

Fluoreszenz-Spektroskopie an dünnen im UHV aufgedampften Coronen-Schichten

P. Fischer, H. Port, and H. C. Wolf

3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Stuttgart 80, Germany

Z. Naturforsch. **47a**, 643–659 (1992); received April 2, 1992

Fluorescence Spectroscopy on UHV-Deposited Thin Films of Coronene

Thin films of coronene, UHV-deposited on different inorganic substrates (Si(111), Si(100), Si/SiO₂, graphite(0001) and MoS₂(0001)) have been investigated via laser induced fluorescence and fluorescence excitation spectra at various coronene coverages (from submonolayers to 1000 Å) and temperatures (4.2 K – 300 K). Independent of the substrate the films reveal a characteristic absorption which is red-shifted with respect to that of the coronene crystal and is attributed to a new film-specific structural modification (in accord with X-ray data). At film thicknesses $d > 50 \text{ \AA}$ this absorption is increasingly superimposed by crystal-type absorption. The fluorescence spectra at low coverages and low temperatures strongly depend on the substrate. On Si/SiO₂, graphite and MoS₂ the fluorescence is similar to that of the coronene crystal. Thin films on Si(100) and Si(111), on the other hand, show monomer-like narrowband fluorescence originating, presumably, in substrate-induced trap states.

1. Einleitung

Die Herstellung und Charakterisierung geordneter Molekülschichten aus größeren organischen Adsorbaten auf wohldefinierten anorganischen Substratoberflächen hat in den letzten Jahren eine zunehmende Bedeutung gewonnen [1–4]. Die breite Variationsmöglichkeit der Struktur und der mikroskopischen physikalischen Eigenschaften organischer Moleküle versprechen die Realisierung geordneter, eventuell epitaktischer Aufdampfschichten mit neuen elektrischen und optischen Eigenschaften (organische Dünnschichtleiter, durch Farbstoff-Moleküle sensibilisierte Solarzellen, organische Sensoren, nichtlineare optische Elemente). Bei der Anbindung einer organischen „Molekularelektronik“ an die herkömmliche Halbleiterelektronik kommt organischen Aufwachsschichten auf Halbleitersubstraten eine zentrale Bedeutung zu.

Grundlegende Fragestellungen zur definierten Herstellung geordneter Schichten befassen sich mit den Wechselwirkungen zwischen den organischen Adsorbaten und dem Substrat in Abhängigkeit von Gitterkonstanten, Reaktivität der Substratoberflächen, Molekülsymmetrie und elektronischer Struktur der

Moleküle. Etablierte Methoden zur experimentellen Untersuchung von Bindungsverhältnissen und struktureller Ordnung in ultradünnen Schichten sind die Photoelektronenspektroskopie bzw. die Elektronenbeugung [2].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe der optischen Laserspektroskopie als weitere Methode zur Untersuchung dünner organischer Aufdampfschichten Informationen zu gewinnen über die Schichtstruktur und über elektronische Anregungszustände in der Schicht. Die Spektroskopie am π -Elektronensystem organischer Aromaten erscheint darüber hinaus besonders interessant, da sowohl eine Wechselwirkung der Moleküle mit der Substratoberfläche, als auch eine intermolekulare Wechselwirkung großen Einfluß auf die energetischen Zustände des π -Systems besitzen sollte.

Von besonderem Interesse bei den Substraten ist hierbei das Silizium. Als Substrate wurden in dieser Arbeit einerseits die Einkristalle Si(111) und Si(100) verwendet, die an ihrer Oberfläche reaktive freie Valenzen aufweisen; andererseits diente ein mit 1200 Å SiO₂ belegter Si-Kristall als Vergleichssubstrat mit abgesättigten Valenzen an der Oberfläche. Die Spaltöberflächen der auch verwendeten Substrate MoS₂(0001) und Graphit(0001) sind ebenfalls wenig reaktiv.

Das verwendete organische Molekül Coronen hat eine hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute, was optimi-

Reprint requests to Prof. Dr. H. C. Wolf, Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart 80.

0932-0784 / 92 / 0500-0643 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

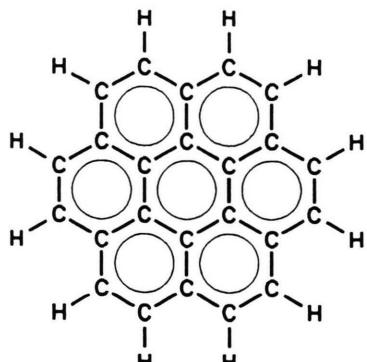


Abb. 1. Molekülstruktur von Coronen.

sche Untersuchungen von extrem dünnen Schichten begünstigt. Außerdem ist es als großer Aromat mit relativ kleinem Dampfdruck gut zur Herstellung von dünnen Aufdampfschichten im Ultrahochvakuum geeignet. Das Coronen-Molekül ist hochsymmetrisch (Abb. 1). Es besitzt wie das Benzol-Molekül eine D_{6h} -Symmetrie.

Optische Messungen an Coronen-Kristallen sind in der Literatur nur sehr wenige zu finden. Tanaka [5] gelang es, ein polarisiertes Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur zu messen. Die Verknüpfung der gemessenen Absorptionsbanden mit berechneten Zuständen (unter Einschluß der Kristallstruktur [6]) erwies sich als nicht eindeutig durchführbar. An ca. 600 Å dicken polykristallinen bzw. amorphen Coronen-Schichten, die bei Raumtemperatur bzw. 170 K und bei einem Druck von 10^{-4} Torr auf Quarzglas aufgedampft wurden, fanden Inokuchi et al. [7] eine breite Emissionsbande bei Raumtemperatur, die als Excimeremission gedeutet wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Coronen-Aufdampfschichten auf verschiedenen Substraten unter Variation von Schichtdicke und Probentemperatur laserspektroskopisch untersucht.

2. Experimentelles

Das verwendete Coronen-Material wurde von Dr. W. Schmidt [8] synthetisiert und zur Reinigung mehrfach umkristallisiert. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß die im kommerziell erhältlichen Coronen-Material hauptsächlich vorliegenden Verunreinigungen Benzperylene und Methylcoronen in dem synthetischen Material unterhalb der Nachweis-

grenze des Massenspektrometers liegen [9]. Eine zusätzliche Zonenreinigung bringt keine weitere Verbesserung der Reinheit, da sich dabei höhere Aromaten wie z.B. Dicoronen bilden. Optische Fluoreszenzmessungen an dem synthetischen Coronen, sowie vergleichende Messungen an Benzperylene und Methylcoronen ergaben keine Hinweise auf Restverunreinigungen im verwendeten synthetischen Coronen-Material.

Als *Substrate* wurden Si/SiO₂ und die Einkristalle Si(100), Si(111), Graphit(0001) und MoS₂(0001) verwendet. Die Größe der Substrate betrug ca. 1 cm × 1 cm. Bei dem Si/SiO₂-Substrat handelt es sich um ein Silizium-Substrat (IBM) mit einer polierten, 1200 Å dicken SiO₂-Oberflächenschicht. In dieser Arbeit einschließlich der Abbildungen wird es im folgenden vereinfachend als SiO₂-Substrat bezeichnet. Die von der Firma Wacker bezogenen orientierten und polierten Halbleiter-Wafer Si(100) und Si(111) sind *n*-dotiert (Phosphor) bzw. *p*-dotiert (Bor) und zeigen einen spezifischen Widerstand von 1–10 Ωcm bzw. 0,5–2 Ωcm.

Zur Reinigung der Substrat-Oberflächen wurden die Substrate im Ultrahochvakuum (Basisdruck $\leq 10^{-9}$ mbar) ausgeheizt. Die Substrate konnten direkt geheizt werden, indem man kurzzeitig einen Heizstrom durch sie schickte. Im Falle der Silizium-Substrate (Schmelztemperatur ca. 1400 °C) betrug die Ausheiztemperatur ca. 1000 °C bei einem Heizstrom von typisch 10 A. Die Qualität der Substrat-Oberflächen wurde anschließend in der UHV-Kammer mit einer LEED-Apparatur überprüft. Die sehr reaktiven Si-Oberflächen zeigten dabei eine sehr schön ausgeprägte 7 × 7-Rekonstruktion in Falle der Si(111)-Substrate bzw. eine 2 × 1-Rekonstruktion im Falle der Si(100)-Substrate. Die gefundenen Oberflächen-Rekonstruktionen blieben in der UHV-Apparatur über ca. 1 Stunde stabil. Sie weisen auf sehr gut orientierte und äußerst saubere Substrat-Oberflächen hin [10].

Das *Aufdampfen* der organischen Schichten erfolgte direkt nach dem Ausheizen der Substrate und deren Abkühlen auf Raumtemperatur in der UHV-Kammer bei einem Basisdruck von ca. 10^{-9} mbar [10]. Die Substrate wurden dabei einem Molekularstrahl ausgesetzt, der von einem geheizten und mit Coronen beschickten Ofen emittiert wurde. Über einen mechanischen Shutter direkt vor der Probe konnte der Aufdampfvorgang definiert gestartet und gestoppt werden. Eine geeichte Schwingquarz-Waage direkt neben der Probe diente zum Messen der Aufdampfrate und der Dicke der organischen Schicht. Die Aufdampfrate

betrug ca. 1 Å/min bei den dünnen Schichten und ca. 10 Å/min bei den dicken Schichten (Schichtdicke > 100 Å). Eine qualitative Kontrolle der Aufdampfrate war über die Beobachtung des aktuellen Drucks in der Kammer während des Aufdampfvorgangs möglich. Er lag in der Größenordnung von 10^{-8} mbar. Die Ofentemperatur beim Aufdampfen der Coronen-Schichten betrug ca. 200 °C–250 °C, entsprechend der gewünschten Aufdampfrate und der Füllmenge des Ofens.

Der Probentransfer aus der UHV-Kammer in einen Helium-Kryostaten zur Messung der optischen Spektren der Aufdampfschichten erfolgte über einen mit der UHV-Kammer durch eine Schleuse verbundenen und mit Argon gefluteten Handschuhkasten, in welchem die Probe unter Sauerstoff-Ausschluß auf einen luftdicht abgeschlossenen Probenhalter für den Helium-Kryostaten montiert wurde.

2.1 Zur Schichtstruktur

Bei den dicken Aufdampfschichten (≥ 200 Å) auf SiO₂, Si(100) und Si(111) gelangen bei Raumtemperatur Strukturmessungen mit Hilfe eines Röntgen-Diffraktometers [11]. Sie wurden an denselben Proben durchgeführt im Anschluß an die optischen Messungen. Dabei zeigt sich, daß diese dicken Schichten aus Coronen-Kristalliten mit jeweils zwei verschiedenen Modifikationen bestehen. Eine Modifikation besitzt die Gitterparameter der bekannten Coronen-Kristallstruktur [6, 12], wobei die *ab*-Ebene der Einheitszelle ausschließlich parallel zur Substratfläche liegt. Bei der zweiten handelt es sich um eine neue, bisher unbekannte Kristall-Modifikation, deren Gitterparameter sich aber nicht eindeutig aus den bisherigen Röntgen-Daten bestimmen lassen.

LEED-Messungen, die direkt nach dem Bedampfen der Substrate unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden [4], geben Hinweise auf die Struktur der dünnen Aufdampfschichten im Monolagenbereich. Dabei wird eine Überstruktur beobachtet, die darauf hinweist, daß sich auf Graphit(0001) und MoS₂(0001) epitaktische Schichten ausbilden, mit flach auf dem Substrat liegenden Coronen-Molekülen. Auf den Substraten SiO₂, Si(100) und Si(111) hingegen wurde bei den dünnen Schichten keine geordnete Struktur gefunden.

