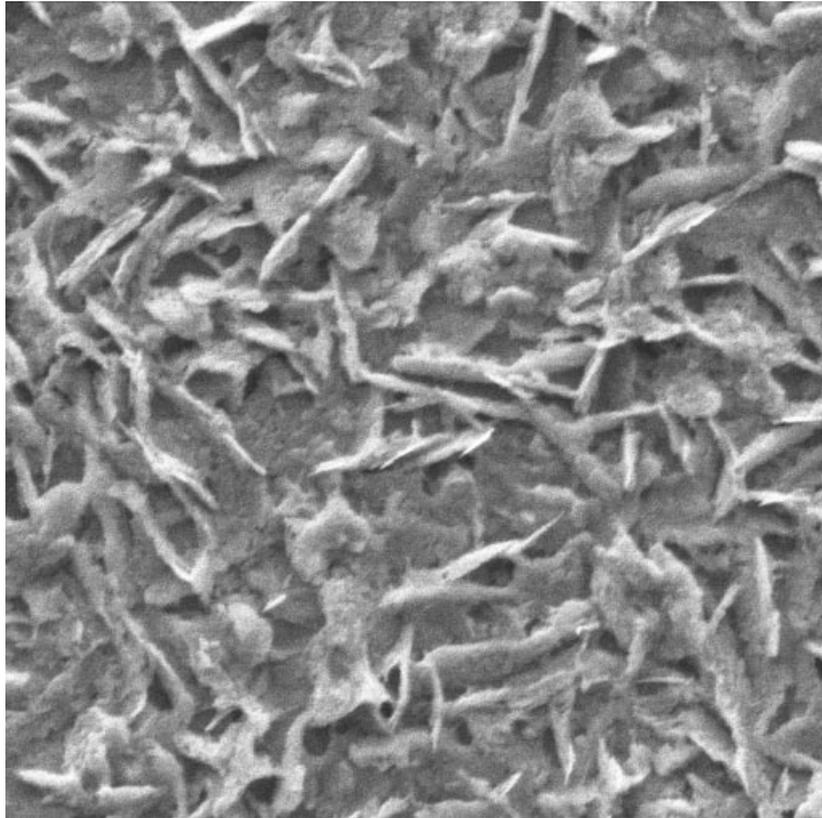


**Abb. 6.1.3:** Rand einer in Iodatmosphäre getemperten Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  (Dicke ca.  $3500 \text{ \AA}$ , gleiche Schicht wie Abb. 6.1.1) auf  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  mit hoher Rate aufgedampft und danach schnell auf Zimmertemperatur erwärmt. Die Kantenlänge des Ausschnitts ist  $40 \mu\text{m}$ .

Es hat eine drastische Veränderung der Oberfläche stattgefunden, die auf eine hohe Mobilität der adsorbierten Komponenten schließen lässt. Die vor dem Tempern vorherrschenden und von der amorphen Unterlage separierten Kristallite sind als solche nicht mehr zu erkennen. Die Schicht besteht jetzt aus flächigen bis nadelförmigen Kristalliten, die aus einer amorphen Grundlage herauszuragen scheinen. Es ist keine laterale Ordnung zu erkennen, und die Kristallite scheinen in keiner Vorzugsorientierung im Bezug zur Substratebene vorzuliegen. Diese Abwesenheit einer lateralen Vorzugsrichtung deutet darauf hin, dass kein oder nur ein geringer Einfluss des Substrats auf die Umorientierung der Schicht vorliegt.

Die Tatsache, dass die Schicht weiterhin geschlossen ist, ist allerdings mit großer Sicherheit auf die Dicke der Schicht zurückzuführen. Versuche mit dünneren Schichten zeigten, dass nach dem Aufdampfen geschlossene Schichten nach dem Tempern zu einzelnen Kristalliten separierten. Dies ist auch in Abb. 6.1.3 zu erkennen, wo die Kristallite im dünneren Randbereich der Schicht von einander separiert liegen.

Versuche mit deutlich verlängerten Temperzeiten zeigten, dass sich die Oberflächenbe-



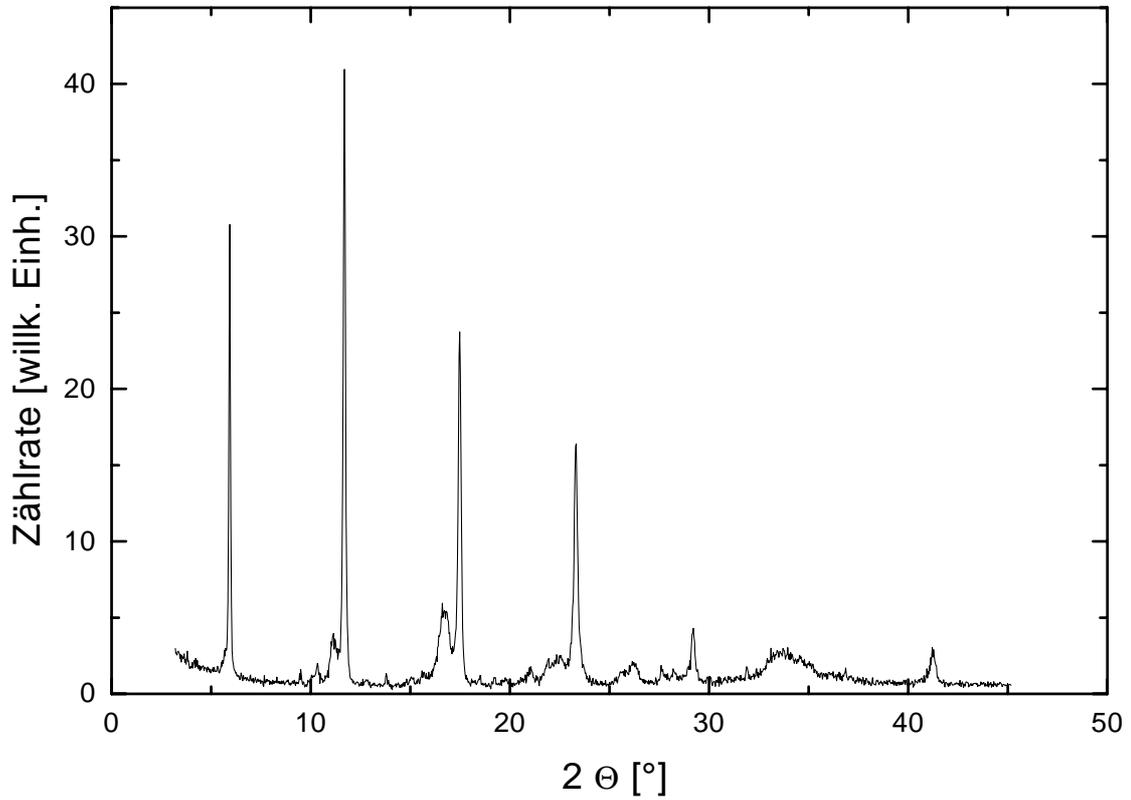
**Abb. 6.1.4:** In Iodatmosphäre getemperte Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  (Dicke ca. 3500 Å, gleiche Schicht wie Abb. 6.1.1) auf Si/SiO<sub>2</sub> mit hoher Rate aufgedampft und danach schnell auf Zimmertemperatur erwärmt. Die Kantenlänge des Ausschnitts ist 8  $\mu\text{m}$ .

schaffenheit nicht wesentlich verändert. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete Umwandlung in der Schicht nicht nur an der Oberfläche stattfindet, sondern dass auch das Volumen der Schicht durch Diffusion vollständig umgewandelt wurde.

Anhand von Röntgenbeugungsmessungen wurde untersucht, ob die getemperten Schichten im Gegensatz zu den frisch aufgedampften kristallin und im Bezug zur Substratebene geordnet sind. Abb. 6.1.5 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer in Iodatmosphäre getemperten Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in Bragg-Brentano-Geometrie.

Die stark ausgeprägten, scharfen Maxima deuten darauf hin, dass die Probe in hohem Maße kristallin und geordnet ist. Die genaue Lage der Reflexe ist in Tab. 6.1.1 zusammengestellt. Dort ist bereits eine Zuordnung der Reflexe zu den Netzebenen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  angegeben. Ebenso sind die aus der Kristallstruktur berechneten Lagen der erwarteten Reflexe angegeben.

Die gemessenen scharfen Maxima stimmen gut mit den berechneten Reflexen für eine [001]-Orientierung der Schicht auf dem Substrat überein. Auch der relativ breite Reflex bei  $2\Theta = 33,6^\circ$  lässt sich zuordnen. Er wird durch das Silizium-Substrat in [100] Orientierung



**Abb. 6.1.5:** Röntgenbeugungsaufnahme der in Iodatmosphäre getemperten Schicht aus Abb. 6.1.3 und 6.1.4. Die Schicht zeigte vor dem Tempern keine Röntgenreflexe. [50]

gemessener Reflex	berechnete Lage	reflektierende Netzebene
5,9	5,86	[001]
11,7	11,73	[002]
17,5	17,64	[003]
23,3	23,59	[004]
29,2	29,61	[005]
33,6	33,6	Si [100]

**Tab. 6.1.1:** Zusammenstellung der wesentlichen Reflexe der Röntgenbeugung aus Abb. 6.1.5. Die berechneten Werte beziehen sich auf die Kristallstruktur von  $\alpha_t$ - bzw.  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

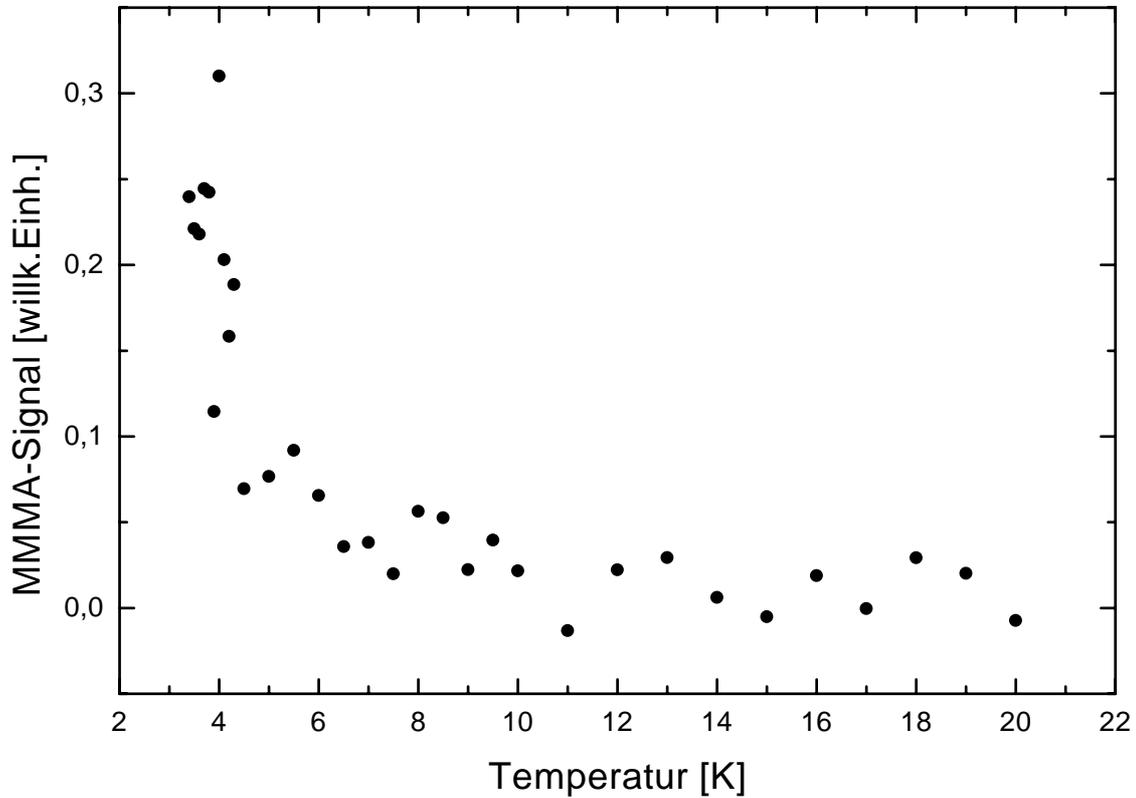
verursacht und lässt sich zur Eichung der Winkelskala des Diffraktogramms nutzen. Es fällt auf, dass der Substratreflex nur schwach ausgeprägt ist, obwohl es sich dabei um ein Stück eines hochgeordneten Silizium-Wafers aus der Halbleiterproduktion handelt. Die starke Abschwächung dieses Reflexes lässt sich einerseits auf die Dicke der Schicht zurückführen, ist aber auch ein Zeichen für die hohe Kristallinität der Schicht nach dem Tempern in Iodatmosphäre. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die Schicht nach dem Aufdampfen völlig ungeordnet war. Es wurden also die einzelnen Moleküle nicht nur an ihrem ursprünglichen Ort umorientiert wie bei der Umwandlung von der  $\alpha$ - in die  $\alpha_t$ -Phase, sondern es fand ein Materialtransport in größerem Umfang statt, der zur Ordnung in der Schicht geführt hat.

In der so entstandenen Orientierung liegen die leitfähigen Ebenen der Schicht parallel zur Substratebene. Dies entspricht genau der Orientierung, die auch bei allen anderen Versuchen zur Herstellung von  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  aufgetreten ist. Auch hier stehen die einzelnen Donormoleküle mit ihrer kurzen Seite auf der Substratoberfläche, was aber hier nur rein geometrisch zu verstehen ist. Ob die unterste Ebene der Schicht von Donormolekülen oder von I $_3^-$ -Ionen gebildet wird, ist nach wie vor nicht geklärt. Auch im Rahmen dieser Arbeit lässt sich diese Frage nicht beantworten.

Nachdem schon die Daten aus der Röntgenbeugung nahelegen, dass es sich bei der in Iod getemperten Schicht um  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  handelt, wurde die Niederfeld-Mikrowellenabsorption der Schicht gemessen. Da auch  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  genau das gefundene Reflexmuster in der Röntgenbeugung hervorrufen würde, besteht auch die Möglichkeit, dass diese Kristallphase beim Tempern entstanden ist. Die Messung in Abb. 6.1.6 zeigt eine erhöhte Mikrowellenabsorption unterhalb von 8 K, was bestätigt, dass es sich bei den Kristallen auf der getemperten Schicht um supraleitendes  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  handelt. Da die Substanzmenge sehr klein ist, schwanken die Messwerte stark, doch ist der grundsätzliche Verlauf der Mikrowellenabsorption über der Temperatur eindeutig zu erkennen. Ob auch die  $\beta$ -Phase entstanden ist, lässt sich aus dieser Messung nicht ablesen, da dies erst bei einer Temperatur von ca. 1,3 K zu einer weiter erhöhten Mikrowellenabsorption führen würde. Diese Temperatur ist mit der zur Verfügung stehenden MMA-Apparatur nicht zu erreichen.

Es ist somit ein weiterer Weg gezeigt, auf dem dünne Schichten  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  hergestellt werden können. Dieser Weg stellt weniger hohe Anforderungen an den Aufdampfprozess, was ggf. zu einer Aufwandsreduzierung bei einer späteren Schichtherstellung im technischen Maßstab führen kann. Gleichzeitig ist damit gezeigt, dass eine ex situ Nachbehandlung der aufgedampften Schichten prinzipiell möglich ist, was bei Modifikationen des Herstellungsprozesses weitere Variationsmöglichkeiten offen lässt.

Röntgenbeugung und Mikrowellenabsorption zeigen zwar, dass die getemperte Schicht aus  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  besteht, doch bleibt die Frage nach der Reinheit der Schichten. Der



**Abb. 6.1.6:** Niederfeld-Mikrowellenabsorption der in Iodatmosphäre getemperten Schicht aus Abb. 6.1.3 und 6.1.4. Die Schicht zeigte vor dem Tempern kein Signal.

amorphe Untergrund der in der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abb. 6.1.5 zu sehen ist, lässt vermuten, dass die Schicht noch andere Bestandteile aufweist, als diejenigen, die sich bisher identifizieren ließen.

Die Ramanspektren in Abb. 6.1.7 zeigen den Bereich der symmetrischen Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions. Im oberen Teil der Abbildung ist ein Spektrum gezeigt, das nach dem Tempern in Iodatmosphäre aufgenommen wurde. Das Spektrum im unteren Teil der Abbildung wurde aufgenommen, nachdem die Schicht noch einmal für 30 Minuten ohne Iod getempert wurde. Beide Spektren werden von einem starken Maximum bei  $112\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $117\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Dieses Maximum lässt sich der symmetrischen Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions zuordnen, die für die verschiedenen Kristallphasen des  $(BEDT-TTF)_2I_3$  zwischen ca.  $110\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $120\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Lage dieses Maximums ist allerdings ungewöhnlich und bestätigt die bisherigen Messungen zu den in Iod getemperten Schichten nur teilweise. Für  $\alpha_t$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$  wird dieses Maxi-

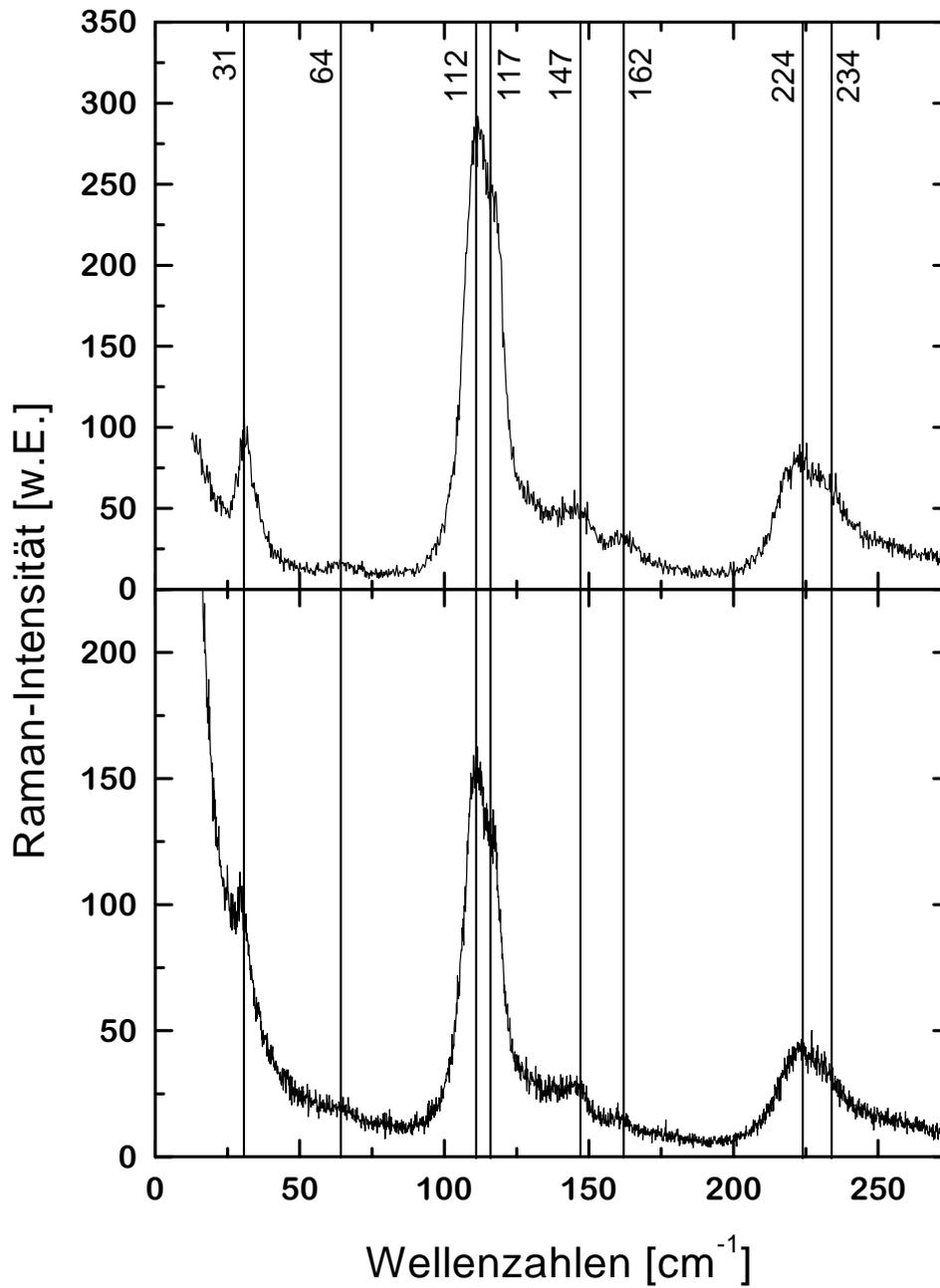


Abb. 6.1.7: Oben: Resonanzramanspektrum der in Iodatmosphäre getemperten Schicht aus Abb. 6.1.3 und 6.1.4. Unten: Dieselbe Schicht nach weiteren 30 min. Tempern ohne Iodatmosphäre.

mum bei  $121\text{ cm}^{-1}$  erwartet, wie von T. Ludwig in [29] gefunden. Allerdings erfolgten diese Messungen an getemperten elektrochemisch hergestellten Einkristallen, eine Verschiebung der Schwingung in einer dünnen Schicht ist nicht ausgeschlossen. Eine solche Verschiebung wurde allerdings bei dünnen Aufdampfschichten von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  und (BEDO-TTF) $_{2,4}$ I $_3$  bisher nicht beobachtet und ist somit auch im vorliegenden Fall nicht sehr wahrscheinlich. Ein anderer Erklärungsversuch wäre die Entstehung des amorphen 1:1-Salzes, bei dem diese Schwingung verschoben sein könnte. Dann sollte allerdings auch die von der  $\alpha_t$ -Phase stammende Linie bei  $121\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum auftauchen, was jedoch nicht der Fall ist. Außerdem wäre zu erwarten, dass sich die Linie bei weiterem Tempern ohne Iod zu den erwarteten  $121\text{ cm}^{-1}$  hin verschiebt, da sich beim Tempern zuerst aus dem 1:1-Salz das Iod löst und dabei ein 2:1-Salz entsteht.

Da zu den beiden letztgenannten Möglichkeiten bisher keine Vergleichsmessungen vorliegen, kann diese Linie hier nur dazu dienen, generell die Anwesenheit von I $_3^-$  auf der Schicht nachzuweisen, ungeachtet ihrer genauen Lage.

Das Maximum bei  $31\text{ cm}^{-1}$  lässt sich dagegen eindeutig dem  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  zuordnen. Es taucht in beiden Spektren sowohl vor als auch nach dem nochmaligen Tempern an der gleichen Stelle auf und stützt damit die Röntgenbeugungs- und Mikrowellenabsorptionsmessungen. Die Maxima bei  $224\text{ cm}^{-1}$  und  $234\text{ cm}^{-1}$  sind die ersten Harmonischen der Linien bei  $112\text{ cm}^{-1}$  und  $117\text{ cm}^{-1}$ . Für sie gilt das oben gesagte zur Lage im Spektrum.

Im Spektrum tauchen noch weitere schwache Linien auf, die sich als Kombinationen der zugeordneten Schwingungen darstellen lassen. Sie sind im Vergleich zu Messungen an Einkristallen stärker ausgeprägt, da die vergleichsweise ungeordnete Schicht eine stärkere anharmonische Kopplung der Moden erzeugt.

Die Zerstörung der Schicht, die mit dem Tempern ohne Iodatmosphäre einhergeht, lässt sich an dem stärkeren Rauschen und der verbreiterten Rayleigh-Linie im unteren Spektrum ablesen. Die Maxima selbst verändern ihre Lage nicht und ihre relative Intensität kaum. Insgesamt zeigen die Messungen an der symmetrischen Streckschwingung des I $_3^-$ -Ions, dass in der Schicht vor und nach dem zweiten Tempern I $_3^-$  vorhanden ist. Weitere Informationen, insbesondere zu einem eventuellen Gemisch verschiedener Kristallphasen, lassen sich nicht ableiten.

Die Ramanspektren in Abb. 6.1.8 zeigen den Bereich der C=C-Schwingungen der BEDT-TTF-Moleküle, wiederum im oberen Teil nach Tempern in Iod, im unteren Teil nach weiterem Tempern ohne Iod. Beide Spektren wurden im Badkryostat bei einer Temperatur von  $1,5\text{ K}$  aufgenommen um das Entweichen von Iod in Folge der Erwärmung der Probe durch das Laserlicht zu vermeiden. Wegen der geringen Substanzmenge weisen beide Spektren ein starkes Rauschen auf, obwohl sie aus gemittelten Einzelspektren bestehen, die über jeweils 10 Messtage aufsummiert wurden.

Es sind insgesamt 5 Schwingungsbanden zu erkennen, die jeweils vor und nach dem Tempern unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Diese Schwingungen lassen sich den verschiedenen Ladungszuständen des Donormoleküls zuordnen und zeigen so die Anwesenheit von BEDT-TTF-Molekülen mit anderer Ladung als  $q = +1/2$ , wie es bei  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> der Fall ist. Man sieht, dass bei der in Iod getemperten Schicht die Bande bei 1410 cm<sup>-1</sup> das Spektrum dominiert, während die Bande bei 1470 cm<sup>-1</sup> deutlich schwächer ausgeprägt ist und die bei 1510 cm<sup>-1</sup> kaum zu erkennen ist. Tabelle 6.1.2 zeigt im Einzelnen, wie sich die an der Schicht gemessenen Schwingungsbanden den Ladungszuständen des BEDT-TTF Moleküls zuordnen lassen.

