

Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten

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

vorgelegt von
Michael Münch
aus Tübingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. N. Karl
Mitberichter:	Prof. Dr. W. Eisenmenger
Tag der Einreichung:	30. August 2001
Tag der mündlichen Prüfung:	25. Oktober 2001

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2001

Inhaltsverzeichnis

Abstract

1. Einleitung und Problemstellung	6
2. Grundlagen	9
2.1. Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern	9
2.1.1. Ladungsträgerkonzentration	12
2.1.2. Ladungsträgerbeweglichkeit	14
2.2. Der Dünnschicht-Feldeffekt-Transistor (TFT)	19
2.2.1. Grundlagen des TFT	19
2.2.2. Die effektiv beweglichen Ladungsträger	29
2.3. Röntgenbeugung zur Untersuchung der strukturellen Ordnung	38
2.3.1. Bragg-Brentano-Methode	38
2.3.2. Rockingkurven	43
2.3.3. Kleinwinkel-Röntgenreflexion	44
3. Experimentelles	47
3.1. Apparatives	47
3.1.1. Die Hochvakuum-Kammer	47
3.1.2. Der Probenhalter	48
3.1.3. Source- und Drain-Kontaktierung	50
3.1.4. Die Effusionszelle	51
3.1.5. Die Röntgenapparatur	53
3.1.6. TFT-Meßaufbau	53
3.2. Verwendete Materialien	55

3.2.1. Organische Substanzen	55
3.2.2. Substrate	60
3.2.3. Metallkontakte	61
4. Messungen und Auswertungen	64
4.1. Strukturelle Schichtcharakterisierung	64
4.1.1. Röntgenmessungen an Pentacen	64
4.1.2. Röntgenmessungen an Diindenoperylen	73
4.1.3. Röntgenmessungen an Palladiumphthalocyanin	82
4.2. Messungen und Auswertungen von TFT-Kennlinien	86
4.2.1. Messungen an Pentacen	87
4.2.2. Messungen an Diindenoperylen	97
4.2.3. Messungen an Palladiumphthalocyanin	107
5. Diskussion der Meßergebnisse	109
6. Zusammenfassung und Ausblick	122
7. Extended Abstract	126
Anhang	134
A. Dicke der Oberflächen-Anreicherungsschicht	135
B. Tabellarische Zusammenfassung der Meßergebnisse	142
C. Mikrostrukturierungsprozess für Source-Drain-Elektroden	146
D. Thermodesorptionspektren	147
E. Ladungsträgerbeweglichkeiten in Pentacen- und DIP-Schichten, Korrelationen	149

Abstract

In this thesis the dependence of charge carrier mobility on the degree of molecular order is analysed for thin organic layers of pentacene (PEN), diindeno-[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (DIP) and palladium-phthalocyanine. The magnitude of charge carrier mobility is determined from field-effect transistor characteristics. The *degree of order* of the samples has been varied systematically by changing high vacuum deposition parameters (substrate temperature, deposition rate). For samples of different *degree of order* the structural characterization is done by x-ray diffraction in various geometries (high angle (Bragg) scattering, rocking scans and grazing-incidence diffraction (GID)). Under certain conditions DIP forms extraordinarily high-organized layers on amorphous silicon (a-SiO₂) with clearly visible Laue oscillations. The FWHM of the rocking scan is not more than 0.02° for the best DIP layers and 0.16° for the best PEN-layers. For the investigated substances PEN and DIP charge carrier mobility (holes) is (anti)correlated to the rocking width; the mobility increases significantly with decreasing rocking width (reaching up to $8 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ for DIP and up to $6 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ for PEN based field-effect transistors). These findings are explained by structural defects at the grain boundaries, and interferences caused by the high anisotropy of charge carrier transport (i.e. by the *kind of order*).

1. Einleitung und Problemstellung

Organische Materialien wurden bisher in Bauteilen der Mikroelektronik ausschließlich wegen ihrer *passiven*, isolierenden Eigenschaften eingesetzt, wie z.B. als "Photo Resist" oder zur Passivierung und Einkapselung von Bauelementen. In den letzten Jahren wurden jedoch verstärkt organische konjugierte Polymere, wie Polythiophene (PT) oder Poly-para-phenylenvinylene (PTV) und kürzere organische Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen auch unter dem Aspekt ihrer halbleitenden, *aktiven* Eigenschaften untersucht. Dabei wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden (OLEDs¹) erzielt und deren Kommerzialisierung vorangetrieben. In der vorliegenden Arbeit sollen planare Moleküle, wie Pentacen, Diindeno-[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene und Palladiumphthalocyanin, die alle ein ausgedehntes π -Elektronensystem besitzen, im Hinblick auf ihre elektrischen Transporteigenschaften bei unterschiedlichen strukturellen Ordnungsgraden untersucht werden.

Aufgrund der bisher i.a. geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten in dünnen organischen Schichten, im Vergleich zu anorganischen Materialien, ist ein Einsatz in elektronischen Bauelementen, die hohe Schaltgeschwindigkeiten und kleine Verlustleistungen erfordern (noch) nicht realisierbar. In weniger anspruchsvollen Anwendungsbereichen wie Leuchtdioden, kostengünstigen Speicherelementen, wie z.B. für *smart cards*, *identification tags* oder beim Einsatz großflächiger Transistor-Arrays in der Bildschirmtechnologie (AMLCD², AMOLED³) können organische Materialien schon mit den heute erreichbaren Beweglichkeiten eingesetzt werden. Bei den AMLCDs, werden heute Dünnschichtfeldeffekttransistoren (TFT⁴) aus hydriertem, amorphem Silizium (a-Si:H)

¹Organic Light Emitting Diode

²Active Matrix Liquid Crystal Display

³Active Matrix Organic Light Emitting Diode

⁴Thin-Film-Transistor

eingesetzt, deren Beweglichkeit zwischen $0.1 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beträgt. Mit diesen Werten können die Beweglichkeiten in TFTs aus organischen Materialien konkurrieren [1], was in Verbindung mit OLEDs die interessante Möglichkeit eröffnet, *mechanisch flexible* Bildschirme zur Gänze aus organischen Materialien zu fertigen.

Zur Produktion langlebiger und effizienter Bauteile ist ein grundlegendes Verständnis der Ladungsträgertransportmechanismen in den dünnen organischen Schichten jedoch unerlässlich. Die Diskussion, welches Modell geeignet ist, den Ladungsträgertransportmechanismus in organischen Materialien zu beschreiben, ist dabei noch nicht abgeschlossen. Auf der einen Seite wird durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung für konjugierte Polyene polaronischer Transport vorhergesagt, was mit geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten ($< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) verbunden ist. Auf der anderen Seite ist in hochreinen Moleküleinkristallen, zumindest bei tiefen Temperaturen, das Bändermodell erfolgreich angewendet worden, was beispielhaft von Karl und Mitarbeitern an Naphthalin- und Perylen-Einkristallen gezeigt wurde [2], [3], [4]. *Organische dünne Schichten* sind in der Regel über eine größere Fläche hinweg *polykristallin*, so daß dort der Ladungstransport außer von chemischen Haftstellen auch von Fallenzuständen an Korngrenzen und Schichtgrenzflächen bestimmt wird [5].

In organischen Halbleitern wird die intermolekulare Wechselwirkung nur von schwachen van der Waals Kräften dominiert. Sowohl die Eigenschaften der einzelnen Moleküle, als auch die relative Anordnung der Moleküle im Raum beeinflussen sehr stark die makroskopischen Eigenschaften des Materials und insbesondere die Ladungsträgertransporteigenschaften. In Materialien aus Molekülen mit zweidimensional delokalisierten π -Elektronen-Systemen findet effizienter Ladungsträgertransport zwischen den Molekülen entlang überlappender π -Orbital-Stapel statt. Zu klären ist dabei die Frage, in welcher Weise die intramolekulare Struktur die Größe der intermolekularen π - π -Wechselwirkung und die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmt. Durch gezielte Synthese geeigneter Moleküle unter Berücksichtigung ihrer Form, ihrer Symmetrie und ihrer wechselwirkenden Liganden, können vorteilhafte Struktureigenschaften ausgenutzt und die *Ordnungsart* in der Schicht beeinflusst werden.

Die Charakterisierung des Ladungsträgertransports erfolgt besonders über die Beweglichkeit, da diese im wesentlichen eine intrinsische Eigenschaft des Materials ist. Hohe Beweglichkeiten in hoch reinen organischen Einkristallen stehen hierbei eher geringen Beweglichkeiten in dünnen polykristallinen Schichten gegenüber, was darauf hin-

deutet, daß eine größere Unordnung mit Korngrenzen und Defekten, verbunden ist mit Fallenzuständen, die die Ladungsträgerbeweglichkeit vermindern. Mit Hilfe der „Time of Flight“-Methode wurde von Marktanner [6], [7] an PTCDA-Schichten die Ladungsträgerbeweglichkeit in *senkrechter* Richtung zur Substratoberfläche bestimmt und dabei eine enge Beziehung zur Schichtordnung gefunden. Zur Bestimmung der Beweglichkeit in *paralleler* Richtung zur Substratoberfläche, sind TFTs aufgrund ihrer Geometrie gut geeignet. Die Beweglichkeit in organischen Feldeffekttransistoren wurde seit Mitte der achtziger Jahre stetig verbessert [8], was zum einen auf die Verwendung besserer Materialien (höherer Reinheitsgrad, geeignetere Moleküle) und zum anderen auf einen höheren *Ordnungsgrad* in der organischen Schicht zurückzuführen ist. Bisher wurden jedoch nur qualitative Aussagen über den *Ordnungsgrad* gemacht.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem *Ordnungsgrad* und dem Ladungsträgertransportverhalten in dünnen organischen Halbleiterschichten. Dabei wird, mit Hilfe der Feldeffekttransistorgeometrie an einer Auswahl dafür besonders geeigneter Materialien die Auswirkungen einer systematischen Veränderung des *Ordnungsgrades* auf das Ladungsträgertransportverhalten in den organischen Schichten aufgezeigt.

Die Herstellung der Meßproben erfolgt im Hochvakuum durch Molekularstrahl-Deposition OMBD⁵. Die elektrische Charakterisierung findet sowohl in situ, als auch nach Zugabe von Sauerstoff statt. Hierbei werden die Ladungsträgerbeweglichkeiten aus Feldeffekt-Transistor-Kennlinien ermittelt. Durch gezielte Variation der Bedingungen, unter denen sich die Schicht bildet, d.h. der Aufdampfparameter Rate und Substrattemperatur, wird der *Ordnungsgrad* in den organischen Aufdampfschichten verändert und durch Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert, wobei für die Orientierung der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche eine quantitative Aussage möglich ist.

⁵Organic Molecular Beam Deposition

2. Grundlagen

2.1. Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

Ladungsträgertransport findet, ganz allgemein, über bewegliche geladene Teilchen statt, die in einem elektrischen Feld \mathbf{E} gleichförmig beschleunigt werden oder in einem Konzentrationsgradienten diffundieren. Im Vakuum erlangen die Teilchen dabei eine mit der Zeit linear anwachsende Geschwindigkeit \mathbf{v} , sofern sie nicht durch Stöße gebremst werden. Bewegen sich die Teilchen jedoch in einem Medium, dann werden sie durch inelastische Stöße mit Phononen, Störstellen, Leerstellen, Korngrenzen, Oberflächen oder anderen Ladungsträgern gebremst. Damit stellt sich bei isotropen Medien eine mittlere effektive Driftgeschwindigkeit $\hat{\mathbf{v}}$ in Richtung des angelegten Feldes \mathbf{E} ein. In anisotropen Medien ist die Richtung der Geschwindigkeit dem angelegten Feld nicht genau parallel. Die mittlere effektive Driftgeschwindigkeit $\hat{\mathbf{v}}$ kann bei nicht allzu hohen Feldern proportional zu \mathbf{E} gesetzt werden. Die Proportionalitätskonstante μ , die Ladungsträgerbeweglichkeit, ist dabei im allgemeinen ein Tensor 2. Stufe.

$$\mathbf{v} = \underline{\underline{\mu}} \cdot \mathbf{E} \quad (2.1)$$

Eine weitere Ladungsträgertransportgröße ist die spezifische Leitfähigkeit σ eines Materials

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{el}} = \frac{l}{RA} , \quad (2.2)$$

mit ρ_{el} für den spezifischen Widerstand, l für die Länge des Leiters, A dessen Querschnittsfläche und R seinen Widerstand. Die Leitfähigkeit setzt sich additiv aus der Elektronenbeweglichkeit μ^- und der Löcherbeweglichkeit μ^+ multipliziert mit den jeweiligen

Ladungsträgerdichten n^- und n^+ zusammen und der Elementarladung. Im allgemeinsten Fall stellt die Leitfähigkeit einen Tensor dar, der 14 unabhängige Größen enthalten kann (je 6 Tensorkomponenten für die Elektronen- und für die Löcherbeweglichkeit μ^- , μ^+ , die Elektronenkonzentration n^- und die Löcherkonzentration n^+).

$$\underline{\underline{\sigma}} = e(n^- \mu_{ij}^- + n^+ \mu_{ij}^+) \quad i, j = 1, 2, 3; \quad \mu_{ij} = \mu_{ji} \quad (2.3)$$

Diese 14 Größen können jeweils unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit wird also bestimmt durch die Löcherbeweglichkeiten, die Elektronenbeweglichkeiten und die jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen.

Desweiteren werden die elektrischen Eigenschaften durch die Stromdichte \mathbf{j} über den Strom I senkrecht durch ein infinitesimal kleines Flächenelement dA beschrieben mit

$$dI = \mathbf{j} \cdot d\mathbf{A} \quad , \quad (2.4)$$

wobei \mathbf{j} ein Vektor ist, der die Bewegungsrichtung der Ladungsträger angibt. Für den Gesamtstrom durch eine Fläche A gilt

$$I = \int_x \int_y \mathbf{j} \cdot d\mathbf{x} d\mathbf{y} \quad . \quad (2.5)$$

Setzt man in Gl. (2.2) das ohmsche Gesetz $U = R \cdot I$ und $E = -\frac{U}{l}$ mit U als Spannung über einen Abstand l und E als elektrischer Feldstärke ein, so erhält man die allgemeinste, vektorielle Form des ohmschen Gesetzes

$$\mathbf{j} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \mathbf{E} \quad . \quad (2.6)$$

Um Aussagen über den oder die zugrundeliegenden Ladungsträgertransportmechanismen machen zu können, ist ferner die Veränderung der *Ladungsträgerbeweglichkeiten* und der *Ladungsträgerkonzentrationen* beider Vorzeichen unter unterschiedlichen äußeren Randbedingungen nötig. Diese Randbedingungen können z.B. Temperatur, Druck, der Einfluß eines bestimmten Gases oder eines elektrischen Feldes sein.

In anorganischen Halbleiterkristallen erfolgt der Ladungsträgertransport über die kovalenten Bindungen der Einzelatome, die einen hohen Überlappungsgrad der Atomorbitale besitzen. Die Blochsche Lösung der Schrödinger-Gleichung mit periodischem Potential führt zur Aufspaltung in Bänder erlaubter Zustände und in verbotene Zonen. Ein anderer Ansatz betrachtet das frei bewegliche Elektron in einem Kastenpotential,

in dem das niedrigste Potential mit der Gitterperiodizität variiert. Auch hier ergeben sich Bänder, in denen sich die Elektronen aufhalten können, und Bandlücken, in denen keine erlaubten Zustände vorhanden sind.