2.2 Meßapparatur

Als Lichtquellen zur Messung der Spektren von Fluoreszenz-Emission und Fluoreszenz-Anregung

wurde ein Kr-Ionenlaser bzw. eine Xe-Lampe mit nachgeschaltetem Anregungs-Doppelmonochromator verwendet. Der Nachweis des Fluoreszenzsignals erfolgte über einen Doppelmonochromator ($f=1$ m) und eine Standard-Photonenzählung. Bei dem verwendeten Helium-Kryostaten lassen sich Temperaturen zwischen 300 K und 4,2 K einstellen.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Schichten

Zum Teil wurden Proben hergestellt, bei denen mehrere Schichtdicken nebeneinander auf ein Substrat gedampft und mit einer ortsaufgelösten Fluoreszenzmessung bei Tief temperatur untersucht wurden. Die Variation der Schichtdicke erfolgt dabei über mehrere Größenordnungen von einer nominellen Submonolage (<1 Å) bis zu maximal 1000 Å. Eine rechnergesteuerte dreidimensionale Mikropositionierung erlaubt eine definierte Verschiebung von Kryostat und Probe bei unveränderter Geometrie des Anregungs- und Nachweisstrahlgangs. Bei einer optischen Anregung der Probe mit einem fokussierten Laserstrahl kann man durch Verschieben der Probe ortsselektiv anregen und die Probenfluoreszenz nachweisen. Die Ortsauflösung war durch den Durchmesser des fokussierten Laserstrahls bestimmt und betrug ca. 10 µm. Damit gelingt es, an definierten Proben-

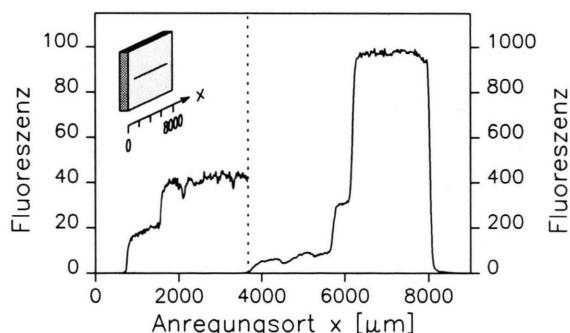


Abb. 2. Schichtdickenprofil entsprechend einer Fluoreszenzmessung bei ortsaufgelöster Laseranregung ($T=5$ K). Beispiel für den Schichtdickenverlauf einer stufenförmig aufgedampften Coronen-Schicht (20 Å–1000 Å) auf einem Si(100)-Substrat.

In Abhängigkeit von der Position x des anregenden fokussierten Laserstrahls wird die Fluoreszenzintensität der Probe bei einer festen Nachweis-Wellenlänge gemessen. Die Fluoreszenzintensität ist ein Maß für die Schichtdicke. Die maximale Ortsauflösung beträgt ca. 10 µm.

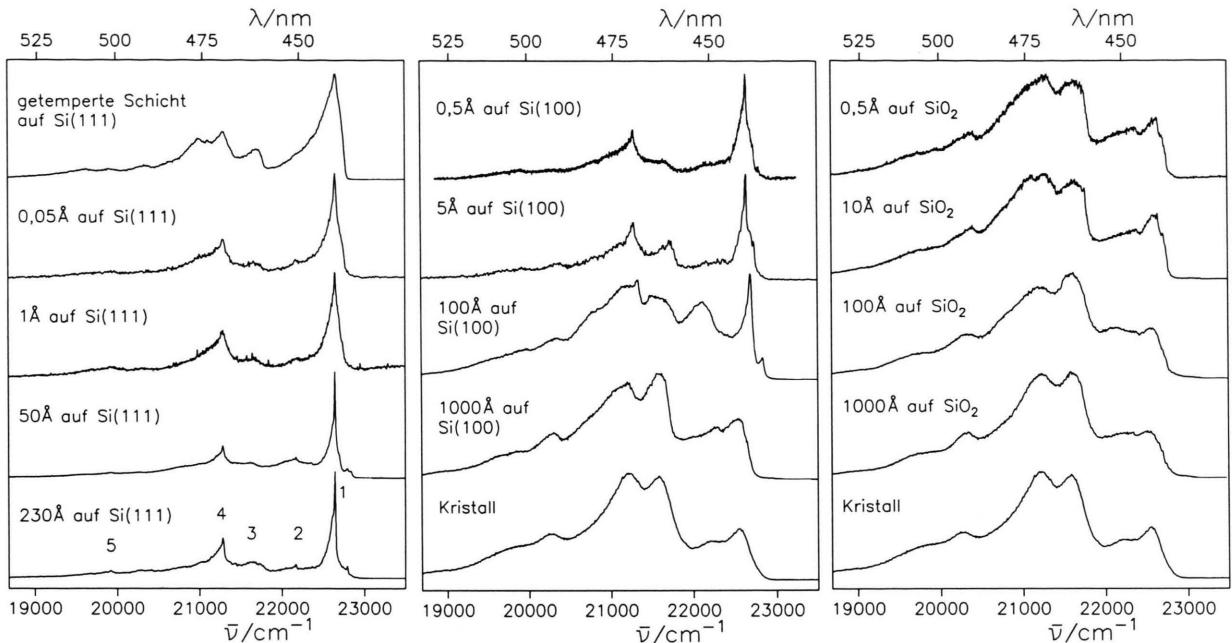


Abb. 3. Schichtdicken-Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Coronen-Aufdampfschichten ($T=4,2\text{ K}$) auf (a) $\text{Si}(111)$, (b) $\text{Si}(111)$ und (c) SiO_2 . Die Schichtdicke variiert von einer nominellen Submonolage bis zu 230 \AA (a) bzw. 1000 \AA (b, c). Alle Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen. Das Coronen-Kristallspektrum in (b, c) dient als Vergleichsspektrum.

orten von Aufdampfschichten Fluoreszenzspektren bei *ortsauflöster Laseranregung* zu messen, oder alternativ, bei festen Nachweiswellenlängen die Schicht abzurastern, um so ein Schichtdickenprofil entsprechend der gemessenen Intensität der Probenfluoreszenz in Abhängigkeit vom Probenort zu bekommen. In Abb. 2 ist ein solches Schichtdickenprofil am Beispiel einer stufenförmig aufgedampften Coronen-Schicht ($20\text{ \AA}-1000\text{ \AA}$) auf einem $\text{Si}(100)$ -Substrat dargestellt. Die Fluoreszenzintensität wurde bei 1000 \AA auf den mit einem Schwingquarz beim Aufdampfen der Schicht bestimmten Schichtdickenwert normiert. Mit dieser Methode lassen sich relative Schichtdicken bestimmen und die Homogenität der Schichten überprüfen.

3.1.1 Fluoreszenzspektren bei 5 K, Schichtdickenabhängigkeit auf verschiedenen Substraten

Bei den im folgenden vorgestellten Fluoreszenzspektren erfolgte die optische Anregung mit einem Kr-Ionenlaser bei einer Wellenlänge von 351 nm . Dies ermöglichte die Anregung des stark absorbierenden S_2 -Übergangs sowohl des Coronen-Monomers als

auch des Coronen-Kristalls. Alle Messungen in diesem Unterkapitel wurden bei Helium-Temperatur durchgeführt.

Die folgenden Spektren sind wegen der besseren Vergleichbarkeit auf gleiche Maxima normiert aufgetragen. Die Schichten zeigen jedoch aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Schichtdicken entsprechend verschiedene Fluoreszenzintensitäten (vgl. Beispiel in Abbildung 2).

Eine Schichtdickenvariation der Fluoreszenzspektren auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat zeigt Abbildung 3a. Die dünnste aufgedampfte Schichtdicke beträgt nominell $0,05\text{ \AA}$ (d.h. etwa $1/100$ der Monolage). Die energetischen Lagen der Fluoreszenzlinien 1–5 sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die vibronischen Abstände entsprechen denen von monomerischem Coronen in einer Schpolski-Matrix ([13], Abbildung 11). Die Schichtspektren sind jedoch gegenüber dem Spektrum in Matrix um nahezu 800 cm^{-1} rotverschoben. Auch die relativen Intensitäten der Fluoreszenzlinien sind in Matrix und Schicht verschieden. Mit zunehmender Schichtdicke ($1\text{ \AA}, 50\text{ \AA}, 230\text{ \AA}$) werden die Fluoreszenzlinien zunehmend schmäler. Bei den dickeren Schichten erkennt man auf der hochenergetischen Seite des Spektrums eine vorgelagerte Struktur

Tabelle 1. Linienlagen im Fluoresenzspektrum einer 230 Å-Coronen-Schicht auf Si(111) bei $T=4,2\text{ K}$.

	$\lambda [\text{nm}]$	$\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta \bar{v} [\text{cm}^{-1}]$
1	441,5	22 645	0
2	451,2	22 160	485
3	461,8	21 650	995
4	469,7	21 280	1365
5	501,9	19 920	2725 ($\equiv 2 \times 1365$)

bei ca. 438 nm, auf die im Kap. 3.1.3 weiter eingegangen wird.

In der Abb. 3a oben, ist das Fluoresenzspektrum einer dünnen getemperten Coronen-Schicht auf Si(111) dargestellt. Sie wurde durch thermische Desorption einer dünnen Coronen-Schicht hergestellt. Dazu wurde die Probe nach dem Aufdampfen einer 3 Å Coronen-Schicht 15 min lang im Ultrahochvakuum auf eine Temperatur von 210°C geheizt. Diese Temperatur entspricht der typischen Ofentemperatur beim Aufdampfen der Schichten, so daß ein Großteil des Coronens auf der getemperten Probe wieder abgedampft ist und man eine sehr kleine Coronen-Bedeckung erhält (nach Abb. 3a $<0,05\text{ \AA}$). Das Fluoresenzspektrum fügt sich ein in die Reihe der Spektren auf Si(111), die mit abnehmender Schichtdicke breitere Linien aufweisen. Die relativen Intensitäten der Schwingungsbanden bei 470 nm und 476 nm sind gegenüber den Banden der Spektren der dickeren Schichten etwas stärker ausgeprägt.

Vergleicht man die energetische Lage der Maxima der intensivsten Fluoreszenzlinie der Coronen-Schichten auf Si(111), so beobachtet man im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\leq 2\text{ cm}^{-1}$) keine Verschiebung in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Abb. 3b sind die Fluoresenzspektren von Coronen auf einem Si(100)-Substrat dargestellt. Man erkennt eine drastische Änderung der Struktur des Spektrums in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die beiden dünnsten Aufdampfschichten ($0,5\text{ \AA}, 5\text{ \AA}$) weisen ein monomeres Spektrum auf, das den dünnen Schichten auf Si(111) entspricht. Dagegen zeigt das Spektrum einer dickeren 1000 Å-Schicht breite Fluoreszenzbanden und weist große Ähnlichkeiten mit dem ebenfalls dargestellten Fluoresenzspektrum eines Coronen-Kristalls auf. Die 100 Å-Schicht auf Si(100) zeigt ein Fluoresenzspektrum, das nahezu einer Überlagerung des leicht blauverschobenen Spektrums der dünnen 5 Å-Schicht und des Spektrums der dickeren 1000 Å-Schicht entspricht. Wie bei

dickeren Schichten auf Si(111) erkennt man auf der hochenergetischen Flanke des Spektrums noch eine zusätzliche Linie bei 438 nm.

Abbildung 3c zeigt die Fluoresenzspektren einer 0,5 Å, 10 Å, 100 Å und 1000 Å dicken Coronen-Schicht auf einem SiO_2 -Substrat. Die Struktur der Spektren erweist sich als nahezu unabhängig von der Schichtdicke und ist vergleichbar mit der des Coronen-Kristalls (Abb. 3c unten). Zu beobachten sind nur leichte Intensitätsverschiebungen zwischen den Schwingungsbanden. Eine energetische Verschiebung der Spektren mit zunehmender Schichtdicke findet im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht statt.