Die Schicht besteht also noch aus anderen Bestandteilen als  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, wie es die Ergebnisse der Röntgenbeugung und der Mikrowellenabsorption vermuten lassen. Tatsächlich enthält die Schicht einen großen Anteil an einfach positiv geladenen BEDT-TTF, was angesichts des Iodüberschusses beim Tempern nicht verwundert, da zum Erreichen dieser Oxidationsstufe mehr Iod benötigt wird. Die schwächer ausgeprägte Bande bei 1470 cm<sup>-1</sup> zeigt die Anwesenheit von 0,5 fach positiv geladenem BEDT-TTF, wie es in der  $\alpha_t$ -Phase vorliegt. Diese Bande stützt also die Vermutung, dass es sich bei der getemperten Schicht um  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> handelt. Die sehr schwach ausgeprägte Bande bei 1510 cm<sup>-1</sup> zeigt, dass trotz des Temporns in Iodatmosphäre auch neutrales BEDT-TTF in der Schicht enthalten ist. Inwieweit dieses neutrale BEDT-TTF durch einen Iodverlust zwischen Tempern und der Raman-Messung entstanden ist, kann aus diesen Messungen nicht abgeschätzt werden, doch zeigt die Erfahrung mit dünnen Schichten, dass dieser Verlust schon bei Raumtemperatur auftritt.

Insgesamt zeigt das obere Spektrum in Abb. 6.1.8, dass die frisch in Iod getemperte Schicht aus einem Gemisch verschiedener Radikalkationensalze des BEDT-TTF besteht. Davon ist aber nur die  $\alpha_t$ -Phase bezüglich der Substratebene kristallin geordnet, so dass sie in der Röntgenbeugung ein Signal liefert. Die anderen Bestandteile der Schicht sind nicht geordnet und so auch nicht in der Röntgenbeugung zu erkennen.

Nach weiterem Tempern zeigen die Schichten das erwartete Verhalten. Das untere Spektrum in Abb. 6.1.8 zeigt einen deutlichen Rückgang der Bande bei 1410 cm<sup>-1</sup>, das 1:1 Salz des BEDT-TTF verliert also Iod. Dieser Iodverlust zeigt sich auch in der Mitte des Spektrums, wo jetzt die Banden bei 1470 cm<sup>-1</sup> und 1490 cm<sup>-1</sup> dominieren. Sie repräsentieren das 2:1 Salz, damit u.a. das  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Auch das Anwachsen der Banden bei 1510 cm<sup>-1</sup> und 1555 cm<sup>-1</sup> zeigt den Iodverlust beim Tempern an, in dessen Folge neutrales BEDT-TTF auf der Schicht zurückbleibt.

Als Fazit der Raman-Messungen an den in Iodatmosphäre getemperten Schichten lässt sich festhalten, dass sie im Wesentlichen die Aussagen der Röntgendiffraktometrie und der Mikrowellenabsorption bestätigen. Die Lage der symmetrischen Streckschwingung des I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions gibt zwar noch ein Rätsel auf, doch zeigt sie wenigstens, dass es zum Ladungsübert-

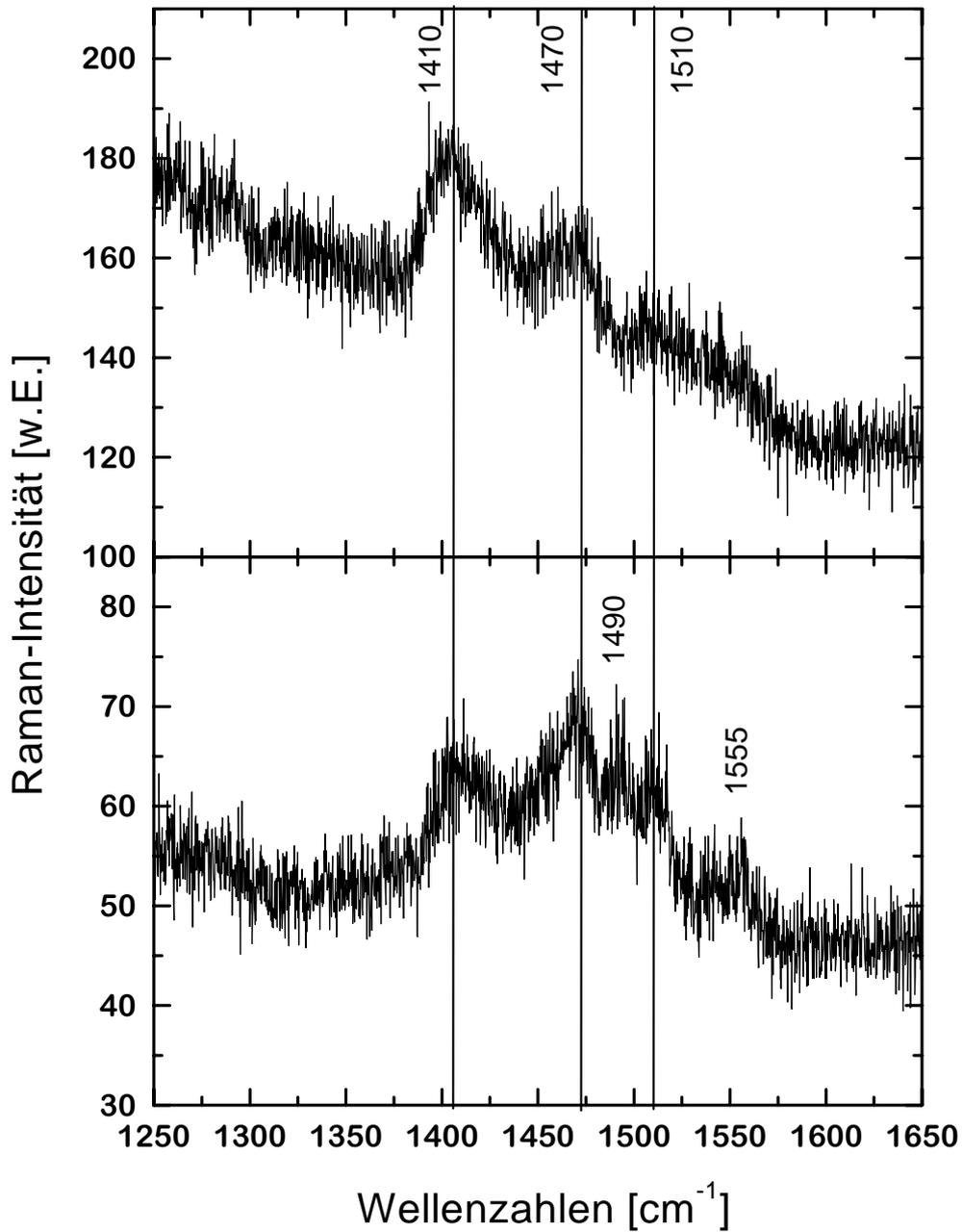


Abb. 6.1.8: Oben: Schwingungs-Ramanspektrum der in Iodatmosphäre getemperten Schicht aus Abb. 6.1.3 und 6.1.4. Unten: Dieselbe Schicht nach weiteren 30 min. Tempern ohne Iodatmosphäre

Schwingungsbande	Ladung des BEDT-TTF
1410 $\text{cm}^{-1}$	$q = +1$
1470 $\text{cm}^{-1}$	$q = +1/2$
1490 $\text{cm}^{-1}$	$q = +1/2$
1510 $\text{cm}^{-1}$	$q = 0$
1555 $\text{cm}^{-1}$	$q = 0$

**Tab. 6.1.2:** Zuordnung der C=C Schwingungsbanden aus Abb. 6.1.8 zu verschiedenen Ladungszuständen des BEDT-TTF Moleküls.

rag gekommen ist und sich ein Radikalkationensalz gebildet hat. Die Untersuchung der C=C-Schwingungen zeigt, dass sich beim Tempern in Iodatmosphäre ein Gemisch aus dem 1:1-Salz, dem 2:1-Salz und neutralem BEDT-TTF gebildet hat. Bei weiterem Tempern ohne Iod verschiebt sich der Schwerpunkt des Gemisches durch den Verlust von Iod zu niedrigeren Oxidationsstufen des BEDT-TTF. Die auf diese Art hergestellten Schichten zeigen also das gleiche Verhalten wie elektrochemisch hergestellte Kristalle und konventionell hergestellte Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ .

Insgesamt haben die Vorversuche zur Modifikation des Aufdampfprozesses gezeigt, dass es möglich ist, kristalline geordnete und supraleitende Schichten von  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  herzustellen ohne eine geordnete Schicht aus  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  als Ausgangsbasis für die Transformation zu benötigen. Damit kann der von Moldenhauer entwickelte Aufdampfprozess mit seinen kritischen und einschränkenden Parametern ggf. modifiziert werden.

## 6.2 Epitaxiesimulation

Zur Ermittlung von Substraten mit geeigneter Kristallstruktur wurden Simulationen der Epitaxie von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Dabei wurden die geometrischen Verhältnisse beim Wachstum der häufigsten Kristallphasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf verschiedenen Substraten untersucht. Es wurde die in Abschnitt 4.3 vorgestellte Methode angewendet, die nur die geometrischen Verhältnisse an der Grenzfläche von Substrat und Adsorbat betrachtet.

Ein Schwerpunkt war dabei die  $\alpha$ -Phase als einzige bisher beobachtete durch Aufdampfen erzeugte kristalline Phase der Radikalkationensalze von BEDT-TTF und Iod. Desweiteren wurden die gleichen Simulationen mit den Strukturdaten der  $\beta$ -Phase durchgeführt, da deren Kristallstruktur der  $\alpha_t$ -Phase entspricht, die ebenfalls schon als kristalline Schicht hergestellt wurde, wenn auch nicht durch direktes Aufdampfen sondern durch Tempern von aufgedampften Schichten [17]. Außerdem war die  $\beta$ -Phase von M. D. Ward durch Elektrokristallisation in Monolagen epitaktisch hergestellt worden [48].

Als Substrate wurden sowohl Metalle als auch Ionenkristalle ausgewählt. Aus Zeit- und Kapazitätsgründen wurden nur diejenigen Substratoberflächen in Betrachtung gezogen, die sich ohne aufwendige Präparation herstellen lassen. Bei den Ionenkristallen sind dies die niedrig indizierten Ebenen, die sich durch einfaches Spalten präparieren lassen, bei Metallen die kommerziell erhältlichen Orientierungen, ebenfalls mit niedriger Indizierung. Außerdem wurde die [0001]-Oberfläche von HOPG untersucht, die sich durch einfaches Abziehen mit Klebeband hervorragend präparieren lässt.

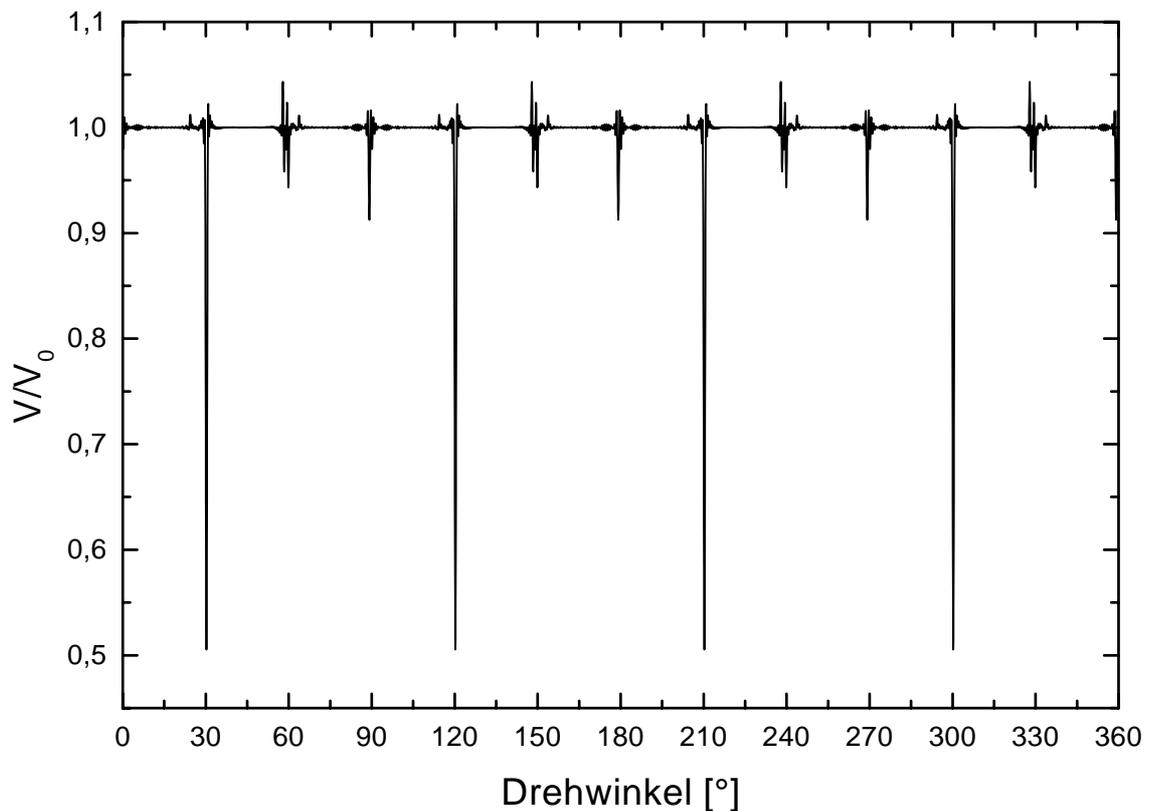
Ebenfalls aus Kapazitätsgründen wurde nur die [001]-Orientierung der jeweiligen Kristallphasen betrachtet. Dies ist die einzige bisher bei dünnen Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  beobachtete Orientierung, so dass eine Konzentration darauf sinnvoll erscheint. Ein Schichtwachstum in dieser Orientierung ist auch naheliegend, da der schichtartige Aufbau der  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ -Kristalle die natürliche Wachstumsrichtung senkrecht zum Substrat adaptiert. Die Ergebnisse mit  $(\text{BEDO-TTF})_{2,4}\text{I}_3$ , bei denen das Schichtwachstum in [10 $\bar{1}$ ]-Orientierung erfolgt, widersprechen diesem Ansatz nicht [19]. Denn es ist genau diese Orientierung, in der die inkommensurablen Kristallgitter des BEDO-TTF und des  $\text{I}_3$  eine gemeinsame Ebene parallel zur Substratebene aufweisen [51], was letztendlich die oben beschriebene Beschränkung auf die [001]-Orientierung bei  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  unterstützt.

Außerdem sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die Aussagekraft dieser Betrachtungen nur begrenzt ist, da es sich um eine rein geometrische Untersuchung handelt. Das tatsächliche Wachstum der Schichten ließe sich besser mit einer Methode voraussagen, die auch die Natur und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat in Betracht zieht. Eine solche Methode steht für Radikalkationensalze mit ihrer starken CT-Wechselwirkung und ihren großen Einheitszellen bisher nicht zur

Verfügung. Trotz dieser Einschränkung bietet diese Methode einen ersten Anhaltspunkt, bei welchen Substraten Aussicht auf epitaktisches Wachstum besteht.

### 6.2.1 Wachstum der $\alpha$ -Phase

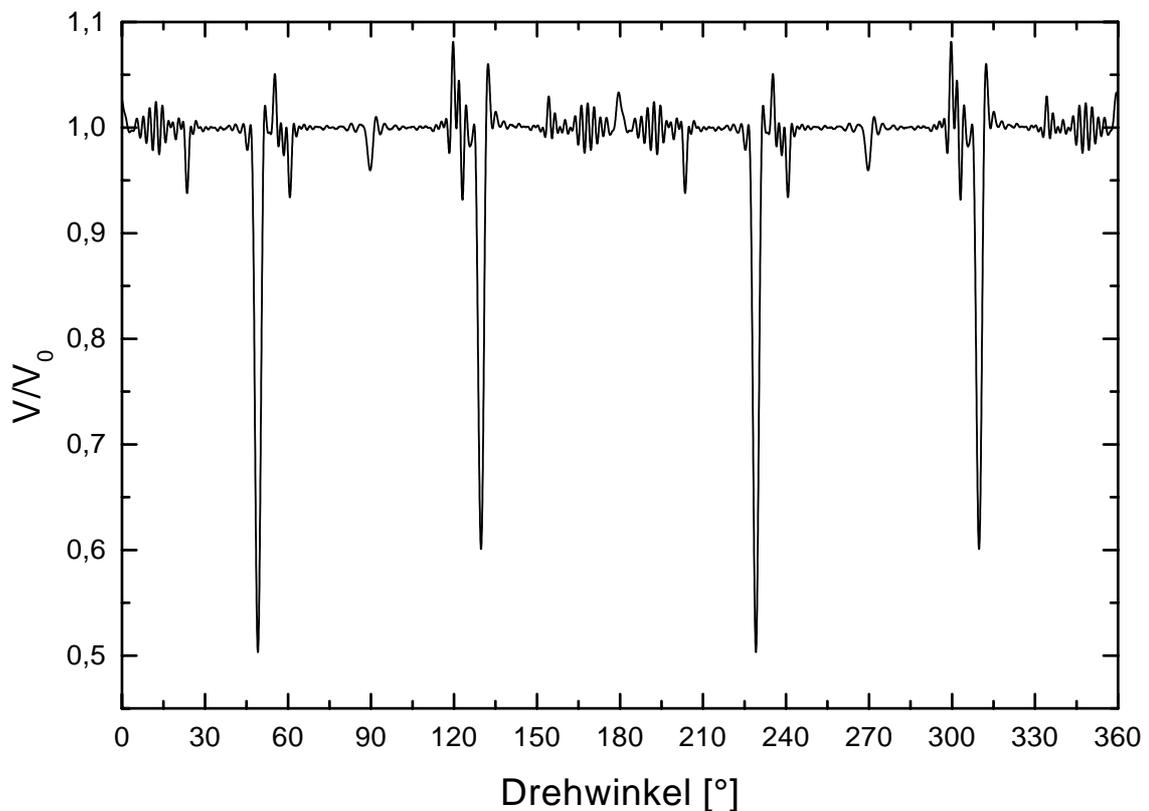
Am Ende dieses Abschnitts ist eine Übersicht über die betrachteten Substrate und die Ergebnisse der Epitaxiesimulation aufgeführt. Hier an dieser Stelle sind nur die Ergebnisse herausgegriffen, bei denen wenigstens Koinzidenz im Schichtwachstum zu erwarten ist. Dies sind Systeme, bei denen das Verhältnis  $V/V_0$  gleich 0,5 oder nur wenig größer ist.



**Abb. 6.2.9:** Epitaxiesimulation von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung auf NaF [001]

Abb. 6.2.9 zeigt den Verlauf von  $V/V_0$  bei der Drehung der Einheitszelle von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung auf der [001]-Oberfläche von NaF. Der angegebene Drehwinkel bezieht sich auf die Verdrehung der a-Achse des Adsorbats gegenüber der a-Achse des Substrats. Deutlich zu sehen sind vier ausgeprägte Minima bei Drehwinkeln von  $30, 25^\circ$ ,  $120, 25^\circ$ ,  $210, 25^\circ$  und  $300, 25^\circ$ . Es liegen damit vier Vorzugsorientierungen

der Einheitszelle des Adsorbats auf dem Substrat vor, die jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Aufgrund der kubischen Kristallstruktur von NaF lassen sich die vier Minima auf eine einzige Vorzugsorientierung zurückführen. Falls es also bei diesem System zu epitaktischem Schichtwachstum kommen sollte, sollten im Idealfall vier verschiedene Domänen der Schicht zu beobachten sein. Das Verhältnis  $V/V_0$  beträgt in den Minima der Kurve ca. 0,51, was einer koinzidenten Struktur entspricht.



**Abb. 6.2.10:** Epitaxiesimulation von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung auf CaI $_2$  [010]

Abb. 6.2.10 zeigt die Epitaxiesimulation von  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung auf der CaI $_2$  [010]-Oberfläche. Auf diesem Substrat zeigen sich zwei Paare von Minima im Abstand von  $180^\circ$ . Die beiden tiefsten Minima liegen bei  $49,2^\circ$  und  $229,2^\circ$  und weisen ein  $V/V_0$  von 0,50 auf, was eine koinzidenten Geometrie der Grenzfläche bedeutet. Die beiden anderen Minima mit einem  $V/V_0$  von 0,60 liegen bei  $129,8^\circ$  und  $309,8^\circ$ . Dieses Bild spiegelt die zweizählige Symmetrie der [010]-Oberfläche von CaI $_2$  wider, es lässt für den Fall erfolgreicher Epitaxie ein Schichtwachstum mit einer zwei-Domänen Struktur

erwarten.

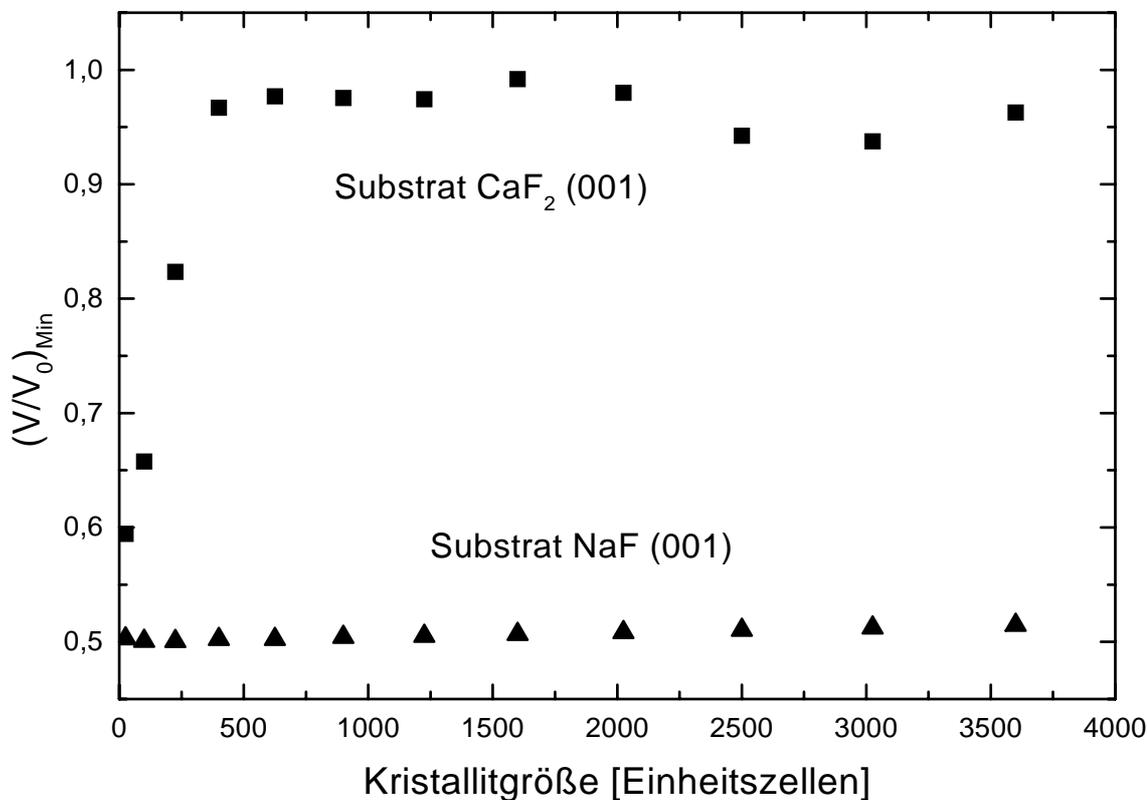
Betrachtet man nur dieses Ergebnis, so bietet  $\text{CaI}_2$  als Substrat beste Aussichten für ein Wachstum von  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  mit substratinduzierter Ordnung. Vor allem die beiden tiefen Minima sind mit  $V/V_0 \approx 0,50$  so niedrig, dass sie koinzidentes Schichtwachstum über größere Flächen erwarten lassen. Allerdings ist  $\text{CaI}_2$  wie die meisten anderen untersuchten Alkali-Iodide sehr hygroskopisch und deshalb nicht als Substrat für die vorgesehenen Untersuchungen geeignet. Dies geht so weit, dass es so viel Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, dass es sich selbst auflöst. Dabei ist weniger die Schichtherstellung mit der vorhergehenden Präparation selbst das Problem. Diese kann unter dem Einsatz einer Handschuhbox in einer hinreichend trockenen Atmosphäre durchgeführt werden. Unmöglich ist aber die anschließende Untersuchung der Schichten *ex Situ*, da für diese Apparaturen keine Möglichkeit besteht, unter Luftabschluss zu arbeiten. So wurde im Folgenden darauf verzichtet,  $\text{CaI}_2$  als Substrat zu verwenden.

Bei der simulierten Drehung der Einheitszellen des Adsorbats gegen die des Substrats trat ein möglicher systematischer Fehler der angewendeten Methode zu Tage. In die Berechnung des Pseudopotentials  $V/V_0$  geht die Zahl der betrachteten Einheitszellen des Adsorbats ein. Bei der Simulation sehr weniger (z.B.  $2 \times 2$ ) Einheitszellen kann fälschlicher Weise ein sehr niedriges  $V/V_0$  berechnet werden, das dem Betrachter auf den ersten Blick eine koinzidente Grenzfläche suggeriert. Erst die Vergrößerung der Zahl der betrachteten Einheitszellen kann zeigen, ob tatsächlich Koinzidenz vorliegt. Bei echter Koinzidenz liegt das Minimum des Pseudopotentials  $V/V_0$  unabhängig von der betrachteten Kristallitgröße bei ca. 0,5, in anderen Fällen steigt es mit wachsender Kristallitgröße stark an und zeigt damit an, dass die anfängliche Koinzidenz nur scheinbar vorhanden war.

Abb. 6.2.11 zeigt, wie  $V/V_0$  bei der Simulation von  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  von der Größe der betrachteten Kristallite beeinflusst wird. Die Dreiecke im unteren Bereich des Diagramms zeigen den Verlauf bei  $\text{NaF}$  als Substrat. Es liegt echte Koinzidenz vor, das Minimum von  $V/V_0$  liegt konstant bei ca. 0,5, was aufgrund der Translationssymmetrie in Kristallen auch zu erwarten ist.