In organischen Molekülkristallen geschieht die intermolekulare Bindung durch van-der-Waals-Anziehungskräfte, welche auf der Wechselwirkung permanenter oder induzierter Dipol- oder Quadrupolmomente beruhen und schnell mit der Entfernung ($1/r^6$) abfallen und, falls vorhanden, durch Wasserstoffbrücken-Bindung. Diese schwache intermolekulare Wechselwirkung führt dazu, daß die Molekülorbitale der freien Moleküle weitgehend erhalten bleiben und gegenüber dem Vakuumniveau nur verschoben und verbreitert sind. Die Ionisierungsenergie der Moleküle im Molekülkristall wird um ca. 1-2 eV abgesenkt. Eine Entsprechung in den Energieniveaus von Valenzband- und Leitungsbandkante für anorganische Halbleiter kann bei einem Molekülkristall im obersten besetzten Molekül-Orbital (HOMO) und im untersten unbesetzten Molekül-Orbital (LUMO) gefunden werden. Die hierfür berechneten Breiten der Energiebänder betragen dann nur einige 10–100 meV [9] und die mittlere freie Weglänge bei Raumtemperatur, die ein Ladungsträger zwischen aufeinanderfolgenden Phononenstreuereignissen zurücklegt liegt in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Dies behindert einen effektiven Ladungsträgertransport. Der meist sehr große Bandabstand von ca. 2–4 eV ist eher für Isolatoren typisch. Dennoch werden auch in manchen organischen Materialien höhere Beweglichkeiten erreicht [2], [4], [10]. Die Erklärung für die höheren Beweglichkeiten in solchen Materialien ist im besonderen intramolekularen und intermolekularen Aufbau des Molekülkristalls zu suchen. Der elementare Mechanismus des Ladungsträgertransports hängt von der Elektronen-Austauschwechselwirkung (dem Transferintegral oder Resonanzintegral) und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ab. In anorganischen Materialien ist die Elektronen-Austauschwechselwirkung viel größer als die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, so daß sich die Elektronen wie quasi-freie Teilchen verhalten und nur selten an Phononen gestreut werden, daher ist hier der Ladungstransport kohärent. In organischen Materialien ist die Elektronen-Austauschwechselwirkung viel geringer als in anorganischen Materialien, während die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ungefähr gleich bleibt, so daß in organischen Halbleitern die Elektron-Phonon-Wechselwirkung den Ladungsträgertransport dominieren könnte. In der Terminologie der Chemie wird der Übergang eines Ladungsträgers zwischen benachbarten Molekülen als Redox-Prozess zwischen zwei chemisch identischen Reaktionspartnern verstanden.

Eine erste Gemeinsamkeit bei organischen Materialien mit höheren Beweglichkeiten beobachtet man in der Art der Kohlenstoffverbindungen (Ketten und Ringe), die mit abwechselnd auftretenden Einfach- und Doppelbindungen versehen sind (sog. konjugierte Doppelbindungen), wie sie bei Polyenen und planaren Molekülen aromatischer Struktur auftreten. Die Planarität rührt von der sp^2 -Hybridisierung von 3 der 4 Valenzelektronen des C-Atoms her. Die 3 sp^2 -Hybridorbitale liegen in der x-y-Ebene des Moleküls. Das jeweils vierte Valenzelektron der C-Atome formt $2p_z$ -Orbitale, die rechtwinkelig zur x-y-Ebene des Moleküls liegen (s. z.B. [11] S97). Die aromatische Natur wird von den überlappenden koplanaren $2p_z$ -Orbitalen der C-Atome bestimmt. Diese π -Elektronen sind entlang der konjugierten C-Atome innerhalb des Moleküls delokalisiert.

Eine wichtige Voraussetzung für hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und damit einen effizienten Ladungsträgertransport ist die *Ordnungsart*, d.h. ein hoher Überlappungsgrad des π -Orbitalsystems benachbarter Moleküle. Dies ist besonders bei solchen Molekülkristallen erfüllt, die Stapel koplanarer Moleküle bilden. Die Stapelstruktur geht oft mit einer sehr drastischen Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeiten (parallel und senkrecht zur Stapelrichtung) einher, wie z.B. bei PTCDA. Parallel zur Stapelrichtung ist durch den geringen Molekülabstand (3 bis 5 Å) und den damit einhergehenden großen Überlapp der π -Orbitale eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit möglich. Senkrecht zur Stapelrichtung hingegen ist der Molekülabstand größer und die Gesamtfläche der sich überlappenden π -Molekülorbitale sehr viel kleiner oder durch periphere Wasserstoffliganden behindert, was den Ladungsträgertransport in dieser Richtung erschwert. Von entscheidender Bedeutung für die Ladungsträgertransporteigenschaften ist ferner die strukturelle Perfektion des Kristalls. Kristalldefekte wirken als Streuzentren und Haftstellen, die die Beweglichkeit negativ beeinflussen. Die in eher polykristallinen organischen Schichten vorherrschenden Unordnungen und damit verbundenen Korngrenzen verkürzen die mittlere freie Weglänge noch mehr. Es ist also eine möglichst defektfreie Kristallstruktur über einen möglichst großen Bereich, d.h. ein weiträumiger kristalliner *Ordnungsgrad* wünschenswert.

2.1.1. Ladungsträgerkonzentration

Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die Konzentration frei beweglicher Ladungsträger sehr hoch und temperaturunabhängig ist, müssen in anorganischen Halbleitern erst freie Ladungsträger erzeugt werden, indem Elektronen vom Valenzband E_V ins Leitungsband

E_C gehoben werden. Dieser thermisch aktivierte Prozeß führt in erster Näherung zu einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Ladungsträgerkonzentration. In organischen Materialien zeigen sich häufig ähnliche Temperaturabhängigkeiten wie in kovalenten anorganischen Halbleitern. Hierbei sind die Löcher- und Elektronendichte p_b und n_b der freien Ladungsträger im intrinsischen Halbleiter in der Boltzmann-Näherung:

$$p_b = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (2.7)$$

$$n_b = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) , \quad (2.8)$$

mit

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.9)$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.10)$$

$$p_b \cdot n_b = N_V N_C e^{-\frac{E_G}{kT}} = n_i^2 . \quad (2.11)$$

N_V und N_C stehen für die effektiven Zustandsdichten an der Kante von Valenz- und Leitungsband, E_V und E_C für deren energetische Lage, E_F für die Fermienergie, m_n^* und m_p^* für die effektiven Massen von Elektronen und Löchern, T für die absolute Temperatur des Halbleiters, k für die Boltzmannkonstante, h für das Plancksche Wirkungsquantum und E_G für die Bandlückenenergie. Für intrinsische Halbleiter gilt $p_b = n_b = n_i$, damit ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit

$$p_b = n_b \propto T^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2kT}} . \quad (2.12)$$

Verunreinigungen im Kristall könnten, im Hinblick auf die Leitfähigkeit, unter Umständen eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration kompensieren. So ist es z.B möglich durch den Einbau von Molekülen eines stark oxidierenden, d.h. elektronenbindenden, oder stark reduzierenden, d.h. elektronenabgebenden Substanz die Leitfähigkeit bestimmter organischer Materialien um mehrere Größenordnungen zu erhöhen. Anzumerken ist hier, daß der Begriff der Dotierung von kovalenten anorganischen Materialien nicht immer auf organische Materialien zu übertragen ist. Während bei anorganischen Halbleitern Konzentrationen im

ppm-Bereich üblich sind, beträgt die Dotierungskonzentration in organischen Materialien oft mehrere zehn Prozent. Dabei entsteht im Prinzip ein neuer Molekülkristall. Nur wenn die Dotierkonzentrationen gering gehalten werden und trotzdem deutliche Effekte auftreten, kann von Dotierung im klassischen Sinn gesprochen werden.

2.1.2. Ladungsträgerbeweglichkeit

Die Beschreibung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ in organischen Molekülkristallen kann unterschiedliche Transportmodelle erfordern. Welches Modell geeignet ist, hängt von der Größe der Transferwahrscheinlichkeit des Elektrons ab; diese wird über das sog. Transferintegral $J = \int \Psi_j^* \hat{H} \Psi_i dr^3$ beschrieben. Ψ_j und Ψ_i sind die Wellenfunktionen an den beiden Gitterplätze j und i , zwischen denen sich das Elektron bewegen soll. Dieser Delokalisierung steht eine Lokalisierungsenergie entgegen, die frei wird, wenn das Elektron an einem Molekülgitterplatz lokalisiert wird und durch Polarisationswechselwirkung das Gitter verzerrt. Das Maß von Delokalisierung bzw. Lokalisierung bestimmt, ob der Transport besser in einem Bändermodell oder in einem Polaronenhüpfmodell beschrieben werden kann.

Bändermodell

Ist die Lokalisierungsenergie klein und die Delokalisierungsenergie, also das Transferintegral, groß, dann kann sich das Elektron sehr schnell von einem Molekül zum nächsten bewegen, d.h. die Beweglichkeit μ ist groß und unter den Näherungen der Bandtheorie gilt nach der Boltzmann-Gleichung [12]

$$\mu = \frac{e}{kT} \langle \tau v^2 \rangle = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e\lambda}{m^* |v|} , \quad (2.13)$$

Hierbei ist τ die mittlere freie Flugzeit oder Lebensdauer des Elektrons zwischen zwei Streueignissen, die Klammern $\langle \dots \rangle$ bedeuten eine geeignete thermische Mittelung. Damit ist bei großen Beweglichkeiten die mittlere freie Weglänge λ des Elektrons bei gegebener Geschwindigkeit v groß bzw. die Lebensdauer τ der Blochwellen hoch, die die quasi-freien Elektronen beschreiben. Im Vergleich zu denen in anorganischen Halbleitern sind die berechneten Valenz- und Leitungsbänder in organischen Materialien allerdings sehr schmal, da die Wechselwirkung der Moleküle in van der Waals gebundenen

Molekülkristallen sehr schwach ist (s.o.). Wenn jedoch die Lebensdauer τ des freien Ladungsträgers sehr klein ist, also die mittlere freie Weglänge sehr kurz und damit die Lokalisierung des Ladungsträgers sehr groß, dann ist die Energieunschärfe des Zustandes ebenfalls sehr groß. Physikalisch sinnvoll ist eine Beschreibung im Bändermodell aber nur, wenn die Energieunschärfe kleiner als die Bandbreite ist. Da für organische Materialien die Bandbreite in der Größenordnung von kT liegt [13], [14], erhält man unter der Annahme einer Gitterkonstante von typischerweise 3 \AA eine mit dem Bändermodell konforme untere Grenze der Beweglichkeit von ca. $1 \frac{cm^2}{Vs}$ [9], [15], [16].

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit $\mu(T)$ in Systemen mit breiten Bändern wird bekanntlich durch den jeweils in einem bestimmten Temperaturbereich dominanten Streumechanismus bestimmt. Dieser ist bei hohen Temperaturen vor allem die Streuung an akustischen Phononen mit einer Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von $T^{-3/2}$; bei abnehmender Temperatur dominiert zuerst die Streuung an geladenen Störstellen mit $\mu \propto T^{3/2}$ und bei weiter abnehmender Temperatur an Versetzungen mit $\mu \propto T^{-1/2}$; bei noch tieferen Temperaturen dominiert die Streuung an neutralen Störstellen, welche temperaturunabhängig ist. Zusammengefaßt ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit im Bändermodell zu

$$\mu \propto T^{-n} \quad , \quad (2.14)$$

mit $1 < n < 3$, wobei die unterschiedlichen Exponenten jeweils unterschiedliche Streumechanismen in Schmalband- und Breitbandsystemen darstellen (s. dazu die Tabellen in [12] und in [15] S.347).

Polaronen-Hüpfmodell

Die im Bändermodell gemachte Annahme, wonach die Elektron-Gitter Wechselwirkung eine kleine Störung darstellt, ist für organische Materialien mit sehr kleinen Beweglichkeiten nicht mehr gültig. Es besteht vielmehr eine starke Elektron- oder Loch-Phonon Wechselwirkung und damit eine hohe Lokalisierungsenergie, welche die Ladungsträgerbeweglichkeit eingeschränkt – es bilden sich Polaronen, d.h. der Ladungsträger verzerrt lokal das Kristallgitter, was einer Kopplung an die Phononen des Gitters entspricht. Ist die Gitterverzerrung im wesentlichen auf ein einzelnes Molekül beschränkt spricht man von einem kleinen Polaron. Polaronen oder Elektronen können entweder die Potentialbarriere zwischen zwei räumlich benachbarten Zuständen durchtunneln –

auch im Polaronenbandtransport ist eine formale Beschreibung durch Tunneln des Quasiteilchens möglich – oder thermisch aktiviert über sie hinweghüpfen, wobei das Tunneln nur dann möglich ist, wenn die Zustände vor und hinter der intermolekularen Potentialbarriere auf dem gleichen Energieniveau liegen, was bei Polaronenbildung i.a. nicht der Fall ist, was aber z.B. durch ein angelegtes elektrisches Feld oder durch thermische Fluktuationen bewirkt werden kann. Von Hüpf- oder Hoppingtransport spricht man, in Abgrenzung zum Polaronen-Tunnelprozeß, wenn eine von den Phononen aufgenommene Aktivierungsenergie E_a notwendig ist, um die Barriere zu überwinden. Für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt sich für fast alle Polaronen-Hüpfmodelle näherungsweise der Zusammenhang [15]

$$\mu \propto T^{-n} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.15)$$

E_a ist die modellabhängige Polaronenbindungsenergie und der Exponent n ist je nach Modell $0 < n < 1.5$ [17].

Ladungsträgerbeweglichkeit in ungeordneten Systemen

In weniger geordneten Systemen, wie sie besonders in dünnen organischen Schichten auf amorphen Substraten auftreten, entstehen oft polykristalline oder gar amorphe Strukturen, deren makroskopische Defekte, wie Korngrenzen, Domänengrenzen oder Gitterversetzungen, die mikroskopische (intrinsische) Beweglichkeit streckenweise reduzieren und so zu einer makroskopisch gemessenen, verringerten „effektiven“ Beweglichkeit führen [18]:

$$\mu_{eff} = \Theta \mu_0 \quad , \quad (2.16)$$

mit $\Theta = \frac{n_f}{n_{trap} + n_f}$, wobei n_f , n_{trap} die Dichte der freien und der getrapten Ladungsträger darstellt¹ (s.a. Kap. 2.2.2).

Abb. 2.5 zeigt solch eine polykristalline Schicht. Die Ladungsträger bewegen sich innerhalb des Kristallits mit der im Einkristall bestehenden intrinsischen Beweglichkeit. Über die Korngrenzen hinweg nimmt die Beweglichkeit des Ladungsträgers ab

¹Hier wird der Strom mit der mittleren Anzahl der nicht getrapten Ladungsträger beschrieben, wohingegen in [16] und [19] alle Ladungsträger betrachtet werden, wobei die intrinsische Transportzeit ohne Haftstellen τ_0 , und die durch den Aufenthalt in Fallen verlängerte Transportzeit τ_{eff} eingeht, d.h. dort ist $\Theta = \frac{\tau_0}{\tau_{eff}}$.