In Abb. 4 sind die Fluoresenzspektren von Coronen auf den Substraten $\text{MoS}_2(0001)$, Graphit(0001), SiO_2 und Si(111) dem Spektrum eines Coronen-Kristalls gegenübergestellt. Die nominelle Dicke der Aufdampfschichten ist vergleichbar groß und liegt zwischen 30 Å und 50 Å.

Die Fluoresenzspektren der Schichten auf MoS_2 , Graphit und SiO_2 sind von ihrer Struktur dem Spektrum des Coronen-Kristalls ähnlich und weisen einen deutlichen Unterschied zum schmalbandigen Spektrum der Schicht auf Si(111) auf. Betrachtet man die Maxima der Schwingungsbanden, zeigen sich Energieverschiebungen zwischen den Spektren. Gegenüber dem Coronen-Kristall ist die Fluoreszenz der Schichten auf MoS_2 und Graphit um 140 cm^{-1} rotverschoben ($-\delta_1$), während das Spektrum auf SiO_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit unverschoben ist. Die Fluoreszenzlinien der Schicht auf Si(111) weisen dagegen eine Blauverschiebung ($+\delta_2$) um 70 cm^{-1} gegenüber den Fluoreszenzbanden des Coronen-Kristalls auf.

Die Linienbreiten der intensivsten Schwingungsbande sind bei den Schichten auf MoS_2 und Graphit gegenüber dem Kristall um etwa den Faktor 1,2 verbreitert.

Die unterschiedliche Struktur der Fluoresenzspektren und die energetischen Verschiebungen in Abhängigkeit vom Substrat werden auf unterschiedliche Struktur-Modifikationen in den Aufdampfschichten zurückgeführt. Weitere Hinweise hierfür geben Fluoreszenz-Anregungsspektren, die in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt werden.

3.1.2 Schichtdickenabhängige Fluoreszenz-Anregungsspektren

Die Fluoreszenz-Anregungsspektren wurden im Gegensatz zu den oben vorgestellten Fluoreszenz-

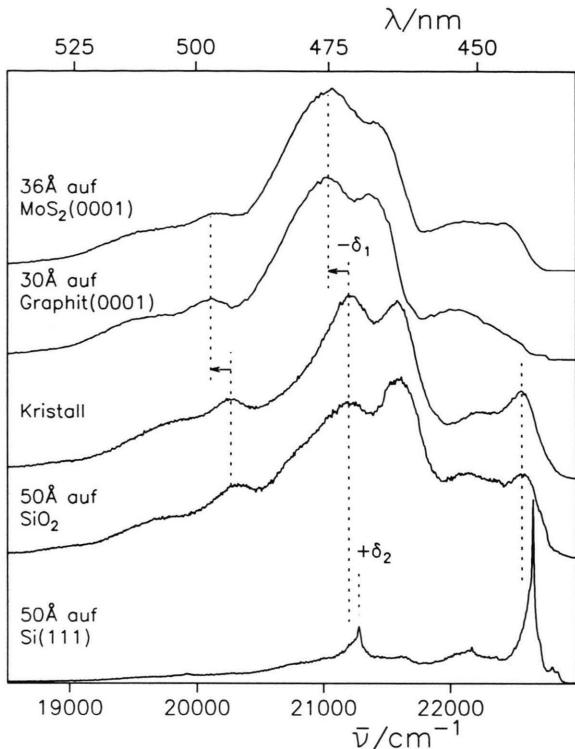


Abb. 4. Substrat-Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von Coronen-Aufdampfschichten auf $\text{MoS}_2(0001)$, Graphit(0001), SiO_2 und $\text{Si}(111)$ im Vergleich zum Kristallspektrum bei $T=4,2\text{ K}$. Die nominellen Schichtdicken zwischen 36 Å und 50 Å sind vergleichbar. Die gestrichelten Geraden markieren eine Rotverschiebung ($-\delta_1$) der Spektren auf MoS_2 und Graphit bzw. eine Blauverschiebung ($+\delta_2$) des monomeren Spektrums auf $\text{Si}(111)$ relativ zum Kristallspektrum.

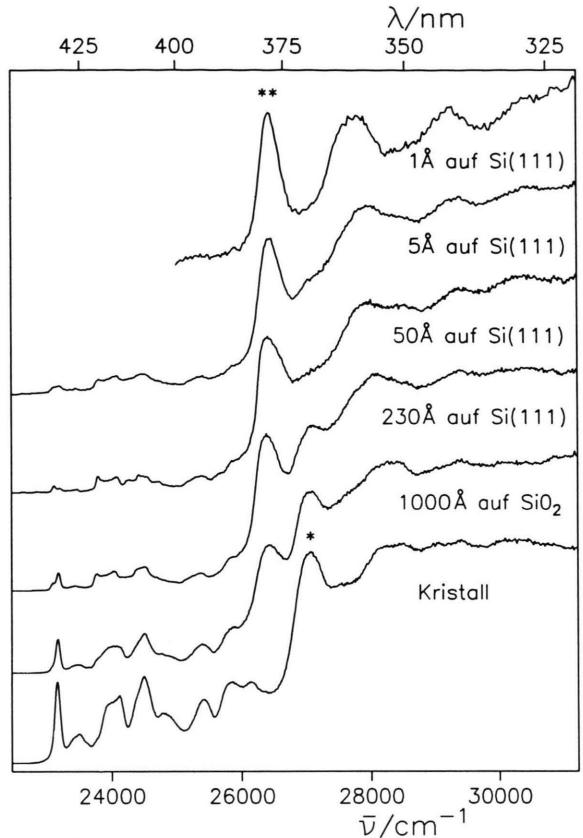


Abb. 5a. Fluoreszenz-Anregungsspektren von Coronen-Aufdampfschichten auf Silizium bei Variation der Schichtdicke, im Vergleich zum Kristallspektrum bei $T=4,2\text{ K}$. Alle Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen. Der Nachweis erfolgte selektiv bei 470 nm. Die charakteristische Absorption für S_2 ist gekennzeichnet: (**) für dünne Schichten, (*) für den Kristall.

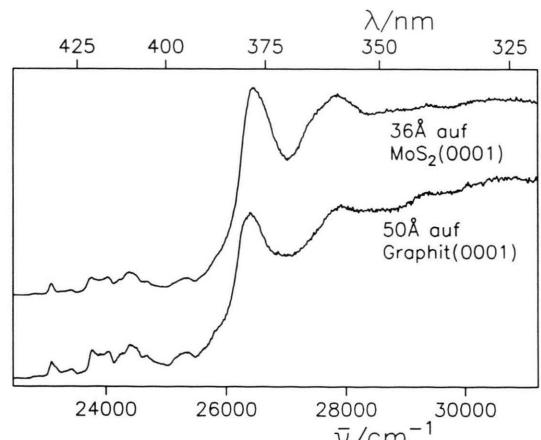


Abb. 5b. Fluoreszenz-Anregungsspektren von Coronen-Aufdampfschichten auf $\text{MoS}_2(0001)$ und Graphit(0001), $T=4,2\text{ K}$. Die Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen. Der Nachweis erfolgte selektiv bei 470 nm.

spektren nicht mit dem Laser als Anregungslichtquelle gemessen, sondern mit der Xe-Lampe und nachgeschaltetem Doppelmonochromator. Die Anregungsintensität ist um ein Vielfaches geringer, was die Messung der Spektren dünner Aufdampfschichten sehr erschwert. Die dünnste Schicht, deren Fluoreszenzintensität groß genug war, um ein Fluoreszenz-Anregungsspektrum messen zu lassen, hatte eine mittlere Schichtdicke von 1 Å. Die spektrale Auflösung betrug ca. 30 cm^{-1} bei der dicksten gemessenen Schicht und ca. 200 cm^{-1} bei der dünnsten Schicht.

In Abb. 5a werden die Fluoreszenz-Anregungsspektren verschiedener Coronen-Aufdampfschichten auf $\text{Si}(111)$ und SiO_2 mit dem Anregungsspektrum eines Coronen-Kristalls verglichen. Alle Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen. Die Messungen wurden bei Helium-Temper-

ratur durchgeführt, wobei der Nachweis selektiv bei 470 nm auf einer intensiven Schwingungsbande erfolgte.

Die oberen vier Spektren in Abb. 5a zeigen als Beispiel die *Schichtdickenabhängigkeit* von Coronen-Aufdampfschichten auf Si(111). Niederenergetisch von ca. $26\,000\text{ cm}^{-1}$ findet man eine relativ schwache S_1 -Absorptionstruktur, die bei der dünsten gemessenen Schicht nicht mehr aufgelöst werden konnte. Die energetisch tiefste Absorptionslinie liegt unabhängig von der Schichtdicke bei $23\,080\text{ cm}^{-1}$. Hochenergetisch von $26\,000\text{ cm}^{-1}$ findet man dagegen eine relativ starke S_2 -Absorption in Übereinstimmung mit der Literatur [5]. Die relativ schwache S_1 -Absorption kann mit der hohen Symmetrie des Coronen-Moleküls in Zusammenhang gebracht werden, die zu einem Symmetrieverbot des 0-0-Übergangs zwischen Grundzustand und dem ersten elektronisch angeregten Zustand führt. Das Verbot wird erst durch Störungen, beispielsweise durch die Ankopplung an unsymmetrische Schwingungen, aufgehoben. Die mit (**) markierte erste intensive Bande liegt unabhängig von der Schichtdicke bei ca. $26\,400\text{ cm}^{-1}$ (378 nm). Bei der dünnsten 1 Å-Schicht liegen hochenergetisch dazu deutlich ausgeprägte Absorptionsbanden im Abstand von 1350 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} . Mit zunehmender Schichtdicke überlagert sich eine zusätzliche intensive Absorptionsbande bei $27\,100\text{ cm}^{-1}$ (369 nm).

Die unteren beiden Spektren in Abb. 5a sind die Anregungsspektren einer 1000 Å-Schicht auf SiO_2 und eines Coronen-Kristalls. Die mit (*) markierte Absorptionsbande bei 369 nm ist bei der dicken Schicht auf SiO_2 noch stärker ausgeprägt als bei der dünnen 230 Å-Schicht auf Si(111), während die Intensität der Bande bei 378 nm kleiner ist. Beim Kristall-Spektrum schließlich tritt die Bande bei 378 nm nicht mehr auf.

In der Abfolge der Teilspektren der Abb. 5a beobachtet man ferner im Bereich der S_1 -Absorption mit zunehmender Schichtdicke eine relative Abnahme der Intensität der 0-0-Linie bei $23\,080\text{ cm}^{-1}$ (433,2 nm) und eine zunehmende Überlagerung durch eine weitere 0-0-Absorption bei $23\,170\text{ cm}^{-1}$ (431,5 nm).

Abbildung 5a zeigt somit deutlich, daß das Anregungsspektrum der Schichten aus zwei Anteilen besteht, die am einfachsten über die S_2 -Absorption charakterisiert werden: der für dünne Schichten typischen Absorptionsbande bei 378 nm, und der für Kristalle typischen Absorptionsbande bei 369 nm. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß sich schicht- und kri-

stallartige Spektren weitgehend voneinander trennen lassen.