Die Quadrate im oberen Teil des Diagramms dagegen zeigen den Verlauf bei  $\text{CaF}_2$  als Substrat. Bei einer Fläche von 25 Einheitszellen liegt das Minimum von  $V/V_0$  unter 0,6, was zwar keine vollständige Koinzidenz bedeutet, doch immerhin eine gewisse Ähnlichkeit der Kristallgitter signalisiert. Betrachtet man jedoch eine größere Zahl von Einheitszellen, so wächst das Minimum von  $V/V_0$  schnell gegen 1, was die wahren geometrischen Verhältnisse wiedergibt. Dies ist leicht nachzuvollziehen, da sich das Pseudopotential  $V/V_0$  ja als das Häufigkeitsverhältnis der Adsorbataatome an günstigen Adsorbatsplätzen zu denen an ungünstigen Plätzen interpretieren lässt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten betragen die Kantenlängen der Kristallite teilweise mehrere Tausend Einheitszellen. Deshalb kann nur die Simulati-



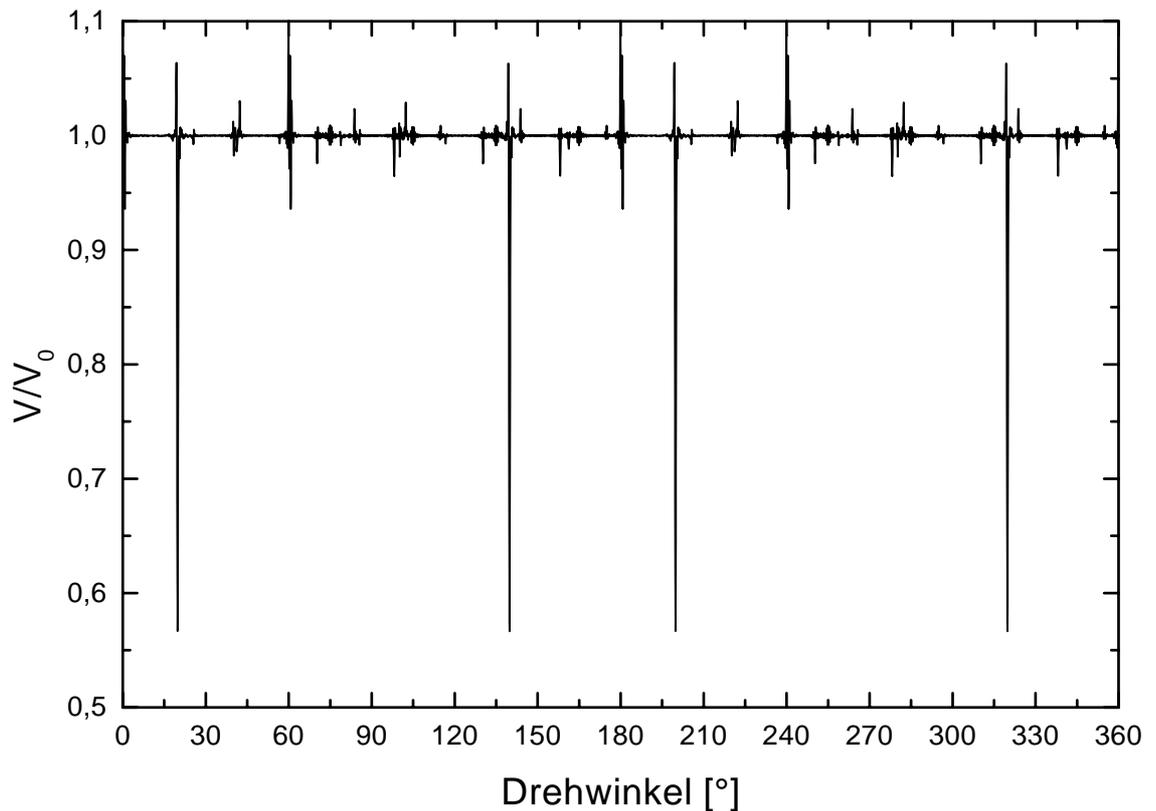
**Abb. 6.2.11:** Abhängigkeit des Minimums des Pseudopotentials  $V/V_0$  von der Größe der simulierten Kristallite.

on möglichst großer Kristallite Hinweise auf die tatsächliche Geometrie der Grenzfläche geben.

### 6.2.2 Wachstum der $\beta$ - oder $\alpha_t$ -Phase

Da von  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  keine vollständig gelöste Kristallstruktur vorliegt, wurden für diese Untersuchungen die Strukturdaten der  $\beta$ -Phase verwendet. Es wurden dieselben Substrate wie bei der  $\alpha$ -Phase betrachtet. Ziel dieses Vorgehens war es, Substrate zu finden, die sowohl das kristalline und möglichst epitaktische Wachstum der  $\alpha$ -Phase als auch durch ihre Kristallstruktur die Umwandlung in  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  unterstützen. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen vor und nach der Umwandlung lassen dies zwar unwahrscheinlich erscheinen, doch besteht rechnerisch die Möglichkeit, durch eine Drehung der Einheitszelle auf dem Substrat wiederum eine koinzidente Orientierung zu finden. Eine solche Umorientierung ohne Substrateinfluss wurde ja bereits mehrfach beobachtet,

so dass eine wesentliche Verbesserung der Schichtqualität bei Unterstützung durch die Substratgeometrie möglich scheint.



**Abb. 6.2.12:** Epitaxiesimulation von  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung auf HOPG.

Abb. 6.2.12 zeigt das Simulationsergebnis für  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  auf HOPG. Es sind vier scharfe deutliche Minima zu erkennen, die bei Drehwinkeln von  $19,85^\circ$ ,  $139,85^\circ$ ,  $199,85^\circ$  und  $319,85^\circ$  liegen. Es handelt sich dabei um zwei Winkelpaare, die jeweils um  $180^\circ$  verdreht sind. Damit wären bei epitaktischem Wachstum zwei gegeneinander verdrehte Orientierungen der Schicht auf dem Substrat zu erwarten.

Eine solche Domänenstruktur wurde bei dem betrachteten System bereits von M. D. Ward durch Elektrokristallisation hergestellt und im Rasterkraftmikroskop abgebildet, womit die grundsätzliche Anwendbarkeit dieser Methode gezeigt ist [48]. Da es sich bei der Elektrokristallisation aber um einen völlig anderen Prozess als bei der Vakuumsublimation handelt, sei vor einer Verallgemeinerung der Ergebnisse gewarnt.

### 6.2.3 Zusammenfassung und Bewertung der Simulationsergebnisse

Das Wachstum der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  wurde auf verschiedenen Substratoberflächen simuliert. Die  $\alpha$ -Phase zeigte auf NaF [001] und auf  $\text{CaI}_2$  [010] eine annähernd koinzidente Geometrie der Grenzfläche. Diese Koinzidenz trat auch bei der Simulation größerer Kristallite auf den betreffenden Oberflächen auf, so dass ein Schichtwachstum in substratinduzierter lateraler Ordnung erwartet werden kann. Bei der  $\beta$ -Phase zeigte die Simulation nur auf HOPG (0001) eine koinzidente Grenzflächen-Geometrie.

Es wurde kein Substrat gefunden, auf dem sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Phase eine koinzidente Geometrie der Grenzfläche aufweisen. Ein solches Substrat wäre ideal für detaillierte Untersuchungen des Schichtwachstumsprozesses der  $\alpha$ -Phase während des Aufdampfens und der Umwandlung in die  $\alpha_t$ -Phase durch späteres Tempern der Schicht.

Da  $\text{CaI}_2$  aus den oben genannten Gründen nicht als Substrat geeignet ist, bleiben als Ergebnis der durchgeführten Simulationen nur zwei Substrate übrig, die von ihrer Oberflächenstruktur her epitaktisches Schichtwachstum erwarten lassen. Da sie jeweils für verschiedene Phasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  geeignet erscheinen, werden die Ergebnisse mit NaF und HOPG als Substrat nur schwer miteinander zu vergleichen sein.

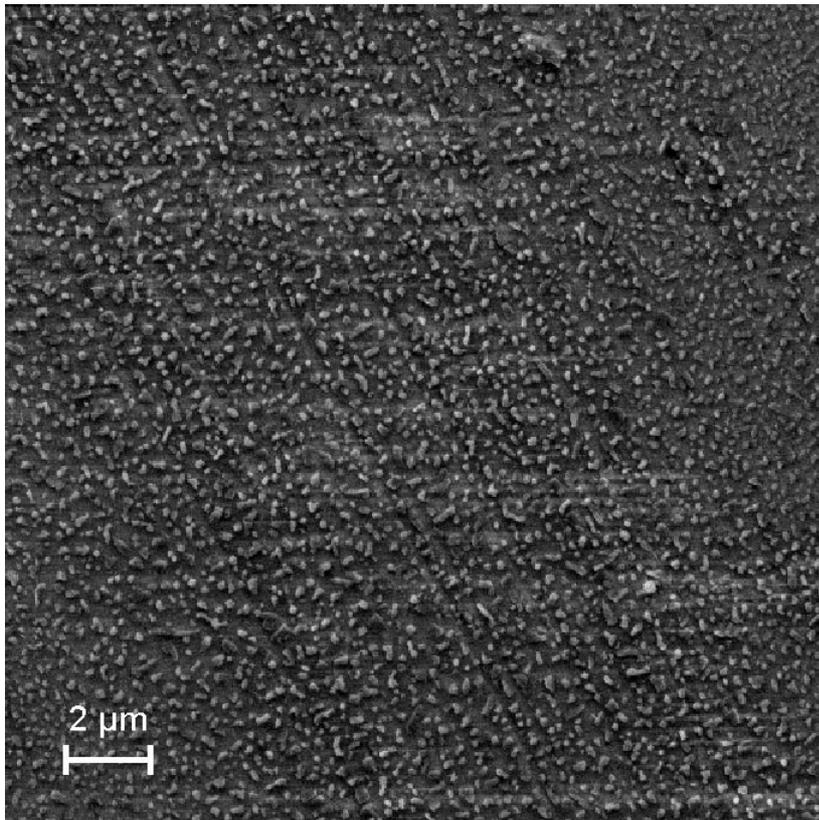
Tabelle 6.2.3 zeigt eine Übersicht der Substrate, für die das Wachstum der beiden Kristallphasen simuliert wurde. Die weitaus meisten von ihnen zeigen keine Koinzidenz und sind somit keine Kandidaten für weitere Untersuchungen. Dies zeigt, dass die angewendete Methode trotz ihres einfachen Modells in der Lage ist, bei einer Vorauswahl der Substrate zu helfen. Dies ist angesichts des hohen Aufwands unentbehrlich, der mit der Herstellung der Schichten im UHV verbunden ist.

Substrat und Orientierung	$\alpha$ -Phase	$\beta$ ( $\alpha_t$ )-Phase
Ag [100]	0,92	0,98
Al [100]	0,99	0,99
Au [100]	0,83	0,90
C (HOPG) [0001]	0,97	0,52
CaF <sub>2</sub> [100]	0,94	0,99
CaI <sub>2</sub> [010]	0,50	0,99
Cu [100]	0,98	0,99
KBr [100]	0,99	1,0
KCl [100]	0,99	0,98
KI [100]	0,67	0,99
LiF [100]	0,99	0,99
LiI [100]	0,99	0,94
MgI <sub>2</sub> [010]	0,94	0,98
NaCl [100]	1,0	0,99
NaF [100]	0,51	0,99
NaI [100]	0,99	0,98
RbI [100]	0,98	0,99
W [100]	0,99	0,97

**Tab. 6.2.3:** Ergebnisse der Epitaxiesimulation der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf verschiedenen Substraten. Es ist jeweils das Minimum des Pseudopotentials  $V/V_0$  angegeben.

### 6.3 Test der Simulation

In Kapitel 6.2 wurden  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  auf NaF [001] und  $\beta$ - bzw.  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  auf HOPG als aussichtsreiche Kandidaten für epitaktisches Schichtwachstum identifiziert. In der Folgezeit wurden mit diesen Substraten intensive Versuche zur Schichtherstellung durchgeführt. Dabei wurden im Wesentlichen die Aufdampfbedingungen beibehalten, die sich bei Moldenhauer [17] und Niebling [20] als erfolgreich erwiesen hatten. Eine Variation der Parameter fand nur in einem engen Bereich statt. Die nun folgenden Bilder zeigen also Schichten, die mit niedriger Rate auf gekühlte Substrate aufgedampft wurden.

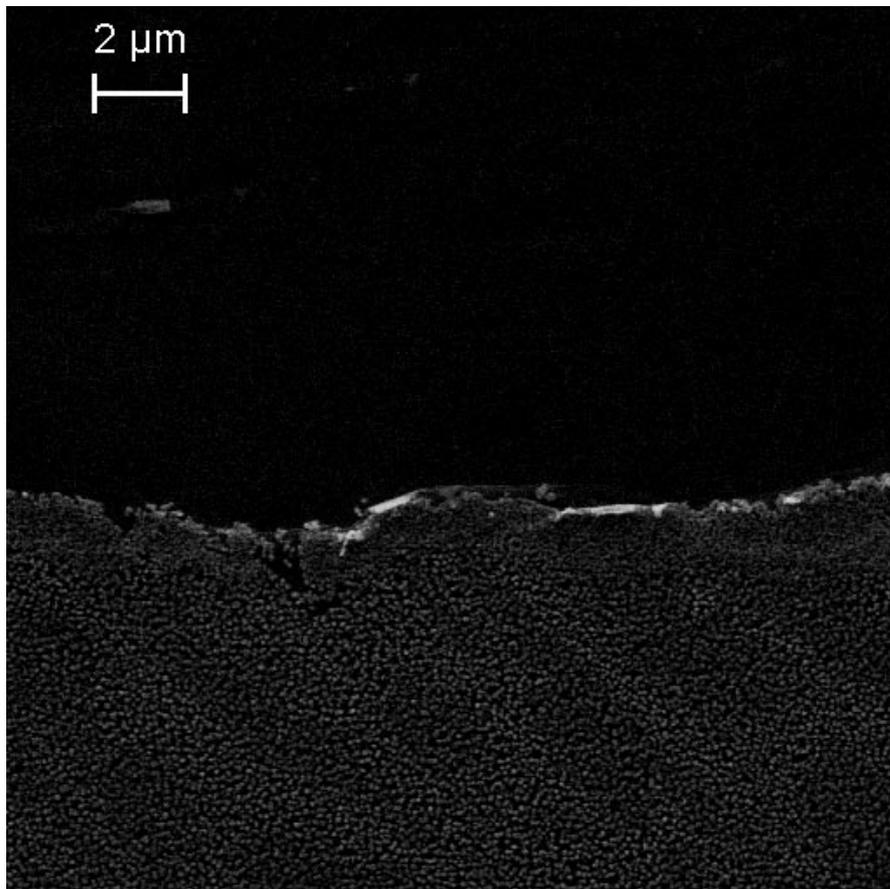


**Abb. 6.3.13:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer nominell 600 Å dicken Schicht (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  auf einer NaF Spaltfläche. Die Substrattemperatur betrug beim Aufdampfen 150 K, die Aufdampftrate lag unter 1 Å/sek.

Die auf diese Weise hergestellten Schichten bestehen aus einzelnen Kristalliten, deren Größe deutlich unter  $1\mu\text{m}$  liegt. Die Kristallite weisen keinerlei laterale Orientierung auf, wie es nach den Ergebnissen der Epitaxiesimulation zu erwarten gewesen wäre. Dieses Ergebnis ist umso erstaunlicher, da im Fall von (BEDO-TTF) $_2$ , $_4$ I $_3$  auf NaCl unter ähnlichen Aufdampfbedingungen die Oberflächenbeschaffenheit der Schicht das Ergebnis der Epitaxiesimulation bestätigt [19].

Auch im Fall von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  auf NaF würden die geometrischen Verhältnisse ein ko-

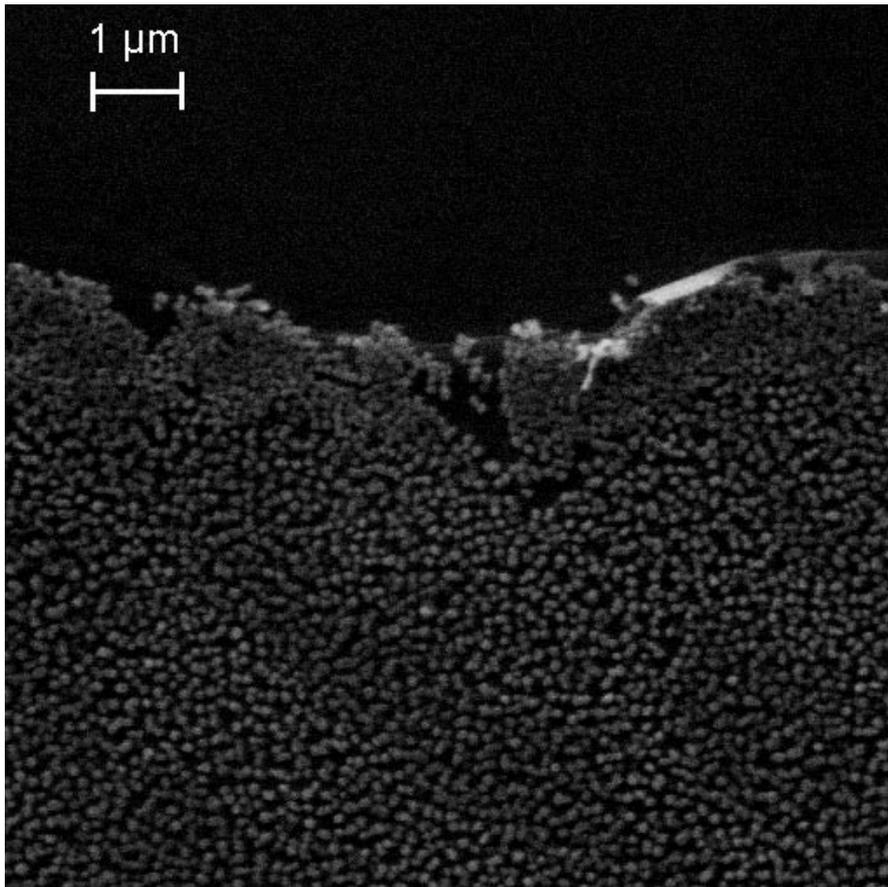
inzidentes Schichtwachstum erlauben. Allerdings ist die Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat offensichtlich nicht stark und nicht ortsselektiv genug, um das Wachstum einer lateral geordneten Schicht zu erzwingen. Stattdessen wachsen auf dem Substrat einzelne kleine Kristallite in annähernd gleicher Grösse und ähnlichen Abständen voneinander. Diese scheinbare Regelmässigkeit ist jedoch nicht das Resultat eines ordnenden Substrateinflusses, sondern lässt sich durch einfache Koagulation der adsorbierten Moleküle erklären. Dabei wird von einem Modell ausgegangen, das die Beweglichkeit der adsorbierten Kristallite mit wachsender Größe herabsetzt und so zum beobachteten Inselwachstum führt [41].



**Abb. 6.3.14:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer nominell 400 Å dicken Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG. Gezeigt ist der Randbereich eines Kratzers, der nachträglich aufgebracht wurde. Die Substrattemperatur betrug beim Aufdampfen 150 K, die Aufdampfrate lag unter 1 Å/sek.

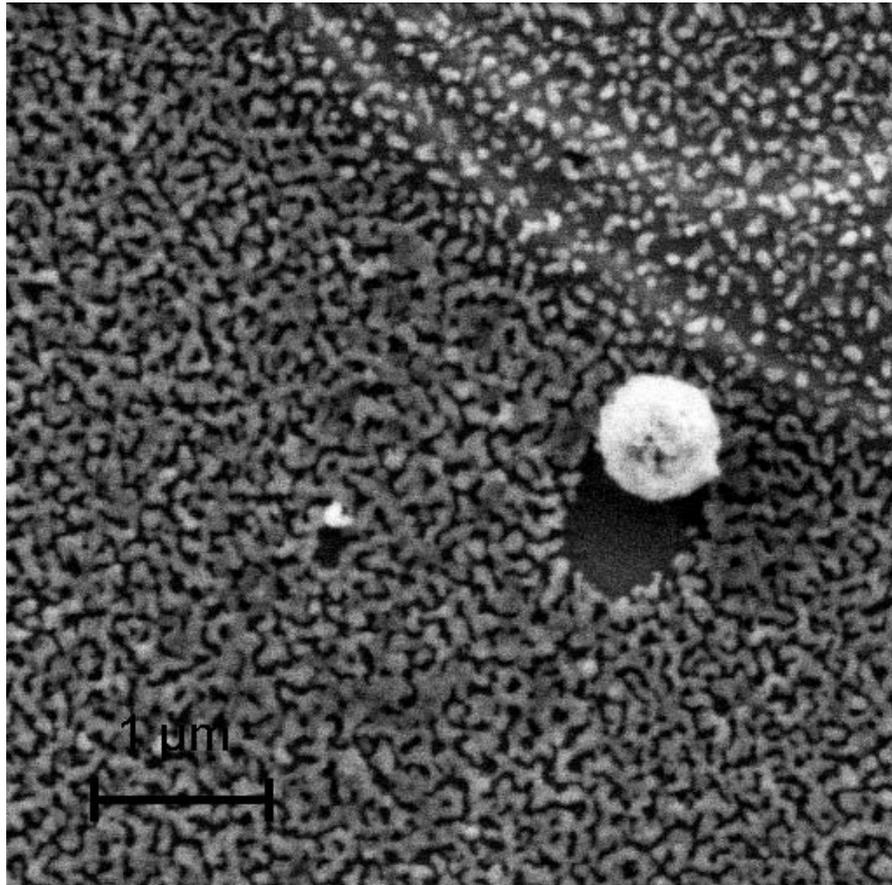
Im Fall von HOPG als Substrat sind die Ergebnisse ähnlich wie bei NaF. Einzelne kleine Kristallite liegen ungeordnet auf der Substratoberfläche, von einer lateralen Ordnung ist nichts zu sehen. Auch hier reicht die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat nicht aus, um wenigstens die einzelnen isolierten Kristallite lateral auszurichten. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Epitaxiesimulation nur für die  $\beta$ -Phase von

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> eine Koinzidenz der Kristallstrukturen von Substrat und Adsorbat aufweist. Diese Kristallphase wurde bisher nur von M.D. Ward durch Elektrokristallisation in dünnen Schichten hergestellt, wobei nur Bedingungen sehr nahe am thermodynamischen Gleichgewicht zum Wachstum der  $\beta$ -Phase führten. Das Aufdampfen auf ein gekühltes Substrat findet jedoch weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht statt. Unter diesen Bedingungen ist sowohl in der Elektrokristallisation als auch beim Aufdampfverfahren die  $\alpha$ -Phase bei der Kristallisation bevorzugt.



**Abb. 6.3.15:** Detailvergrößerung aus Abb. 6.3.14. Am Rand des Kratzers ist deutlich zu sehen, wie die Kristallite zusammengeschoben wurden.

In den Abb. 6.3.14, 6.3.15 und 6.3.16 zeigen sich deutlich die beiden großen Hindernisse auf dem Weg zu großflächiger Epitaxie von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-Kationensalzen. Die Mobilität der Kondensationskeime ist auf dem gekühlten Substrat zu gering, um zu einer geschlossenen Schicht zusammen zu wachsen. Dies ist eindrucksvoll in Abb. 6.3.16 zu erkennen, wo der kugelförmige Schmutzpartikel den schräg einfallenden Molekülstrahl abschattet und dieser Schattenraum auch beim Aufwärmen der Schicht nach dem Aufdampfen nicht durch Diffusion bedeckt wird. Der abgeschattete Bereich hat eine Breite von ca.  $0,5\mu\text{m}$  und ist vergleichsweise scharf abgegrenzt, was zeigt, wie gering die Beweglichkeit der Kristallite auf der Oberfläche ist.



**Abb. 6.3.16:** Detail einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , die nach dem Standardverfahren auf HOPG aufgedampft wurde. Die Kugel stellt eine Verunreinigung dar, die während des Aufdampfprozesses einen Teil des schräg auftreffenden Molekülstrahls abschattete. Auch bei der anschließenden Erwärmung auf Raumtemperatur reichte die Mobilität innerhalb der Schicht nicht aus, um den Schatten zu verwischen.

## 6.4 Neues Aufdampfverfahren

Die in Abschnitt 6.3 diskutierten Ergebnisse zeigen, dass eine Koinzidenz der Kristallstrukturen von Substrat und Adsorbatschicht nicht zwangsläufig zu lateral geordnetem Schichtwachstum führt. Die außerordentlich positiven Ergebnisse mit  $(\text{BEDO-TTF})_{2,4}\text{I}_3$  auf NaCl müssen nach dem bisherigen Kenntnisstand als glücklicher Zufall angesehen werden, der mit  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  nicht ohne Weiteres zu wiederholen ist.

Als Ursache dafür muss insbesondere die nur geringe Mobilität der adsorbierten Moleküle und der Kondensationskeime angesehen werden. Abb. 6.3.16 zeigt deutlich, wie wenig sich die ersten Kristallite der Schicht auf einem kalten Substrat bewegen. Eine solche zweidimensionale Beweglichkeit der Kondensationskeime auf dem Substrat ist allerdings eine wesentliche Voraussetzung für großflächig lateral geordnetes Schichtwachstum. Denn nur in diesem Fall können sich die Kristallite durch ein Aufeinandertreffen aneinander orientieren und eine großflächig geordnete Schicht bilden. Bei den in Abschnitt 6.3 gezeigten Schichten kann dies nicht geschehen, da schon die kleinsten Kristallisationskeime auf dem Substrat ortsfest sind und nur weiter wachsen, indem sie die in der nächsten Umgebung adsorbierten Moleküle anlagern.