(s.a. Kap. 2.2.2). Zur Leitfähigkeitsmessung und damit zur Messung der Beweglichkeit muß ein Ladungsträgertransport zwischen zwei Elektroden im Abstand L über die gesamte Strecke L stattfinden, d.h. es muß ein zusammenhängender Pfad leitfähiger Bereiche zwischen den Elektroden bestehen. Solch ein Ladungsträgertransport über ein Netz leitfähiger Pfade, die durch nichtleitende Bereiche voneinander getrennt sind (sog. Perkolationenpfade) wird durch die Perkolationstheorie beschrieben [20]. Ausgehend von einer nichtgeschlossenen Schicht, gibt es eine Schwelle, die sogenannte Perkolationsschwelle, bei der der Bedeckungsgrad zwischen den Elektroden ausreicht, damit sich solche geschlossenen leitfähigen Pfade bilden. Die Verhältnisse in ungeordneten Materialien werden im Mottischen Modell [21] wieder durch Leitungs- und Valenzbänder beschrieben. Hierbei führen die oben genannten statistisch auftretenden strukturellen Defekte zu Niveaus unterhalb der Leitungsband- und oberhalb der Valenzbandkante. Die Zustände im Leitungs- und Valenzband bleiben im wesentlichen erhalten und damit auch die zugehörige delokalisierte Wellenfunktion. Die Wellenfunktion für die Zustände im sog. *mobility gap*, dem verbotenen Bereich zwischen Leitungs- und Valenzband, ist dann im Bereich des Defektes lokalisiert. Treten sehr viele Defekte auf, dann sind auch sehr viele Zustände an den Bandkanten lokalisiert. Die Leitungs- und Valenzbandkanten werden dann unscharf und an die Stelle einer Kante tritt die sog. *mobility edge*, an der der Ladungsträger die Energie E_c besitzt, die erforderlich ist, um einen durchgehenden Perkolationenpfad zu sehen. Besitzt der Ladungsträger eine geringere Energie als den Wert E_c , so kann er sich nicht frei bewegen und die Zustände wirken als Fallen (*traps*). Wie bereits in Kap. 2.1.1 erwähnt, entstehen solche *traps* auch durch chemische Verunreinigungen oder das Einbringen von Dotiermolekülen in den Kristall. Die dabei entstehenden Zustände besitzen jedoch oft keine breite energetische Verteilung, sondern befinden sich auf einem bestimmten energetischen Niveau bezüglich der jeweiligen Bandkante. Die Leitfähigkeit kann dabei durch die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit, bedingt durch die zusätzlich eingebrachten Trapzustände, abnehmen oder aber, durch die eventuell damit verbundene Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration, zunehmen. Die Temperaturabhängigkeit wird durch das Mottische Gesetz beschrieben:

$$\mu = T^{-n} e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p}, \quad (2.17)$$

mit $p = 1/(d + 1)$ für den d -dimensionalen Fall. T_0 ist dabei abhängig von der Anzahl der Zustände in der Nähe der Fermi-Energie. Die Temperaturabhängigkeit vor dem Exponenten hängt vom jeweils verwendeten Modell ab (und kann z.B. über die

Perkolationstheorie bestimmt werden [22]).

Die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ von der Temperatur T und vom elektrischen Feld \mathbf{E} muß die Abhängigkeit des elementaren Transportschritts, nämlich des Übergangs des Ladungsträgers zum benachbarten Molekül, von T und \mathbf{E} widerspiegeln. Die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt also nach dem Bändermodell mit zunehmender Temperatur ab, während sie nach dem Polaronen-Hüpfmodell zunimmt. Durch die Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist es also möglich, Rückschlüsse auf die Ladungsträgertransportmechanismen zu ziehen, wobei aber beachtet werden muß, daß der Einfluß von flachen Haftstellen auf die Beweglichkeit im Bändermodell qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist, wie der Polaronentransport ohne Haftstellen, s. Gl. 2.15 [16], [19].

2.2. Der Dünnschicht-Feldeffekt-Transistor (TFT)

2.2.1. Grundlagen des TFT

Ganz allgemein wird in einem Feldeffekttransistor die Leitfähigkeit einer Halbleiterschicht durch Veränderung der Ladungsträgerdichte mit Hilfe eines elektrischen Feldes verändert. Dieses Prinzip wurde zuerst von Lilienfeld 1928 [23] vorgeschlagen. In Abb. 2.1 ist schematisch der Aufbau eines TFT (**T**hin-**F**ilm-**T**ransistor) dargestellt. Dünne Metallschichten anstelle der Halbleiterschicht sind nicht geeignet, da hier das

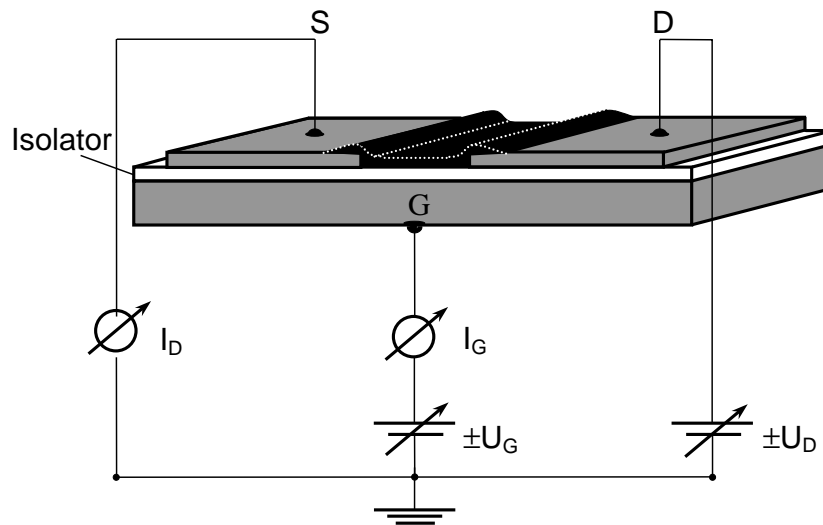


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau eines TFT; nach Konvention wird bei allen FETs der Source-Kontakt geerdet. Bei geeigneter Polung der Gate-Spannung und angelegter Source-Drain-Spannung fließt ein Strom I_D zwischen Source und Drain. I_G erfasst eventuell auftretende Leckströme über die Gate-Elektrode.

elektrische Feld die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit nicht wesentlich verändern kann.

Man kann zwei prinzipielle Arten der Realisierung, dieses Gedankens unterscheiden [24], [25]. Entweder wird der Querschnitt des leitfähigen Kanals mit Hilfe einer in Sperrichtung betriebenen Diode verändert (NIGFET; **N**ot-**I**solated-**G**ate-**F**ield-**E**ffect-**T**ransistor) oder das elektrische Feld greift über eine *Isolatorschicht* in die halbleitende Schicht ein (IGFET; **I**solated-**G**ate-**F**ield-**E**ffect-**T**ransistor) und verändert die Ladungsträgerdichte durch Influenz bzw. der damit verbundenen Bandverbiegung [26], [24]. Hier soll das Prinzip des IGFET betrachtet werden, das in seiner Realisierung als TFT sehr erfolgreich mit a-Si als halbleitendem Material angewendet wird. Insbesondere werden

die speziellen Eigenschaften organischer Materialien bei deren Verwendung als elektrisch aktiver Schicht berücksichtigt.

Grundsätzlich arbeitet ein FET wie ein Kondensator, bei dem die eine Platte einen leitfähigen Kanal zwischen zwei ohmschen Kontakten, der Source- und Drain-Elektrode, darstellt. Die andere Platte des Kondensators – die Gate-Elektrode, verändert die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit im Kanal durch eine angelegte Spannung, d.h. Ladungsträger werden über die ohmschen Source- und Drain-Kontakte in die Schicht influenziert (Anreicherung) oder aus ihr verdrängt (Verarmung), je nach Polung der angelegten Gate-Spannung. Damit ist der Ladungsträgertyp (Elektronen oder Löcher), der zu einer Leitfähigkeitserhöhung führt – also den Ladungsträgertransport bestimmt – eindeutig festgelegt.

Ein TFT unterscheidet sich von einem MOSFET (**M**etal- **O**xide-**S**emiconductor-**F**ET) zum einen dadurch, daß ein niedriger Off-current nur durch die niedrige Leitfähigkeit des Kanals, also des verwendeten Halbleiters zwischen Source- und Drain-Elektrode, erreicht wird (denn im Gegensatz zum MOSFET gibt es beim TFT keine p-n-Übergänge zu den Source- und Drain-Kontakten, dadurch gibt es keine Verarmungszone und damit keine Isolation zwischen Halbleiter und Source- und Drain-Kontakten). Und zum anderen dadurch, daß bisher in keinem organischen TFT eine Inversion nachgewiesen wurde, sondern nur Anreicherung- oder Verarmung. Eine geringe Ausgangsleitfähigkeit im Kanal wird dadurch erreicht, daß Materialien gewählt werden, die ein großes Bandgap² besitzen (ca. ≥ 2 eV); damit wird die thermische Erzeugung von Ladungsträgern reduziert.

In einem idealen TFT sollte keine Schwellspannung zur Erzeugung einer Inversionschicht, wie in einem MOSFET aufgewendet werden müssen, da eine Grundleitfähigkeit zwischen Source und Drain bereits vorhanden ist. Jedoch existieren in realen TFTs Oberflächenzustände und Fallen (s. Kap. 2.2.2), die sogar zu einer Schwellspannung führen können, die größer ist als in typischen MOSFETs. Weiter bilden in der Realität die verwendeten Metallkontakte an Source und Drain im allgemeinen keine ohmschen Kontakte zum organischen Halbleiter aus (s. Kap. 3.2.3), was ebenfalls zu einer Schwellspannung führt.

Die am häufigsten verwendeten halbleitenden Materialien in anorganischen TFTs

²z.B. wurde im ersten realisierten TFT [26], [24] CdS mit einem Bandgap von 2.4 eV als aktives halbleitendes Material benutzt

sind CdS, CdSe, Te und a-Si. Die dünne Schicht eines TFT kann, je nach Materialeigenschaft, mit Hilfe unterschiedlicher Methoden erzeugt werden: durch Aufdampfen, Sputtern, Aufschleudern (*spin coating*) [27],[28], [29], Auftropfen von Lösungen und Verdunsten des Lösungsmittels [30], [31], bestimmte Drucktechniken oder der Langmuir-Blodgett-Technik [32], [33]. All diese Techniken ergeben meist eine amorphe oder polykristalline Schicht, die geringere Ladungsträgerbeweglichkeiten zuläßt als in MOSFETs, welche auf einkristallinem Material aufgebaut sind. Das heißt auch, daß die mittels TFT ermittelten Beweglichkeiten keine mikroskopischen (intrinsischen, d.h. durch Eigenschaften im Einkristall bestimmte Beweglichkeiten), sondern makroskopische (effektive, scheinbare) Ladungsträgerbeweglichkeiten darstellen, die i.a. kleiner als die intrinsischen sind (s. Kap. 2.2.2). Zusätzlich zu den Defektstellen im Innern der dünnen Schicht wirken sich die Grenzflächen negativ auf die Ladungsträgerbeweglichkeit aus, da eine Oberfläche prinzipiell einen großen Kristalldefekt darstellt, zusätzlich können Oberflächenzustände entstehen, die als Fallen oder Streuzentren wirken. Weiter kann durch Streuung der Ladungsträger an der Oberfläche deren Beweglichkeit beeinflusst werden; wenn die Schichtdicke des TFT die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger erreicht, tritt in verstärktem Maße Oberflächenstreuung auf und die Beweglichkeit sinkt mit abnehmender Schichtdicke [34]. Aufgrund der starken Reduzierung der dritten Dimension können sich Oberflächeneffekte durch die gesamte Schichtdicke auswirken (s.a. Anhang A). D.h. in einem TFT können beide Grenzflächen die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, wohingegen beim MOSFET nur eine Grenzfläche bedeutsam ist.

Häufig verwendete Isolatorschichten sind SiO_2 , Si_3N_4 und Al_2O_3 . Um den Vorteil der mechanischen Flexibilität organischer Materialien weiterhin nutzen zu können werden auch verschiedene Polymere, wie z.B. PMMA³ [8] als Isolatormaterial und neuerdings aufgrund seiner relativ hohen Dielektrizitätszahl von 16 (im Vgl. zu $\epsilon = 3.9$ bei SiO_2) auch $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ verwendet [35].

Eine theoretischen Behandlung des IGFET (s. Abb. 2.2) wurde zuerst von Ihan-tola [36] durchgeführt. Da die untersuchten organischen Materialien fast ausschließlich Löcherleitung im Anreicherungsmodus zeigten, betrachten wir hier den Fall eines TFT des p-Kanal-Anreicherungsstyps. Weiter wird die graduelle Näherung nach Shockley betrachtet, bei der die Feldlinien des Gatefeldes senkrecht zur Grenzfläche Isolator-Kanal

³Polymethylmethacrylate

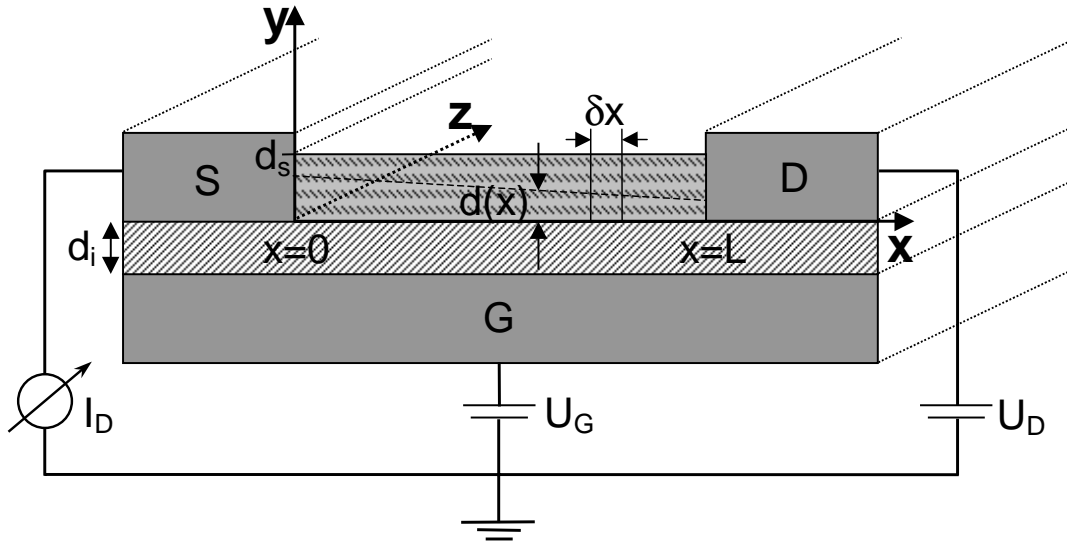


Abbildung 2.2.: Darstellung eines IGFET und der im Text verwendeten Bezeichnungen; S,D,G bezeichnet jeweils den Source-, Drain- und Gate-Kontakt, d_i ist die Dicke der Isolatorschicht, d_s die Schichtdicke des organischen Halbleiters und $d(x)$ ist die Dicke des beeinflussten Leitungschanals.