Eine weitere *Substratvariation* zeigt Abb. 5b mit Beispielen zu Fluoreszenz-Anregungsspektren von Coronen auf $\text{MoS}_2(0001)$ und Graphit(0001). Beide Schichten haben eine vergleichbare Schichtdicke von 36 Å bzw. 50 Å und können mit der 50 Å-Schicht auf Si(111) in Abb. 5a verglichen werden. Wie das Spektrum der Si(111)-Schicht zeigen die Spektren auf MoS_2 und Graphit eine intensive S_2 -Bande bei 378 nm, die aber eine gegenüber der Si(111)-Schicht um den Faktor 1,2 größere Linienbreite aufweist. Beide Schichten zeigen keine für den Kristall typische Absorptionsbande bei 369 nm und auch keine Doppelstruktur der 0-0-Bande der S_1 -Absorption im Gegensatz zum Si(111)-Substrat. Bei beiden Schichten liegt die 0-0-Absorptionslinie des S_1 -Zustandes bei 433,2 nm, d.h. isoenergetisch mit der unteren Komponente der Schichten auf Si(111). Dies spricht für die Zusammengehörigkeit der in S_2 - und S_1 -Absorption jeweils niederenergetischen 0-0-Linien und deren Zuordnung zur Schichtabsorption.

3.1.3 Spektrale Trennung überlagerter Komponenten im Fluoreszenz- und Anregungsspektrum

Der letzte Abschnitt zeigte, daß die Anregungsspektren der dickeren Coronen-Aufdampfschichten auf Silizium aus einer Überlagerung von zwei Anteilen bestehen. Durch selektiven Nachweis auf verschiedenen Nachweiswellenlängen im Fluoreszenzspektrum ist es möglich, bei Tieftemperatur zwei Anregungsspektren zu trennen. Ebenso gelingt durch selektive Anregung eine getrennte Beobachtung von Fluoreszenzkomponenten.

Abbildung 6a zeigt die Fluoreszenz- und Anregungsspektren einer 230 Å dicken Coronen-Schicht auf Si(111) bei einer Temperatur von 10 K. Bei selektiver Anregung in die Absorptionsbande bei 378 nm (**) erhält man das für die Schichten auf Si(111) typische schmalbandige Fluoreszenzspektrum (durchgezogen gezeichnet) mit einem Intensitätsmaximum bei $22\,645\text{ cm}^{-1}$ (ca. 442 nm), wie es schon in Kap. 3.1.1 vorgestellt wurde. Die Linienlagen entsprechen denen in Tabelle 1. Erfolgt die Anregung bei 369 nm (*), wo sich Schicht- und Kristall-Absorption stark überlagern, erhält man ein überlagertes Fluoreszenzspektrum (gestrichelt gezeichnet). Es setzt sich zusammen aus dem selben schmalbandigen Fluores-

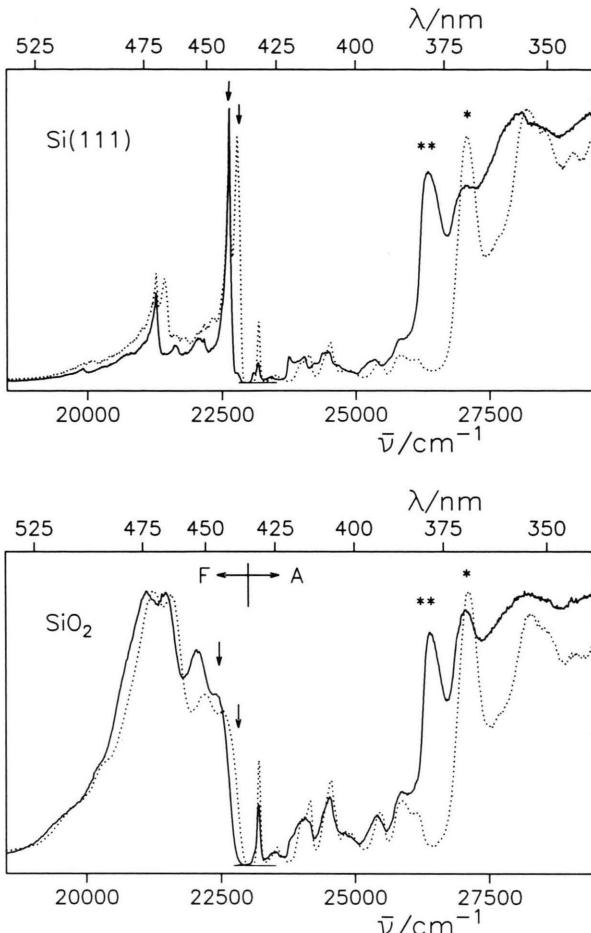


Abb. 6. Fluoreszenz (F) und Anregungsspektren (A) von Coronen-Schichten bei $T=10\text{ K}$ (a) 230 \AA auf Si(111), (b) 1000 \AA auf SiO_2 . Komponententrennung durch selektive Anregung bzw. selektiven Nachweis.

Die Fluoreszenzspektren wurden gemessen bei Anregung in die mit Stern (** bzw. *) markierten Absorptionsbanden bei 378 nm (—) und bei 369 nm (---). Die Anregungsspektren wurden gemessen bei selektivem Nachweis auf den mit einem Pfeil markierten Fluoreszenzlinien (a) bei 442 nm (—) und bei 438 nm (---) und (b) bei 445 nm (—) und bei 438 nm (---). Alle Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen.

zenzspektrum und aus einem um ca. 150 cm^{-1} blauverschobenen Spektrum mit einem Intensitätsmaximum bei 22790 cm^{-1} (ca. 438 nm). Letztere Linie bei 438 nm tritt auch zusätzlich im durchgezogen dargestellten Teilspektrum in Abb. 6a auf. Sie resultiert aus einer geringfügigen Überlagerung des zweiten Teilspektrums. Demnach ist auch die Anregung bei 378 nm nicht selektiv genug um beide Fluoreszenzkomponenten vollständig voneinander zu trennen.

Eine Auftrennung in die zwei bereits oben (Kap. 3.1.2) unterschiedenen Anregungsspektren erhält man bei selektivem Nachweis auf den Fluoreszenzlinien bei 438 nm (gestrichelt gezeichnet) bzw. bei 442 nm (durchgezogen gezeichnet). Es ergeben sich die für einen Coronen-Kristall typische Absorption mit der charakteristischen S_2 -Bande bei 369 nm und eine aus Kristall- und Schicht-Absorption überlagerte Absorption mit einer für die Schichten typischen S_2 -Bande bei 378 nm . Im Bereich des S_1 0-0-Übergangs können ebenfalls die Absorptionslinien von Schicht- und Kristallabsorption bei $433,2\text{ nm}$ bzw. $431,5\text{ nm}$ unterschieden werden.

Eine entsprechende Komponententrennung in den Fluoreszenz- und Anregungsspektren wurde an einer 1000 \AA dicken Schicht auf SiO_2 durchgeführt (Abbildung 6b). Bei selektiver Anregung in die Kristallcharakteristische S_2 -Absorptionsbande bei 369 nm ergibt sich ein Fluoreszenzspektrum (gestrichelt gezeichnet) mit einer breiten, dem Kristallspektrum ähnlichen Struktur. Die Linienlagen stimmen mit denen eines Kristalls (Kap. 3.3) überein. Erfolgt die Anregung jedoch in die für die Schichten typische S_2 -Absorption bei 378 nm , ergibt sich ein um ca. $(110\pm40)\text{ cm}^{-1}$ rotverschobenes Fluoreszenzspektrum (durchgezogen gezeichnet). Die Schwingungsbanden beider Fluoreszenzspektren haben etwas unterschiedliche Intensitätsverhältnisse, zeigen aber im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche vibronische Struktur.

Bei einem Nachweis auf der hochenergetischen Flanke der Fluoreszenz bei 438 nm (vgl. Abb. 6b) erhält man ein Anregungsspektrum (gestrichelt gezeichnet), dessen Absorptionsbanden mit denen eines Coronen-Kristalls gut übereinstimmen. Bei einer etwas niedrigerenergetisch liegenden Nachweiswellenlänge bei 445 nm sind die beiden Fluoreszenzanteile überlagert, und es ergibt sich entsprechend ein überlagertes Anregungsspektrum (durchgezogen gezeichnet), das sich aus kristalltypischer und schichttypischer Absorption zusammensetzt.

3.1.4 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz- und Anregungsspektren

Die Temperaturabhängigkeiten der Fluoreszenz- und Anregungsspektren von Coronen-Aufdampfschichten wird in diesem Kapitel exemplarisch an einer 1000 \AA -Schicht auf SiO_2 , mit einer bei Tieftemperatur dem Kristall ähnlichen breitbandigen Fluoreszenz, und an einer 230 \AA -Schicht auf Si(111), mit

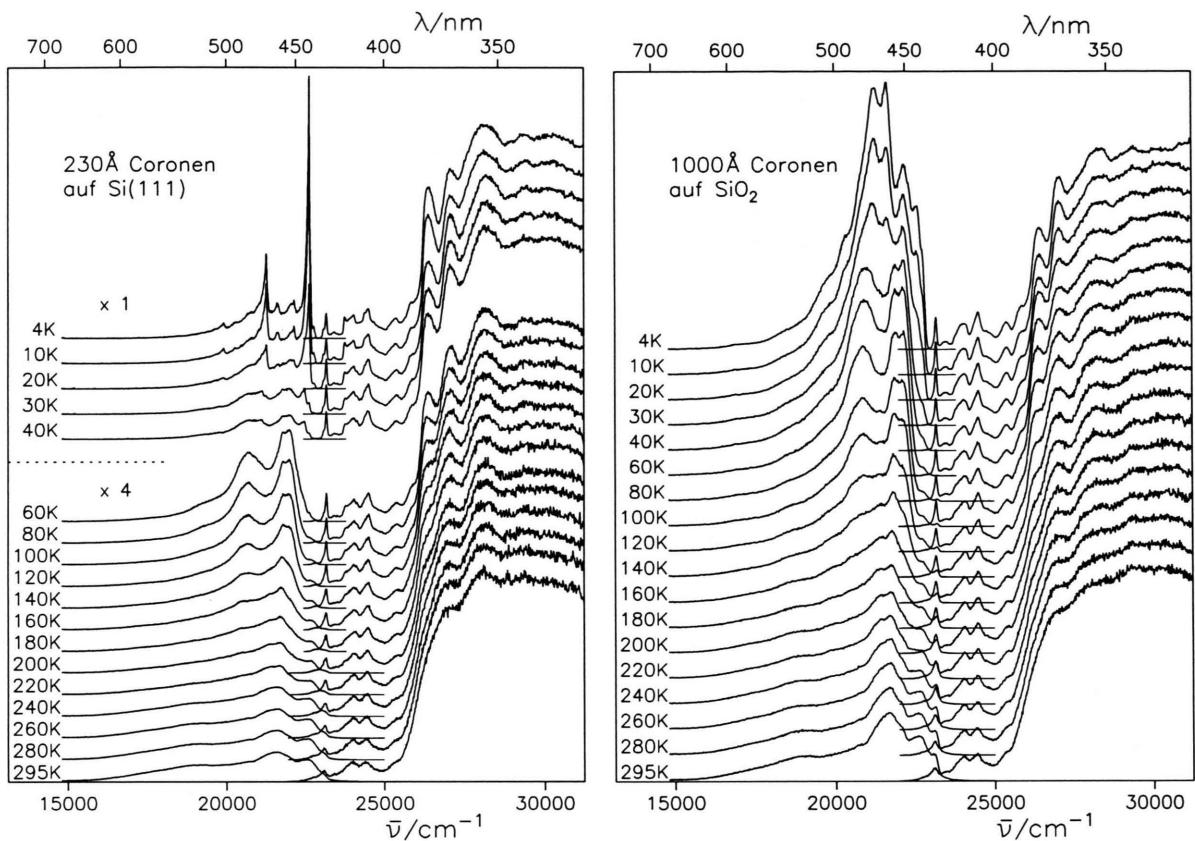


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz- und Anregungsspektren von Coronen-Schichten (a) 230 Å auf Si(111), (b) 1000 Å auf SiO_2 (selektive Anregung bei 378 nm, selektiver Nachweis bei 470 nm). Die Anregungsspektren sind jeweils auf gleiche maximale Intensität normiert.

einer bei Tieftemperatur schmalbandigen monomerenartigen Fluoreszenz, vorgestellt. Die Spektren wurden in einem Temperaturbereich von 4,2 K bis 295 K mit einer Xe-Lampe und nachgeschaltetem Doppelmonochromator als Anregungslichtquelle gemessen. Die Anregung bei der Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte bei 378 nm, der Nachweis bei den Anregungsspektren bei 470 nm.