Spätestens an diesem Punkt zeigt es sich, dass das von Moldenhauer [16] entwickelte Aufdampfverfahren modifiziert werden muss, wenn man sehr dünne lateral geordnete Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  herstellen will. Der Ansatz zu dieser Modifikation wird im Folgenden entwickelt, wobei die Forderung nach verstärkter Oberflächendiffusion im Mittelpunkt steht.

### 6.4.1 Heizen des Substrats beim Aufdampfen

Das einfachste Mittel zur Erhöhung der Mobilität in der Schicht ist die Erwärmung des Substrats. Bei dem Standardprozess, mit dem alle bisher in dieser Arbeit gezeigten Schichten hergestellt wurden, liegt die Substrattemperatur beim Aufdampfen um 150 K. Nach dem Aufdampfen wird die Schicht zwar auf Raumtemperatur erwärmt, doch führt diese Erwärmung nicht zu signifikanter Oberflächendiffusion, wie der Kugelschatten in Abb. 6.3.16 deutlich zeigt. Dies lässt sich mit zwei Ansätzen erklären: Zum einen kann die Raumtemperatur, die ja maximal erreicht wird, einfach zu niedrig sein, um die nötige Mobilität zu ermöglichen. In diesem Fall wäre ein Tempern der Schicht nach der Herstellung eine Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Temperatur beim Aufdampfen zu niedrig ist. Die Schichtbildung findet durch langsam aktivierte Diffusion statt, die sich bildenden Kristallite sind bald zu groß, um sich noch zu bewegen und sich aneinander oder am Substratgitter auszurichten.

Die erste genannte Möglichkeit hat ein nachträgliches Tempern der Schicht als Konsequenz. Temperversuche an Schichten wurden bereits von Moldenhauer [16] und Steinel [49]

unternommen, die letzteren im Abschnitt 6.1 beschrieben. Dabei wurde nach anfänglichem offenen Tempern dem Iodverlust durch einen Einschluss der Probe in eine Iodatmosphäre begegnet. Als Ergebnis haben alle diese Versuche gemeinsam, dass sich große Kristallite bilden, die ohne Vorzugsorientierung regellos auf dem Substrat liegen. Auch in Randbereichen der Schichten, wo weniger Material aufgedampft wurde, entwickelten sich keine Ansätze lateraler Ordnung durch den Tempervorgang.

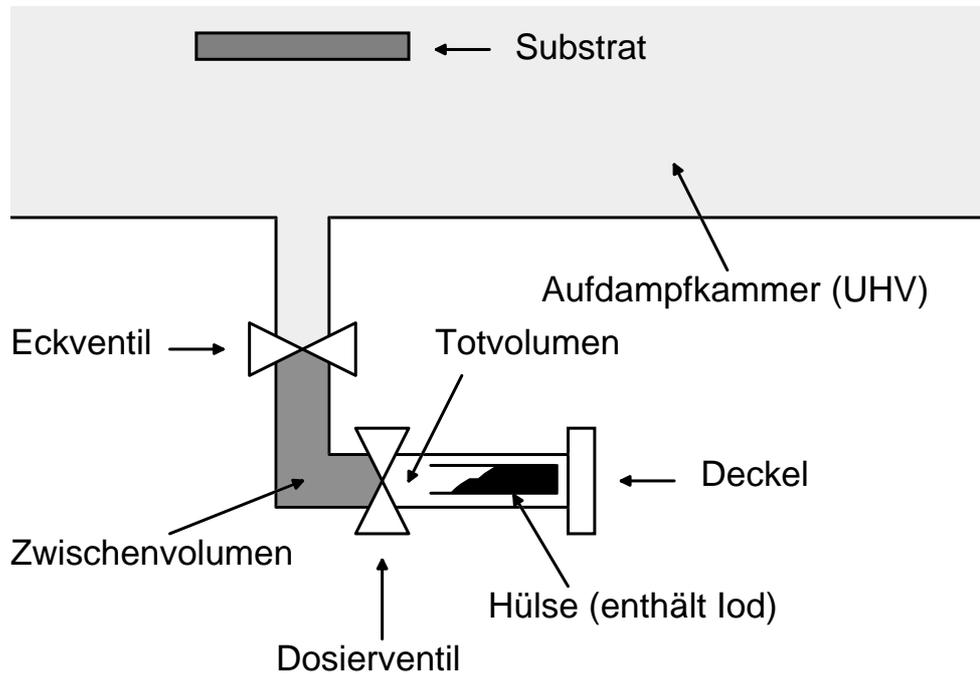
Nachdem dieses Vorgehen eines nachträglichen Temperns nicht als erfolgversprechend anzusehen war, wurde die Möglichkeit untersucht, die Schichten bei höheren Substrattemperaturen aufzudampfen. Damit begab man sich allerdings wieder zu den Anfängen der Herstellung von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ -Schichten durch Aufdampfen. Schon Kawabata et al. [14, 15] hatten erste Schichten bei einer Substrattemperatur um 340 K hergestellt. Nur die extrem hohe Aufdampftrate bei diesen Experimenten kann erklären, dass dabei ein großer Anteil an  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  entstand. Zu Beginn der Untersuchungen an der Universität Stuttgart konnte Moldenhauer zeigen, dass bei niedrigeren Aufdampfraten unter 10 Å/s unter diesen Bedingungen überwiegend neutrales BEDT-TTF kristallisiert und sich nur geringe Spuren der  $\alpha$ - und  $\alpha_t$ -Phase bilden [16]. Wie schon beim nachträglichen Tempern wurde auch hier der Iodverlust in Folge des hohen Dampfdrucks als Ursache identifiziert. Diese Ergebnisse waren letztlich auch der Grund, dass in der Folgezeit mit gekühlten Substraten weitergearbeitet wurde.

### 6.4.2 Modifizierung der Aufdampfanlage

Um nun in erfolgversprechender Weise auf warme Substrate aufzudampfen, ist es zwingend notwendig, den Iodverlust zu verhindern oder zu kompensieren. Dazu wurde an die Aufdampfanlage ein Dosierventil (Caburn-MDC) angebaut, durch das während des Aufdampfens in kontrollierter Weise Iod in die Kammer eingebracht werden kann. Abb. 6.4.17 zeigt, wie diese Erweiterung der Aufdampfanlage im Detail aufgebaut ist.

An einem unbenutzten Flansch wurde ein handelsübliches Eckventil angebaut, an das wiederum das Dosierventil angeflanscht wurde. Diese Konstruktion ermöglicht einen Abbau des Dosierventils zur Wartung, ohne die Aufdampfkammer belüften zu müssen. Im Normalbetrieb ist dieses Eckventil geöffnet, so dass das Zwischenvolumen durch die UHV-Kammer abgepumpt wird. An der Atmosphärendruckseite des Dosierventils befindet sich ein kurzer Rohrstutzen, der mit einem CF16 Blindflansch verschlossen ist. In diesen Bereich wird eine Aluminiumhülse eingebracht, die mit elementarem Iod in fester Form gefüllt ist. Wegen des hohen Dampfdrucks verdampft das Iod ohne Heizen dieser Quelle.

Nach dem Einbringen der gefüllten Hülse in den Rohrstutzen herrscht im Totvolumen noch Atmosphärendruck. Diese Luft wird durch langsames Öffnen des Dosierventils in die Aufdampfkammer abgelassen, in der der Druck dabei ansteigt. Es stellt sich dann bei



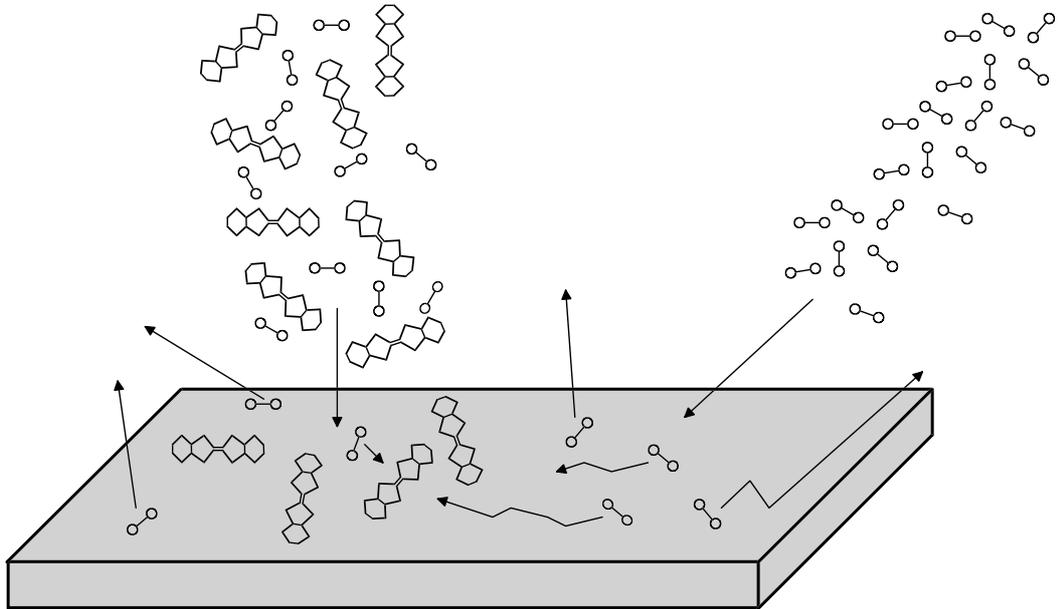
**Abb. 6.4.17:** Anbaudetails des Dosierventils an die Aufdampfanlage. Das Eckventil erlaubt eine Demontage des Dosierventils zu Wartungszwecken, ohne das Ultrahochvakuum zu brechen.

konstanter Pumpleistung ein Gleichgewicht ein, das im Wesentlichen durch verdampfendes Iod aufrechterhalten wird.

Ein Vorversuch zeigte, dass ohne Iod nach ca. 20 Minuten wieder der Kammerdruck vor Öffnung des Dosierventils erreicht ist. Es ist also davon auszugehen, dass nach dieser Zeit die Luft im Totvolumen vollständig abgepumpt ist. Auf diese Weise konnte mit vergleichsweise geringem Aufwand eine hinreichend UHV-kompatible Möglichkeit geschaffen werden, Iod als Reaktionspartner in die Aufdampfkammer einzubringen und damit neben Aufdampftrate und Substrattemperatur einen weiteren Prozessparameter reproduzierbar zu variieren. Eine Neubefüllung der Quelle war nach ca. 15 Aufdampfvorgängen nötig.

### 6.4.3 Neue Prozessparameter

Mit der modifizierten Aufdampfanlage ist eine vergleichsweise weite Variation der Substrattemperatur möglich. Vor allem besteht jetzt auch die Chance, durch eine hohe Substrattemperatur auf das Tempern von BEDT-TTF<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-Schichten zu verzichten. Erste Ergebnisse von Moldenhauer [16] und Kawabata et al. [14, 15] hatten ja gezeigt, dass es möglich ist, bei hoher Substrattemperatur die  $\alpha_t$ -Phase von BEDT-TTF<sub>2</sub>I<sub>3</sub> beim Auf-



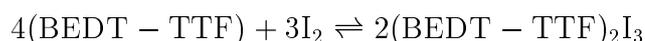
**Abb. 6.4.18:** Schematische Darstellung des neu entwickelten Aufdampfprozesses. Links im Bild trifft der Molekularstrahl aus der konventionellen Verdampferquelle auf das Substrat, wegen dessen hoher Temperatur desorbieren die meisten Iodmoleküle sofort wieder und stehen nicht zum Ladungstransfer zur Verfügung. Dieser Iodmangel wird durch das Iod aus dem Dosierventil kompensiert, dessen Zufluss rechts dargestellt ist.

dampfen direkt herzustellen. Deshalb wurden Substrattemperaturen zwischen  $70^{\circ}\text{C}$  und  $90^{\circ}\text{C}$  gewählt, ein Bereich, in dem die Herstellung von  $\alpha_t\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  erfolgreich erprobt wurde. Temperaturabhängige Massenspektrometrie von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  zeigt, dass bei diesen Temperaturen Iod in beträchtlichem Umfang aus dem Radikalionensalz verdampft [16]. Es ist also keinesfalls davon auszugehen, dass im Radikalionensalz eingebautes Iod in der entstehenden Schicht fixiert ist. Vielmehr gewinnt die Schichtbildung an weiterer Dynamik, da sie unter Bedingungen stattfindet, die teilweise zerstörend auf die Schicht wirken.

Hier wird auch wieder die größte Schwierigkeit bei der Herstellung der  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ -Schichten durch Aufdampfen deutlich. Es müssen mit Iod und BEDT-TTF zwei Komponenten gleichzeitig kontrolliert werden, die höchst unterschiedliche Eigenschaften haben. Während BEDT-TTF bei den gewählten Substrattemperaturen auf der Oberfläche gerade an Mobilität gewinnt, desorbiert das Iod sehr schnell und verlässt sogar die bereits gebilde-

ten Kristallite wieder. Bei der Steuerung des modifizierten Aufdampfprozesses kann man sich dieses stark unterschiedliche Verhalten der Reaktionspartner allerdings zumindest teilweise zunutze machen.

Die bisher genannten Randbedingungen machen klar, dass während des Aufdampfvorgangs ein starker Iodverlust kompensiert werden muss, weshalb es nötig ist, in der Kammer für einen Überschuss an Iod zu sorgen. Wie bei jeder Gleichgewichtsreaktion liegt dann auch bei



der Schwerpunkt auf der Seite der Reaktionsprodukte. Gleichzeitig ermöglicht es gerade der hohe Dampfdruck des Iods, diesen Überschuss großzügig zu dimensionieren, da nicht verbrauchtes Iod das Substrat sofort wieder verlässt. Damit ist es nicht in der Lage zu festen Iodkristallen zu kondensieren und so das Wachstum des Radikalionensalzes zu behindern.

Es wurde also durch das Dosierventil ein Kammerdruck von  $10^{-6}$  mbar bis  $10^{-7}$  mbar beim Aufdampfen eingestellt, was einer Druckerhöhung von zwei bis drei Größenordnungen gegenüber dem Basisdruck entspricht. Die Schichtherstellung findet also nicht mehr unter UHV-Bedingungen statt, sondern in einer Atmosphäre, die zu mehr als 99% aus Iod besteht. Dies hat jedoch keinen störenden Einfluss auf die Schichtqualität, da das Ultrahochvakuum hauptsächlich der Reinigung der Substratoberfläche dient, was nach wie vor bei einem Kammerdruck unter  $10^{-8}$  mbar geschieht. Wenn das so präparierte Substrat nun der Iodatmosphäre ausgesetzt wird, bildet sich wegen des hohen Dampfdrucks von Iod keine feste Schicht auf dem Substrat, die es verschmutzen würde.

Aus dem selben Grund lässt sich trotz des Iodüberschusses die effektive Aufdampftrate leicht und fein dosiert kontrollieren. Diese effektive Aufdampftrate, die ja das Wachstum der Schicht widerspiegelt, ist hier nur von der Aufdampftrate der thermischen Verdampferquelle des  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  abhängig. Denn nur der Ladungsübertrag mit dem BEDT-TTF kann durch Kristallisation der Schicht zum Verbleib von Iod auf der Substratoberfläche führen. Dies macht man sich auch bei der Auswertung des Schichtdickenmonitors zu Nutze, dessen Frequenzänderung ja durch eine Massenänderung des Schwingquarzes verursacht wird. Es zeigt sich, dass der warme Schwingquarz nur unwesentlich auf die Einleitung von Iod in die Aufdampfkammer reagiert und nur dann einen Schichtdickenzuwachs anzeigt, wenn BEDT-TTF zusätzlich verdampft wird. Es lässt sich also wie gewohnt die Aufdampftrate durch die Ofentemperatur steuern, da diese die Verfügbarkeit des selteneren und damit wachstumsbestimmenden Bestandteils der Schicht bestimmt.

Außerdem ist hier anzumerken, dass nach Beendigung des Aufdampfvorgangs die Schicht möglichst schnell auf Raumtemperatur abgekühlt werden muss, um den Iodverlust der

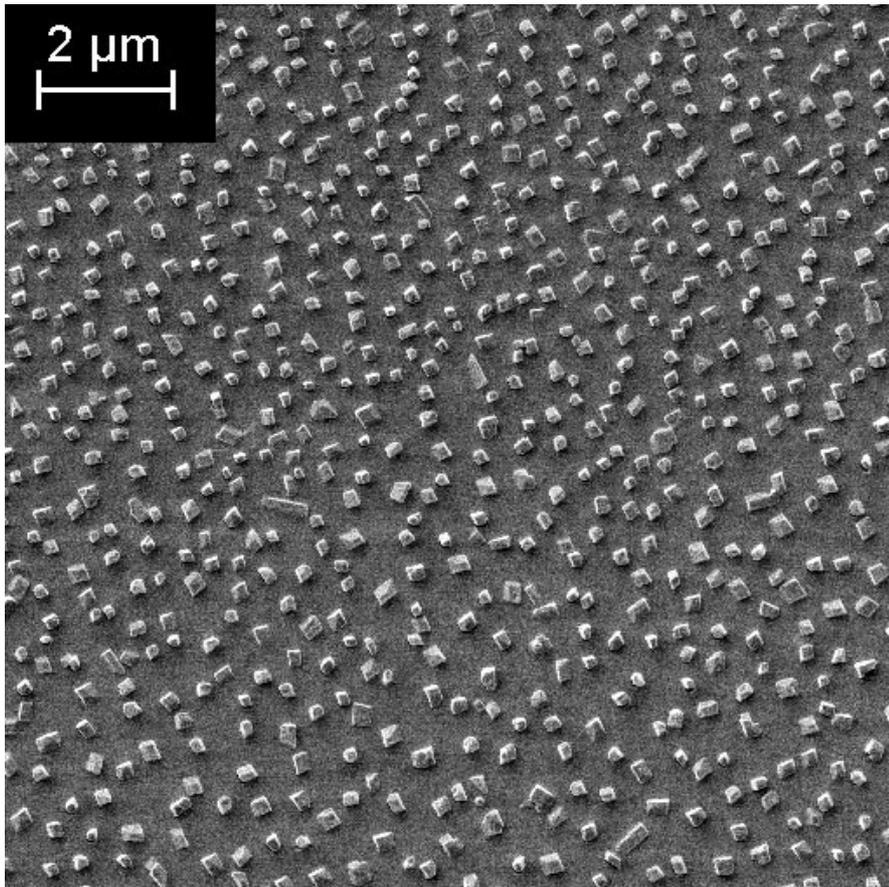
noch warmen Schicht möglichst gering zu halten. Während dieser Zeit ist es darüber hinaus zweckmäßig, das Iod-Dosierventil geöffnet zu lassen und so die Iodatmosphäre aufrechtzuerhalten.

Ansonsten wurde der Aufdampfprozess nicht wesentlich modifiziert, vor allem die Aufdampfrate wurde mit 0,2 Å/s bis 0,8 Å/s in der Größenordnung beibehalten, die bei (BEDO-TTF)<sub>2,4</sub>I<sub>3</sub> auf NaCl zu den besten Ergebnissen geführt hatte [20].

## 6.5 Schichten auf geheiztem Substrat

Erste Versuche mit geheizten Substraten und einer Zudosierung von Iod in der Aufdampfkammer wurden unter weiterer Variation der Aufdampfbedingungen unternommen, um Erfahrungen mit dem modifizierten Prozess zu gewinnen. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt.

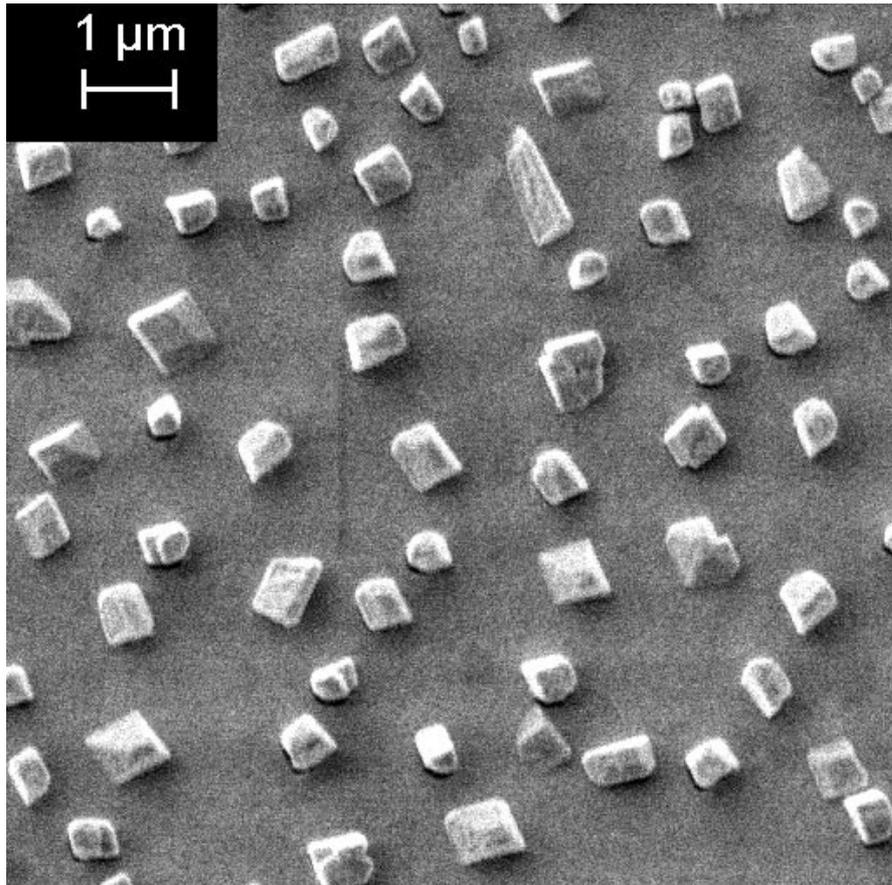
### 6.5.1 Rasterelektronenmikroskopie



**Abb. 6.5.19:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Schicht, die nach dem modifizierten Aufdampfverfahren unter Iodatmosphäre auf ein warmes NaF Substrat aufgedampft wurde. Die nominelle Schichtdicke beträgt  $250 \text{ \AA}$ , die Substrattemperatur lag beim Aufdampfen bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es bilden sich zwar Kristallite mit charakteristischen Formen und Winkeln aus, doch es tritt keine laterale Ordnung auf, die auf einen Substrateinfluss schließen lässt.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen Abb. 6.5.19 bis 6.5.24 zeigen schon auf den ersten Blick deutliche Unterschiede zu den Schichten, die nach dem konventionellen Aufdampfverfahren hergestellt wurden. Unabhängig vom Substrat lassen sich deutlich Kristallite mit geraden Kanten ausmachen. Im Vergleich zum konventionellen Aufdampfver-

fahren mit gekühltem Substrat scheinen diese Kristallite höher zu sein. Dieser Eindruck kann jedoch täuschen, da die Rasterelektronenmikroskopie durch ihre Bildgebung Kanten überdeutlich hervortreten lässt. Trotzdem wäre eine solche erhöhte Körnigkeit der Schichten plausibel, da mit der erhöhten Substrattemperatur eine erhöhte Mobilität der Adsorbatatome auf dem Substrat einhergeht. Immerhin ist diese Mobilität genau die Anforderung, die zur Modifikation des Aufdampfverfahrens führte.