(in y -Richtung) verlaufen, was gerechtfertigt ist, da in x -Richtung der Abstand L von Source zu Drain (siehe Abb. 2.2 für die im nachfolgenden verwendeten Bezeichnungen) viel größer ist (ca. mehrere zehn μm) als die Dicke der Isolationsschicht (einige hundert nm) ($L \gg d_i$) [37], so daß dort für das elektrische Feld in x - und y -Richtung mit den üblicherweise verwendeten Spannungen

$$|E(y)| \gg |E(x)| \quad (2.18)$$

gilt. Diese Näherung ist für große Abstände L der Source-Drain-Kontakte gegen die Isolatorschichtdicke d_i ($L \gg d_i$) erfüllt, solange $|U_G| \geq |U_D|$ ist (d.h. bei kleinen Drainspannungen im linearen Bereich der Kennlinie). Dann hängt $U(x)$ nur von der Drainspannung U_D ab und wächst von Source ($U_D = 0$) zu Drain (U_D) graduell an. U_G ist nicht von x abhängig, da die Gateelektrode als unendlich guter Leiter angesehen wird und deshalb kein Stromfluß auftritt. Durch das Anlegen einer Gatespannung U_G wird also eine Potentialdifferenz aufgebaut, wodurch die Ladungsträgerflächendichte $\Delta Q(x)$ beeinflusst wird, was zu einem Anstieg der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ zusätzlich zu einer schon ohne Gate-Spannung evt. vorhandenen Leitfähigkeit σ_0 des verwendeten Materials führt. Wir betrachten den zeitlich stationären Fall, für den alle Verschiebungsstromanteile Null werden. Ausgehend von $I_D(x) = \int \int_{y,z} j_D(x,y,z) dz dy$ für den Drainstrom

$I_D(x)$ und $j_D = \sigma(x, y) \cdot E_x(x) = -\sigma(x, y) \cdot \frac{dU(x)}{dx}$ für die Stromdichte, ist:

$$I_D = z \int_y j_D(x, y) dy = -z \int_y \left([\sigma_0 + \Delta\sigma(x, y)] \cdot \frac{dU(x)}{dx} \right) dy , \quad (2.19)$$

wobei über die in x-Richtung veränderliche Dicke $d(x)$ des influenzierten Leitungskanals in y-Richtung integriert werden muß. Mit der Leitfähigkeit

$$\sigma(x, y) = e \cdot p(x, y) \cdot \mu(x) , \quad (2.20)$$

wobei $p(x, y)$ die Löcherdichte in x- und y-Richtung ist, ergibt sich die Verknüpfung mit der Beweglichkeit. Und (2.19) wird zu

$$I_D = -e \cdot z \cdot \int_{y=0}^{y=d_s} \left(\mu(x) \cdot p(x, y) \cdot \frac{dU(x)}{dx} \right) dy \quad (2.21)$$

Mit der graduellen Näherung kann Gleichung (2.21) umgeschrieben werden zu

$$I_D = -e \cdot z \cdot \mu(x) \cdot \left(\int_{y=0}^{y=d_s} p(x, y) dy \right) \cdot \frac{dU(x)}{dx} \quad (2.22)$$

Mit der Ladung $Q_f(x)$ der freien Ladungsträger

$$Q_f(x) = \int_0^{d_s} e \cdot p(x, y) dy , \quad (2.23)$$

die am Ort x im Leitungskanal pro Flächenelement $\delta x \delta z$ zum Transport zur Verfügung stehen, wird Gl. 2.22

$$I_D = -z \cdot \mu(x) \cdot Q_f(x) \cdot \frac{dU(x)}{dx} . \quad (2.24)$$

Integration von $x = 0$ bis $x = L$ und $U(0) = 0$ bis $U(L) = U_D$ führt auf

$$I_D \cdot \int_0^L dx = I_D \cdot L = -z \cdot \mu \cdot \int_0^{U_D} Q_f(x) dU(x) . \quad (2.25)$$

Zur genauen Berechnung der Flächenladung $Q_f(x)$, der freien Ladungsträger im Kanal, wird eine Substitution der Integrationsvariablen in Gl. 2.23, mit den Oberflächenpotentialen an der Grenzschicht Isolator-Halbleiter und der gegenüberliegenden Oberfläche des Halbleiters an der Stelle $y = d_s$ vorgenommen. Die Integrationsgrenzen des Potentials an der Grenzfläche Isolator-Halbleiter seien φ_s an der Stelle $y = 0$ und φ_0 an der Stelle $y = d_s$. Damit ergibt sich aus Gl. 2.23 die Flächenladung Q_f , der im Halbleiter zum Stromtransport zur Verfügung stehenden Ladungsträger, zu

$$Q_f(\varphi_s(x)) = \int_{\varphi=\varphi_s}^{\varphi=\varphi_0} e \cdot \frac{p(\varphi)}{d\varphi/dx} d\varphi . \quad (2.26)$$

Die Berechnung von $\frac{p(\varphi)}{d\varphi/dx}$ erfolgt durch Lösung der Poissongleichung. Damit ist eine exakte Beschreibung der Kennlinien und der Feldverteilung eines TFT im Rahmen des Bändermodells möglich. Solche computergestützten Simulationen werden zur Konstruktion von TFTs aus a-Si verwendet [38], [39]. Im folgenden soll eine einfachere Betrachtung der Oberflächenladung genügen, um einen qualitativ korrekten Kennlinienverlauf zu erhalten.

Die schon ohne Gatespannung vorhandene Ladung pro Flächeneinheit Q_0 in der halbleitenden Schicht ist

$$Q_0(x) = e \cdot p_0 \cdot d(x) \quad (2.27)$$

Die influenzierte Flächenladungsdichte im Kanal ist ortsabhängig und stellt nicht einfach die Gegenladung zur Gateelektrode dar (wie sie aus der angelegten Gatespannung erwartet wird), da zum einen das Potential $U(x)$ im Kanal durch die Überlagerung der jeweils anliegenden Gatespannung U_G und der Source-Drain-Spannung U_D bestimmt wird und zum anderen durch z.B. Grenzflächenzustände oder inkorporierte Ladungsträger im Isolator beeinflusst wird, was in Kap. 2.2.2 behandelt wird. Daraus ergibt sich eine inhomogene Ladungsverteilung entlang des Kanals und es ist mit (2.19) und (2.20)

$$\Delta Q(x) = e \Delta p(x) d(x) = -c_i (U_G - U(x)) , \quad (2.28)$$

wobei $c_i = \frac{\epsilon}{d_i}$ die Kapazität pro Flächeneinheit des Isolators ist. Damit ist

$$I_D(x) = -z \mu(x) \left[e d(x) p_0(x) - c_i (U_G - U(x)) \right] \frac{dU(x)}{dx} . \quad (2.29)$$

Zur Integration von Gl. 2.29 vernachlässigt man die in Richtung x veränderliche Dicke $d(x)$ des influenzierten Anreicherungskanal und nimmt von $x = 0$ bis $x = L$ eine konstante mittlere Kanaldicke d_k an. Da I_D im stationären Fall nicht vom Ort x abhängt und auch in erster Näherung $\mu(x) = \mu$ als konstant angenommen werden kann (tatsächlich ist μ von der Feldstärke $E(x)$ in x -Richtung [40], [41], [42] und von der Gatespannung, d.h. der Feldstärke $E(y)$ in y -Richtung abhängig [43]), erhält man nach Integration von Source ($x = 0, U = 0$) zu Drain ($x = L, U = U_D$):

$$I_D \int_0^L dx = I_D L = -z c_i \mu \int_0^{\pm U_D} \left[\frac{e d_s p_0(x)}{c_i} - (U_G - U(x)) \right] dU(x) \quad (2.30)$$

dies führt unter Berücksichtigung der technischen Stromrichtung für **Löcherleitung** zu

$$I_D = \frac{z c_i \mu}{L} \left[\left(\frac{e d_s p_0(x)}{c_i} - U_G \right) U_D + \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (2.31)$$

und für **Elektronenleitung** zu

$$I_D = -\frac{z c_i \mu}{L} \left[\left(\frac{e d_s n_0(x)}{c_i} - U_G \right) U_D + \frac{U_D^2}{2} \right] . \quad (2.32)$$

Es kann hier eine Spannung U_0 definiert werden [44] (oft auch Schwellspannung genannt, in Anlehnung an den Gatespannungswert, bei dem sich ein Inversionskanal im MOSFET ausbildet), die bei Berücksichtigung z.B. fester Raumladungen im Halbleiter, im Isolator, etc. (siehe Kap. 2.2.2) entsprechend erweitert werden kann und je nach vorherrschenden Bedingungen für den Ladungsträgertransport positive oder negative Werte annimmt.

$$U_0 = \frac{e d_s p_0(x)}{c_i} + U_i + U_{fb} + U_t + U_b \dots \quad (2.33)$$

Für die Erläuterung der Potentiale U_i, U_{fb}, U_t, U_b siehe Kap. 2.2.2. Das Vorzeichen von U_0 ist umgekehrt zu dem der Gatespannung (hier bei TFT p-Anreicherungstyp positives Vorzeichen) wenn schon vor Anlegen einer Gatespannung bewegliche Ladungsträger in der halbleitenden Schicht vorhanden waren und wenig Grenzflächenzustände und Haftstellen vorhanden sind. Das Vorzeichen von U_0 entspricht dem der Gatespannung (bei TFT p-Anreicherungstyp: negatives Vorzeichen), wenn sich Raumladungen durch Fallen o.ä. in der Isolator- oder der Halbleiterschicht befinden (siehe Kap. 2.2.2). Damit ist für **Löcherleitung**:

$$I_D = \frac{z c_i \mu}{L} \left[(U_0 - U_G) U_D + \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (2.34)$$

und für **Elektronenleitung**:

$$I_D = -\frac{z c_i \mu}{L} \left[(U_0 - U_G) U_D + \frac{U_D^2}{2} \right] . \quad (2.35)$$

Es ist zu beachten, daß eine Influenz beweglicher Ladungsträger nur möglich ist, wenn $|U_0 - U_G| > |U_D|$ ist. Diese Bedingung bezeichnet den Gültigkeitsbereich der graduellen Näherung. Wenn $|U_0 - U_G| < |U_D|$ (*pinch off*), dann werden bewegliche Ladungsträger aus der Anreicherungsschicht verdrängt und es bildet sich eine mit U_D größer werdende Verarmungszone aus. Die Kennlinien $I_D(U_D)$ (Gl. 2.34) verlaufen parabolisch bis zum Ende ihres Gültigkeitsbereichs. Für die jeweiligen Endpunkte gilt:

$$U_D |_{I_{Dsat}} = U_{Dsat} = -(U_0 - U_G) , \quad (2.36)$$

d.h. der Sättigungs-Drainstrom I_{Dsat} ist für **Löcherleitung**:

$$I_{Dsat} = -\frac{z c_i \mu}{L} \cdot \frac{U_{Dsat}^2}{2} \quad (2.37)$$

und für **Elektronenleitung**:

$$I_{Dsat} = \frac{z c_i \mu}{L} \cdot \frac{U_{Dsat}^2}{2} . \quad (2.38)$$

Ausgehend von einer großen negativen Gatespannung und einer kleinen Drainspannung wird sich eine homogene Anreicherungsschicht mit einer in x-Richtung gleichförmigen Ladungsträgerverteilung ausbilden. Wenn die Drainspannung größer wird, dann wird der Spannungsabfall über dem Isolator und dem Halbleiter eine Funktion des Ortes im Kanal. Denn am Sourcekontakt ist der Spannungsabfall zur Gateelektrode größer als am negativen Drainkontakt. Vom Source- zum Drainkontakt hin wird der Spannungsabfall kleiner werden, was die angereicherte Ladungsträgerdichte verringert. Für Drainspannungen größer als U_{Dsat} wird in der Nähe der Drainelektrode keine Anreicherungsschicht mehr ausgebildet, vielmehr stellt sich, wie schon oben erwähnt, eine Verarmungszone ein, die mit zunehmender Drainspannung von der Drain- zur Sourceelektrode hin anwächst; diese müssen die Ladungsträger durchlaufen, ähnlich wie die Kollektorsperrschicht eines Bipolartransistors [42], [45]. Die Voraussetzung (Gl. 2.18) für die graduelle Näherung ist in diesem Bereich nicht mehr erfüllt, die Feldstärke $E(x) = \frac{dU(x)}{dx}$ wird nach Gl. 2.29 sogar unendlich, da nach Gl. 2.36 $U_0 - (U_G - U(x))$ verschwindet und gleichzeitig der Drainstrom endlich sein muß. Die Länge der Verarmungszone wächst aber linear mit der

Drainspannung an, so daß in erster Näherung der Drainstrom als konstant angesehen werden kann. In Wirklichkeit muß eine feldstärkeabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu(E(x))$ berücksichtigt werden [42].

Ladungsträgerbeweglichkeitsbestimmung

Mit der dargestellten Theorie läßt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Schicht auf unterschiedliche Weise bestimmen.

1. Aus Gl. 2.37 läßt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit μ im **Sättigungsbereich** durch die partielle Ableitung des Drainstromes nach der Gatespannung (engl.: *transconductance*) im Sättigungsbereich berechnen

$$g_m = \frac{\partial I_{Dsat}}{\partial U_G} \Big|_{U_D=const} = \mp \frac{z c_i \mu}{L} \cdot (U_G - U_0) = \sqrt{\left(\frac{2 z c_i \mu I_{Dsat}}{L} \right)}, \quad (2.39)$$

das obere Vorzeichen gilt für **Löcherleitung** und das untere für **Elektronenleitung**. Durch Auftragen von $\sqrt{I_{Dsat}}$ über U_G ergibt sich aus der Steigung $m = \sqrt{\frac{z c_i \mu}{2L}}$ der Geraden $\sqrt{I_{Dsat}} = \sqrt{\frac{z c_i \mu}{2L}} \cdot (U_G - U_0)$ die Beweglichkeit zu

$$\mu = \frac{2L}{z c_i} \cdot m^2. \quad (2.40)$$

Extrapolieren der Geraden auf die Abszisse ergibt die Spannung U_0 .

2. Eine Möglichkeit die Ladungsträgerbeweglichkeit im **linearen** Bereich des Kennlinienverlaufs zu bestimmen ist durch die partielle Ableitung des Drainstromes (Gl. 2.34) nach der Gatespannung, der sog. *Steilheit* (engl.: *transconductance*) g_m gegeben

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial U_G} \Big|_{U_D=const} = \mp \frac{z c_i \mu}{L} \cdot U_D, \quad (2.41)$$

welche proportional mit $|U_D|$ bis zur Sättigung anwächst. Das obere Vorzeichen gilt für **Löcherleitung** und das untere für **Elektronenleitung**. Die Verwendung der Gl. 2.41 besitzt den Vorteil, daß man Messungen bei kleinen Drainspannungen U_D durchführen kann, wobei die Anreicherungsschicht über der ganzen Kanallänge L fast gleichförmig ist.

3. Eine weitere Kenngröße des FET ist der *Ausgangsleitwert* g_d (engl.: *conductance*), den man durch die partielle Ableitung nach U_D erhält:

$$g_d = \frac{\partial I_D}{\partial U_D} \Big|_{U_G = \text{const}} = \pm \frac{z c_i \mu}{L} \cdot (U_D + U_0 - U_G) \quad (2.42)$$

Für $U_D \ll U_G$ ist näherungsweise

$$g_d = \frac{\partial I_D}{\partial U_D} = \pm \frac{z c_i \mu}{L} \cdot (U_0 - U_G) , \quad (2.43)$$

was wiederum die Berechnung von μ und U_0 ermöglicht. Das obere Vorzeichen gilt für **Löcherleitung** und das untere für **Elektronenleitung**. Die Bestimmung der Steigung $\frac{\partial I_D}{\partial U_D} \Big|_{U_G = \text{const}}$ im linearen Bereich der Kurve $I_D(U_D)$ bei verschiedenen Gatespannungen und Auftragen dieser Steigungen gegen U_G ergibt eine Gerade mit der Steigung

$$m \equiv \frac{\partial \left(\frac{\partial I_D}{\partial U_D} \right)}{\partial U_G} = \frac{z c_i}{L} \cdot \mu$$

damit ist die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{L \cdot m}{z \cdot c_i} . \quad (2.44)$$

Berechnung des Kennlinienfeldes

Nach der graduellen Näherung kann das elektrische Feld in x -Richtung aufgrund der sich ändernden Ladungsträgerdichte entlang des Kanals vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß das elektrische Feld $E(x)$ an jedem Ort, an dem die Näherung gilt, nur vom Strom I_D und von seiner Änderung mit der Drainspannung, also dem Leitwert $G(W) = \frac{\partial I_D}{\partial U_D}$ abhängt ($\frac{\partial I_D}{\partial U_D}$ ist weiterhin abhängig von der angelegten Potentialdifferenz $W(U_G; x) = U_G - U(x)$ über dem Isolator). D.h. in jedem infinitesimalen Abschnitt δx (s. Abb. 2.2), in dem die graduelle Näherung gilt und $G(W)$ bekannt ist, können unter Vernachlässigung einer Anreicherungs- und Verarmungszone in der halbleitenden Schicht, der Strom und die Potentialverhältnisse durch Integration erhalten werden. Der Drainstrom $I_D(U_G)$ ist dann gegeben durch

$$I_D(U_G) = z \cdot G(W) \frac{dU(x)}{dx} . \quad (2.45)$$

Dies ist nichts anderes als das Ohmsche Gesetz, wobei der örtlich konstante Drainstrom zusammengesetzt ist aus kleinen Kanalelementen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten und Potentialdifferenzen. Da U_G konstant ist entlang des Kanals, ist $\frac{dU(x)}{dx} = \frac{dW(x)}{dx}$. Integration ergibt

$$I_D \int_0^L dx = z \cdot \int_{U_G - U_D}^{U_G} G(W) dW , \quad (2.46)$$

also

$$I_D = \frac{z}{L} \cdot \int_{U_G - U_D}^{U_G} G(W) dW . \quad (2.47)$$

Es ist also möglich, durch Messungen des Source-Drain-Stromes I_D bei kleinen Source-Drain Spannungen U_D , im linearen Bereich der Kennlinien, bei Veränderung der Gatespannung U_G , experimentell den Leitwerte $G(W)$ zu bestimmen und so jeden Drainstromwert für alle Gatespannungen zu berechnen. Dazu wird Gl. 2.47 durch numerische Integration von U_G bis $U_G - U_D$ berechnet.