Die Temperaturabhängigkeit der *Anregungsspektren* der Coronen-Schichten auf Si(111) und SiO_2 in Abb. 7a bzw. Abb. 7b sind direkt vergleichbar. Die beiden charakteristischen S_2 -Absorptionsbanden bei 369 nm und 378 nm werden mit zunehmender Temperatur kontinuierlich verbreitert. Bei Raumtemperatur können sie nicht mehr getrennt werden. Das Maximum der S_1 -Absorption wird bei Helium-Temperatur unabhängig vom Substrat durch die 0-0-Linie bei 431,5 nm (vgl. Kap. 3.1.3) bestimmt. Es verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Ener-

gien, wie es auch im Kristall (Abb. 13a) zu beobachten ist. Die in den Tieftemperatur-Anregungsspektren auf Si(111) gefundene Aufspaltung in zwei 0-0-Linien kann bei höheren Temperaturen nicht mehr aufgelöst werden, da die Linienbreite mit zunehmender Temperatur stark anwächst.

Die *Fluoreszenzspektren* der Coronen-Schichten auf Si(111) und SiO_2 in Abb. 7a und Abb. 7b zeigen bei Tieftemperatur ausgeprägte substratspezifische Unterschiede. Das Temperaturverhalten der Fluoreszenzspektren weist jedoch Gemeinsamkeiten auf. Die integrale Fluoreszenzintensität nimmt in beiden Fällen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Die schmalbandigen Linienserien der Tieftemperatur-Spektren der Schicht auf Si(111) sind bei Temperaturen $T \geq 60$ K verschwunden. In Abb. 8 ist der Fluoreszenz-Quantenstrom für die beiden Serien in einer Arrheniusauftragung über der inversen Temperatur dargestellt. Ausgewertet wurden die integralen Intensitä-

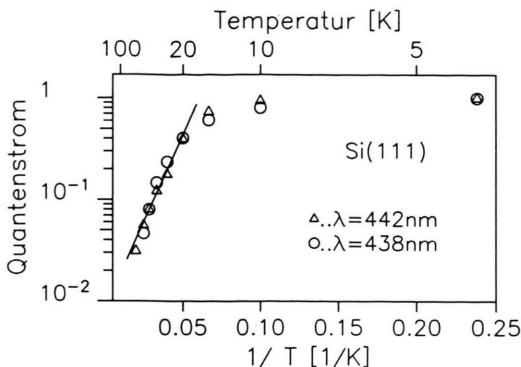


Abb. 8. Arrheniusauftragung des auf den jeweiligen Tief-temperaturwert normierten Quantenstroms der beiden schmalbandigen Fluoreszenzkomponenten einer 230 Å Coronen-Schicht auf Si(111) für Nachweis-Wellenlängen 442 nm und 438 nm. Oberhalb 20 K zeigt sich ein thermisch aktiviertes Verhalten ($\Delta E_A \approx 60 \text{ cm}^{-1}$).

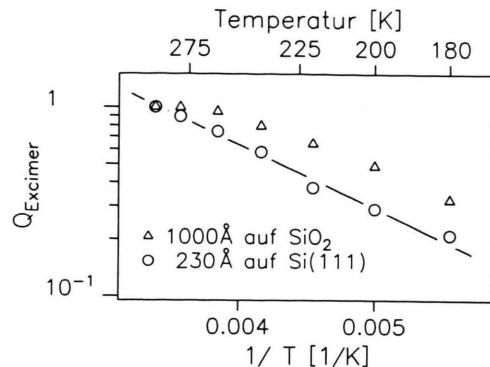


Abb. 9. Arrheniusauftragung des Quantenstroms der Excimerfluoreszenz von Coronen-Aufdampfschichten auf Si(111) bzw. SiO₂ bezogen auf den Hochtemperaturwert. Im Falle der Schicht auf Si(111) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_A = (530 \pm 80) \text{ cm}^{-1}$.

ten der beiden Linien bei 442 nm bzw. 438 nm nach Abzug des durch die breitbandige Fluoreszenz bedingten Untergrundes. Näherungsweise wurde für die Form des Untergrundspektrums das breitbandige Fluoreszenzspektrum bei $T = 80 \text{ K}$ gewählt. Die Temperaturabhängigkeit des Quantenstroms beider Fluoreszenzkomponenten verhält sich im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Für Temperaturen größer als 20 K lässt sich grob eine Aktivierungsenergie von 60 cm^{-1} abschätzen.

Bei Temperaturen $T \geq 60 \text{ K}$ zeigen die Fluoreszenzspektren der Schichten auf Si(111) und auf SiO₂ große Ähnlichkeiten und nur noch wenig Struktur. In Abb. 7a wurden die Fluoreszenzspektren für Temperaturen ab 60 K um den Faktor 4 vergrößert gegenüber den Tief temperatur-Spektren dargestellt. Bemerkenswert ist, daß ab ca. 80 K für das SiO₂-Substrat bzw. ab ca. 140 K für das Si(111)-Substrat auf der hochenergetischen Flanke der Fluoreszenz eine Linie erscheint, deren energetische Lage der 0-0-Absorption entspricht und deren Intensität mit zunehmender Temperatur größer wird. Dieselbe Linie mit dem entsprechenden Temperaturverhalten wird auch im Fluoreszenzspektrum von Coronen-Kristallen beobachtet (vgl. Kap. 3.3).

3.1.5 Excimerfluoreszenz

Die Fluoreszenzspektren der Coronen-Schichten auf SiO₂ und Si(111) sind auch bei höheren Temperaturen bis 300 K einander sehr ähnlich und weisen gegenüber dem Kristall eine zusätzliche, breite Flu-

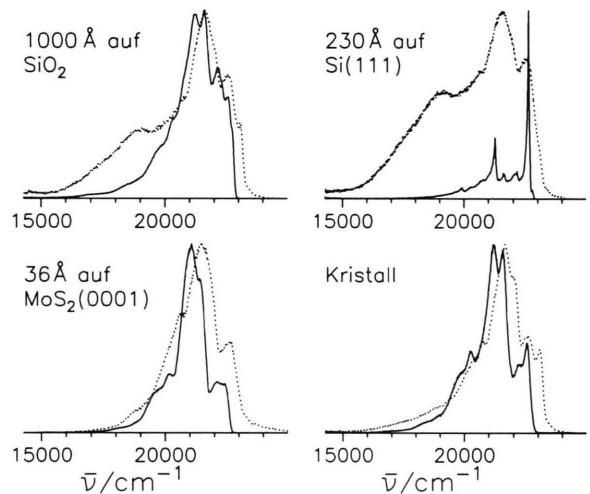


Abb. 10. Fluoreszenzspektren von Coronen-Aufdampfschichten auf verschiedenen Substraten im Vergleich zum Coronen-Kristall bei $T = 4.2 \text{ K}$ (—) und $T = 295 \text{ K}$ (---). Alle Spektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert aufgetragen. Die Hochtemperatur-Spektren von Coronen auf SiO₂ und Si(111) zeigen eine breite überlagerte Excimer-Fluoreszenz bei $19\,000 \text{ cm}^{-1}$.

resenz mit Maximum bei $19\,000 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 10). Diese gegenüber der Kristallfluoreszenz rotverschobene Emission ist typisch für *Excimere*. Ihre Intensitätszunahme mit steigender Temperatur wurde ausgewertet. Wegen der teilweisen Überlagerung mit dem niedrigerenergetischen Ausläufer wurde näherungsweise die relative Änderung des Quantenstroms in dem eingeschränkten Spektralbereich zwischen 580 nm und 700 nm bestimmt, in dem die strukturierte Fluoreszenzkomponente vernachlässigbar ist.

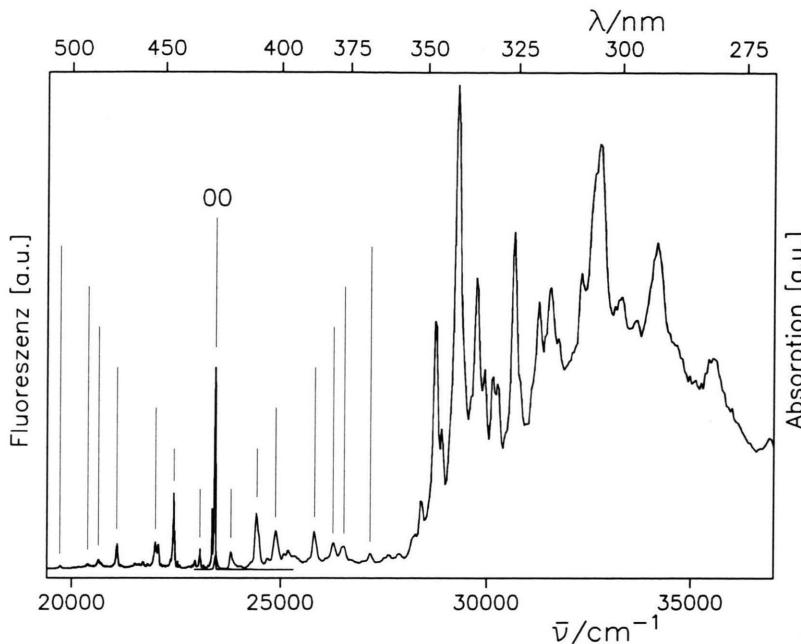


Abb. 11. Fluoreszenz- und Anregungsspektrum von Coronen in einer *n*-Heptan Schpolski-Matrix bei $T=4,2\text{ K}$. Markiert sind die Lage des ersten elektronischen 0-0-Übergangs sowie die hierzu spiegelsymmetrischen Schwingungsbanden in Emission und Absorption.

Abbildung 9 zeigt eine Arrheniusauftragung des so bestimmten Quantenstroms der Excimerfluoreszenz der 230 Å-Schicht auf Si(111) und der 1000 Å-Schicht auf SiO_2 . Die Excimerbildung erfolgt in der Schicht auf Si(111) im gesamten auswertbaren Temperaturbereich thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E=(530\pm 80)\text{ cm}^{-1}$. Im Falle der Schicht auf SiO_2 kann keine für den gesamten Temperaturbereich gültige diskrete Aktivierungsenergie angegeben werden.

Nicht alle Coronen-Spektren bei Raumtemperatur zeigen eine ausgeprägte Excimer-Emission. In Abb. 10 sind vergleichend die Fluoreszenzspektren der Coronen-Schichten 1000 Å auf SiO_2 , 230 Å auf Si(111), 36 Å auf $\text{MoS}_2(0001)$ und des Kristalls, jeweils in Gegenüberstellung zum Spektrum bei Helium-Temperatur dargestellt. Alle Spektren wurden auf das Fluoreszenzmaximum normiert. Man erkennt bei den Hochtemperatur-Spektren der Schichten auf SiO_2 und Si(111) deutlich die überlagerte breite Excimer-Emission mit Maximum bei $19\,000\text{ cm}^{-1}$. Die Spektren der Schicht auf MoS_2 und des Kristalls zeigen demgegenüber keine ausgeprägte Fluoreszenzbande bei dieser Energie. Eine Excimer-Emission bei Raumtemperatur wurde bei dickeren Coronen-Schichten auf SiO_2 , Si(111) und Si(100) ab einer Schichtdicke $d\geq 50\text{ \AA}$ gefunden. Bei sehr kleinen Schichtdicken auf diesen Substraten, sowie generell bei Schichten auf Gra-

phit(0001) und $\text{MoS}_2(0001)$ wurde keine Excimer-Emission beobachtet.