**Abb. 6.5.20:** Detailvergrößerung aus Abb. 6.5.19. Die Kristallite liegen ohne ordnenden Substrateinfluss regellos auf dem Substrat. Die auftretenden charakteristischen Winkel lassen sich keiner Orientierung von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  zuordnen

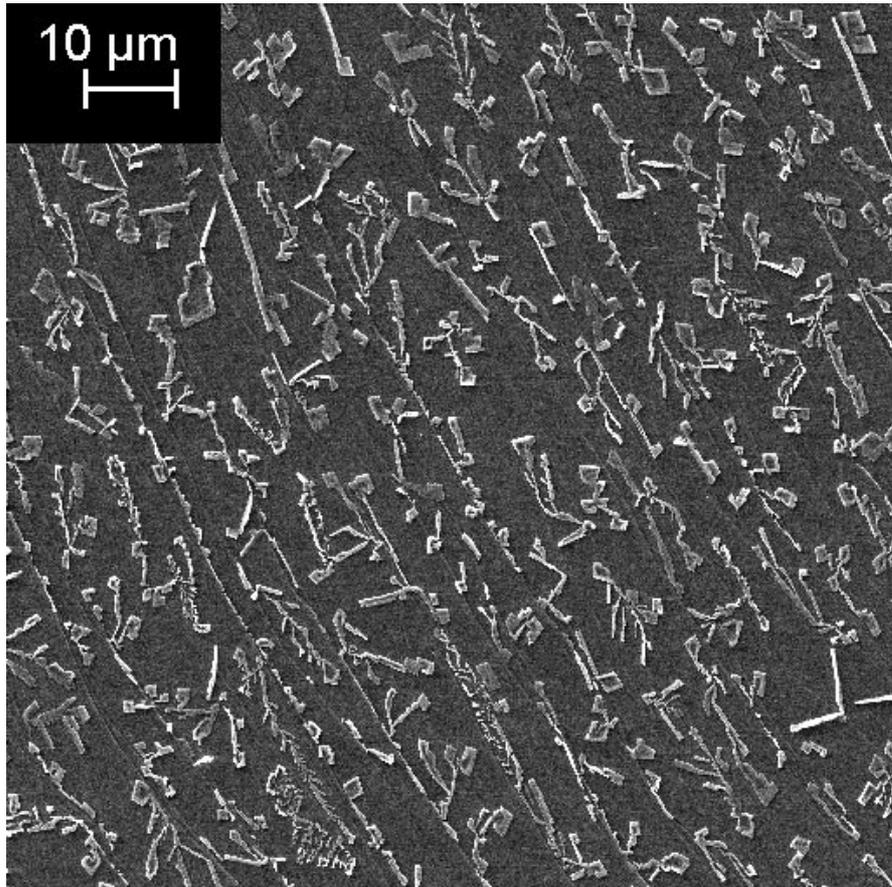
Was ebenfalls sofort auffällt, ist die Tatsache, dass sich keine großflächig kristallinen Schichten gebildet haben. Abb. 6.5.19 und 6.5.20 zeigen Aufnahmen einer Schicht, die auf ein geheiztes NaF-Substrat in  $[001]$ -Orientierung aufgedampft wurde. Es sind einzelne kompakte Kristallite zu erkennen, die regellos auf der Substratoberfläche liegen. Es ist keine laterale Ordnung zu erkennen, die auf einen ordnenden Einfluss des Substrats hindeuten würde. Vergleicht man diese Abbildungen mit Abb. 6.3.13, so ist kein wesentlicher Unterschied sichtbar, obwohl die Schichten nach völlig verschiedenen Verfahren aufgedampft wurden. Zumindest für NaF als Substrat muss also davon ausgegangen werden, dass al-

lein eine erhöhte Mobilität in der Wachstumsphase auf dem Substrat nicht ausreichend ist, um eine substratinduzierte Ordnung herbeizuführen. Dies bestätigt auch wieder die Vermutung, dass nicht nur eine geometrische Übereinstimmung zwischen Substrat- und Adsorbatgitter vorliegen muss, sondern dass auch die Wechselwirkung an der Grenzfläche ortsselektiv sein muss. Offensichtlich rührt die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Adsorbat von einem lateral nur schwach modulierten Potential her, und ist erheblich schwächer als die Wechselwirkung innerhalb des Adsorbatgitters. Damit ist es für einen sich bildenden Kristall energetisch nicht attraktiv, seine Lage zu verändern, um eine bestimmte Orientierung auf dem Substrat einzunehmen. Die hohe Kristallinität der Schicht ohne eine laterale Orientierung der Kristallite ist ein Zeichen für diesen Umstand.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Schichten zeigen die Schichten auf HOPG eine große Veränderung durch das modifizierte Aufdampfverfahren. Abb. 6.5.21 zeigt eine nominell 250 Å dicke Schicht, die auf geheiztem HOPG aufgedampft wurde. Auf den ersten Blick ist der Unterschied zu konventionell hergestellten Schichten zu erkennen. So sind die Kristallite deutlich größer, was ein Vergleich mit Abb. 6.3.14 belegt. Dort sind die einzelnen Kristallite auch in höherer Vergrößerung kaum zu erkennen, während in Abb. 6.5.21 die einzelnen Kristallite sogar in Details gut zu erkennen sind. Dies lässt sich der erhöhten Mobilität durch die höhere Substrattemperatur beim Aufdampfen zuschreiben, wobei sich jedoch ein wesentlicher Unterschied zu Schichten auf anderen Substraten zeigt, wo die Kristallitgröße durch die Modifikation des Aufdampfverfahrens kaum geändert wurde.

Auch ist bereits in dieser Aufnahme in Ansätzen eine laterale Ordnung der Kristallite zu erkennen. Die meist länglichen Kristallite richten sich diagonal durch den Bildausschnitt aus, was allerdings nicht primär die hexagonale Struktur des Substrats widerspiegelt. Vielmehr zeigt Abb. 6.5.22, dass sich die einzelnen Kristallite nicht auf einer glatten Substratoberfläche ausgerichtet haben, sondern dass der betrachtete Bereich des Substrats stark gestuft ist. An diesen Stufen haben sich die Kristallite gebildet und sind daran entlang weiter gewachsen. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich und von zahlreichen Systemen bekannt. Das Wachstum an einer Stufe ist deshalb bevorzugt, da dort eine größere Kontaktfläche zwischen Substrat und Adsorbat zur Verfügung steht, als dies auf einem glatten Substratbereich der Fall ist. Allerdings kommt dieser Effekt nur dann zum Tragen, wenn eine ausreichend starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat vorliegt, die dieses Wachstum in der Stufe erst attraktiv macht.

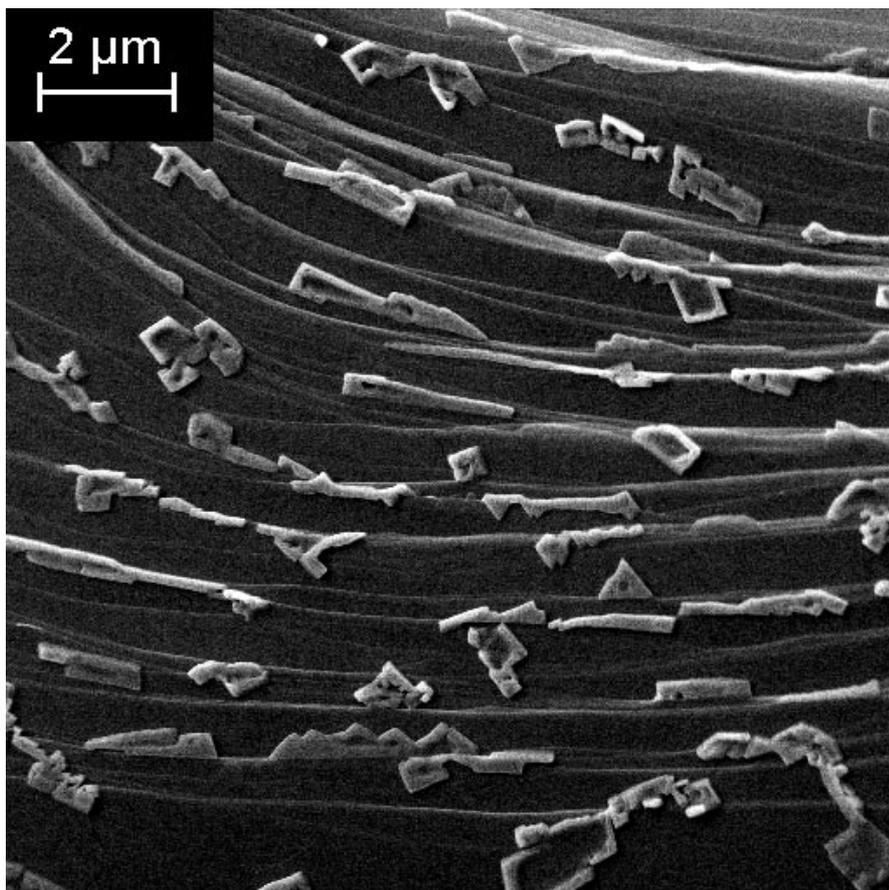
Damit zeigen Abb. 6.5.21 und 6.5.22 einen ersten Erfolg des modifizierten Aufdampfverfahrens in Iodatmosphäre. Offensichtlich ermöglichen die neuen Bedingungen das Wachstum von Kristalliten, die eine wesentlich höhere Wechselwirkung zum Substrat haben als die Kristallite, die auf einem gekühlten Substrat wachsen. Besonders deutlich wird dies



**Abb. 6.5.21:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Schicht, die nach dem modifizierten Aufdampfverfahren unter Iodatmosphäre auf ein warmes HOPG-Substrat aufgedampft wurde. Die nominelle Schichtdicke beträgt  $250 \text{ \AA}$ , die Substrattemperatur lag beim Aufdampfen bei  $80^\circ\text{C}$ . Die Kristallite richten sich an Stufen des Substrats aus.

bei einem Vergleich mit Abb. 6.3.15, wo die Kristallite der Schicht praktisch keinerlei Haftung am Substrat zeigen.

Es sei hier daran erinnert, dass sich in der Epitaxieberechnung eine Koinzidenz von HOPG und  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  nur für die  $\beta$ - bzw.  $\alpha_t$ -Phase des Radikalkationensalzes ergeben hat. Sollte die in Abb. 6.5.21 und 6.5.22 erkennbare Ordnung tatsächlich durch eine geometrische Übereinstimmung zwischen Substrat- und Adsorbatgitter hervorgerufen werden, so wäre dies ein starkes Indiz für das Wachstum mindestens einer dieser Kristallphasen. Dies wäre das erste Mal dass  $\beta$ - oder  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  unmittelbar durch Aufdampfen hergestellt wurde. Diese Einschätzung wird durch Ergebnisse von Wang et al. gestützt. Diese zeigen, dass in der Elektrokristallisation unbehandelte Graphitelektroden das Wachstum der  $\beta$ -Phase gegenüber anderen Kristallphasen bevorzugen [32]. Die Frage nach der Struktur und Orientierung der Kristallite in der Schicht ist Gegenstand der Röntgenbeugungsmessungen in Abschnitt 6.5.2.

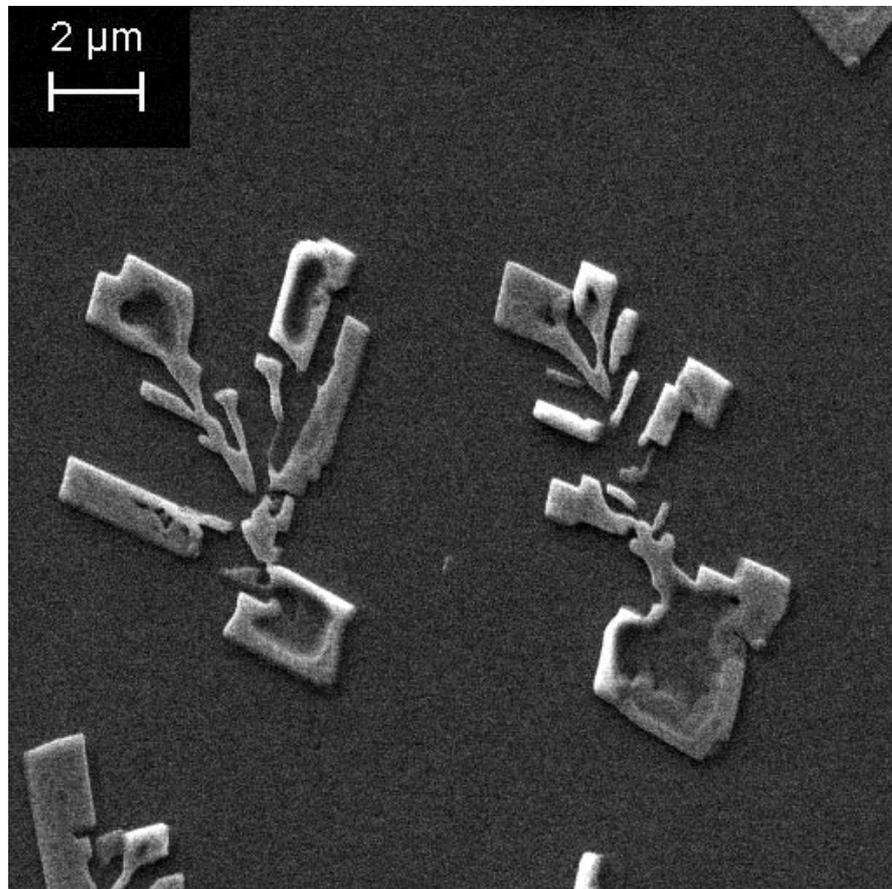


**Abb. 6.5.22:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG. Diese Aufnahme zeigt besonders gut, wie sich die Kristallite an den Stufen des Substrats ausrichten.

Wie bereits dargestellt ist jedoch nicht nur eine geometrische Übereinstimmung zwischen Substrat und Adsorbat nötig, sondern auch eine hinreichend starke ortsselektive Wechselwirkung. Diese kann in dem System  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in  $[001]$ -Orientierung auf HOPG als vorhanden angenommen werden. In dieser Orientierung ist entweder eine Schicht BEDT-TTF oder eine Schicht  $\text{I}_3^-$  in direktem Kontakt zum Substrat. Wird die Grenzschicht durch  $\text{I}_3^-$  gebildet, so fehlt dieser Schicht jedes zweite Elektron, das im Volumen aus der angrenzenden Donorschicht kommt. An der Grenzfläche aber fehlt diese Donorschicht, so dass diese Elektronen aus einer anderen Quelle kommen müssen. Diese andere Quelle ist das metallische Substrat, das durch diesen Vorgang teilweise oxidiert wird. Durch diese Chemisorption kommt es zu der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat, mit der die Strukturen in den Elektronenmikroskop-Aufnahmen zu erklären sind.

Abb. 6.5.23 und 6.5.24 zeigen ein weiteres interessantes Ergebnis des modifizierten Aufdampfverfahrens. Die Kristallite in diesen Bildern wachsen auf einem völlig ebenen Stück des Substrats. Auch ohne den Einfluss sichtbarer Stufen im Substrat orientieren sich die

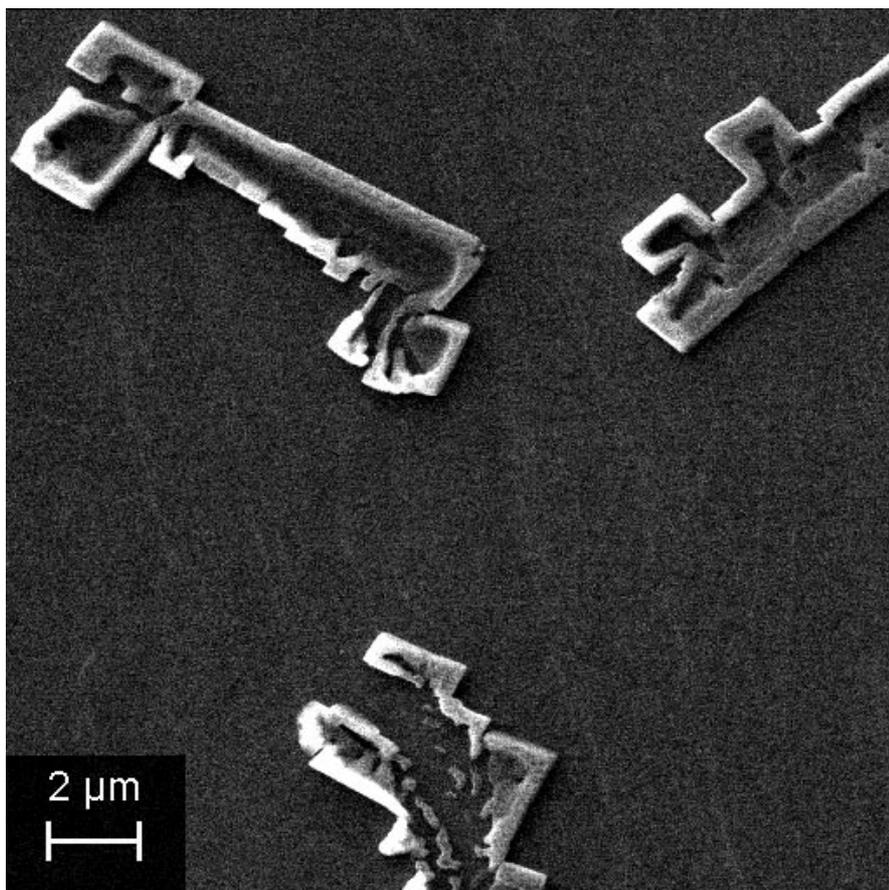
Kristallite am Substrat und nehmen charakteristische Positionen zueinander ein. Offensichtlich existiert in diesem System der ordnende Substrateinfluss, ohne den keine Epitaxie möglich ist.



**Abb. 6.5.23:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG. Die Kristallite orientieren sich unter Substrateinfluss parallel zueinander.

Beim Betrachten der Aufnahmen fällt ein weiteres Detail auf. Einige der großflächigeren Kristallite scheinen in ihren Randbereichen stark überhöht zu sein, während sie in der Mitte scheinbar bis auf das Substrat abgesenkt sind. Dieser Eindruck könnte durch die immer vorhandene Kantenüberhöhung bei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen verursacht werden.

Ebenfalls bemerkenswert ist die Größe der Kristallite, vor allem in Abb. 6.5.24. Nimmt man eine  $[001]$ -Orientierung von  $\beta$ - oder  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in den Kristalliten an, so ergibt sich eine Kantenlänge von ca. 8000 Einheitszellen. Vergleicht man diese Größe mit typischen AFM-Aufnahmen elektrochemisch hergestellter Schichten, so kann man bei den vorliegenden Ergebnissen durchaus von großflächiger Epitaxie sprechen. Dies gilt natürlich nur unter dem Vorbehalt, dass weitere Untersuchungen das Vorhandensein dieser Kristallphasen bestätigen oder wenigstens unterstützen. Nur wenn diese ein geschlossenes



**Abb. 6.5.24:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG. Die Kristallite orientieren sich unter Substrateinfluss parallel zueinander. Die Länge des Kristalls links oben im Bild entspricht ca. 8000 Einheitszellen von  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in  $[001]$ -Orientierung.

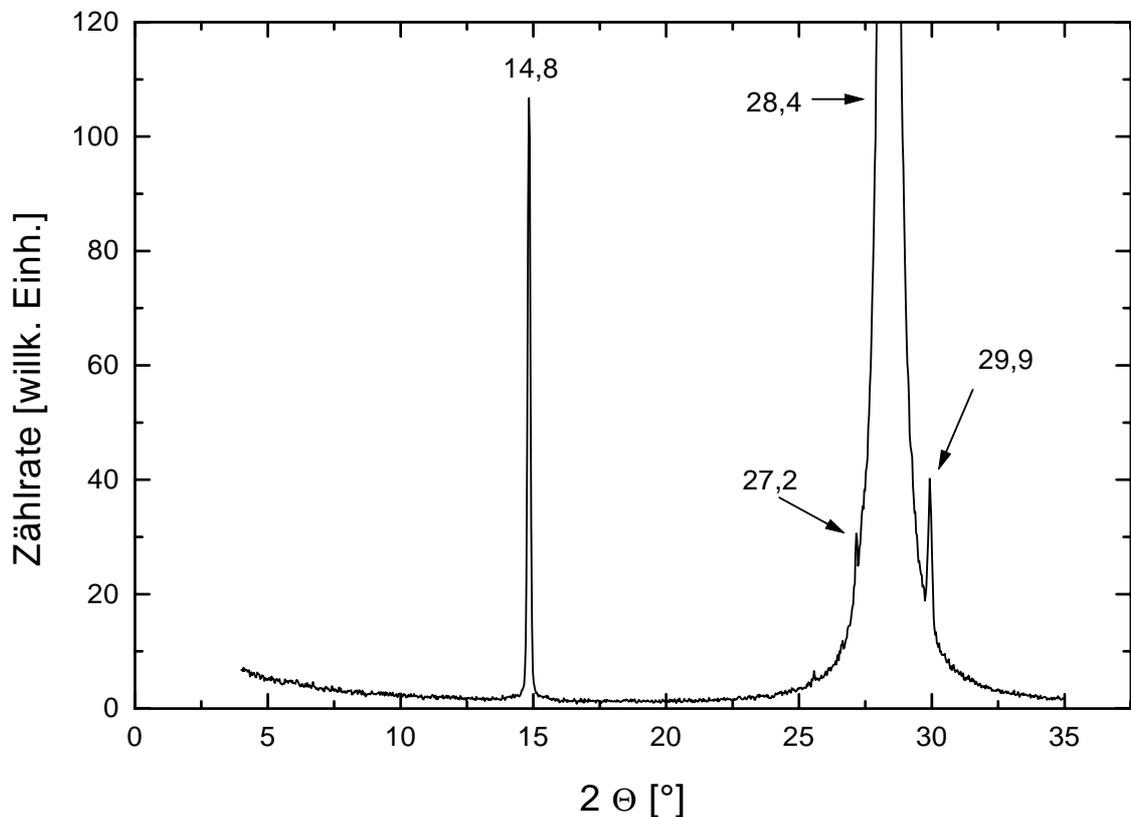
Bild ergeben, kann von Epitaxie gesprochen werden.

Insgesamt lässt sich als Resümee der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen festhalten, dass auf einem beim Aufdampfen geheizten HOPG-Substrat sowohl an Stufen wie auch in ebenen Bereichen durch das Substrat eine Ordnung der Schicht induziert wird. Die Epitaxiesimulationen haben gezeigt, dass sich diese Ordnung im bestehenden Modell nur erklären lässt, wenn man von der Entstehung von  $\beta$ - oder  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in der Schicht ausgeht. Dies wäre das erste Mal, dass diese Phasen direkt durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt wurden.

## 6.5.2 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung ist in diesem Fall nicht sehr aussagekräftig. Abb. 6.5.25 zeigt exemplarisch das Diffraktogramm einer Schicht, die auf KCl aufgedampft wurde. Beherrschend ist die Linie bei  $28,4^\circ$ , die sich dem Substrat zuordnen lässt. Die anderen Linien las-

sen sich nicht eindeutig bestimmten Kristallphasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  oder neutralem BEDT-TTF zuordnen. Tabelle 6.5.4 zeigt eine Zusammenstellung der Reflexe, die nicht vom Substrat hervorgerufen werden. Sie zeigt weiterhin die möglichen Orientierungen der häufigsten Kristallphasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  und von neutralem BEDT-TTF, die die beobachteten Reflexe hervorrufen können. Jeder der gemessenen Reflexe lässt sich durch mindestens zwei Orientierungen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\kappa$ -Phase von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  oder von neutralem BEDT-TTF erklären. Wegen der relativ niedrigen und einfachen Indizierung, die alle vorgestellten Möglichkeiten für die Erklärung des Reflexes bei  $14,8^\circ$  anbieten, kann jede als plausibel angesehen werden.



**Abb. 6.5.25:** Röntgenbeugung an einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , die bei einer Substrattemperatur von  $80^\circ\text{C}$  in Iodatmosphäre auf KCl aufgedampft wurde. Die Linie bei  $28,4^\circ$  kommt vom Substrat, die Herkunft der Linien bei  $14,8^\circ$  und  $29,9^\circ$  sowie der Schulter bei  $27,2^\circ$  ist nicht eindeutig geklärt

Allein die Möglichkeit, dass beim Aufdampfen der Schichten  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  entstanden sein könnte, ist sehr unwahrscheinlich, da diese Kristallphase schon in der Elektrokristallisation höchste Anforderungen an die Prozessgenauigkeit stellt. Damit kann eine

gemessener Reflex bei	14,8 <sup>0</sup>	27,2 <sup>0</sup>	29,9 <sup>0</sup>
$\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	111	$\bar{1}\bar{3}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{3}\bar{3}$
	11 $\bar{2}$	13 $\bar{2}$	222
$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	01 $\bar{2}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	20 $\bar{2}$
	10 $\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{4}$	$\bar{1}\bar{3}\bar{1}$
		$\bar{2}\bar{1}\bar{0}$	
$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	111	$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	222
	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	50 $\bar{1}$	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$
			$\bar{2}\bar{2}\bar{3}$
			$\bar{2}\bar{2}\bar{3}$
neutrales BEDT-TTF	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	10 $\bar{5}$	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$
	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	20 $\bar{1}$	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$
	10 $\bar{2}$		20 $\bar{4}$

**Tab. 6.5.4:** Zusammenstellung der nicht substrateigenen Reflexe aus Abb. 6.5.25. Die Tabelle gibt mögliche Orientierungen der bekannten Kristallphasen von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> und von neutralem BEDT-TTF an, bei denen die jeweiligen Reflexe auftreten können. Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe zu einer bestimmten Kristallphase ist anhand dieser Daten nicht möglich.

Entstehung beim vergleichsweise weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernten Aufdampfen praktisch ausgeschlossen werden. Außerdem wurde eine Entstehung von  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> bisher bei den Temperversuchen von Moldenhauer und Steinkl nicht entdeckt, die ja nicht prinzipiell andere Prozessbedingungen beinhalteten als sie bei den hier gezeigten Aufdampfvorgängen gegeben waren.

Ein eventuelles Auftreten der  $\beta$ -Phase lässt sich nicht so klar bewerten, obwohl auch diese Kristallphase noch nie durch Aufdampfen im Vakuum hergestellt wurde. Sie ist in der Elektokristallisation bei weitem nicht so kritisch wie die  $\kappa$ -Phase. Außerdem ist es durchaus möglich, dass sie bisher bei der Untersuchung von Schichten übersehen wurde, da sie die gleichen Röntgenreflexe liefert wie die  $\alpha_t$ -Phase, die sich ja in der Mikrowellenabsorption leicht nachweisen lässt.