Dieser Ableitung wurde zugrundegelegt, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit unabhängig ist von der Feldstärke in Source-Drain-Richtung. In [27] wurde diese Methode zur Modellierung organischer TFTs bei guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten angewendet. Im allgemeinen ist jedoch $G(W)$ keine einfache Funktion von W , wie in Kap. 2.2.2 ausgeführt wird.

2.2.2. Die effektiv beweglichen Ladungsträger

Bei einem idealen TFT sollte das Oberflächenpotential des Halbleiters von der Austrittsarbeit der Gate-Elektrode $e\Phi_m$, von der Elektronenaffinität X und der Leitfähigkeit des Halbleiters abhängen, da $-eU_s = e\Phi_m - eX - e\Phi_b$ ist (vgl. Abb. 2.3). Hierbei ist $U_s \equiv \Phi_s - \Phi_b$ die Differenz zwischen Oberflächenpotential Φ_s und Bulkpotential Φ_b . In der Realität jedoch ist das Oberflächenpotential meist unabhängig vom Metall und der Leitfähigkeit des Halbleiters. Das rührt daher, daß bei der bisherigen Betrachtung die Existenz von Zuständen an der Grenzfläche des Si-Substrats und der SiO₂-Isolatorschicht und fixierte Ladungsträger innerhalb des Volumen-Materials der SiO₂-Schicht Q_i , vernachlässigt (s. Abb. 2.4) wurde. Zu diesen Zuständen, die auch in MOSFET-Strukturen

Löcher-Anreicherung mit Trap-Niveau

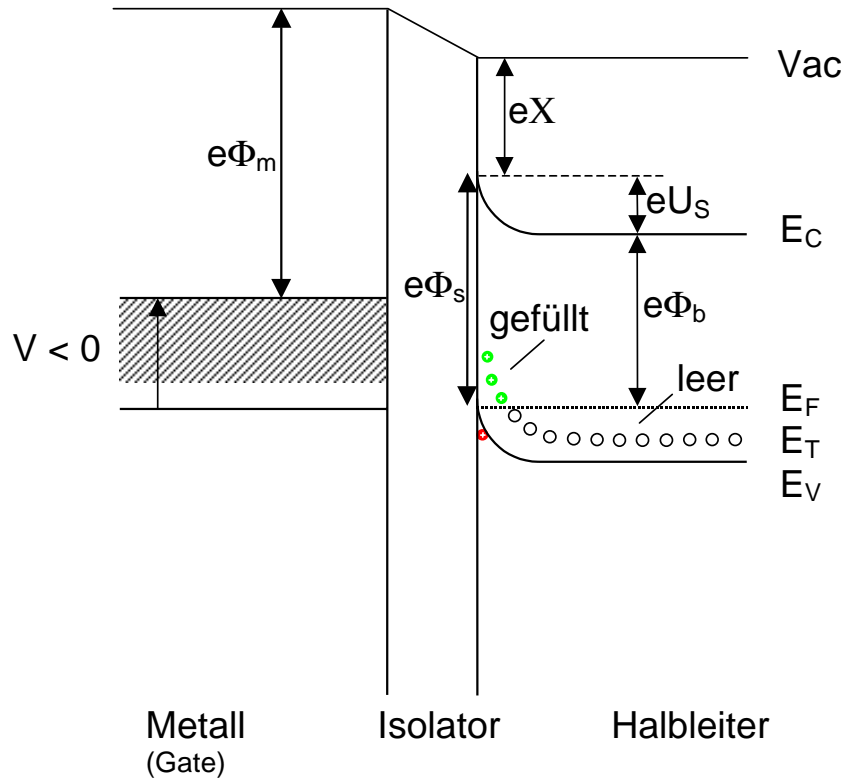
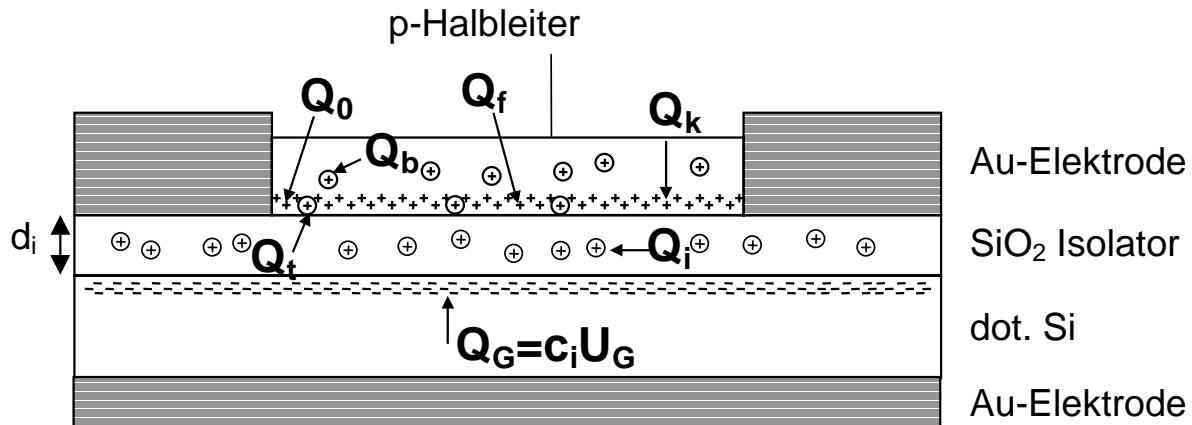


Abbildung 2.3.: Banddiagramm entlang einer Linie senkrecht zur Gate-Elektrode eines TFT mit p-Anreicherung und Trap-Niveau E_T oberhalb der Valenzbandkante. Bei angelegter negativer Gatespannung V findet eine Bandverbiegung statt, dabei gelangen die Trap-Zustände über das Fermi-Niveau E_F und Löcher werden in den Traps gefangen. $e\Phi_m$: Austrittsarbeit der Gate-Elektrode

auftreten, müssen bei TFT-Strukturen zusätzlich noch Zustände an der Grenzfläche SiO₂- und organischer Schicht durch chemisorbiertes Material und Raumladungen im Volumen der organischen Schicht Q_b , aufgrund von Verunreinigungen durch Fremd-Ionen, berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung solcher Zustände führt zu Energienniveaus in der Bandlücke an der Oberfläche des Halbleiters, die bewegliche Ladungsträger einfangen können. Das bewirkt eine Verminderung des Drainstroms zum einen durch eine Verringerung der Anzahl beweglicher Ladungsträger und zum anderen durch ein Behindern der Bewegung der Ladungsträger.

Grenzflächenzustände und Haftstellen

In der organischen Schicht (betrachtet wird wieder p-leitendes Material) entstehen Haftstellen (*traps*), die bewegliche Ladungsträger aufnehmen können, vor allem an der Grenzfläche zwischen Isolator und organischer Schicht. Die Haftstellen werden oft mit beweglichen positiven Ladungsträgern gefüllt, weshalb die Grenzfläche positiv geladen ist, während die negativ geladenen Moleküle zurückbleiben. Ladungsträger können in solchen Fällen weder durch thermische Diffusion noch durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt werden, bevor sie durch thermische Anregung wieder befreit werden. Wenn ein Ladungsträger in einer Haftstelle mit der Energie E_t tiefer als das Leitungsband eingefangen wurde, dann ist die Wahrscheinlichkeit der thermischen Wiederbefreiung proportional zum Boltzmannfaktor $\exp(E_t/kT)$. Wenn die Dichte solcher Zustände zu groß ist, dann wird die Funktion des TFT beträchtlich gestört. Denn ein Drainstrom tritt erst nach Absättigung solcher Zustände ein (Abb. 2.3). Die Feldlinien des elektrischen Feldes, die sich von der Gateelektrode über die SiO₂-Schicht in den organischen Halbleiter erstrecken, verbinden die Ladungen auf der Gateelektrode Q_G sowohl mit den frei beweglichen Ladungsträgern Q_f in der organischen Schicht, als auch mit den festsitzenden Ladungsträgern Q_i im SiO₂ und mit den getrapten ehemals freien Ladungsträgern Q_t . Die an der Gateelektrode, durch Anlegen einer Spannung U_G , aufgebrachten Ladungen Q_G werden also sowohl durch die freien Ladungsträger Q_f in der organischen Schicht als auch durch die getrapten Ladungen an der Grenzfläche Q_t und im Bulk Q_b kompensiert, d.h. die getrapten Ladungsträger, stehen für den Source-Drainstrom nicht mehr zur Verfügung. Für eine gegebene Spannung U_G bestimmt die Flächenkapazität c_i die Flächenladung $Q_G = c_i \cdot U_G$ auf der Gateelektrode. Wenn jedoch die Trapzustands-Dichte sehr groß ist, dann kompensiert Q_t die gesamte Ladung Q_G , so daß Q_f verschwindend



Q_0 : ohne angelegte Gatespannung im halbleitenden Material vorhandene, bewegliche Ladungsträger

Q_f : influenzierte Ladungen im Kanal; freie Ladungsträger, die für den Drainstrom zur Verfügung stehen

Q_b : influenzierte feste Raumladungen im Bulkmaterial des Halbleiters

Q_i : im SiO_2 inkorporierte, fixierte Ladungsträger

Q_G : Ladungsträger auf der Gate-Elektrode

Q_t : Ladungsträger, die in Haftstellen (Grenzflächenzustände, Zustände an Korngrenzen) eingefangen wurden (getrappte Ladungsträger)

Q_K : Ladung, die aufgrund des Kontaktpotentials zwischen Gate-Elektrode und organischem Material an der Halbleiteroberfläche vorliegt.

Abbildung 2.4.: Ladungsverteilung senkrecht zur Substratoberfläche

klein sein muß. Folglich werden durch die angelegte Gatespannung nicht genügend freie Ladungsträger induziert, es findet keine Bandverbiegung statt und es bildet sich keine Anreicherungsrandschicht aus (s. Abb. 2.3). Durch genügende Erhöhung der Gatespannung – falls möglich – kann man jedoch alle Haftstellen absättigen und dann wieder freie Ladungsträger erzeugen („trap filled limit“). Dies ist äquivalent einer Verschiebung des Ferminiveaus über die Haftstellen auf das Band zu.

Korngrenzen

Beim Aufdampfen organischer Halbleiter entstehen polykristalline Schichten mit Bereichen unterschiedlicher Leitfähigkeit. Die Morphologie einer polykristallinen Schicht stellt sich schematisch wie in Abb. 2.5b dar. Die Ladungsträger durchlaufen in solch

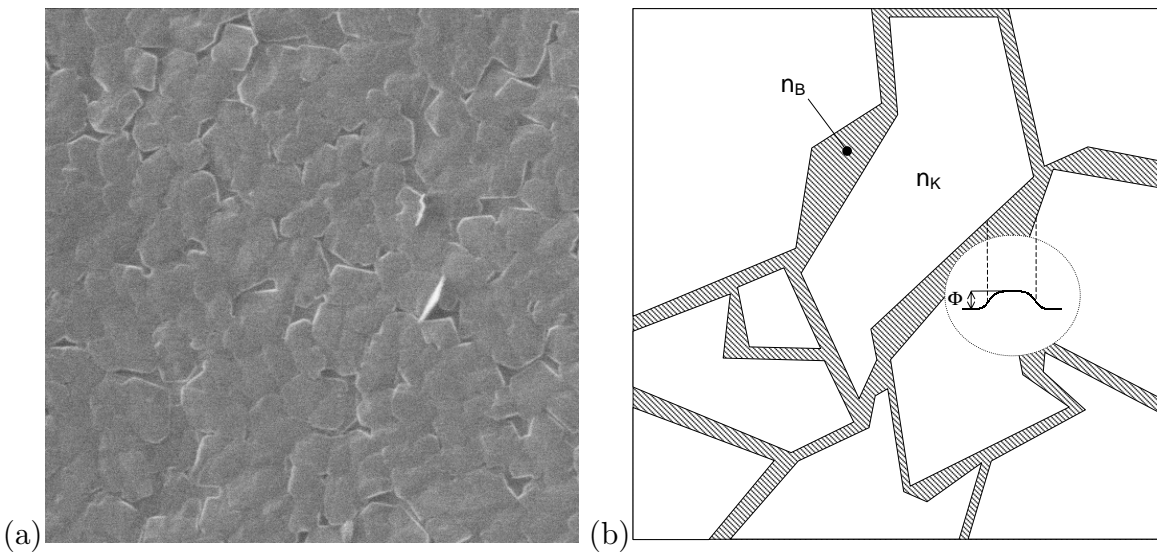


Abbildung 2.5.: (a) SEM-Aufnahme einer Pentacenschicht. Deutlich ist die ausgeprägte Polykristallinität der Schicht zu erkennen. (b) Schematische Darstellung von Korngrenzen zwischen Kristalliten und Potentialverteilung entlang einer Korngrenze mit Potentialbarriere der Höhe Φ . Die schraffierten Flächen sind Gebiete mit geringerer Ladungsträgerkonzentration (nach [46]).

einer Schicht Bereiche höherer Ladungsträgerdichte n_K (in den Kristalliten) und solche mit geringerer Ladungsträgerdichte n_B (an den Korngrenzen). Die Gründe dafür können sein:

- Verunreinigungen im organischen Material, welche nicht in die Gitterstruktur passen und sich deshalb an den Korngrenzen anreichern.

- Verunreinigungen aus der Umgebung, die an die beweglicheren und weniger dicht gepackten Moleküle an den Korngrenzen diffundieren [47].
- Änderung der Kristallorientierung an den Korngrenzen; Bereiche mit Anpassungs-Versetzungen.
- kleinere amorphe Bereiche zwischen den Kristalliten, die von der dichtesten Molekülpackung abweichen.
- innere Verspannungen der Kristallstruktur.