Abgesehen von der Excimer-Fluoreszenz zeigen die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur in Abb. 10 eine vergleichbare Struktur mit leicht unterschiedlicher relativer Intensität der Schwingungsbanden. Mit Ausnahme der Schicht auf dem Si(111)-Substrat zeigen die Hochtemperatur-Spektren auch Ähnlichkeit mit den jeweiligen Tieftemperatur-Spektren, sind jedoch gegenüber diesen deutlich blauverschoben.

3.2 Coronen-Monomere in Matrix

Als Referenzmessungen zur Charakterisierung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren monomericer Coronen-Moleküle dienen die folgenden Matrixmessungen. Beim Einfrieren einer Lösung von Coronen in *n*-Heptan bildet sich eine Schpolski-Matrix [14], bei der die Coronen-Moleküle geordnet in einigen wenigen Einbaulagen vorliegen. Dies hat eine Linienverschärfung der optischen Spektren zur Folge, mit dem Vorteil, daß sich die Lagen des elektronischen 0-0-Übergangs und der Schwingungsbanden sehr genau bestimmen lassen.

Das Fluoreszenz- und Anregungsspektrum von Coronen in einer *n*-Heptan Schpolski-Matrix bei einer Temperatur von 4,2 K ist in Abb. 11 dargestellt. Um Reabsorption der Fluoreszenz ausschließen zu kön-

Tabelle 2. Linienlagen im Fluoreszenzspektrum von Coronen in einer *n*-Heptan Schpolski-Matrix bei $T=4,2\text{ K}$.

$\lambda [\text{nm}]$	$\bar{v} [\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung [cm^{-1}]
426,4	23 440	S_1 0-0-Übergang
427,9	23 365	75
433,3	23 072	368
435,6	22 953	487
445,4	22 445	995
452,9	22 075	1365
454,3	22 004	1365 + 75
474,3	21 076	1365 + 995
482,5	20 719	2×1365
484,4	20 639	$2 \times 1365 + 75$
490,5	20 383	$2 \times 1365 + 368$
506,8	19 727	$2 \times 1365 + 995$

nen, wurde eine auf etwa 10^{-5} Mol/l verdünnte Lösung verwendet. Als Anregungslichtquelle für das Fluoreszenzspektrum diente der Kr-Ionenlaser mit einer Anregungswellenlänge von 351 nm. Die spektrale Auflösung im Emissionsspektrum betrug ca. 3 cm^{-1} . Für das Anregungsspektrum wurde die Xe-Hochdrucklampe mit Anregungs-Doppelmonochromator bei einer spektralen Auflösung von ca. 30 cm^{-1} verwendet. Der Nachweis erfolgte selektiv bei $22\,445\text{ cm}^{-1}$ auf der intensivsten vibronischen Linie.

Das Fluoreszenz- und Anregungsspektrum sind spiegelsymmetrisch zueinander bezüglich des elektronischen 0-0-Übergangs (S_1) bei $23\,440\text{ cm}^{-1}$. Dies bedeutet, daß die vibronischen Energien des Coronen-Moleküls im elektronischen Grundzustand und im S_1 -Zustand übereinstimmen. In den höheren elektronischen Zuständen S_2 und S_3 findet man geänderte vibronische Energien, was einer geänderten elektro-nisch-vibronischen Kopplung in diesen Zuständen entspricht.

Das Fluoreszenzspektrum zeigt eine Unterstruktur, die im Anregungsspektrum nicht aufgelöst werden konnte. Insbesondere besitzen einige Schwingungslien Begleitlinien im energetischen Abstand von 75 cm^{-1} . Diese Doppelstruktur kann durch unterschiedliche Einbaulagen des Coronen-Moleküls in die *n*-Heptan-Matrix erklärt werden [13].

Die energetischen Lagen der intensivsten Linien im Fluoreszenzspektrum sind in Tabelle 2 aufgelistet. Alle gefundenen Schwingungsenergien stimmen über-ein mit Literaturdaten, die aus der Auswertung eines Fluoreszenzspektrums von Coronen in *n*-Heptan bei einer Temperatur von -180°C gewonnen wurden [13]. Während bei -180°C der 0-0-Übergang jedoch sehr schwach ausgeprägt ist, erweist er sich bei He-

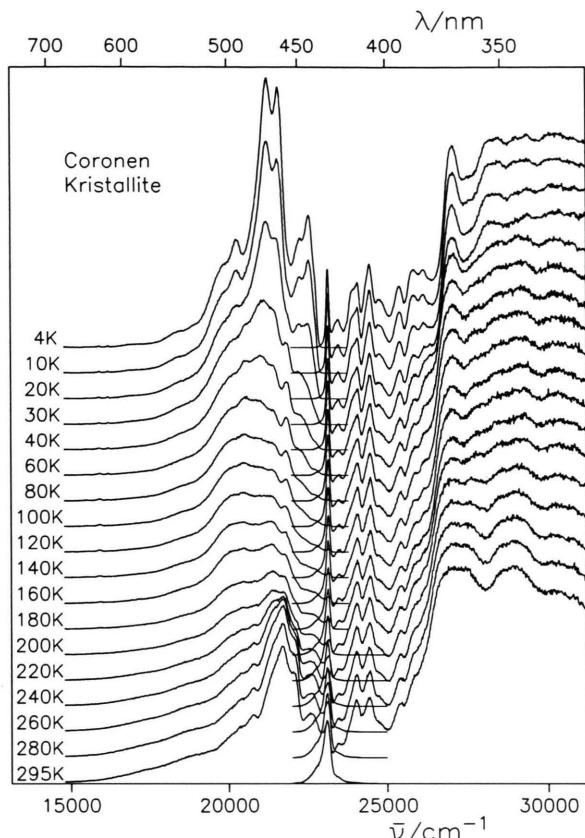


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz- und Anregungsspektren von Coronen-Kristalliten (selektive Anregung bei 369 nm, selektiver Nachweis bei 470 nm). Die Anregungsspektren sind auf gleiche maximale Intensität normiert.

rium-Temperatur als die intensivste Linie im Fluoreszenzspektrum.

3.3 Coronen-Kristall

Coronen-Einkristalle sind äußerst spröde und zer-fallen schon bei geringster mechanischer oder thermischer Belastung in viele kleine Nadeln mit typischen Längen zwischen einigen hundert und wenigen Mi-krometern. Alle Versuche, spannungsfrei gehaltene Einkristalle aus einer Sublimationszucht mit einer typischen Größe von $0,5 \times 1 \times 2\text{ mm}$ unbeschädigt auf tiefe Temperaturen abzukühlen, schlügen fehl. Dies kann eventuell auf einen strukturellen Phasenüber-gang zurückgeführt werden. Die folgenden Messun-gen wurden deshalb nicht am Einkristall, sondern an polykristallinem Material durchgeführt. Auch in der

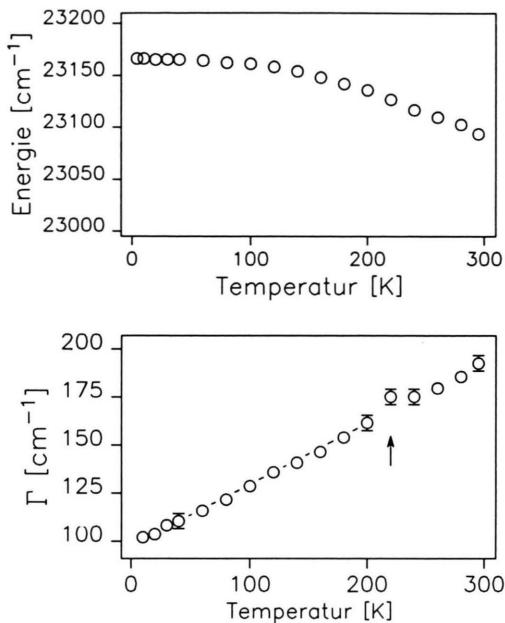


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit (a) der Lage und (b) der Halbwertsbreite Γ (FWHM) der S_1 0-0-Absorptionslinie von Coronen-Kristalliten. Die gestrichelte Ausgleichsgerade in (b) verdeutlicht die lineare Zunahme der Halbwertsbreite mit der Temperatur unterhalb von $T=220$ K (Phasenübergangstemperatur).

Literatur sind optische Messungen am Coronen-Einkristall nur bei Raumtemperatur bekannt [5].

Die Fluoreszenzspektren und Fluoreszenz-Anregungsspektren von Coronen-Kristalliten wurden in einem Temperaturbereich von 4,2 K bis 295 K gemessen und sind einander in Abb. 12 gegenübergestellt. Die Anregung bei der Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte bei 369 nm, der Nachweis bei den Anregungsspektren bei 470 nm.

Das *Fluoreszenzspektrum* bei Helium-Temperatur zeigt mehrere breite Schwingungsbanden. Die intensivsten Maxima liegen bei 442,5 nm, 449,3 nm, 463,3 nm, 471,1 nm und 493,2 nm. Der Ursprung liegt rotverschoben gegen die S_1 -Absorption (zur Spektrenanalyse vgl. Kap. 4.2). Mit zunehmender Temperatur nimmt die integrale Fluoreszenzintensität zunächst ab, bis sie bei einer Temperatur von 220 K sprunghaft wieder zunimmt. Ebenso findet eine Umverteilung der Intensität der Fluoreszenzbanden mit der Temperatur statt. Auf der hochenergetischen Flanke der Fluoreszenz nimmt die Intensität der Bande bei 442,5 nm ($22\,590\text{ cm}^{-1}$) zwischen 4 K und 30 K sehr schnell ab. Oberhalb 30 K wird eine offen-

bar überlagerte Fluoreszenzkomponente sichtbar mit einem Ursprung bei 438,7 nm ($22\,790\text{ cm}^{-1}$) und einem unterschiedlichen Temperaturverhalten. Ab ca. 80 K beobachtet man eine mit zunehmender Temperatur intensiver werdende Linie bei der energetischen Lage der 0-0-Linie der S_1 -Absorption.

Im *Anregungsspektrum* kann man den 0-0-Übergang der S_1 -Absorption im gesamten gemessenen Temperaturbereich beobachten. Seine spektrale Lage bei Helium-Temperatur ist 431,5 nm ($23\,170\text{ cm}^{-1}$). Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der 0-0-Übergang zu niederen Energien (Abbildung 13a). Parallel dazu beobachtet man eine mit der Temperatur zunehmende Linienbreite (Abbildung 13b). Die Halbwertsbreite der 0-0-Linie bei Helium-Temperatur beträgt 100 cm^{-1} . Für Temperaturen unterhalb von 220 K nimmt die Linienbreite linear mit der Temperatur zu. Bei $T=220$ K steigt sie sprunghaft an. Die im oberen Absatz erwähnte Zunahme der Fluoreszenzintensität und der Sprung in der Linienbreite der 0-0-Bande bei derselben Temperatur sind auf einen *Phasenübergang* des Coronen-Kristalls zurückzuführen. Diesen Zusammenhang bestätigen auch kalorimetrische Messungen (DSC) [15], die einen Phasenübergang bei einer Temperatur zwischen 210 K und 240 K vermuten lassen.

Neben der relativ schwachen Absorption des elektronischen S_1 -Übergangs und der dazugehörigen vibronischen Niveaus findet man im Anregungsspektrum die oben bereits mehrfach angesprochenen, charakteristische starke S_2 -Absorption mit einer ausgeprägten Bande bei 369 nm.

4. Diskussion

Die Coronen-Aufdampfschichten zeigen bei Tief temperatur substrat- und schichtdickenabhängig zwei typische Fluoreszenzstrukturen:

i) eine breitbandige kristallartige Fluoreszenz, die bei den Proben auf den Substraten SiO₂, Graphit und MoS₂ gefunden wurde und ii) eine schmalbandige monomerartige Fluoreszenz, die insbesondere bei den dünneren Schichten auf Si(100) und Si(111) auftrat.