Ein Auftreten der einzigen bisher beobachteten Kristallphasen von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, die durch Aufdampfen hergestellt wurden, ist ebenfalls fraglich. Bisher wurden sowohl von der  $\alpha$ - wie auch von der  $\alpha_t$ -Phase nur Schichten in [001]-Orientierung beobachtet, so dass diese Orientierung als die bevorzugte angesehen werden kann. Selbst unter den vergleichsweise rauen Bedingungen beim Tempern wurden bisher keine anderen Orientierungen beobachtet, obwohl beim Tempern eine sehr hohe Beweglichkeit der Moleküle in der Schicht gegeben ist. Auch zeigt Abb. 6.1.4 eine Schichtoberfläche, die keineswegs so geordnet aussieht, wie es das alleinige Vorhandensein nur einer Kristallorientierung vermuten ließe. Doch zeigt sich auch bei dieser aus scheinbar ungeordneten Kristalliten bestehenden Schicht im

gemessener Reflex	mögliche bzw. wahrscheinliche Herkunft
5,7	$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
11,5	$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
14,9	unbekannt, siehe Tab. 6.5.4
17,3	$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
23,1	$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
29,9	$\beta$ -, $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ , siehe auch Tab. 6.5.4

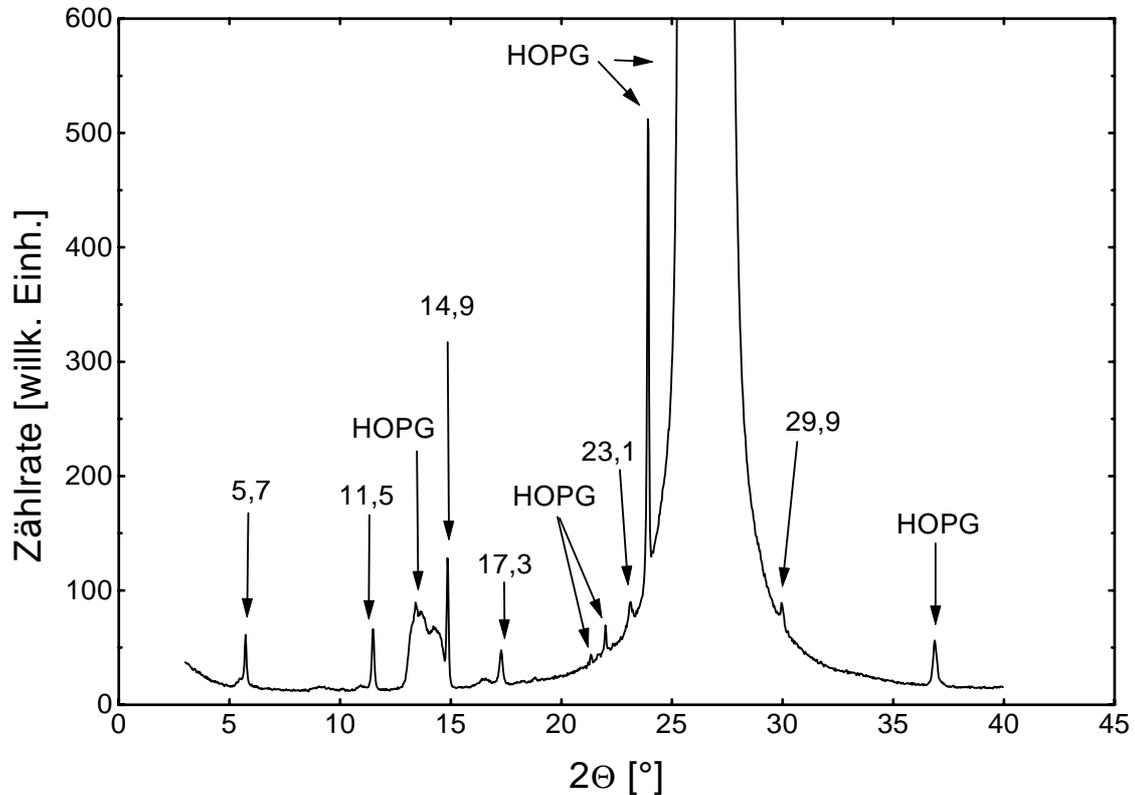
**Tab. 6.5.5:** Zusammenstellung der nicht substrateigenen Reflexe der Röntgenbeugung aus Abb. 6.5.26. Bei der Zuordnung zu möglichen Kristallstrukturen wurde die Konsistenz des Beugungsmusters berücksichtigt

Röntgendiffraktogramm in Abb. 6.1.5 nur das Reflexmuster von  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ , eine andere Orientierung der gleichen Kristallphase ist nicht zu erkennen.

Auch die Kristallisation von neutralem BEDT-TTF auf dem Substrat könnte die gemessenen Reflexe erklären. Hierzu liegen aber nur wenig Erfahrungswerte vor, da es bisher nicht gelungen ist, neutrales BEDT-TTF mit akzeptabler Ausbeute zu verdampfen, mehr dazu in Abschnitt 6.6.

Abb. 6.5.26 zeigt das Diffraktogramm einer Schicht (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ , die nach dem neuen Aufdampfverfahren auf HOPG aufgedampft wurde. Die Unterschiede zur Schicht auf KCl in Abb. 6.5.25 sind sofort zu erkennen. Neben den substrateigenen Reflexen ist das typische periodische Reflexmuster der Schichtkristalle von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  zu erkennen. Tab. 6.5.5 zeigt eine Zusammenstellung der Reflexe aus Abb. 6.5.26, die nicht durch das Substrat erzeugt werden. Vier dieser Reflexe lassen sich der  $\alpha_t$ - bzw. der  $\beta$ -Phase von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  in [001]-Orientierung zuordnen. Zwei Reflexe lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Es sind dies die Reflexe bei 14,9 $^\circ$  und bei 29,9 $^\circ$ , die auch in Abb. 6.5.25 auftauchen.

Es kann also nach diesen Ergebnissen davon ausgegangen werden, dass beim Aufdampfen auf ein gewärmtes HOPG-Substrat  $\alpha_t$ - oder  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  entsteht. Dies wird durch die Ergebnisse der Epitaxiesimulation in Abschnitt 6.2 unterstützt, die für dieses System koinzidentes Wachstum als möglich voraussagt. Das deckt sich auch mit den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in Abb. 6.5.21 und 6.5.24, die auf eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat und auf eine substratinduzierte Ordnung hindeuten. Darüber hinaus wird diese Interpretation durch Ergebnisse der Elektrokristallisation gestützt, wo Hillier et al. durch AFM-Aufnahmen eine quasiepitaktische Wechselwirkung zwischen (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ -Schichten und HOPG-Substrat feststellen konnten [52]



**Abb. 6.5.26:** Röntgenbeugung an einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG, die nach dem modifizierten Aufdampfprozess mit warmem Substrat in Iodatmosphäre hergestellt wurde. Zur besseren Übersicht sind die Linien, die sich dem Substrat zuordnen lassen, separat gekennzeichnet.

### 6.5.3 Raman-Spektroskopie

Zur Klärung der chemischen Zusammensetzung der aufgedampften Schichten wurden Fourier-Ramanspektren aufgenommen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Anregungswellenlänge von  $1,06 \mu\text{m}$  aufgenommen. Die Schichten waren dabei in KBr eingepresst, wie in 3.3 gezeigt.

Abb. 6.5.27 zeigt im unteren Teil das Spektrum einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf NaF, zum Vergleich ist oben das Spektrum eines KBr-Presslings mit zermahlenem  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  gezeigt. Diese Kristallphase wurde nach der Auswertung als Referenz für ein 2:1-Salz gewählt, da sie an ehesten eine Übereinstimmung mit dem Spektrum der Schicht zeigt.

Der gezeigte Ausschnitt des Spektrum der Schicht stellt eine starke Vergrößerung dar,

die nötig ist, um die ladungsabhängigen Molekülschwingungen überhaupt erkennen zu können. Dadurch zeigt sich die symmetrische Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions hier nur als Flanke, obwohl sie das Spektrum in Wirklichkeit dominiert. Nur die wenigsten der auftretenden Linien können einer Kristallphase von  $(BEDT-TTF)_2I_3$  zugeordnet werden, mit neutralem BEDT-TTF zeigten sich keine signifikanten Übereinstimmungen. Auch mit 1:1-Salzen des BEDT-TTF wie  $(BEDT-TTF)AuBr_4$  und  $(BEDT-TTF)Cu[N(Cn)_2]_2$  zeigen sich nur bei den C=C-Schwingungen um  $1450\text{ cm}^{-1}$  ansatzweise Übereinstimmungen, jedoch nicht bei der C-S-Schwingung bei  $502\text{ cm}^{-1}$ , die bei 1:1-Salzen des BEDT-TTF bei höheren Wellenzahlen liegt. Auch mit dem als Referenz gezeigten  $\alpha$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$  ist die Übereinstimmung nur qualitativ, doch zeigt dieser Vergleich, dass in der aufgedampften Schicht wahrscheinlich  $(BEDT-TTF)_2I_3$  vorliegt, eine genaue Aussage über die Kristallphase dieses Salzes ist jedoch nicht möglich.

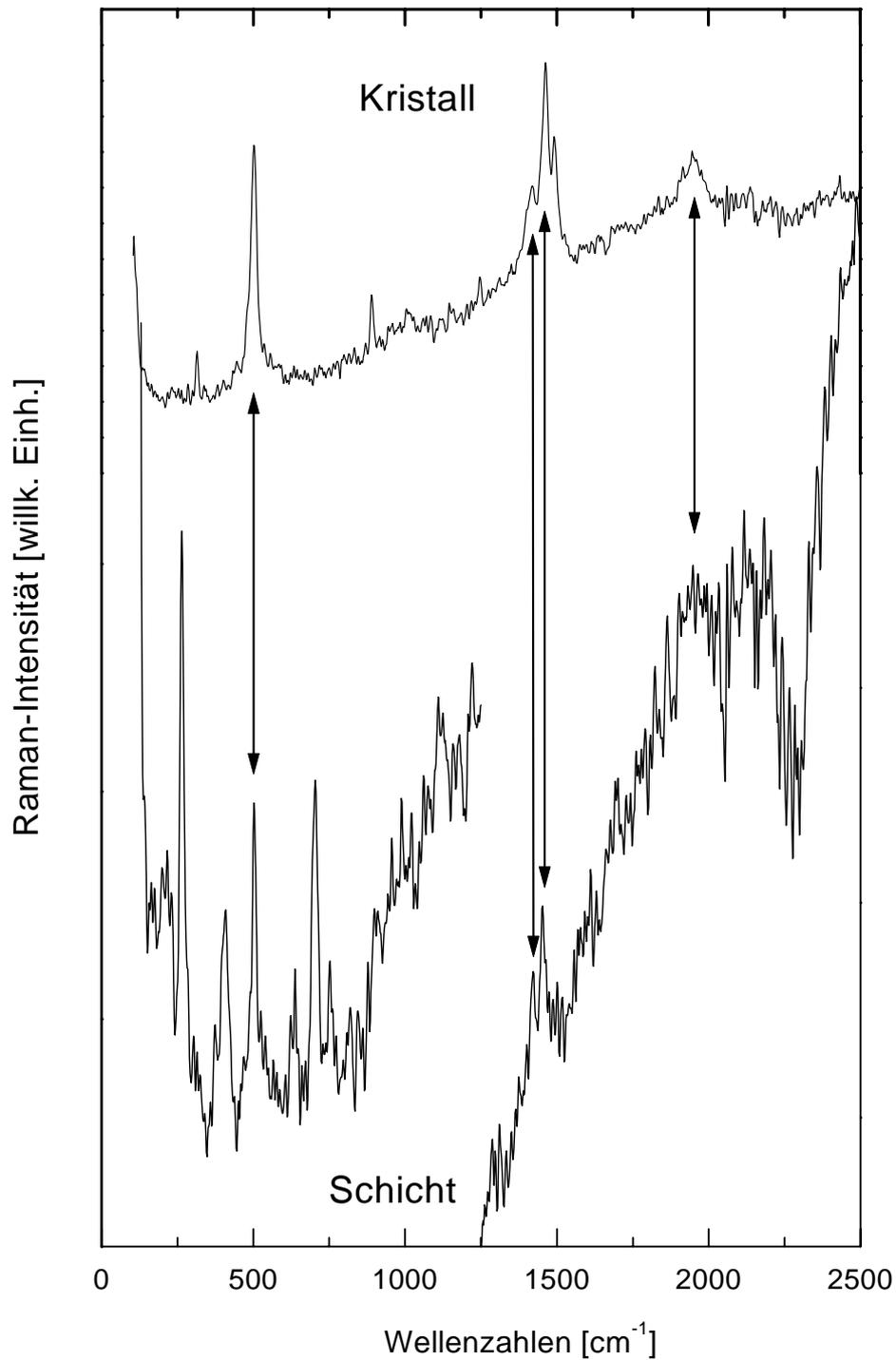
Da diese Linien gegenüber der Linie der symmetrischen Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions nur äußerst schwach ausgeprägt sind, kann man davon ausgehen, dass nur eine sehr geringe Menge des Radikalkationensalzes gebildet wurde. Das Verhältnis der Intensitäten dieser Linien wirft die Frage auf, wie dieses  $I_3^-$  entstanden ist, da ja offensichtlich nur sehr wenig oxidiertes BEDT-TTF, unabhängig von der Oxidationsstufe, vorhanden ist.

Abb. 6.5.28 zeigt das Fourier-Ramanspektrum einer Schicht  $(BEDT-TTF)_2I_3$  auf HOPG. Es ist wegen der geringen Substanzmenge stark verrauscht, zeigt jedoch einige klar erkennbare Linien. Die Linie bei  $120\text{ cm}^{-1}$  lässt sich wieder der symmetrischen Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions zuordnen, doch dominiert sie in diesem Spektrum weit weniger als in dem Spektrum der Schicht auf NaF in Abb. 6.5.27. Dagegen ist die charakteristische Linie der C-S-Schwingung bei  $502\text{ cm}^{-1}$  nur schwach ausgeprägt, aber trotzdem noch zu erkennen. Der Bereich der C=C-Schwingungen rechts oben zeigt eine Struktur, die nicht eindeutig einem Ladungszustand des BEDT-TTF zugeordnet werden kann. Der Schwerpunkt der Struktur liegt aber um  $1450\text{ cm}^{-1}$ , was darauf hindeutet, dass in der Schicht eine Mischung aus einem 1:1-Salz und einem 2:1-Salz vorliegt.

Dieses Spektrum der Schicht auf HOPG zeigt zwar eine Vielzahl von nicht zugeordneten Linien, doch ist es in sich konsistenter als das der Schicht auf NaF. Das Intensitätsverhältnis der  $I_3^-$ -Linie und der C=C-Linie entspricht ungefähr dem des elektrochemisch hergestellten Kristalls aus Abb. 6.5.27.

Warum die Linie der C-S-Schwingung bei  $502\text{ cm}^{-1}$  nur so schwach auftritt, ist allerdings nicht geklärt. Eine mögliche Ursache kann in der Kristallstruktur der Schicht begründet sein. Die Röntgenbeugungsmessungen haben gezeigt, dass es sich bei den Kristalliten auf der Schicht um  $\beta$ - oder  $\alpha_t$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$  in  $[001]$ -Orientierung handelt. In dieser Orientierung stehen die BEDT-TTF-Moleküle fast senkrecht auf der Substratoberfläche, unabhängig von einer eventuellen lateralen Ordnung der Kristallite. Da die fragliche C-S-Schwingung im Wesentlichen eine Änderung der Polarisierbarkeit entlang

der langen Molekülachse verursacht, ist die Raman-Linie dieser Schwingung bei entsprechend geordneten Schichten nur schwach ausgeprägt. In der Schicht aus Abb. 6.5.27 sind dagegen die Kristallite nach den Ergebnissen der Röntgenbeugung offensichtlich nicht in dieser Weise geordnet.



**Abb. 6.5.27:** Fourier-Ramanspektrum eines Kristalls (2:1-Salz) und einer Schicht (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf NaF. In der Schicht dominiert die Linie bei 120 cm<sup>-1</sup> das Spektrum, die anderen Linien sind um Größenordnungen schwächer und nur bei extremer Vergrößerung zu erkennen. Signifikante Übereinstimmungen zwischen den beiden Spektren sind gekennzeichnet.

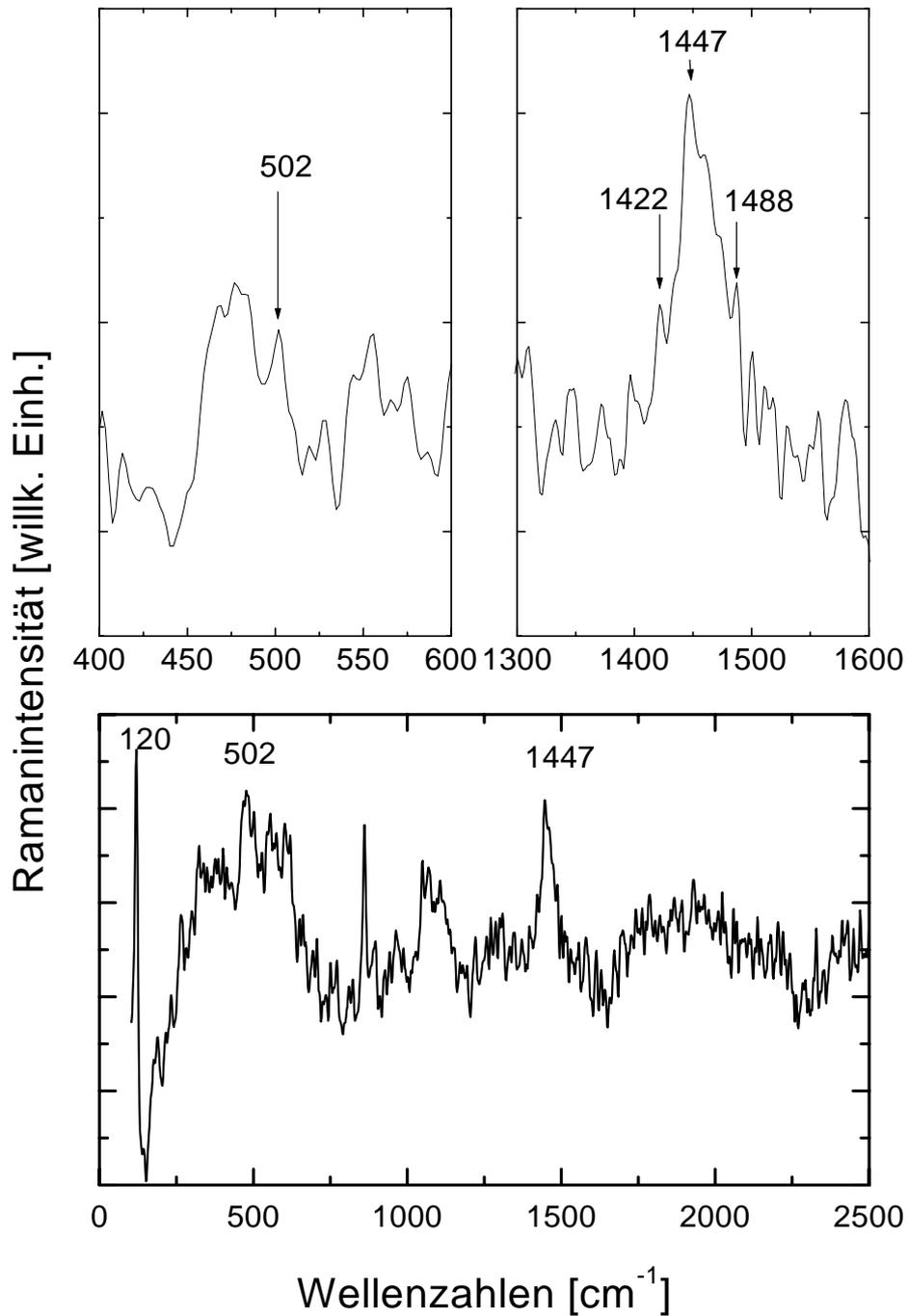


Abb. 6.5.28: Fourier-Ramanspektrum einer Schicht  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  auf HOPG. Unten das Übersicht-Spektrum, oben Detailausschnitte.

#### 6.5.4 Erstes Fazit

Als ein erstes Fazit der bisher in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse und Auswertungen lassen sich die folgenden Aussagen treffen. Das modifizierte Aufdampfverfahren erhöht wie erwartet die Mobilität auf dem Substrat. Allerdings ist diese Mobilität alleine nicht ausreichend, um auch bei passender Kristall-Geometrie an der Grenzfläche für das Wachstum von Schichten oder Kristalliten mit substratinduzierter Ordnung zu sorgen. Dazu ist die Wechselwirkung zum Substrat nötig, die z.B. auf HOPG vorhanden ist. Dort bilden sich vergleichsweise große Kristallite, deren Orientierung vom Substrat beeinflusst wird. Eine Erklärung dieses Umstands ist nur möglich, wenn man vom Wachstum der  $\beta$ - oder der  $\alpha_t$ -Phase ausgeht.

Die Röntgenbeugung bestätigt, dass mit dem neuen Aufdampfverfahren erstmals eine dieser beiden Kristallphasen direkt durch Aufdampfen im UHV hergestellt werden konnte. Dies zeigt, dass die angenommene Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat so stark ist, dass sogar das empfindliche Wachstum dieser beiden Kristallphasen hinreichend stabilisiert wird, obwohl sich das Gesamtsystem beim Aufdampfen weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Die Ramanmessungen sind nicht nur wegen der geringen Substanzmengen wenig aussagekräftig. Sie bestätigen im Prinzip, dass es sich bei den Schichten um 2:1-Salze handelt, ermöglichen jedoch keine Aussage über die Zusammensetzung der Schichten. Auffällig ist die Inkonsistenz des Spektrums der Schicht auf NaF, wo eine hohe Linie der symmetrischen Streckschwingung des  $I_3^-$ -Ions einer verschwindend kleinen Linie der C=C-Schwingungen des BEDT-TTF-Moleküls gegenübersteht.

## 6.6 Weitere Messergebnisse

In diesem Abschnitt sollen kurz weitere Ergebnisse dargestellt werden, die im Lauf der Arbeiten anfielen und nicht weiter verfolgt wurden. Insbesondere soll hier das Scheitern der Versuche zur Elektronenbeugung gezeigt werden und eine Erklärung für diesen Mißerfolg gegeben werden.

### 6.6.1 Verdampfen von neutralem BEDT-TTF

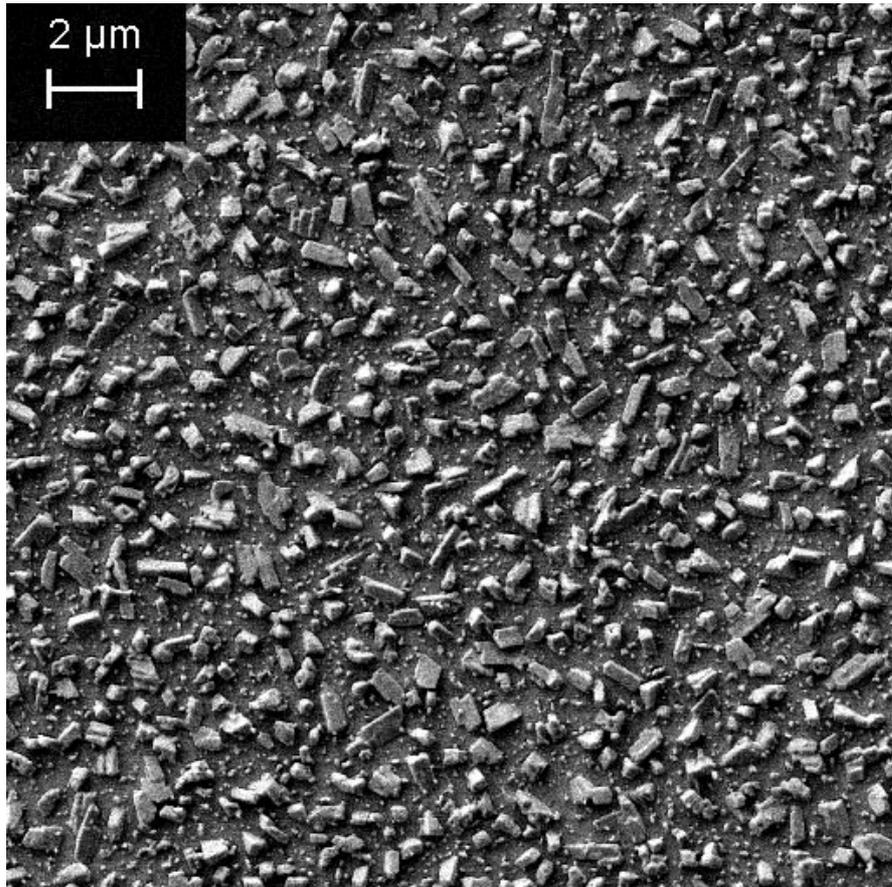
Schon im Abschnitt 1 wurde darauf hingewiesen, dass es problematisch ist,  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  zu verdampfen, da das Iod schon bei sehr viel niedrigeren Temperaturen verdampft als das BEDT-TTF. So wurde versucht, BEDT-TTF direkt zu verdampfen, u.a. um die Möglichkeit zu haben, die Quelle besser auszuheizen und nicht nach jedem Aufdampfen neu befüllen zu müssen. Dies hätte eine weitere Verkürzung der zur Schichtherstellung benötigten Zeit zur Folge. Gerade im Zusammenhang mit der Möglichkeit, die Schicht in einer Iodatmosphäre aufzudampfen, würde dieses Vorgehen weitere Wege der Prozessvereinfachung öffnen.

Wider Erwarten gestaltete sich das Verdampfen von neutralem BEDT-TTF erheblich schwieriger als das Verdampfen des Radikalkationensalzes. Selbst bei hohen Quellentemperaturen über  $180^\circ\text{C}$  wurde am Schichtdickenmonitor keine nennenswerte Aufdampfrate angezeigt. Bei dieser Quellentemperatur lässt sich beim Verdampfen des Radikalkationensalzes bereits eine stabile Aufdampfrate erzielen. Erst bei einer Quellentemperatur von über  $215^\circ\text{C}$  ließ sich ein signifikantes Schichtwachstum messen, obwohl bei dieser Temperatur das BEDT-TTF weitgehend zerstört werden sollte. Diese Zerstörung bestätigt sich auch beim Herausnehmen des Tiegels nach dem Aufdampfen. Der Tiegelinhalt nimmt während des Aufdampfens nicht wesentlich ab, verwandelt sich jedoch in eine glasartige Masse, die hauptsächlich aus Ruß besteht.

Trotzdem wurden die auf diese Weise hergestellten Schichten untersucht. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abb. 6.6.29 zeigt das Ergebnis dieser Versuche. Kleinste Kristallite liegen regellos auf der Oberfläche, doch zeigen sich immerhin Kristallite, womit sich diese Schicht nicht wesentlich von den Schichten unterscheidet, die auf andere Substrate als HOPG aufgedampft wurden.

Auch die Röntgenbeugung in Abb. 6.6.30 zeigt keine Auffälligkeiten. Das Beugungsbild wird von der Substrat-Linie bei  $32,9^\circ$  beherrscht, während die beiden Linien bei  $14,7^\circ$  und  $19,0^\circ$  nur durch extreme Langzeitmessungen als solche zu identifizieren sind. Sie lassen sich nicht eindeutig neutralem BEDT-TTF oder einer Kristallphase von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  zuordnen.