Der Unterschied in der Ladungsträgerkonzentration führt zu einer Potentialbarriere Φ , wobei

$$\Phi = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_K}{n_B} \right) , \quad (2.48)$$

wie in einer p-n-Diode (oder an einem n-n⁺-Übergang) (s. [48], S85). Nach dieser Betrachtungsweise kann eine Erhöhung der Leitfähigkeit innerhalb der Kristallite durch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte (z.B. aufgrund von Dotieren), auch ein Ansteigen des gemittelten Widerstandes im Halbleiter bewirken, da die Potentialbarrieren Φ erhöht werden. Der Korngrenzen-Widerstand ist nichtlinear von der Spannung abhängig und die Stromdichte j variiert mit der an der Korngrenze angelegten Potentialdifferenz V_{grain} ähnlich wie der Strom an einem p-n-Übergang [46]:

$$j \propto \exp \left(-\frac{e\Phi}{kT} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{eV_{grain}}{kT} \right) \right] . \quad (2.49)$$

Da der Widerstand zwischen zwei Kristalliten von der Höhe der Potentialbarriere Φ abhängt und diese wiederum vom Verhältnis der Ladungsträgerdichten $\frac{n_K}{n_B}$, kann durch eine Veränderung der Gatespannung U_G und der damit verbundenen Induzierung von Ladungsträgern das Verhältnis $\frac{n_K}{n_B}$ an der Grenzfläche Isolator-Halbleiter stark beeinflusst werden. Ist $n_K \gg n_B$ kann schon eine geringe gleichmäßige Veränderung der Ladungsträgerdichten sowohl in den Kristalliten als auch an den Korngrenzen eine große Veränderung im Verhältnis $\frac{n_K}{n_B}$ bewirken. Wenn die induzierte Ladungsträgerdichte groß ist im Vergleich zu n_B vor Anlegen der Gatespannung, dann geht $\frac{n_K}{n_B}$ gegen eins, die Potentialbarriere Φ verschwindet und der verbleibende Widerstand wird von konventionellen Streumechanismen bestimmt.

Werden von den Haftstellen an den Korngrenzen Ladungsträger eingefangen, können dort ebenfalls Potentialbarrieren entstehen [49], deren Höhe von der angelegten Gatespannung U_G beeinflusst wird. Da die effektive Beweglichkeit μ_{eff} der noch vorhandenen freien Ladungsträger von der Höhe der Potentialbarrieren an den Korngrenzen abhängt, ist die in polykristallinen TFTs ermittelte Beweglichkeit abhängig von der Gatespannung U_G . Die Beweglichkeit in polykristallinen Materialien setzt sich also aus der Beweglichkeit μ_K , im Innern der Kristallite und der Beweglichkeit μ_B an deren Grenzen zusammen, wobei die effektive Beweglichkeit μ_{eff} gatespannungsabhängig ist. Da die Beweglichkeit $\mu_K \gg \mu_B$ wird die effektive Beweglichkeit vornehmlich von μ_B an den Korngrenzen beeinflusst. Es gilt dabei wegen der Addition der Streuzentren

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_K} + \frac{1}{\mu_B} \approx \frac{1}{\mu_B}. \quad (2.50)$$

Als Konsequenz sollte eine lineare Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Kristallitgröße beobachtet werden, wenn sich die Ladungsträger geradlinig („ballistisch“) bewegen, was in dieser Arbeit jedoch nicht der Fall ist (s. Abbildungen E.1 und E.2) und deshalb auf „diffuse“ Bewegungen der Ladungsträger hindeutet.

Inkorporierte Ladungsträger im SiO₂

Bei thermisch gewachsenem SiO₂ auf Si werden im SiO₂ feste positive Ladungen inkorporiert [42]. Da Ladungsneutralität herrschen muß, werden diese fixierten Ladungen durch bewegliche negative Ladungsträger in der Halbleiteroberfläche kompensiert; d.h, die Oberflächenzone im halbleitenden Material ist mit Elektronen angereichert. Zusätzlich zu Q_i ist noch das Kontaktpotential U_{Kp} ($U_{Kp} = -\frac{Q_{Kp}}{c_i}$) zwischen Halbleiter und Gate-Elektrodenmaterial zu berücksichtigen, welches aufgrund des unterschiedlichen Fermi-Niveaus zwischen Halbleiter und Metall entsteht. Wenn die schon im Halbleiter vorhandenen positiven Ladungsträger unberücksichtigt bleiben, ist daher eine gewisse negative Spannung an der Gate-Elektrode nötig um diese Oberflächenladung durch Influenz zu verdrängen und die Halbleiteroberfläche ladungsfrei zu machen. Diese aufzubringende Spannung wird als Flachbandspannung U_{fb} ($U_{fb} = -\frac{Q_i}{c_i} - \frac{Q_{Kp}}{c_i}$) bezeichnet, da keine Bandverbiegung zur Halbleiteroberfläche hin mehr vorliegt. Weiter müssen die zurückgebliebenen positiven Atomrümpfe Q_b der an die Oberflächenzone gewanderten Elektronen berücksichtigt werden.

Insgesamt ergibt dies für die effektiv induzierten freien Ladungsträger im Kanal Q_f , also für die für den Transport zwischen Source und Drain zur Verfügung stehenden Ladungsträger:

$$Q_f = -c_i U_G - Q_i - Q_t - Q_b - Q_{Kp} + Q_0 \quad (2.51)$$

Die Anzahl der freien Ladungsträger Q_f bestimmt den Verlauf der Kennlinie (Gl. 2.31, 2.34) und führt bei einer hohen Dichte der Grenzflächenzustände und Haftstellen zu einer Absenkung des Drainstromes unter den eigentlich erwarteten Wert. Wenn kein *trapping* der induzierten Ladungsträger stattfindet, kann die Beweglichkeit experimentell durch Gl. 2.39 bestimmt werden. Wenn eine hohe *trap*-Dichte an flachen Haftstellen [50], [51] vorhanden ist, wird die Ladungsträgerbeweglichkeit beeinflusst und führt zu einer kleineren effektiven Beweglichkeit μ_{eff} , als sie in einer *trap*-freien einkristallinen Schicht gemessen werden würde. Die Vorstellung ist dabei folgende: Ein Ladungsträger, der sich in einem schmalen Band befindet, wird von Haftstellen in der Nähe der Bandkante (bei einem Trapniveau E_t) mit einer hohen Wahrscheinlichkeit eingefangen und durch thermische Anregung wieder befreit [52], [53]. Einige Ladungsträger gehen dabei in tiefen Haftstellen verloren. Diese Vorstellung, die beim Ladungstransport in a-Si Verwendung findet, führt zu einer thermisch aktivierten Beweglichkeit (s. auch Gl. 2.17):

$$\mu_t = \mu_0 \cdot \alpha \cdot e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad , \quad (2.52)$$

wobei μ_0 die intrinsische Beweglichkeit ohne Haftstellen und α das Verhältnis der effektiven Zustandsdichte an der Leitungsbandkante zur Fallendichte bedeutet [54].

Der Unterschied zwischen der makroskopischen Beweglichkeit μ_{eff} und der intrinsischen Beweglichkeit μ_0 wird in einem Faktor Θ berücksichtigt, der das Verhältnis zwischen der freien Ladungsträgerdichte n_f und der induzierten Ladungsträgerdichte, nämlich der Summe aus der getrapten und der freien Ladungsträgerdichte $n_f + n_t$ darstellt [24], [42], [55]. Damit ist die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit (s. Gl. 2.16)

$$\mu = \Theta \cdot \mu_0 = \left(\frac{n_f}{n_f + n_t} \right) \cdot \mu_0 \quad (2.53)$$

aber auch von der Gatespannung abhängig; da mit zunehmender Gatespannung immer mehr *traps* gefüllt werden (Abb. 2.3), werden die neu influenzierten Ladungsträger mit

immer geringerer Wahrscheinlichkeit in Haftstellen gefangen. Das führt zu einer Zunahme des Verhältnisses von freien zur Gesamtzahl der induzierten Ladungsträgern und μ_{eff} steigt. Nach [56] kann diese Gatespannungsabhängigkeit durch

$$\mu_{eff} = \mu_0 \cdot \kappa \sqrt{U_G - U_0} \quad (2.54)$$

angenähert werden, wobei κ eine Konstante kleiner als 1 bedeutet.

Da die Haftstellen neben ihrer Fähigkeit, bewegliche Ladungsträger einzufangen, dann auch als geladene Streuzentren wirken, wird durch die Neutralisierung der Haftstellen die Anzahl der effektiven Streuzentren reduziert und so zusätzlich die Beweglichkeit erhöht. Sind alle Haftstellen gefüllt, dann liegt die maximale Anzahl geladener Streuzentren vor und die makroskopische Beweglichkeit μ_{eff} sollte sich einem konstanten kleinsten Beweglichkeitswert annähern.

Dies berücksichtigt jedoch nicht den Eingangs erwähnten Einfluß durch Oberflächenstreuung (s.a. Kap. A). Da die Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche Isolator-Halbleiter erfolgt und dort eine nur wenige Monolagen dicke Anreicherungsschicht im Halbleiter erzeugt [57], [37], [58], [59], (s.a. Kap. A), wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch Streuung an der Oberfläche reduziert, wenn die Ausdehnung der Anreicherungsschicht vergleichbar zur mittleren freien Weglänge oder darunter ist. Diese Reduzierung der Beweglichkeit gewinnt mit abnehmender Schichtdicke zunehmend an Bedeutung [58].

Ein weiterer gut bekannter Unterschied zwischen der intrinsischen und der effektiven Feldeffektbeweglichkeit entsteht durch parasitäre Reihenwiderstände an den Source- und Drainelektroden, aufgrund von Oberflächenzuständen und einem nicht perfektem Kontakt zwischen organischer Schicht und Elektrode [51] (s. dazu Kap. 3.2.3).

2.3. Röntgenbeugung zur Untersuchung der strukturellen Ordnung

Da die Ladungsträgertransporteigenschaften sehr stark von der Struktur und Ordnung der organischen Schicht abhängen (s. Kap. 2.1 und [6]), sind geeignete Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von *Ordnungsart* und *Ordnungsgrad* nötig. Die dazu eingesetzten Röntgenbeugungsmethoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

2.3.1. Bragg-Brentano-Methode

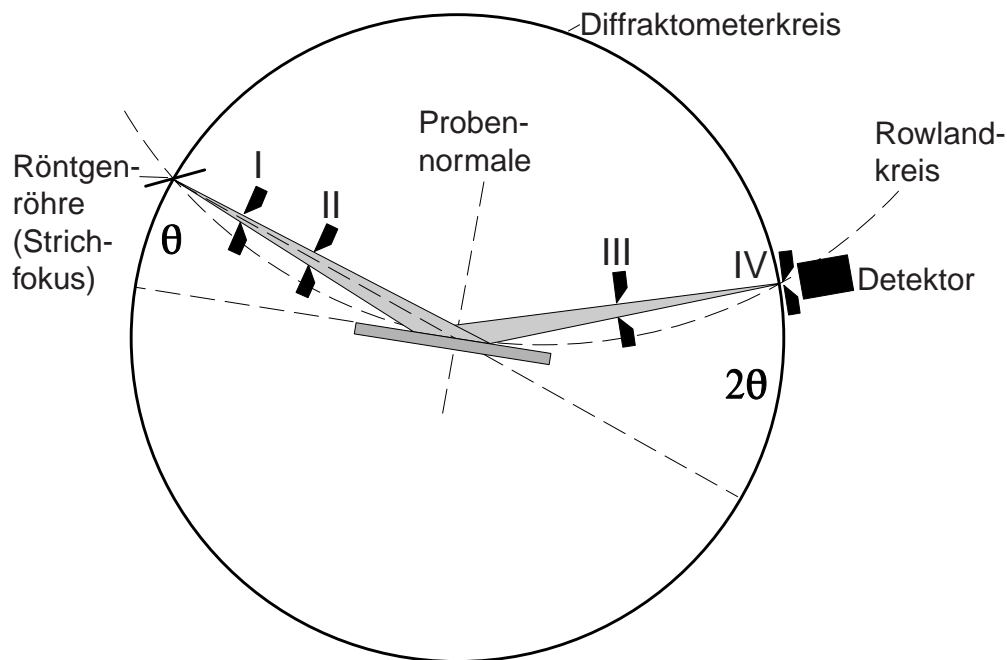


Abbildung 2.6.: Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano Anordnung, die Abb. ist [60] entnommen. Die Positionen der Spalte I, II, III sind angedeutet.

Bei der Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano Anordnung sind nur Aussagen über Netzebenen möglich, die tangential zum Rowlandkreis der jeweiligen $\Theta/2\Theta$ -Stellung liegen (s. Abb. 2.6). In der üblichen Probenmontage liegt die Schichtoberfläche ebenfalls parallel zur Tangente an den Rowlandkreis und somit sind nur Aussagen über Netzebenen möglich, die parallel zur Schichtoberfläche liegen. Eine schwach divergente –

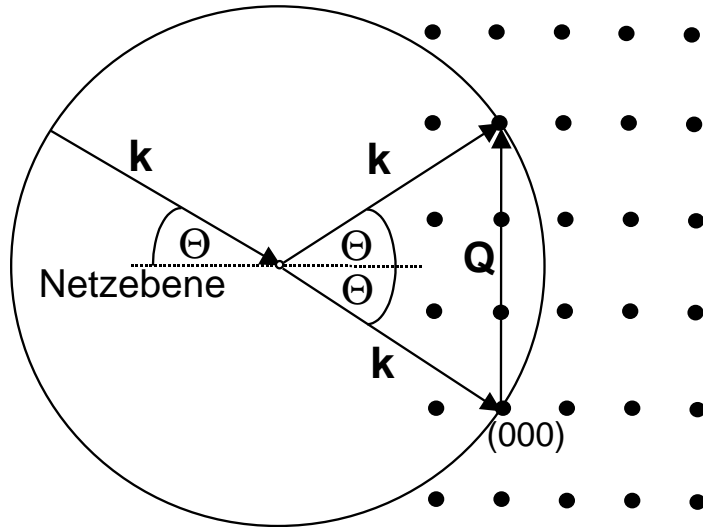


Abbildung 2.7.: Geometrische Darstellung der Beugungsbedingung $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Die Punkte stellen Punkte des reziproken Gitters dar. Die Reflexionsebenen (Netzebenen) im realen Kristallgitter der Schicht verlaufen senkrecht zum reziproken Streuvektor \mathbf{Q}

näherungsweise ebene – Röntgenwelle der Amplitude $A_i = A_0 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ trifft auf den Kristall. Im Rahmen der kinematischen Näherung wird elastische Streuung angenommen und nur die Primärstreuung berücksichtigt; d.h. es ist $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_b|$, wobei zwischen dem einfallenden Vektor \mathbf{k}_i und dem gebeugten Vektor \mathbf{k}_b der Beugungswinkel 2Θ liegt (s. dazu Abb. 2.7). Die Beugungsbedingung (konstruktive Interferenz) lautet

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_b - \mathbf{k}_i = \mathbf{Q} \quad (2.55)$$

$\Delta \mathbf{k}$ wird Streuvektor genannt, wobei

$$|\mathbf{Q}| = Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta . \quad (2.56)$$

Zur Berechnung der beobachteten Intensität müssen die Streuamplituden aller Elementarzellen in den Positionen $\boldsymbol{\rho} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$ phasenrichtig aufsummiert werden. Damit ist die Gesamtamplitude der gestreuten Welle die Summe der an den Elementarzellen des Kristalls gestreuten Partialwellen und damit proportional zu:

$$A \propto A_B F(\mathbf{Q}) \sum_{\boldsymbol{\rho}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho}} = A_B F(\mathbf{Q}) \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i\mathbf{Q} \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c})} , \quad (2.57)$$

wobei n_1, n_2, n_3 über alle Elementarzellen des Kristalls laufen, A_B die an einem freien Elektron gebeugte Wellenamplitude (Thomson Gleichung) und

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.58)$$

den Strukturfaktor darstellt, mit f_j dem Atomformfaktor, dessen Index j über alle Atome an den Stellen \mathbf{r}_j einer Einheitszelle läuft. Die Intensität I der gestreuten Welle ist:

$$I = |A|^2 \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \left| \sum_{n_1=0}^{N_1} e^{in_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_2=0}^{N_2} e^{in_2 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{b}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_3=0}^{N_3} e^{in_3 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{c}} \right|^2. \quad (2.59)$$

Starke Intensitätserhöhungen erhält man nur dann, wenn alle Summenterme gleichzeitig Maximalwerte einnehmen. Dies ist dann der Fall, wenn die Gleichung

$$\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\rho} = 2\pi m \quad (2.60)$$

erfüllt ist, wobei m eine ganze Zahl ist. Dies ist genau dann erfüllt, wenn $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$, wobei $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ einen reziproken Gittervektor darstellt, denn $(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}) = hn_1 + kn_2 + ln_3$ und $h, k, l; n_1, n_2, n_3$ ganzzahlig. Durch geometrische Überlegungen im reziproken Raum (siehe Abb. 2.7) ergibt sich die Bragg-Gleichung:

$$2d \sin \Theta = m\lambda \quad (2.61)$$

Damit treten durch Beugung an einem makroskopischen Kristall mit dem Netzebenenabstand d und gegebener Wellenlänge λ , unter bestimmten Einfallswinkeln Θ des Primärstrahls, scharfe Reflexe auf.