In den entsprechenden Fluoreszenz-Anregungsspektren der Coronen-Aufdampfschichten lassen sich zwei Kristallit-Modifikationen unterscheiden, die sich sehr deutlich im Bereich der S_2 -Absorption unterscheiden. Bei den untersuchten dickeren Schichten ($\geq 50\text{ \AA}$) auf SiO₂, Si(100) und Si(111) wurde eine

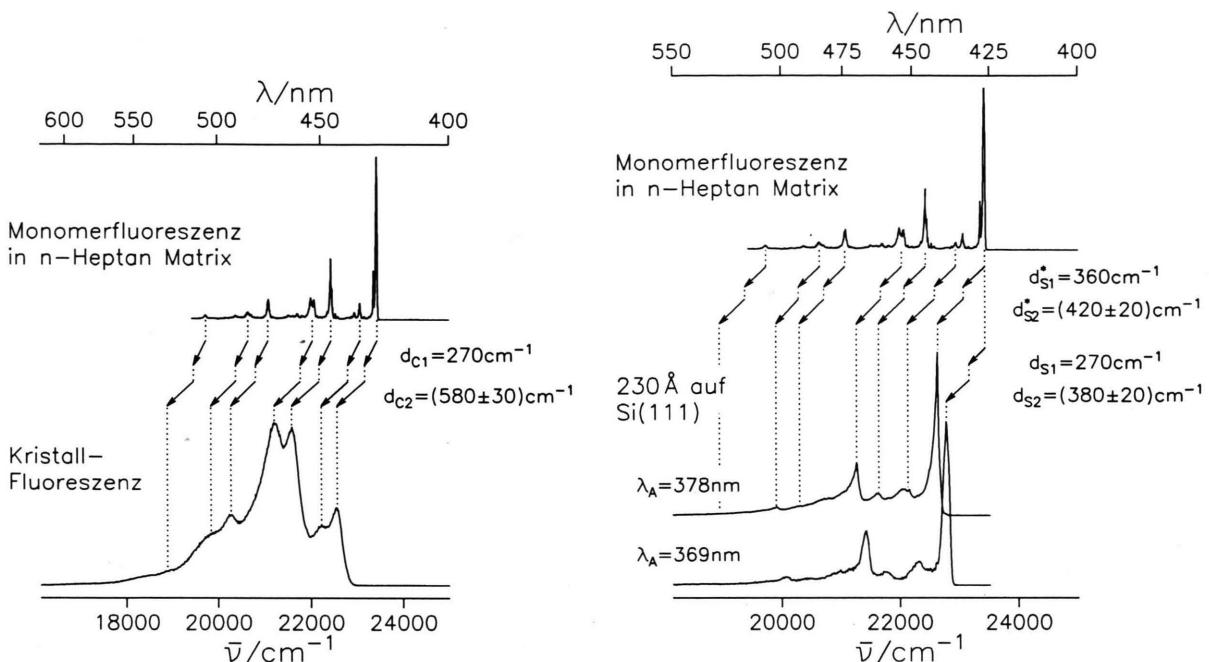


Abb. 14. Zur vibronischen Struktur in den Coronen-Fluoreszenzspektren ($T=4,2 \text{ K}$).

(a): Vergleich von Monomerfluoreszenz in fester Lösung und Kristall-Fluoreszenz. Eingezeichnet ist die Verschiebung der 0-0-Absorption des Kristalls gegenüber der Monomerabsorption (solvent shift d_{c1}) und die Stokes-Verschiebung (d_{c2}) zwischen Kristall-Absorption und -Emission.

(b): Vergleich von Monomerfluoreszenz und Fluoreszenz einer 230 Å Coronen-Schicht auf Si(111). Die Trennung der beiden Fluoreszenzkomponenten des Schichtspektrums erfolgte durch selektive Anregung bei 378 nm bzw. 369 nm (vgl. Abb. 6a) und numerische Subtraktion des Restanteils der jeweils überlagerten Komponente. Die beiden in der Schicht gefundenen 0-0-Absorptionsbanden sind um die solvent shift d_{S1} bzw. d_{S1}^* gegenüber dem 0-0-Übergang der Monomerabsorption in Matrix verschoben. d_{S2} bzw. d_{S2}^* beschreibt die Stokesverschiebung der vibronischen 0-0-Übergänge der Schichtfluoreszenz gegenüber den zugehörigen 0-0-Absorptionsbanden.

S_2 -Absorptionsbande bei 369 nm gefunden, deren energetische Lage mit der eines Coronen-Kristalls übereinstimmt und die deshalb auf eine Kristallit-Modifikation zurückgeführt wird, die der des Kristalls entspricht. Bei den untersuchten dünneren Schichten auf Si(100), Si(111), Graphit und MoS₂ wurde dagegen eine rotverschobene S_2 -Absorptionsbande bei 378 nm gefunden, die auf eine gegenüber dem Kristall geänderte „Schicht-Modifikation“ zurückgeführt wird. Die Schichtdickenabhängigkeit der Anregungsspektren der Schichten auf Si(111) zeigte, daß die gegenüber der Kristallmodifikation geänderte Schichtmodifikation bevorzugt bei den dünnen Aufdampfschichten aufwächst. Röntgenstrukturmessungen an Coronen-Aufdampfschichten mit mittleren Dicken bei Raumtemperatur (vgl. Kap. 2) bestätigen das zusätzliche Auftreten einer gegenüber der Kristall-Modifikation geänderten „Schicht-Modifikation“.

In der folgenden Diskussion erfolgt zunächst eine Charakterisierung der verschiedenen im Kristall und

den Aufdampfschichten gefundenen Fluoreszenzen. Anschließend wird am Beispiel des Coronen-Kristalls eine Interpretation der breitbandigen kristallartigen Fluoreszenzspektren gegeben. Im abschließenden Teil wird auf die Natur der spezifischen Schicht-Fluoreszenzen näher eingegangen.

4.1 Charakterisierung der Coronen-Fluoreszenzen

Die bei Helium-Temperaturen in den Schichten substratabhängig auftretende kristalltypische breitbandige Fluoreszenz und die schmalbandige monomerartige Fluoreszenz lassen sich durch einen Vergleich mit der monomeren Fluoreszenz matrixisolierter Coronen-Moleküle näher charakterisieren. Coronen-Moleküle in einer festen *n*-Heptan-Matrix bei Helium-Temperatur zeigen schmalbandige Fluoreszenzlinien (Kap. 3.2). Die Lage des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz entspricht dem der S_1 -Absorption und liegt bei 23 440 cm⁻¹.

Die breitbandige Kristallfluoreszenz ist gegenüber der Matrixfluoreszenz stark rotverschoben (Abbildung 14a). Die Rotverschiebung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

- i) der Solvent-shift (Verschiebung der 0-0-Absorption des Kristalls gegenüber der Monomerabsorption) $d_{C1} = 270 \text{ cm}^{-1}$ und
- ii) einer großen Stokesverschiebung zwischen Kristall-Absorption und -Emission von $d_{C2} = (580 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$.

Die Kristallfluoreszenz ist gegenüber der Monomerfluoreszenz stark verbreitert und zeigt eine schwächere Strukturierung. Dennoch ist eine Zuordnung der sieben im Monomerspektrum eingezeichneten Vibronenübergänge möglich. Die hochenergetische Fluoreszenzbande des Kristallspektrums bei $22\,590 \text{ cm}^{-1}$ wird aufgrund dieser Zuordnung als vibronischer 0-0-Übergang gedeutet. Eine Erklärung sowohl für diese Stokesverschiebung als auch für die Linienvbreiterung ist eine starke Elektron-Phonon-Kopplung (EPK).

Ein direkter Vergleich der Monomerfluoreszenz und der Fluoreszenz einer 230 \AA Coronen-Schicht auf Si(111) bei $T = 4,2 \text{ K}$ ist in Abb. 14b dargestellt. Wie in Kap. 3.1.3 beschrieben gelingt durch selektive optische Anregung bei 378 nm bzw. 369 nm eine spektrale Trennung des Schichtspektrums in zwei Fluoreszenzkomponenten (vgl. Abbildung 6a).

Die beiden schmalbandigen, monomerähnlichen Fluoreszenzen der Si(111)-Schicht sind gegenüber der monomerischen Fluoreszenz der matrixisolierten Coronen-Moleküle unterschiedlich stark rotverschoben, wobei die Verschiebung jeweils wieder in die zwei Anteile Solvent-shift und Stokesverschiebung getrennt werden kann.

Eine Zuordnung der Schwingungslinien kann, wie in Abb. 14b eingezeichnet, ohne Schwierigkeiten erfolgen. In der Abbildung ist für beide Komponenten der Si(111)-Schicht sowohl die Solvent-shift für die 0-0-Linie der S_1 -Absorption gegenüber dem 0-0-Übergang der Monomerabsorption in der Matrix dargestellt (d_{S1} bzw. d_{S1}^*), als auch die Stokesverschiebung der vibronischen 0-0-Übergänge beider Fluoreszenzkomponenten (d_{S2} bzw. d_{S2}^*) gegenüber den entsprechenden 0-0-Absorptionen. Die Verschiebung $d_{S1} = 270 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Wert des Coronen-Kristalls in Abb. 14a, während die Energieabsenkung der 0-0-Absorption bei der Schichtmodifikation mit $d_{S1}^* = 360 \text{ cm}^{-1}$ größer ist. Die Werte für die Stokesverschiebung der vibronischen 0-0-Übergänge sind

für beide Fluoreszenzkomponenten der Schicht mit $d_{S2} = (380 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $d_{S2}^* = (420 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ geringer als der entsprechende Wert von $(580 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$ für die Kristallfluoreszenz.

4.2 Coronen-Kristall-Fluoreszenz

Die Messungen am Coronen-Kristall dienen als Referenz für die Schichtmessungen. Der Kristall stellt ein im Vergleich zu den Schichten einfaches System dar, bei dem bei Tieftemperatur nur eine einzige Modifikation vorliegt.

Der Coronen-Kristall besitzt zwei Moleküle pro Einheitszelle [6, 12]. Für den Kristallanregungszustand erwartet man deshalb im Excitonenmodell nach Davydov [16] zwei Davydovkomponenten, über deren energetische Aufspaltung jedoch nichts bekannt ist. Die enge molekulare Packung innerhalb der stapelförmigen Anordnung der Coronen-Moleküle entlang der Kristall b-Achse lässt ferner eine ausgeprägte EPK erwarten.

In Absorption sieht man nur eine Linienserie für den S_1 -Anregungszustand mit einer 0-0-Linie bei $23\,170 \text{ cm}^{-1}$. Diese könnte excitonischen Charakters sein. Ihre große temperaturproportionale Breite (Abb. 13b) und Lorentz-Liniensform weist darauf hin, daß sie lebensdauerbestimmt ist. Dies lässt auf eine schnelle Relaxation in tieferliegende Zustände schließen.