Obwohl diese Ergebnisse ein gewisses Potential für die Weiterentwicklung dieses Aufdampfverfahrens erwarten lassen, wurden die Versuche eingestellt. Durch die weitgehende



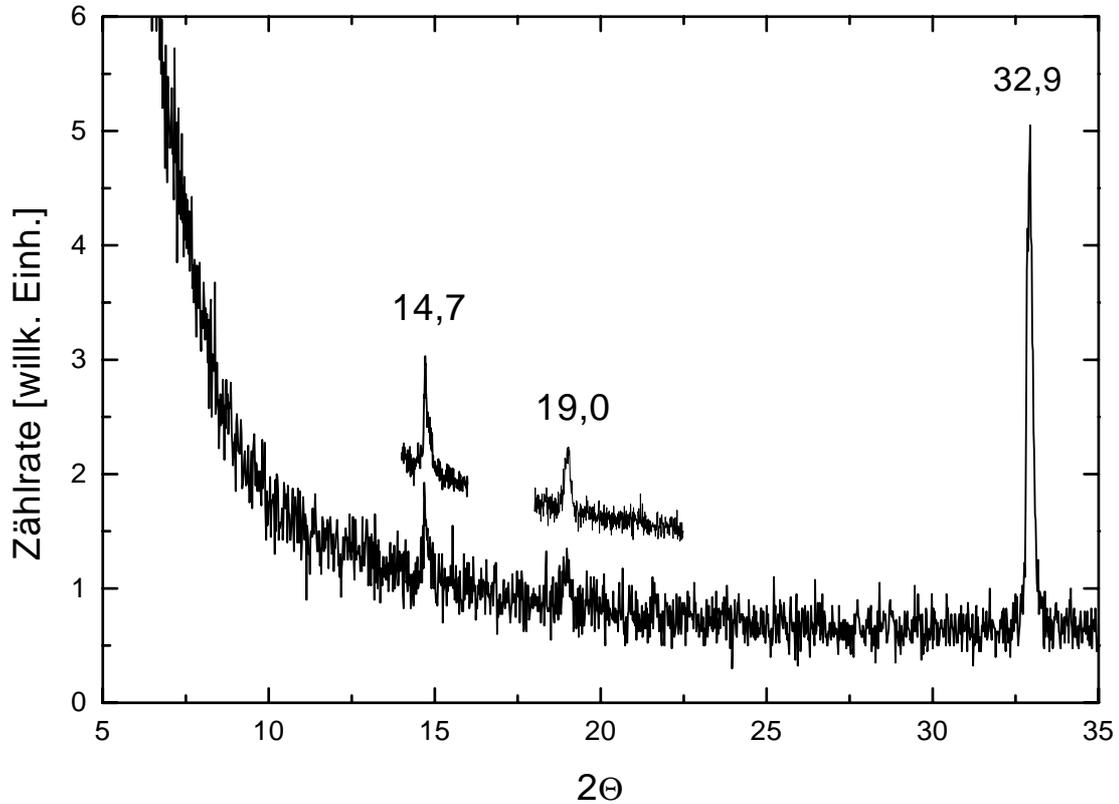
**Abb. 6.6.29:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Schicht, bei der unter Iodatmosphäre neutrales BEDT-TTF auf ein geheiztes Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgedampft wurde.

Zerstörung des Tiegelinhalts beim Aufdampfen und die geringe Ausbeute wurden die wesentlichen Ziele dieser Versuche nicht erreicht.

### 6.6.2 Elektronenbeugung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche mit der Beugung langsamer Elektronen an Oberflächenstrukturen (LEED = Low Energy Electron Diffraction) unternommen. Obwohl die bisher genannten Ergebnisse ein geordnetes Wachstum auf HOPG bestätigen, konnte kein einziges LEED-Bild aufgenommen werden, das andere Strukturen als die des Substrats zeigte. Dies lässt zwei prinzipielle Deutungsmöglichkeiten zu: Zum einen kann es sein, dass keine laterale Ordnung in der Schicht vorliegt, doch widerspricht dies den Ergebnissen der Röntgenbeugung und den Elektronenmikroskop-Aufnahmen, wo eindeutig Kristallite auf dem Substrat zu identifizieren sind. Diese Kristallite müssten selbst ohne gegenseitige laterale Orientierung zumindest zu einem ringförmigen Beugungsbild führen.

Die andere und viel wahrscheinlichere Möglichkeit ist durch die Natur der Messmethode



**Abb. 6.6.30:** Röntgenbeugung an einer Schicht, zu deren Herstellung neutrales BEDT-TTF in Iodatmosphäre verdampft wurde. Die beiden kurzen Kurven sind Langzeitmessungen über schwache Maxima des Gesamtspektrums hinweg.

selbst begründet. Bei LEED werden niederenergetische Elektronen mit einer kinetischen Energie von 50 eV bis 200 eV verwendet, um die Oberflächenstrukturen abzubilden. Gerade in diesem Energiebereich hat die Eindringtiefe von Elektronen in einen Festkörper wegen Valenzionisation ein Minimum von 2 Å bis 20 Å, abhängig vom absorbierenden Material. Dies erlaubt im Idealfall die Untersuchung von Oberflächen ohne Überlagerung mit störender Volumeninformation aus der Probe. Bei einer nicht perfekten Oberfläche besteht aber die Möglichkeit, dass die Primärelektronen gar nicht bis in die kristallinen Bereiche unter der Oberfläche vordringen. Auch wenn dies einem Teil der Elektronen gelingt, muss beim Wiederaustritt der gebeugten Elektronen dieselbe absorbierende Schicht durchlaufen werden, was zu einer Abschwächung des Signals bis zur Nichtmessbarkeit führt.

Selbst unter günstigsten Bedingungen ist nicht damit zu rechnen, dass ein

(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-Kristall, der in [001]-Orientierung auf einem Substrat liegt, eine perfekte Oberfläche besitzt. Eine solche Oberfläche wäre wegen der Coulomb-Abstoßung innerhalb der Kristallebenen energetisch völlig instabil, da sie jeweils nur aus BEDT-TTF-Molekülen oder I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen bestünde. Dies ist im Volumenkristall möglich, wo die jeweils nächste Lage stabilisierend wirkt und für ein stabiles Gleichgewicht sorgt, nicht jedoch an der Oberfläche.

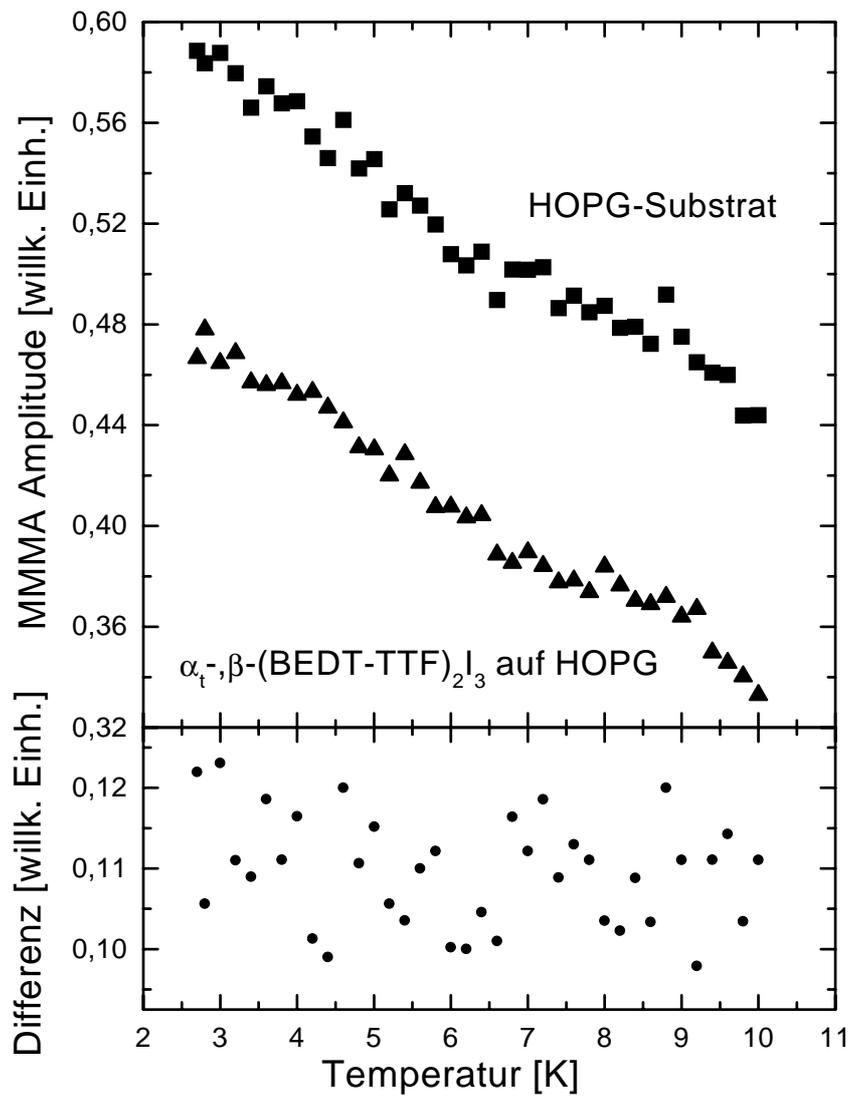
Bei einer [001]-Orientierung von  $\alpha$ - oder  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> kann der Ebenenabstand ungefähr gleich der Gitterkonstanten in c-Richtung gesetzt werden, was einem Wert von ca. 17 Å entspricht. Das zeigt aber, dass bereits die ersten gestörten Oberflächenschichten eine Beugung der Elektronen verhindern, obwohl sich darunter geordnete kristalline Bereiche befinden.

Leider erweist sich damit eine vergleichsweise einfache Methode der Oberflächenphysik als nicht geeignet für die Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten Schichten. Gerade die Beugungsbilder der Schichten auf HOPG wären geeignet, um Ordnungsmechanismen bei substratinduziertem Schichtwachstum zu untersuchen.

### 6.6.3 Niederfeld Mikrowellenabsorption von Proben auf HOPG-Substraten

Die in den vorhergegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse werfen u. a. die Frage auf, welche Kristallstruktur beim Schichtwachstum auf HOPG entstanden ist. Wegen der identischen Größe der Einheitszellen lassen die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen eine Unterscheidung zwischen der  $\alpha_t$ - und der  $\beta$ -Phase nicht zu.  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> wird bei 8 K supraleitend, womit es sich erheblich von der  $\beta$ -Phase unterscheidet, die erst bei 1,3 K in den supraleitenden Zustand übergeht. Bei der temperaturabhängigen Messung der magnetisch modulierten Mikrowellenabsorption sollte es also möglich sein, anhand eines eventuellen Absorptionssignals unterhalb 8 K die beiden fraglichen Kristallphasen zu unterscheiden. Bereits in Abschnitt 6.1 wurde ja gezeigt, dass diese Methode geeignet ist, in polikristallinen dünnen Schichten supraleitendes Verhalten nachzuweisen.

Abb. 6.6.31 zeigt im oberen Teil die temperaturabhängige Niederfeld-Mikrowellenabsorption an einem unbedampften HOPG-Substrat und einer kristallinen Schicht (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf HOPG. Zwei Aspekte sind bei diesen Kurven besonders auffällig. Zum einen steigen beide Kurven zu niedrigen Temperaturen hin an, was angesichts der bekanntlich normalleitenden Eigenschaften von HOPG überrascht. Man würde in diesem Fall einen konstanten temperaturunabhängigen Verlauf der MMMA erwarten. Woher dieser ansteigende Verlauf kommt, ist nicht geklärt, soll jedoch auch nicht Bestandteil dieser Betrachtungen sein.



**Abb. 6.6.31:** Im oberen Teil die magnetisch modulierte Niederfeld-Mikrowellenabsorption eines unbedampften HOPG-Substrats (Quadrate) und einer Schicht (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf HOPG (Dreiecke). Die Schicht zeigt in der Röntgenbeugung Reflexe der  $\beta$ - oder der  $\alpha_t$ -Phase. Der untere Teil zeigt die Differenz der beiden Kurven.

Die andere Auffälligkeit der MMMA-Kurven aus Abb. 6.6.31 ist die Tatsache, dass sie in ihrem Verlauf nicht signifikant voneinander abweichen, wenn man von einem temperaturunabhängigen Versatz absieht, der auf die unterschiedlichen Substanzmengen in den beiden Proben zurückgeführt werden kann. Im unteren Teil von Abb. 6.6.31 ist die Differenz der beiden Kurven von bedampftem und unbedampftem Substrat gezeigt. Diese Differenz ist im Rahmen der Rauschbreite der Einzelmessungen konstant über der Temperatur und zeigt auch im Bereich um 8 K keine Auffälligkeit, wo man eine verstärkte Absorption durch supraleitendes  $\alpha_t$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  erwartet.

Allerdings ist das Rauschen der beiden Messungen so stark, dass dieses Fehlen einer Zusatzabsorption nicht als Beweis für die Abwesenheit von supraleitendem Material in der Schicht gewertet werden kann. Dabei ist vor allem die geringe Substanzmenge mit einer nominellen Schichtdicke von 250 Å zu beachten. Diese ist um den Faktor 12 kleiner als bei den in Abschnitt 6.1.3, Abb. 6.1.6 untersuchten Schichten. Geht man im ungesättigten Fall von einem ungefähr linearen Zusammenhang zwischen Substanzmenge und Mikrowellenabsorption aus, so liegt die erwartete Absorption durch die Schicht ungefähr im Bereich des Rauschens der Einzelmessungen.

So kann auch die Messung der magnetisch modulierten Niederfeld-Mikrowellenabsorption keinen Aufschluss über die Kristallphase geben, die nach dem modifizierten Aufdampfverfahren auf einem geheizten HOPG-Substrat in einer Iodatmosphäre wächst. Es ist also weiterhin ungeklärt, ob die gewachsenen Kristallite der Schichten die  $\alpha_t$ - oder die  $\beta$ -Phase von (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  darstellen.



# Kapitel 7

## Zusammenfassende Diskussion

Die abschließende Bewertung der gewonnenen Erkenntnisse zeigt, dass es gelungen ist, das Verständnis der Prozesse bei der Schichtentstehung weiter zu vertiefen. Damit konnten weitere Möglichkeiten zur kontrollierten Herstellung epitaktischer Schichten aufgezeigt werden und eine Brücke zu den Ergebnissen der elektrochemischen Herstellung von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ -Schichten geschlagen werden.

Als positiv ist im Einzelnen zu bewerten, dass es gelungen ist, den Schichtherstellungsprozess weiter zu optimieren. Damit ist durch die erhöhte Substrattemperatur eine verbesserte Mobilität der Adsorbataatome auf dem Substrat gegeben, was zur Bildung größerer kristalliner Bereiche führt, als dies bei gekühlten Substraten der Fall ist. Bei früheren Versuchen führte diese erhöhte Substrattemperatur zu einem Verlust an Iod und in dessen Folge zur Bildung von neutralen BEDT-TTF Schichten. Durch ex Situ Temperversuche an Schichten von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  konnte gezeigt werden, dass sich der Iodverlust bei höheren Temperaturen durch eine Iodatmosphäre kompensieren lässt. Als weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass es gelungen ist, aus ungeordneten Schichten ex Situ durch Tempern geordnete supraleitende Schichten von  $\alpha_t(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  herzustellen. Obwohl dieses Verfahren nur bei relativ dicken Schichten erfolgreich ist, zeigt es doch die prinzipielle Möglichkeit auf, durch Veränderung der chemischen Umgebung den Schichtherstellungsprozess zu optimieren. Letztlich waren es diese Ergebnisse, die eine Modifikation des Aufdampfprozesses hin zu höheren Substrattemperaturen erfolgversprechend erscheinen ließen. Es sei hier noch angemerkt, dass auch das Tempern von elektrochemisch hergestellten Kristallen verschiedener Phasen von  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  in Iod eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse mit sich brachte und sich deshalb als Standardverfahren etabliert hat.

Weiterhin ist es gelungen, die Zahl der zu untersuchenden Substrate zu verringern, indem die Anwendbarkeit der von M.D.Ward entwickelten Methode der Epitaxieberechnung für aufgedampfte Schichten bestätigt werden konnte. Es konnten so in einer Vorauswahl erfolgversprechende Substrate ermittelt werden, was ein wesentlich zielgerichte-

teres Arbeiten ermöglichte. Es konnte damit auch verstanden werden, warum sich mit  $(\text{BEDO-TTF})_{2,4}\text{I}_3$  auf NaCl so außerordentlich gute Ergebnisse erzielen lassen.

Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht wurde durch den Vergleich der Epitaxieberechnungen mit den experimentellen Resultaten verbessert. Auch nach erfolgversprechender Epitaxieberechnung stellt sich nicht immer eine substratinduzierte Ordnung der Schicht ein. Auf NaF zeigt sich trotz nahezu koinzidenter Kristallstrukturen kein lateral geordnetes Wachstum des Radikalkationensalzes, während unter identischen Bedingungen auf HOPG ein starker Einfluss des Substrats sichtbar ist. Erklärt werden kann dies durch die unterschiedliche Art der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat. Auf NaF ist die schwache van der Waals Wechselwirkung nicht ausreichend und nicht ortsselektiv genug, um einen ordnenden Einfluss des Substrats auf die sich bildende Schicht zu übertragen. Die starke Coulomb-Wechselwirkung ist ebenfalls nicht ortsselektiv, da bei der vorherrschenden  $[001]$ -Orientierung der Schicht die Grenzfläche der  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ -Kristallite nur eine sehr schwache laterale Modulation der Ladungsdichte aufweist. Dagegen besteht auf HOPG die Möglichkeit der Chemisorption der Iodid-Ionen, die eine vergleichsweise feste Bindung von Substrat und Adsorbat vermittelt. So zeigt sich auch in den Elektronenmikroskop-Aufnahmen ein starker Einfluss des Substrats auf die Orientierung der Kristallite, der u.a. durch bevorzugte Anlagerung von Kristalliten an Stufen sichtbar wird.

Die Wechselwirkung zwischen dem HOPG-Substrat und der BEDT-TTF Schicht ist so stark, dass mit der  $\alpha_t$ - oder  $\beta$ -Phase eine Kristallstruktur entsteht, die bisher durch Aufdampfen nicht erzeugt werden konnte. Da sich das System beim Aufdampfen weit entfernt von thermischen Gleichgewicht befindet, ist dies umso erstaunlicher, da sich unter diesen Bedingungen üblicherweise nur die  $\alpha$ -Phase bildet. Dies ist ein weiteres Anzeichen für die starke Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung, die für dieses System ein ortsselektives Potentialminimum zur Verfügung stellt.

Von weitem betrachtet sind die großen Kristallite, die auf HOPG entstehen, sicherlich kein befriedigendes Ergebnis im Bemühen um epitaktische Schichtherstellung. Doch ist zu beachten, dass die Ausdehnung der einzelnen Kristallite mehr als 8000 Einheitszellen beträgt, was ein Vielfaches der bisher erreichten Größe lateral geordneter Bereiche darstellt. Ein Vergleich mit den elektrochemisch hergestellten Schichten aus der Arbeitsgruppe von M.D. Ward ist schwierig, da die veröffentlichten AFM-Aufnahmen nur jeweils kleine Ausschnitte der Schichten zeigen. Welches der beiden Verfahren die besseren Aussichten für die Zukunft bietet, kann bislang nicht entschieden werden. Natürlich ist es auch denkbar, dass sich beide Methoden etablieren und entsprechend der jeweiligen Erfordernisse eingesetzt werden. Dies ist schon heute in der Halbleiterindustrie der Fall, wo unterschiedliche Schichtherstellungsverfahren innerhalb einer Produktionslinie üblich sind.

Auf der negativen Seite sind die Fehlschläge bei den Versuchen zur Elektronenbeugung (LEED) zu nennen. Letztlich könnten nur sie Aufschluss darüber geben, ob sich die Kristallite so auf dem Substrat anordnen, wie es die Simulation vorhersagt. Eine weitere offene Frage hinterlässt die Niederfeld-Mikrowellenabsorption an den geordneten Schichten von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> auf HOPG. Aufgrund des unverstandenen Eigensignals des Substrats ist es nicht möglich, den Nachweis der Supraleitung der Schichten zu erbringen. Auch könnten diese Untersuchungen weiteren Aufschluss darüber bringen, ob es sich bei den Schichten um die  $\alpha_t$ -Phase oder um die  $\beta$ -Phase handelt. Wegen der Gleichheit der Einheitszellengröße kann dies anhand der Röntgenbeugung nicht entschieden werden.

Insgesamt lassen sich die Grundlagen für die Weiterarbeit auf diesem Gebiet folgendermaßen zusammenfassen:

- Ein geordnetes Schichtwachstum lässt sich nur erzielen, wenn die Kristallstrukturen von Substrat und Schicht kommensurabel oder koinzident sind.
- Eine geometrisch mögliche Ordnung wird nur dann in der Schicht induziert, wenn eine genügend starke ortsselektive Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat vorliegt.
- Die oben beschriebenen Mechanismen greifen nur dann, wenn beim Aufdampfen eine genügend Mobilität auf der Substratoberfläche gegeben ist. Dies ist durch eine Erhöhung der Substrattemperatur möglich, wenn der Iodverlust kompensiert wird.

Auch wenn das Fernziel großflächiger Epitaxie in dieser Arbeit nicht erreicht wurde, so ist es doch gelungen, die Mechanismen der Schichtbildung weiter zu verstehen und die Grundlagen für die Weiterarbeit zu legen. Insbesondere konnten dabei Parallelen zur elektrochemischen Herstellung von (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>-Schichten aufgezeigt werden. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Aufdampfprozess ist es gelungen, auf der Basis dieser Grundlagen einen weiteren Schritt in Richtung großflächiger Epitaxie zu machen. Es bleibt jedoch noch ein weiter Weg zu gehen, bis mit organischen Radikalkationensalzen dünne Schichten hergestellt werden können, die eine Qualität besitzen, wie sie zur Herstellung elektronischer Bauelemente unabdingbar ist.



# Anhang A

## Summary in English Language

During this work thin films of the organic superconductor  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  were produced by evaporation. Conditions of ultra high vacuum have been tested as well as the induction of molecular iodine into the vacuum chamber via an adjustable dosing valve. The substrate temperatures were adjusted between 200 K and 360K.

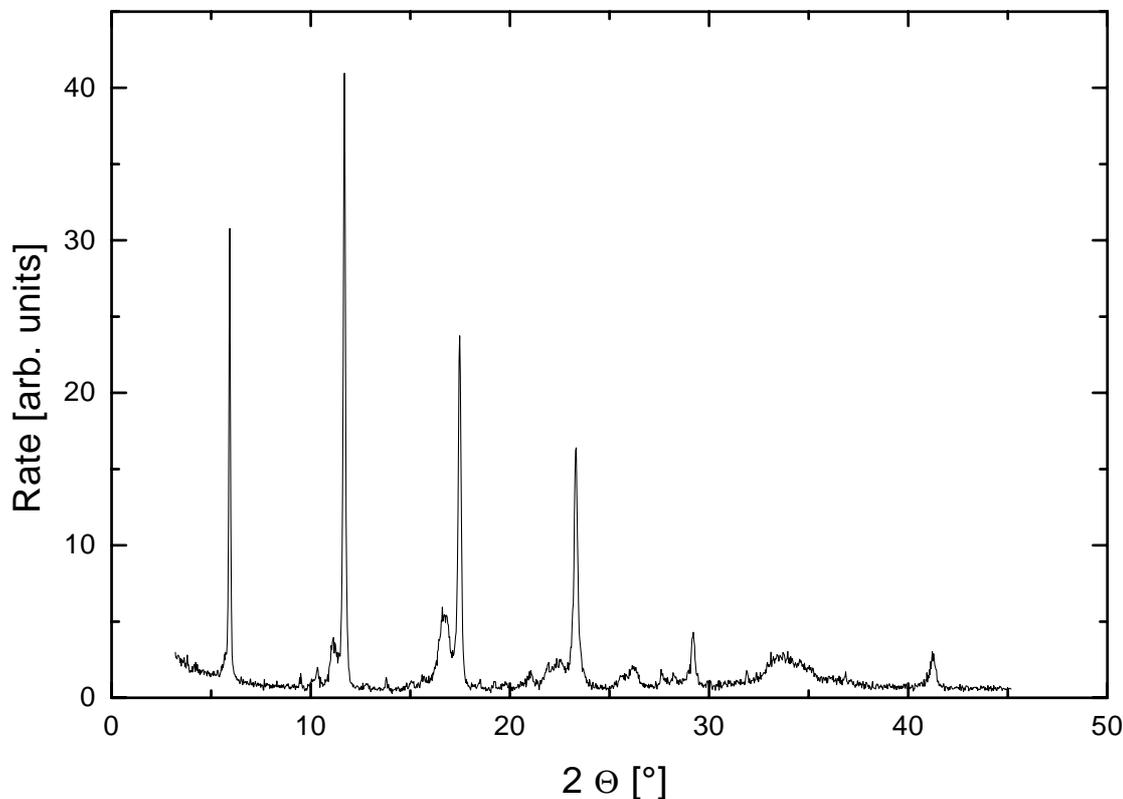
### A.1 Annealing in Iodine

In a series of initial experiments comparably thick films with 3500 Å of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  were evaporated under UHV conditions. Afterwards these films were annealed ex situ in an atmosphere of iodine. Fig. A.1.1 shows the x-ray diffraction pattern of a sample that was prepared in the described way. The peaks can be identified as the reflexion pattern of the  $\alpha_t$ -phase of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . This identification is strongly supported by the results of the low field microwave absorption experiments. These show an onset of superconductivity around a temperature of 8 K, as it is expected for  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ .

These results show that superconducting films of  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  can be produced without ordered films of the  $\alpha$ -phase as a precursor. Therefore a wide range of process parameters are open to variation, including ex situ preparations and the use of molecular iodine to support the growth of crystals in the films.

### A.2 Simulation of ordered Crystal Growth

Using a computer based calculation systems of adsorbates and substrates with coincident crystal structures have been identified. These systems are able to show epitaxial growth from the geometrical point of view. In this process three substrates were found to be suitable for epitaxial growth: NaF [001] and  $\text{CaI}_2$  [010] for the  $\alpha$ -phase and HOPG [0001] for the  $\beta$ - and  $\alpha_t$ -phase. Only the [00n]-orientations of the different crystal phases of

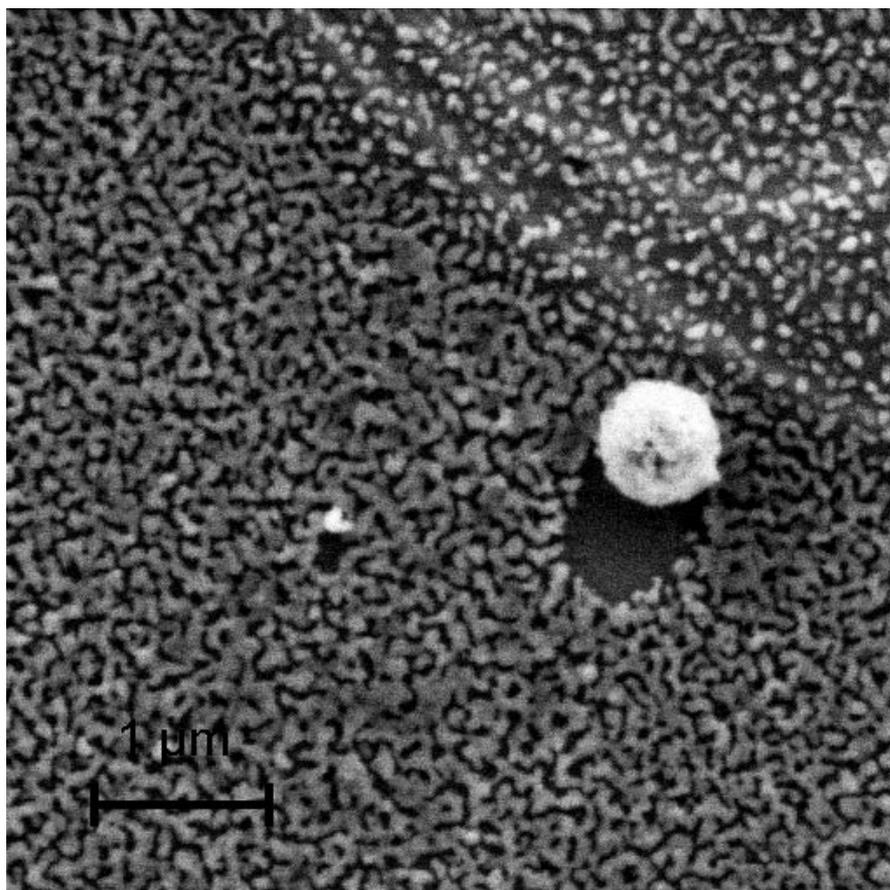


**Abb. A.1.1:** X-ray diffraction pattern of a film of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  that was annealed in iodine. The sample did not show any diffraction pattern after evaporation. [50]

$(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  were taken into account, because this was the only orientation of thin film growth of these systems observed so far.

Despite the geometrically possible epitaxy no ordered growth of thin films could be observed for these systems as long as the substrates were cooled down during evaporation and were heated to ambient temperature afterwards. This can be assigned to the lack of sufficient mobility of the first grown crystals on the surface. Fig. A.2.2 shows how a particle on the substrate surface has shadowed the evaporation beam. The shadowed area is about  $0,5\mu\text{m}$  wide and keeps its comparably sharp edges while the sample is heated to room temperature after evaporation. This is a clear sign for only very small surface mobility of the crystals.

These results clearly show that the conventional evaporation process with cooled substrates has reached a dead end for very thin films with the growth of isolated crystals on the



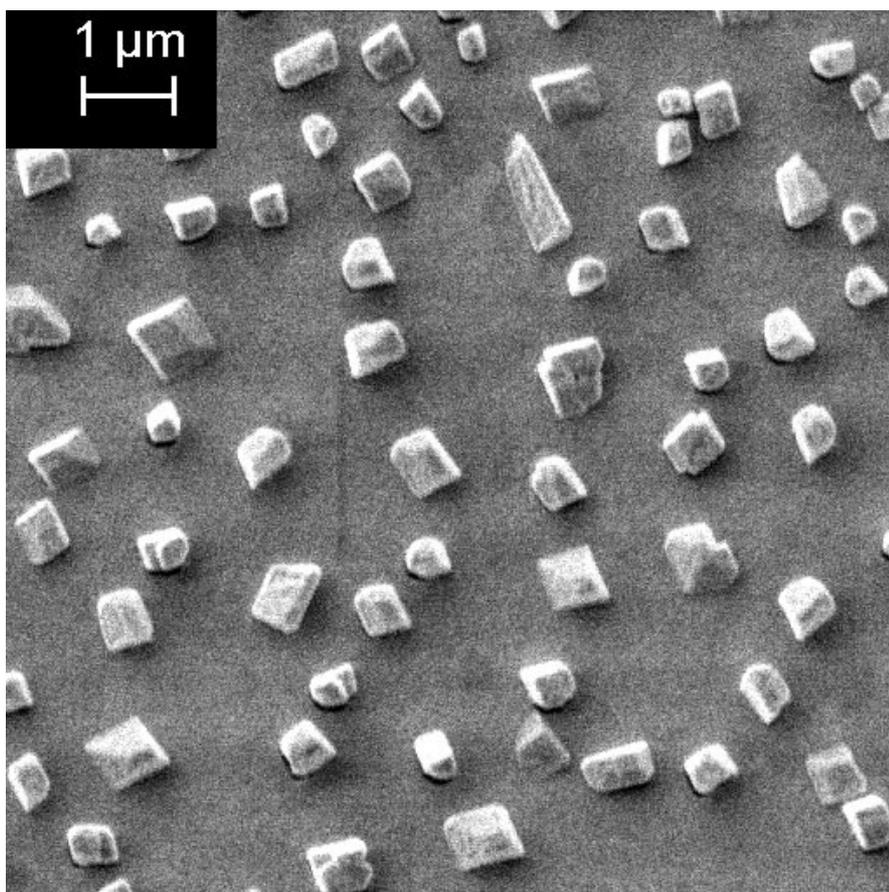
**Abb. A.2.2:** Detail of a thin film of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , which was evaporated onto HOPG by the standard process. The sphere is a contaminating particle which has shadowed the evaporation beam partly.

substrate surface. Higher mobility in the first phase of the crystal growth is needed to achieve larger areas and eventually closed films of the cation radical salt.

### A.3 Heating the Substrates

The results presented above point in the direction of heated substrates to promote surface diffusion of the first grown crystals. But earlier experiments have shown that iodine re-escapes from a heated substrate already during evaporation and therefore the film is severely damaged. Films that were produced in this way mainly consist of neutral BEDT-TTF with only a minor share of cation radical salts of different stoichiometry.

To compensate this heavy loss of iodine a the vacuum chamber was modified with a fine dosing valve. This allows to adjust a constant flow of gas into the chamber to influence the pressure and the chemical composition of the residual gas in the chamber during evaporation. Through this valve the flow of molecular iodine into the chamber was adjusted to keep an atmosphere of 99.9% iodine during evaporation. The substrates were heated

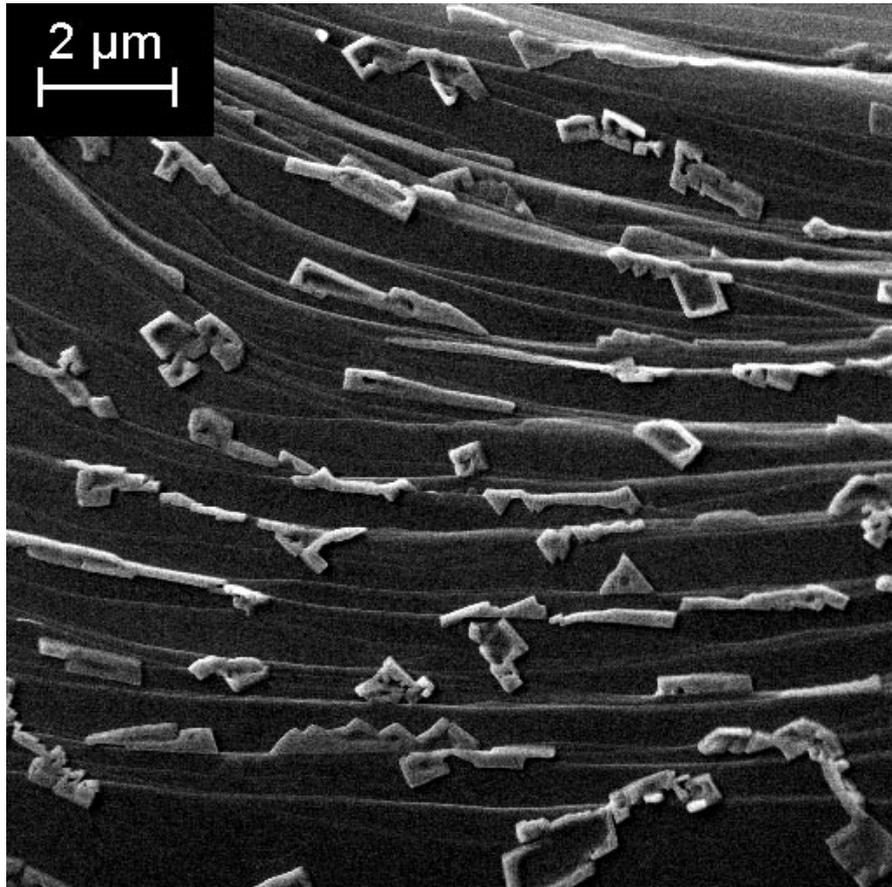


**Abb. A.3.3:** Scanning electron microscope image of a film that was evaporated onto a heated NaF substrate by the modified evaporation process. The nominal thickness of the film is  $250 \text{ \AA}$ , the substrate temperature during evaporation was  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Although crystals with characteristic shapes and angles can be observed, no lateral order can be found as a sign of a site selective influence from the substrate.

to  $70\text{-}90^\circ\text{C}$ , the flow of iodine was maintained until the substrates had reached ambient pressure after evaporation.

Fig. A.3.3 shows that the mobility on the substrate surface is increased with higher temperature as expected, but no substrate induced lateral order can be observed. This can be blamed to the nature of the interaction between NaF as the substrate and the  $[00n]$ -surface of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . The interaction is mainly van der Waals, which is not site selective, i.e. no orientation is preferred over another.

In fig. A.3.4 a totally different picture can be seen. Not only has the mobility on the substrate surface increased, but also a strong affinity of the crystals to the substrate can be observed clearly. The crystals preferably grow on steps of the substrate and therefore maximising the contact area with the substrate. It must be remembered that the calculation of epitaxy has found a coincident structure only for the  $\beta$ -phase of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ,



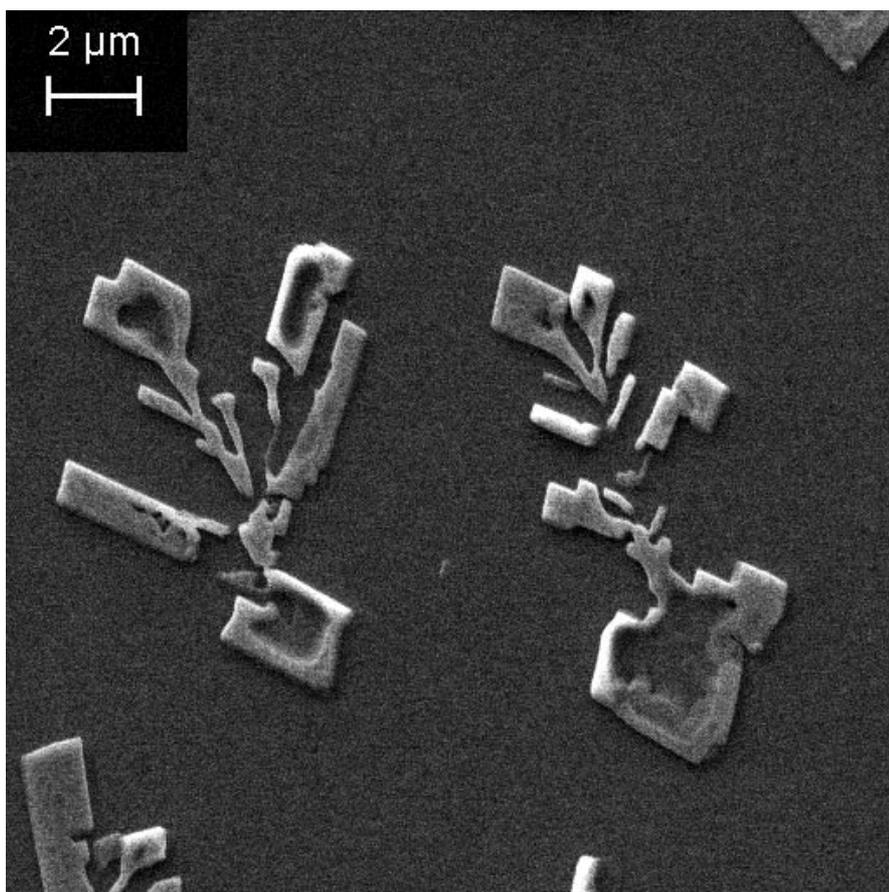
**Abb. A.3.4:** Scanning electron microscope image of a film of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  on HOPG. This image demonstrates how the crystals are growing on steps on the substrate surface with maximum contact area to the substrate.

which had not been produced by evaporation so far.

Fig. A.3.5 shows that the interaction between substrate and adsorbate is site selective and strong enough to cause lateral order of the grown crystals on the substrate surface.

The nature of this comparably strong interaction is believed to be an at least partial oxidation of the carbon atoms of the substrate by the the first iodine layer of the cation radical salt. This layer can only be stable if its electrical charge is balanced by electrons provided by the substrate. By this mechanism comparably large crystals with lateral order are able to grow on the substrate surface. Although the above presented images do not suggest epitaxial growth on the first glance, it must be noted that the larger crystals on these images each represent an area of several millions of unit cells of  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  in the  $[001]$  orientation.

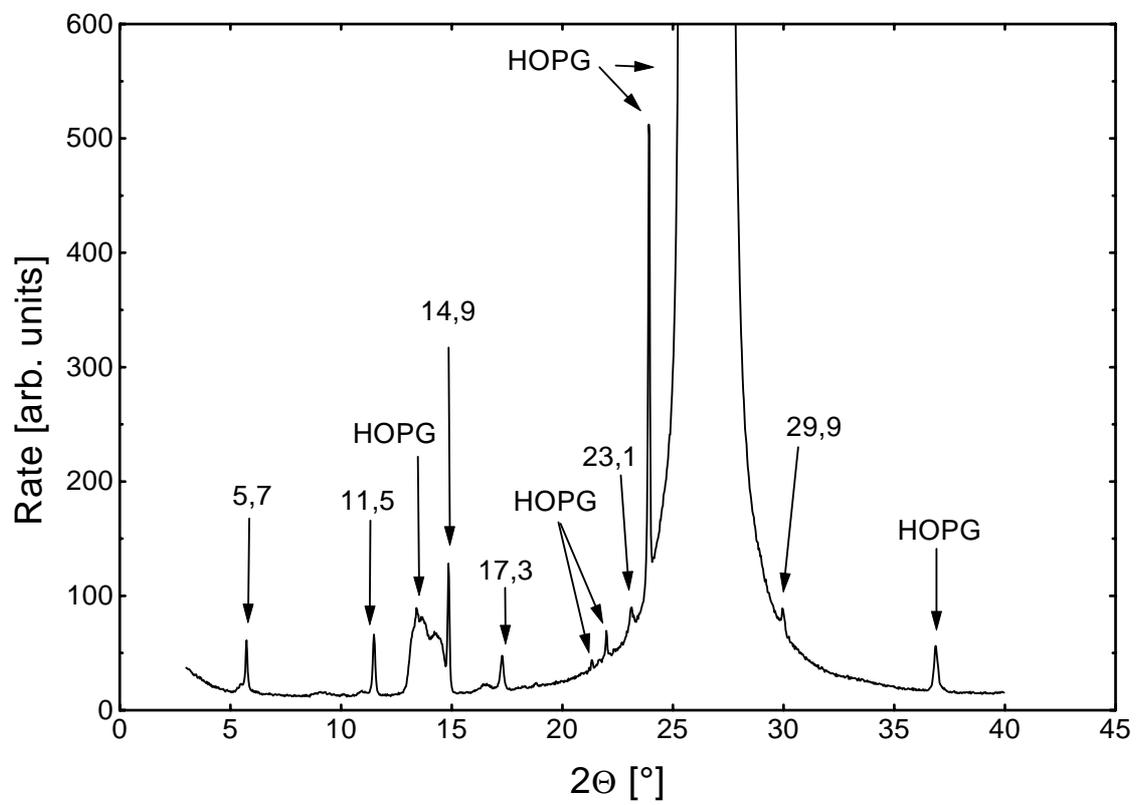
The x-ray diffraction pattern of such a film is shown in fig. A.3.6. It can be assigned to the  $\beta$ -phase of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  consistently, which supports the conclusions about the substrate-surface-interaction and the orientation of the unit cell made above. These interpretations are also supported by raman spectroscopy which proves the presence of



**Abb. A.3.5:** Scanning electron microscope image of a film of (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> on HOPG. The crystals show a parallel orientation, caused by the influence of the substrate.

I<sub>3</sub><sup>-</sup> by its symmetrical stretching mode. The raman-spectra also show a mixture of several oxidation states of BEDT-TTF, as it is expected in a film that was produced under the above described conditions. Combined with the results of the epitaxial calculation and experience in electrochemical crystal growth the lateral order of the crystals strongly suggests that the films consist of  $\alpha$ - or  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Unfortunately no statement can be given which of these crystal phases has grown.

Nevertheless it was shown that this newly developed evaporation process is suitable for the controlled growth of thin films of organic cation radical salts. Evaporation onto a warm substrate in an atmosphere of iodine opens new possibilities for the process design of the production of thin films of organic superconductors.



**Abb. A.3.6:** X-ray diffraction pattern of a film of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  on HOPG, that was produced by the modified evaporation process in an atmosphere of iodine. For a better understanding the peaks of the substrate are marked separately.



## Literaturverzeichnis

Die Reihenfolge entspricht der Verwendung im Text.

- [1] J. Wosnitzer. *Fermi Surface of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*. Springer-Verlag, 1996.
- [2] H. Mori. *Int. J. Mod. Phys. B*, **8** (1994) 81.
- [3] *Proc. of the international conference of synthetic metals (icsm) 1996 snowbird, usa*. *Synth. Met.*, **84-86** (1997).
- [4] *Proc. of the international conference of synthetic metals (icsm) 1998 montpellier, frankreich*. *Synth. Met.*, **101-103** (1999).
- [5] W.A. Little. *Phys. Rev. A*, **134** (1964) 1416.
- [6] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Dandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito und A.J. Heeger. *Solid State Comm.*, **12** (1973) 1125.
- [7] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, London, 1955.
- [8] R.R. Schumaker und E.M. Engler. *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5521.
- [9] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi und H. Inokuchi. *Solid State Comm.*, **42** (1982) 557.
- [10] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, H.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung und M.H. Whangbo. *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 2555.
- [11] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H.W. Helberg, I. Hennig, H.J. Keller, H.W. Schäfer und D. Schweitzer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107** (1984) 45.
- [12] D. Schweitzer, P. Bele, H. Brunner, E. Gogu, U. Haeberlen, I. Hennig, T. Klutz, R. Swietlik und H.J. Keller. *Z. Phys. B*, **67** (1987) 489.
- [13] E.B. Yagubskii, I.F. Shegolev, V.N. Laukhin, P.A. Knononovich, M.V. Kartsovnik, A.V. Zwarykina und L.I. Buravov. *JETP Lett.*, **39** (1984) 12.
- [14] K. Kawabata, K. Tanaka und M. Mizutani. *Solid State Comm.*, **74**(2) (1990) 83.
- [15] K. Kawabata, K. Tanaka und M. Mizutani. *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 2097.
- [16] J. Moldenhauer. *Dissertation*. Universität Stuttgart, 1996.
- [17] J. Moldenhauer, H. Wachtel, D. Schweitzer, B. Gompf, W. Eisenmenger, P. Bele, H. Brunner und H.J. Keller. *Synth. Met.*, **70** (1995) 791.

- [18] J. Moldenhauer, U. Niebling, T. Ludwig, B. Thoma, D. Schweitzer, W. Strunz, H.J. Keller, P. Bele und H. Brunner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **284** (1996) 161.
- [19] U. Niebling. *Diplomarbeit*. Stuttgart, 1995.
- [20] U. Niebling, J. Moldenhauer, T. Ludwig, D. Schweitzer und W. Strunz. *Solid State Comm.*, **97** (1996) 873.
- [21] A.C. Hillier und M.D. Ward. *Phys. Rev. B*, **54**(19) (1996) 14037.
- [22] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [23] W. H. Zachariasen. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, INC, New York, 1945.
- [24] N.D. Mermin N.W. Ashcroft. *Solid State Physics*. W.B. Saunders Company, New York, 1976.
- [25] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1991.
- [26] M. Möbus. *Dissertation*. Stuttgart, 1992.
- [27] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991.
- [28] E. Griebhaber. *Dissertation*. Universität Stuttgart, 2000.
- [29] T. Ludwig. *Dissertation*. Universität Stuttgart, 1997.
- [30] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia und A.A. Yurchenko. *Spectrochim. Acta*, **43** (1987) 323.
- [31] J.Moldenhauer, C. Horn, K.I. Pokhodnia und D. Schweitzer. *Synth. Met.*, **60** (1993) 31.
- [32] H.H. Wang, J.R. Ferraro, J.M. Willams, U. Geiser und J.A. Schlueter. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1994) 1893.
- [33] S.H. Glarum, J.H. Marshall und L.F. Schneemeyer. *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 7491.
- [34] A. Dulcic, B. Rakvin und M. Pozek. *Europhys. Lett.*, **10** (1989) 593.
- [35] M. Pozek, A. Dulcic und B. Rakvin. *Physica C*, **169** (1990) 95.
- [36] J. Gittleman und B. Rosenblum. *Phys. Lett.*, **20** (1966) 453.
- [37] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.

- [38] B. Lewis und J.C. Anderson. *Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic Press, New York, 1978.
- [39] C. Kleint in. *Vakuumphysik und -Technik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1978.
- [40] G. Ehrlich und K. Stolt. *Ann. Rev. Chem. Phys.*, **31** (1980) 603.
- [41] T.J. Coutts. *Electrical Conduction in Thin Metal Films*. Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [42] P. von Blanckenhagen in: W. Schommers und P. von Blanckenhagen (eds). *Structure and Dynamics of Surfaces II - Phenomena, Models and Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [43] A.A. Chernov in. *Modern Crystallography III - Crystal Growth*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [44] Y. Zhang und S.R. Forrest. *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 2765.
- [45] S.R. Forrest und Y. Zhang. *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 11297.
- [46] A. Hoshino, S.Isoda, H. Kurata und T. Kobayashi. *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 4113.
- [47] F.C. Frank und J.H. van der Merwe. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **198** (1949) 205.
- [48] A.C. Hillier, J.B. Maxson und M.D. Ward. *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2222.
- [49] J. Steinl. *Zulassungsarbeit*. Universität Stuttgart, 1997.
- [50] U. Niebling, J. Steinl, D. Schweitzer und W. Strunz. *Solid State Comm.*, **106**(8) (1998) 505.
- [51] P. Coppens, K. Maly und V. Peticek. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181** (1990) 81.
- [52] A.C. Hillier, J.H. Schott und M.D. Ward. *Adv. Mater.*, **7**(4) (1995) 409.



Ich danke ...

Herrn Prof. Dr. D. Schweitzer für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Ermöglichung der Promotion über dieses interessante und anspruchsvolle Thema.

Herrn Prof. Dr. M. Dressel für sein Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Mitberichts.

Herrn Prof. Dr. G. Mahler für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

meinen Kollegen der Arbeitsgruppe, Elke Griebhaber, Martin Schiller, Wolfgang Schmidt, Tilmann Ludwig, Jörg Steinl, Bettina Drehmann, Eduard Balthes, Berthold Thoma, Ulrich Eberle, Ralf Wimme und ganz besonders Jörg Moldenhauer für die angenehme Atmosphäre und viele anregende Diskussionen nicht nur über Physik.

Herrn Prof. Dr. N. Karl und den Mitarbeitern des Kristalllabors für die tatkräftige Hilfe am Röntgen-Diffraktometer, am Massenspektrometer und zu vielen anderen Gelegenheiten.

Frau Gabi Untereiner von 1. Physikalisches Institut für die Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop.

Herrn Prof. Dr. Bertagnoli und seinen Mitarbeitern für die Ermöglichung der Benutzung des Fourier-Raman-Spektrometers.

Herrn Dr. H. Brunner für die Einweisung in die Mikrowellenabsorptions-Apparatur und die Unterstützung bei den ersten Messungen.

den Mitarbeitern aller Werkstätten für die tatkräftige Hilfe.

Kerstin und Meike für zusätzliche Motivation.

meiner Mutter für die großartige Unterstützung, die mein Physikstudium erst ermöglicht hat.