Um Gl. 2.59 genauer zu untersuchen, wird im folgenden der eindimensionale Fall betrachtet mit senkrechter Orientierung des Streuvektors \mathbf{Q} zu den Netzebenen einer kristallinen Schicht, deren Dicke gleich $N \cdot a$ ist, (damit ist $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{a}$). Hierbei ist N die Anzahl der Netzebenen. Damit reduziert sich Gl. 2.59 für die Intensität zu

$$I \propto |F(\mathbf{Q})|^2 \left| \sum_{n_1=0}^N e^{in_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} \right|^2, \quad (2.62)$$

da die Summe $\sum_{n_1=0}^N e^{in_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}}$ eine geometrische Reihe aus N Summanden darstellt und damit

$$\sum_{n_1=0}^N e^{in_1 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} = \frac{e^{iNa\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} - 1}{e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{a}} - 1}$$

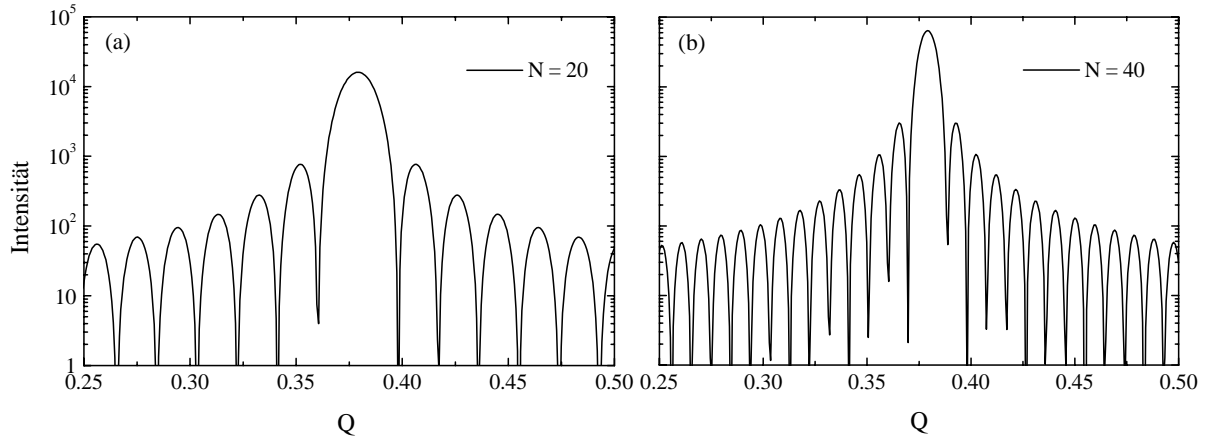


Abbildung 2.8.: Logarithmische Darstellung der Funktion von Gl. 2.62 für $N = 20$ (a) und $N = 40$ (b).

ist, ergibt die Bildung des Betragsquadrats

$$\left| \frac{e^{iNaQ} - 1}{e^{iaQ} - 1} \right|^2 = \frac{2 - 2 \cos(NaQ)}{2 - 2 \cos(aQ)} = \frac{\sin^2\left(\frac{NQa}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa}{2}\right)},$$

also ist

$$I \propto |F(Q)|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{NQa}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa}{2}\right)}. \quad (2.63)$$

In Abb. 2.8 ist die Beugungsfunktion (Gl. 2.62) für $N = 20$ (a) und für $N = 40$ (b) dargestellt und man erkennt, daß sie außer im reziproken Gitterpunkt selbst (für $Q = G$) auch in der unmittelbaren Umgebung von Null verschiedene Werte annimmt. Hauptmaxima treten auf, wenn Gl. 2.60 (eindimensional) erfüllt ist, d.h. wenn

$$\frac{Qa}{2} = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi \dots$$

Damit ist

$$\frac{\sin^2\left(\frac{NQa}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa}{2}\right)} = N^2,$$

da mit $x = \frac{Qa}{2}$ und zweimaliger Anwendung der Regel von de l'Hospital:

$$\lim_{x \rightarrow \pi} \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} = \lim_{x \rightarrow \pi} \frac{2N \sin Nx \cdot \cos Nx}{2 \sin x \cdot \cos x} = \lim_{x \rightarrow \pi} \frac{N^2 (\cos^2 Nx - \sin^2 Nx)}{\cos^2 x - \sin^2 x} = N^2.$$

Da sich der Zähler in Gl. 2.62 viel schneller ändert als der Nenner, treten Nebenmaxima dort auf, wo $\sin\left(\frac{NQa}{2}\right)$ seine Maxima hat, d.h.

$$\frac{Qa}{2} = \pm \frac{3\pi}{2N}, \pm \frac{5\pi}{2N}, \pm \frac{7\pi}{2N} \dots$$

Der Abstand zwischen den Nebenmaxima beträgt $\Delta\left(\frac{Qa}{2}\right) = \frac{\pi}{N}$, d.h. mit zunehmendem N wird der Abstand zwischen den Nebenmaxima immer kleiner. Ferner ist die Hauptmaximumsbreite proportional zu $\frac{1}{N}$ und wird daher mit steigendem N schmaler (s. Abb. 2.8), weiter ist der Hauptpeak doppelt so breit wie die Nebenpeaks und das Verhältnis der Höhen von Haupt- zu Nebenmaxima wächst mit steigendem N ; d.h., bei einer großen Netzebenenanzahl N , wie sie z.B. in makroskopischen Kristallen oder dickeren Schichten vorkommt, können die Nebenmaxima nicht mehr aufgelöst werden und es erscheint nur das Hauptmaximum des reziproken Gitterpunktes. Bei sehr dünnen kristallinen Schichten jedoch existiert nur eine geringe Anzahl kohärent streuender Netzebenen und die Nebenmaxima werden sichtbar. Da nur sehr wenige Netzebenen zur Interferenz beitragen, ist dazu eine in einer Dimension perfekt gestapelte Schichtfolge mit sehr ebenen Grenzflächen nötig. Die Schichtdicke $d = N \cdot a$ kann aus dem Abstand benachbarter Nebenmaxima durch

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot (\sin \Theta_i - \sin \Theta_{i-1})} \tag{2.64}$$

oder wegen Gl. 2.56 mit

$$d = \frac{2\pi}{(Q_i - Q_{i-1})} \tag{2.65}$$

ermittelt werden, wobei Θ_i, Q_i und Θ_{i-1}, Q_{i-1} die Positionen der jeweiligen Nebenmaxima sind.

Rauhigkeit

Im allgemeinen besteht eine reale Schicht nicht aus einer über die gesamte Oberfläche konstanten Anzahl N von Netzebenen. Vielmehr besteht die Schicht aus Netzebenenstapeln mit einer gewissen Varianz der Anzahl der schichtparallelen Netzebenen. Diese Rauhigkeit der Schicht kann berücksichtigt werden durch die Annahme einer Gaußschen Verteilung für die Anzahl N der Netzebenen und einer inkohärenten Überlagerung der

Laue-Funktionen einzelner Körner mit unterschiedlichem N . Nach [61] ergibt sich damit

$$I \propto \sum_N \frac{\sin^2\left(\frac{NQa}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Qa}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta N}} \cdot e^{-4\ln 2\left(\frac{N-N_0}{\Delta N}\right)^2}, \quad (2.66)$$

wobei N_0 die mittlere Netzebenenanzahl und ΔN deren Standardabweichung ist. Es sind also zur Anpassung der gemessenen Daten mittels Gl. 2.66 nur drei Parameter nötig, die jeweils für sich spezifische Auswirkungen auf den Kurvenverlauf haben. Die Position des Hauptmaximums ist durch den Netzebenenabstand d gegeben, die Abstände der Nebenmaxima durch die Anzahl N_0 der Netzebenen und die Dämpfung der Laue-Oszillationen durch ΔN .

Desweiteren kann man mit Hilfe der Scherrer-Formel [62]

$$\Delta\Theta = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta} \quad (2.67)$$

die mittlere Kristallitgröße in senkrechter Richtung zur Substratoberfläche abschätzen. Hierbei ist $\Delta\Theta$ die Halbwertsbreite des Maximumpeaks beim Winkel 2Θ [rad], B die Größe des Kristallits [nm] und λ die Röntgenwellenlänge (CuK $\bar{\alpha}$: $\lambda = 0.154237$ nm). Mit der Berücksichtigung anderer peak-verbreiternder Einflüsse wird die Kristallitgröße B zu

$$B = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\cos \Theta \cdot \sqrt{(\Delta\Theta)^2 - b^2}}, \quad (2.68)$$

wobei b die instrumentelle Verbreiterung des eingesetzten Diffraktometers, s. Kap. 3.1.5 ($b \approx 0.0001745$ rad) [63], [6] darstellt. Für eine gegebene Auflösung des verwendeten Röntgengeräts ist eine Abschätzung der Kristallitgröße bis maximal 100 nm sinnvoll [6].

2.3.2. Rockingkurven

Bei der sog. Rockingmessung wird ein bestimmter Braggreflex unter festgehaltener $\Theta - 2\Theta$ -Einstellung der Röntgenröhre und des Detektors bezüglich der Variation des Winkels α (s. Abb. 2.9) untersucht. Damit erhält man die Verteilung des Kippwinkels α einer bestimmten Netzebene relativ zur Substratoberfläche. Solch eine Verteilung des Kippwinkels gibt Auskunft darüber, ob die Ausrichtung der Netzebene einheitlich

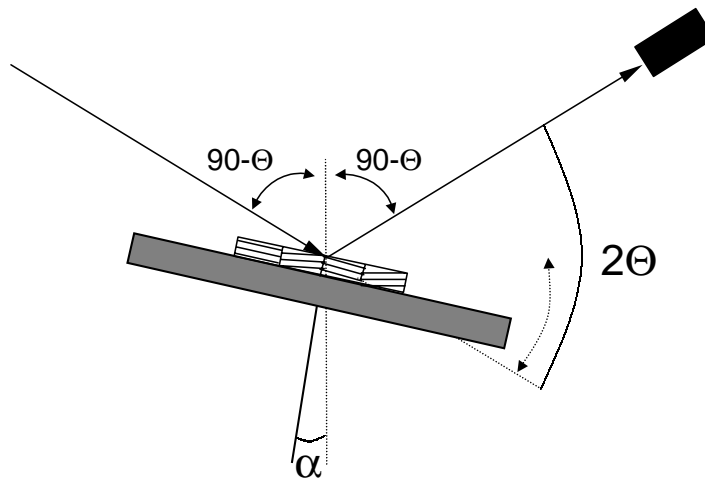


Abbildung 2.9.: Prinzip der Rockingmessung

parallel zur Substratoberfläche liegt – dann wird die Halbwertsbreite der Rockingkurve idealerweise unendlich schmal sein und der Reflex tritt nur bei $\alpha = 0$ auf – oder ob der Netzebenenreflex, auch unter Winkeln $\alpha \neq 0$ auftritt, dann gibt es auch Netzebenen desselben Netzebenenabstandes, die nicht parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, z.B. wenn die Schicht texturiert oder polykristallin ist. Die Halbwertsbreite einer Rockingmessung kann daher als Maß für die Parallelität einer Netzebenenschar zur Substratoberfläche angesehen werden. Sie stellt also ein Maß für den *Ordnungsgrad* einer Schicht dar. Jedoch kann mit dieser Methode keine Aussage über die azimutale Verteilung der Netzebenenausrichtung benachbarter Kristallite gemacht werden. Die ist mit Hilfe von GIXD⁴-Messungen oder mit LEED⁵-Messungen möglich, bei letzterer Methode allerdings nur über eine geringe Flächenausdehnung. Abb. 4.3 und 4.11 zeigen Rockingkurven verschiedener Pentacen- und DIP-Schichten auf SiO_2/Si .

2.3.3. Kleinwinkel-Röntgenreflexion

Streuung von Röntgenstrahlung erfolgt an den Elektronen des jeweiligen Materials. Da bei sehr kleinen Einfallswinkeln der gestreute Wellenvektor $Q = 2k\sin\Theta$ klein ist im Vergleich zu den reziproken Gittervektoren des Schichtmaterials, ist es möglich die Elektrodichte räumlich über die einzelnen Atome oder Moleküle zu mitteln. Diese Mittelung

⁴Grating Incident X-ray Diffraction

⁵Low Electron Energy Diffraction

ist gleichbedeutend mit der Einführung eines Brechungsindex' n . Der Brechungsindex von Röntgenstrahlung ist etwas kleiner als eins:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.69)$$

mit dem Dekrement $\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_0 \rho_e$ und $\beta = \mu \frac{\lambda}{4\pi}$, wobei $r_0 = e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_e c^2) = 2.82 \times 10^{-5}$ nm der klassische Elektronenradius, ρ_e die über alle Elektronen im Material gemittelte Elektronendichte und μ der Absorptionskoeffizient ist. Mit der Elektronendichte ρ_e läßt sich die Dichte des Materials berechnen:

$$\rho_{mat} = \frac{\rho_e A}{N_A Z} , \quad (2.70)$$

wobei A das Molekulargewicht, N_A die Avogadrozahl und Z die Kernladungszahl ist. Die Berechnung der reflektierten Intensität an einer idealen ebenen Grenzfläche ergibt sich mit diesem Brechungsindex nach der aus der Optik bekannten Fresnel-Reflektivität. $n < 1$ bedeutet, daß (äußere) Totalreflexion für Einfallswinkel kleiner als $\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$ an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie auftritt. Bei kleineren Einfallswinkeln existieren keine Vorwärts-Komponenten des Wellenvektors senkrecht zur Schichtoberfläche und die Röntgenwelle breitet sich nur noch parallel dazu aus bzw. wird reflektiert. Nur eine evaneszente Welle dringt exponentiell gedämpft in die Schicht ein, dieser Sachverhalt wird bei GIXD-Messungen ausgenutzt. Bei größeren Winkeln dringt die Röntgenwelle in das Material ein und wird an allen Grenzflächen reflektiert; also, im Falle **einer** dünnen Schicht auf einem Substrat, an mindestens zwei Grenzflächen. Bei weiterer Veränderung des Einfallswinkels treten konstruktive und destruktive Interferenzen auf, was zu Oszillationen in der reflektierten Intensität führt (sog. Kiessig-Interferenzen) (s. z.B. Abb. 4.13). Zur exakten Berechnung der Reflektivität ist der von Parratt [64] entwickelte Formalismus geeignet, nach dem die reflektierte Amplitude einer Grenzfläche als Funktion der reflektierten und transmittierten Amplituden aller darunterliegenden Grenzflächen berechnet wird. Bisher wurde von ideal ebenen Grenzflächen ausgegangen, die in der Realität nicht auftreten. Um Rauigkeiten zu berücksichtigen, kann man in das Verfahren von Parratt z.B. eine Gaußfunktion einbinden, deren Halbwertsbreite σ die gemittelte Breite der jeweiligen rauhen Grenzflächen wiedergibt [65]. Hierbei werden die entlang der Schicht gemittelten Elektronendichteschwankungen berücksichtigt. Daher kann nicht zwischen einer wirklichen Rauigkeit und einer, evtl. durch Diffusion der beiden Materialien an der Grenzfläche auftretenden Elektronendichteänderung unter-

schieden werden. Die Rauigkeiten in einer Schicht bewirken insgesamt eine Schwächung der reflektierten Intensität und eine Dämpfung der Schichtdickenoszillationen.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich durch Anpassen der nach Parratt berechneten Reflektivitätskurven an die Messung (s. a. [60]) sehr genau die Parameter Schichtdicke, und unter Berücksichtigung obiger Ausführungen, Substratrauhigkeit und Schichttrauhigkeiten bestimmen, sowie auch der Verlauf der Elektronendichte ermitteln. Zur Anpassung wurde das Computerprogramm "BocFit" der Universität Bochum⁶ verwendet.