Im Einklang damit ist die Emission bei Tieftemperatur Stokes-verschoben. Im Spektren-Ausschnitt der Abb. 15 erkennt man zwei Fluoreszenzkomponenten, deren höherenergetische (mit 0-0-Ursprung bei $22\,790 \text{ cm}^{-1}$ und Stokesverschiebung von $d_{C3} = 380 \text{ cm}^{-1}$) mit dem beobachteten Absorptionsübergang gekoppelt ist. Zu diesem Schluß führt die Beobachtung einer erst bei höheren Temperaturen erscheinenden Fluoreszenzlinie (Kap. 3.3, Abb. 12), die mit der 0-0-Linie der S_1 -Absorption energieresonant ist. Deren integrale Intensität wächst mit steigender Temperatur nach einem Arrheniusgesetz (Abbildung 16). Die ermittelte Aktivierungsenergie von $\Delta E_A = (380 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ist identisch mit der Stokesverschiebung d_{C3} der hochenergetischen Fluoreszenzkomponente. Für die niederenergetische Fluoreszenzkomponente mit dem 0-0-Übergang bei $22\,590 \text{ cm}^{-1}$ (Stokesverschiebung gegen der 0-0-Absorptionslinie $d_{C2} = (580 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$) wurde kein entsprechend gekoppelter Absorptionszustand gefunden. Beide Flu-

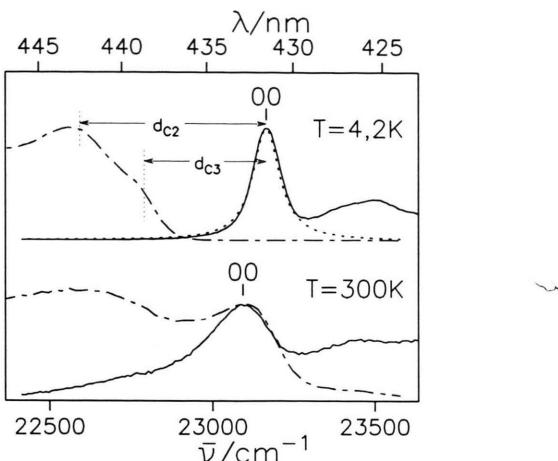


Abb. 15. Fluoreszenz- (—) und Anregungsspektren (—) des Coronen-Kristalls im Bereich des 0-0-Übergangs. Die Fluoreszenz ist bei Tieftemperatur gegenüber der 0-0-Absorption rotverschoben. Die Stokesverschiebung $d_{C2} = 580 \text{ cm}^{-1}$ zur ersten Fluoreszenzbande und $d_{C3} = 380 \text{ cm}^{-1}$ zu einer vorgelagerten Schulter sind eingezeichnet. Bei Hochtemperatur fallen der 0-0-Übergang von Absorption und Emission aufeinander. Die 0-0-Absorptionslinie bei Tieftemperatur ist lorentzförmig (---).

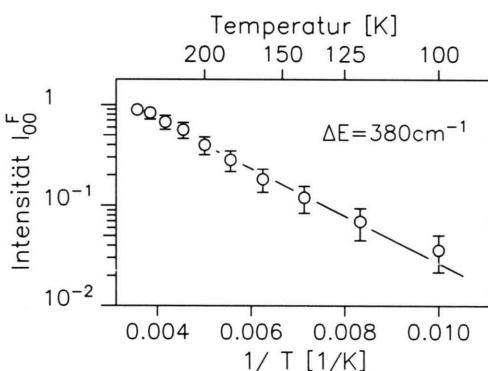


Abb. 16. Arrheniusauftragung der auf den Hochtemperaturwert normierten integralen Fluoreszenzintensität des 0-0-Übergangs von Coronen-Kristalliten im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K. Es zeigt sich ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von $(380 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$.

resenzkomponenten zeigen eine jeweils unterschiedliche Temperaturabhängigkeit.

Bei Raumtemperatur erfolgt die Fluoreszenz des Coronen-Kristalls unverschoben aus dem absorbierenden S_1 -Zustand. Dabei zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Spiegelsymmetrie der energetischen Lagen der Schwingungsbanden des Fluoreszenz- und Anregungsspektrums bezüglich des gemeinsamen 0-0-Übergangs (Abbildung 12).

4.3 Schicht-Fluoreszenzen

Die in dieser Arbeit gemessenen Coronen-Aufdampfschichten weisen gegenüber dem Coronen-Kristall zum Teil deutliche Unterschiede in den Fluoreszenz- und Anregungsspektren auf, wobei eine Abhängigkeit vom Substrat und/oder von der Schichtdicke gefunden wurde.

4.3.1 Kristallartige Schichtfluoreszenz

Die Tief temperatur-Fluoreszenzspektren der Schichten auf SiO_2 , MoS_2 und Graphit sind im Gegensatz zu den dünnen Coronen-Schichten auf den Si-Einkristallen Si(111) und Si(100) breit und kristallartig. Im Vergleich zur Coronen-Kristallfluoreszenz beobachtet man bei den Fluoreszenzspektren der dünnen Aufdampfschichten 36 Å auf MoS_2 und 30 Å auf Graphit jedoch eine Rotverschiebung und eine Linienverbreiterung (Abbildung 4). Entsprechend zeigen die Anregungsspektren dieser beiden Schichten, daß auf MoS_2 und Graphit nicht die Kristallmodifikation, sondern eine Schichtmodifikation mit der typischen rotverschobenen S_2 -Absorptionsbande bei 378 nm vorliegt (Abbildung 5b). Eine ebenfalls rotverschobene kristallähnliche Fluoreszenz ergibt sich bei einer dicken Aufdampfschicht mit SiO_2 (1000 Å) und selektiver Anregung in die Absorption der Schichtmodifikation (Abbildung 6b).

Gegenüber den Fluoreszenzbanden des Kristalls sind die Banden der Fluoreszenz der dünnen MoS_2 - und Graphit-Schichten um etwa den Faktor 1,2 verbreitert, und die Rotverschiebung der Schichtfluoreszenz gegenüber dem 0-0-Übergang der Schichtabsorption (bei 23080 cm^{-1}) ist um ca. 50 cm^{-1} größer als die entsprechende Rotverschiebung d_{C3} der Kristallfluoreszenz. Beides könnte auf eine stärkere EPK in diesen Schichten hindeuten und im Zusammenhang stehen mit dem speziell auf diesen Substraten festgestellten epitaktischen Wachstum (vgl. [4] und Kap. 2).

4.3.2 Monomerische Schichtfluoreszenz

Im Gegensatz zu den anderen Substraten zeigen die Coronen-Schichten auf Silizium eine monomerartige Fluoreszenz. Dies gilt für dünne und mittlere Schichtdicken ($d \leq 230 \text{ \AA}$) auf Si(111) sowie für die dünnen Schichten auf Si(100). Die monomerartige Fluoreszenz zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- i) die Linienlage ist temperaturunabhängig,
- ii) es wird keine temperaturabhängige Verbreiterung der Linien beobachtet,

iii) die Fluoreszenzintensität nimmt mit zunehmender Temperatur schnell ab.

Dies weist auf eine schnelle thermische Entleerung ($\Delta E_A \approx 60 \text{ cm}^{-1}$) flacher Fallenzustände hin, die in Absorption nicht direkt beobachtet wurden. Eine Kopplung an einen anderen (kristallartigen) Zustand im Sinne einer Umverteilung wurde nicht beobachtet. Die beiden monomerischen Fluoreszenzen (Abb. 6a) zeigen dasselbe untereinander nicht gekoppelte Temperaturverhalten. Wie aus den Anregungsspektren ersichtlich, lassen sie sich über die Absorption bei 378 nm und 369 nm selektiv anregen. Sie gehören offenbar unabhängig zur Schicht- bzw. Kristall-Modifikation.

Die Entstehung der Fallenzustände, die ausschließlich in den Aufdampfschichten auf Si(111) und den dünnen Schichten auf Si(100) auftreten, wird auf eine starke Wechselwirkung der reaktiven Si-Oberfläche mit den Molekülen in der Grenzschicht der Coronen-Kristalle beider Modifikationen zurückgeführt.

Die weitere Beobachtung speziell für Si(111), daß mit zunehmender nomineller Schichtdicke die Linienbreite der monomerischen Fluoreszenzspektren abnimmt (Abb. 3a), kann mit einer Abnahme der Breite der energetischen Verteilung der Fallenniveaus mit zunehmender Schichtdicke erklärt werden.

4.3.3 Excimer-Fluoreszenz

In dicken Coronen-Aufdampfschichten wurde bei hohen Temperaturen eine Excimerfluoreszenz beobachtet. Ihr Auftreten hängt mit der Existenz einer gegenüber dem Kristall geänderten Kristallit-Modifikation zusammen. Diese geänderte Modifikation macht im Gegensatz zum Kristall keinen Phasenübergang bei $T = 220 \text{ K}$.

- [1] D. H. Waldeck, A. P. Alivisatos, u. C. B. Harris, Surface Science **158**, 103 (1985).
- [2] E.-E. Koch, Physica Scripta **T17**, 120 (1987).
- [3] P. Yannoulis, R. Dudde, K. H. Frank, u. E. E. Koch, Surface Science **189/190**, 519 (1987).
- [4] U. Zimmermann u. N. Karl, Surface Science (ist eingereicht).
- [5] J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 86 (1965).
- [6] J. M. Robertson u. J. G. White, J. Chem. Soc. **1945**, 607.
- [7] Y. Kamura, I. Shirotani, K. Ohno, S. Iwashima, u. H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan **49**, 418 (1976).
- [8] W. Schmidt, Structure and Chemistry of PAH's, in: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics, D. Reidel Publishing Company (1987).
- [9] H. Wingert, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1990).
- [10] U. Zimmermann, Dissertation, Universität Stuttgart (1992).

Die Excimerbildung erfolgt thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E \approx 530 \text{ cm}^{-1}$. Eine detaillierte dynamische Analyse wie sie für ähnliche Aktivierungsprozesse bei den excimerbildenden Substanzen Pyren (Pyren-Schichten [17, 18]) und α -Perylen [17, 19] gelungen ist, wurde bei den Coronen-Schichten bisher nicht durchgeführt.

5. Zusammenfassung

Die laserspektroskopische Methode hat sich bewährt zur Untersuchung dünner organischer Aufwachsschichten bis in den Submonolagenbereich. Sie gewährt eine Ortsauflösung kombiniert mit einer hohen spektralen Auflösung. Für die untersuchten Coronen-Schichten wird unabhängig vom Substrat und bei allen Schichtdicken eine mikrokristalline Struktur gefunden. Aus der Analyse der Spektren ergibt sich, daß nicht nur die kristalltypische Modifikation, sondern eine weitere für dünne Schichten charakteristische Modifikation ausgebildet wird. Diese hängt mit der Wechselwirkung zwischen der organischen Schicht und dem Substrat zusammen. Der Substrateinfluß auf die spektrale Struktur der Schichtfluoreszenz ist bei dünnen Schichten auf den reaktiven Silizium-Oberflächen besonders ausgeprägt. Weiterführende Untersuchungen zum Zeitverhalten der Fluoreszenz wurden deshalb an den Coronen-Schichten auf Silizium durchgeführt [20].

Danksagung

Wir danken U. Zimmermann und M. Möbus für die Herstellung der Coronen-Schichten und deren Charakterisierung. Der Firma Wacker-Chemitronic danken wir für die großzügige Überlassung von Si-Wafern. Die Arbeit wurde finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [11] M. Möbus, Dissertation, Universität Stuttgart (1992).
- [12] J. K. Fawcett u. J. Trotter, Proc. Roy. Soc. **289A** 366 (1966).
- [13] E. J. Bowen u. B. Brocklehurst, J. Chem. Soc. **1954**, 3875.
- [14] E. V. Schpolski u. L. A. Klimova, Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. Engl. Transl. **23**, 22 (1959).
- [15] W.-K. Wong u. E. F. Westrum, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **61**, 207 (1980).
- [16] A. S. Davydov, Theory of Molecular Excitons, Plenum Press, New York 1971.
- [17] R. Seyfang, Dissertation, Universität Stuttgart (1989).
- [18] H. Port, P. Fischer, u. R. Seyfang, J. Luminesc. **45**, 260 (1990).
- [19] B. Walker, H. Port, u. H. C. Wolf, Chem. Phys. **92**, 177 (1985).
- [20] P. Fischer, H. Port, u. H. C. Wolf (wird veröffentlicht).