⁶Herrn Dr. Schreiber, MPI für Festkörperforschung Stuttgart sei für die Überlassung von "BocFit" gedankt.

3. Experimentelles

3.1. Apparatives

3.1.1. Die Hochvakuum-Kammer

In Abb. 3.1 ist schematisch die verwendete zylinderförmige HV-Präparations- und Mes-
skammer abgebildet. Sie wird mit einer Membranpumpe MVP 015 und einer Turbomo-

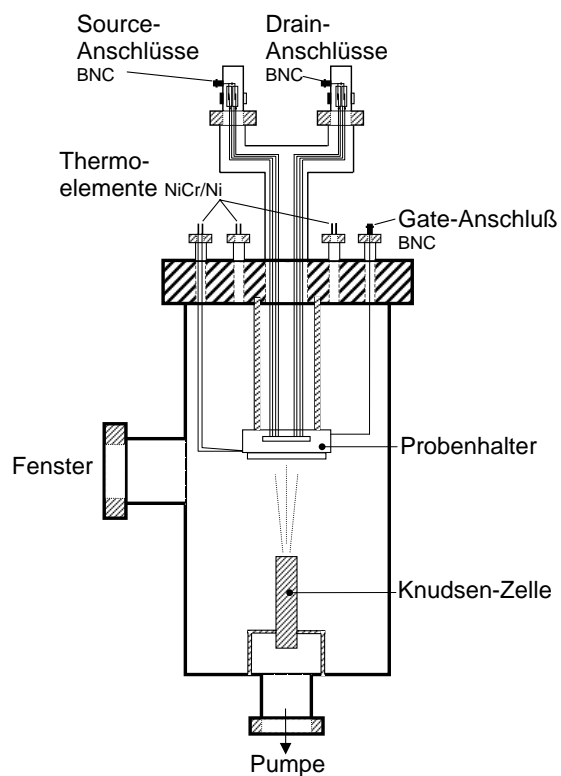


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der HV-Kammer und der verwendeten Durchführungen

lekularpumpe TMH 064 (Saugvermögen 53 l/s) der Fa. Pfeiffer Vacuum evakuiert und ist vollständig mit CF-Flanschen ausgerüstet, so daß mit einer zusätzlichen Ionengetter-Pumpe oder einer Ti-Sublimationspumpe prinzipiell UHV erreichbar wäre. Die Druckmessung erfolgt über eine kombinierte Pirani und invertierte Magnetron-Röhre (Compact Full Range PKR 260 der Fa. Balzers), die es erlaubt von Umgebungsdruck bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Pa zu messen. Der erreichte Basisdruck ist $< 5 \cdot 10^{-6}$ Pa (nach 1-2 Tagen Abpumpen während einer Kammertemperatur von ca. 120 °C). Sie ist oben mit einem CF-150 Flansch verschlossen, an den der Probenhalter (s. Kap. 3.1.2) und mehrere Thermoelement- und Stromdurchführungen angebracht sind (s. Abb. 3.1). Zwei Stromdurchführungen (für Source- und Drain-Kontakte) sind innen über jeweils 10 von außen magnetisch betätigte Reed-Relais mit 10 Zuleitungen verbunden, so daß ein Umschalten zwischen verschiedenen Kontakten auf 10 TFTs (nicht gezeichnet) auf dem Probenhalter möglich ist (Abb. 3.3).

3.1.2. Der Probenhalter

Der Probenhalter (s. Abb. 3.2) ist in einem Abstand von 203 mm von der Knudsen-Effusionszelle (s. Kap. 3.1.4) positioniert. Er besteht aus einer Cu-Platte, die an ihrem einen Ende mittels Durchleitung von flüssigem Stickstoff (Liq. N₂) gekühlt und am anderen Ende durch eine Quarz-Wolfram-Lampe geheizt werden kann (bis ca. 180 °C begrenzt durch den Schmelzpunkt des verwendeten Lotes am Kühlkupferblock). Die Temperatur wird mit einem NiCr/Ni-Thermoelement gemessen. Zur Kontrolle einer Temperaturverteilung auf dem Probenhalter wurde die Temperatur an mehreren Stellen des Probenhalters sowohl mit weiteren Thermoelementen als auch mit einem Pt100 Widerstand überprüft. Die Temperaturunterschiede liegen im Bereich von 2–5 °C.

An jeder Längsseite der Cu-Platte befindet sich eine Keramikleiste, in die jeweils 8 Zuleitungs-Steckerbuchsen eingeklebt sind. Diese Steckerbuchsen werden abwechselnd mittels "vakuumtauglichen", Teflon-isolierten Zuleitungen mit der Source- bzw. der Drain-Durchführung verbunden (s. Abb. 3.3). Die Source- und Drain-Durchführungen sind so konstruiert, daß ein von außen drehbarer Ring mit einem Magnetstab in einer bestimmten Position über einem Reed-Relais immer nur den gewählten Kontakt zu einer der 10 Zuleitungen im Inneren der Kammer schließt. Damit können mit jeweils nur einer Durchführung maximal 10 Reed-Relais und damit 10 Zuleitungen separat geschaltet werden. Es wäre zwar möglich alle Source-Kontakte intern zusammenzulegen

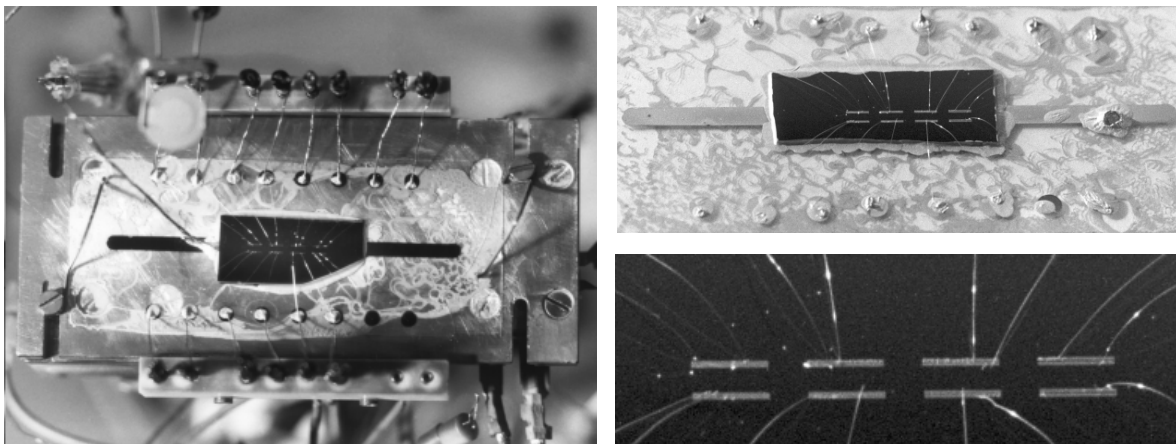
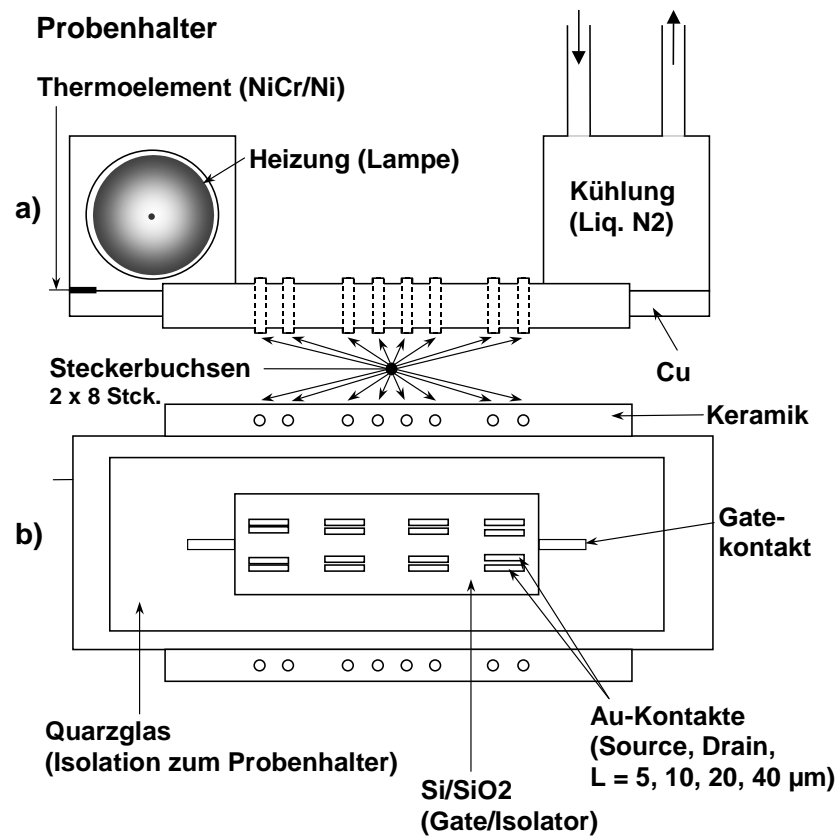


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Probenhalters **a)** von der Seite, **b)** von oben; Foto links: Probenhalter mit Schwingquarz (oben links) und montiertem und strukturiertem TFT-Substrat; Fotos rechts Detailaufnahmen der gebondeten TFT-Kontakte.

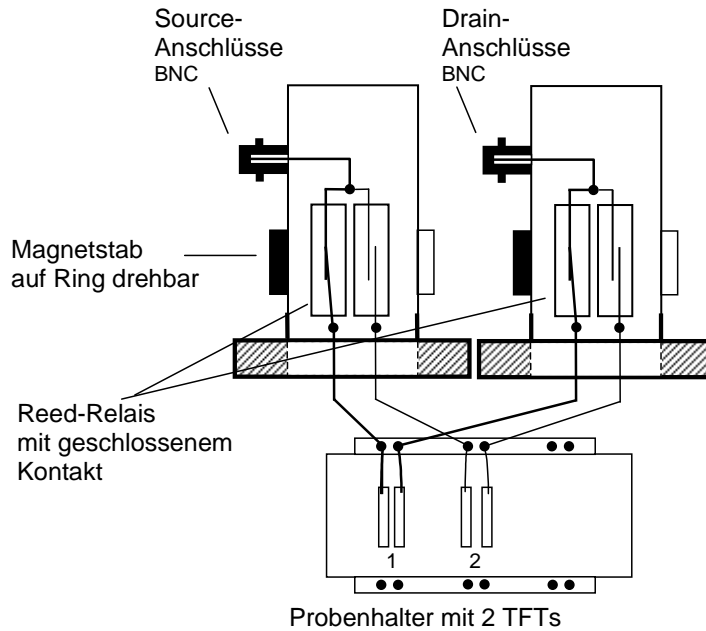


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung für 2 TFTs der für die Source- und Drain-Kontaktierung verwendeten Durchführungen. Ein von außen drehbarer Magnetstab wird auf das Reed-Relais positioniert, das den gewünschten Kontakt herstellen soll. Die fett gedruckten Zuleitungen markieren einen geschlossenen Kontakt zu TFT1, während TFT2 nicht kontaktiert ist.

und über Masse zu verbinden (eine Schaltereinheit würde dann genügen); würde jedoch auch nur einer der Source-Kontakte einen Kurzschluß durch die Isolatorschicht zum Gate aufweisen, so wären alle weiteren Source-Kontakte kurzgeschlossen. Um dies zu vermeiden wird jeweils eine separate Durchführung für jede Source- und Drain-Elektrode verwendet.

3.1.3. Source- und Drain-Kontaktierung

Zur Source- und Drain-Kontaktierung wurden zwei verschiedene Strukturen verwendet:

1. Ein „Schachbrettmuster“, wobei die einzelnen Felder in verschiedenen Bereichen Abstände von 10, 20, 30 und 40 μm besitzen und zwei benachbarte Felder (Pads) jeweils einen Source und Drain Kontakt darstellen (s. Abb. 3.4a). Wählt man zwei benachbarte Reihen von jeweils 8 Pads aus (s. Abb. 3.4a), dann ist es möglich mit solch einer Struktur mit Hilfe von nur 16 Zuleitungen (jew. 8 über die Source und 8 über die Drain-Durchführung (s. Abb. 3.3) 22 TFTs zu erhalten. Aus der großen Anzahl der Pads werden die Pads mit dem größten Widerstand zur

Gateelektrode herausgesucht, um die Ausbeute funktionierender TFTs zu erhöhen. Der Zuleitungsdraht wird jeweils mittels eines Tropfens Leitsilber auf den Pads fixiert. Jeder dieser Au-Pads besitzt eine Kantenlänge von $L = 2$ mm, so daß wegen der relativ großen Fläche der Au-Pads oft ein Leckstrom zwischen Source und Gate beobachtet wurde. Um solche Leckströme zu vermeiden wurde eine zweite Struktur erzeugt:

2. Die Source-Drain-Kontakte bestehen aus zwei Au-Streifen mit jew. $z = 2$ mm Länge und $200 \mu\text{m}$ Breite, die sich in Abständen von $L = 5, 10, 20, 40 \mu\text{m}$ gegenüberliegen (s. Abb. 3.4a). Damit wurde die Fläche der Kontakte so reduziert, daß der Leckstrom ca. 1000 mal kleiner war als der Source-Drain-Strom und damit vernachlässigbar. Die Kontaktierung der Au-Streifen wird über einen Au-Draht mit Hilfe eines "Bonders" vorgenommen (s. Abb. 3.5).

Zur Herstellung der Mikrostrukturierungen s. Anhang C.

3.1.4. Die Effusionszelle

Die Knudsen-Effusionszelle (Miniature K-cell der Fa. Oxford) ist auf einem CF35 Flansch angebracht. Sie besteht aus einem Graphittiegel und ist mit einem fest in den Tiegel eingebetteten Pt-13%Rh/Pt Thermoelement für einen Temperaturbereich von $20 - 1200$ °C einsetzbar. Der Tiegel wird über eine Tantalfolie geheizt, wobei sich die Temperatur über einen Eurotherm 902-Regler einstellen läßt. In diesen Tiegel wird ein weiterer Graphittiegel eingelassen, der mit dem gewünschten Aufdampfmaterial gefüllt ist. Dieser zweite Tiegel¹ wird mit einem Einsatz-Deckel verschlossen, der in der Mitte eine ca. 1 mm große kreisrunde Öffnung aufweist, aus der das Material, in Annäherung an die Bedingungen für eine ideale Knudsen-Zelle, austreten kann. Die Zelle ist bis 250 °C ausheizbar und besitzt eine mit Wasser oder flüssigem Stickstoff kühlbare Verkapselung. Zur Vermeidung unkontrollierter Verdampfung in die HV-Kammer, sitzt über der Zelle ein von außen bedienbarer Shutter (zur weiteren Handhabung s. Oxford-Manual).

Das zu verdampfende Material wird mit Hilfe eines Stößels fest in den Tiegel gedrückt, um einen möglichst guten Wärmekontakt des gesamten Materials zum Tiegel zu gewährleisten. Das in allen Fällen zuvor gradienten -oder stufensublimierte Material

¹Hergestellt von Herrn Bähr in der Graphitbearbeitungs-Werkstatt des Kristalllabors, Universität Stuttgart

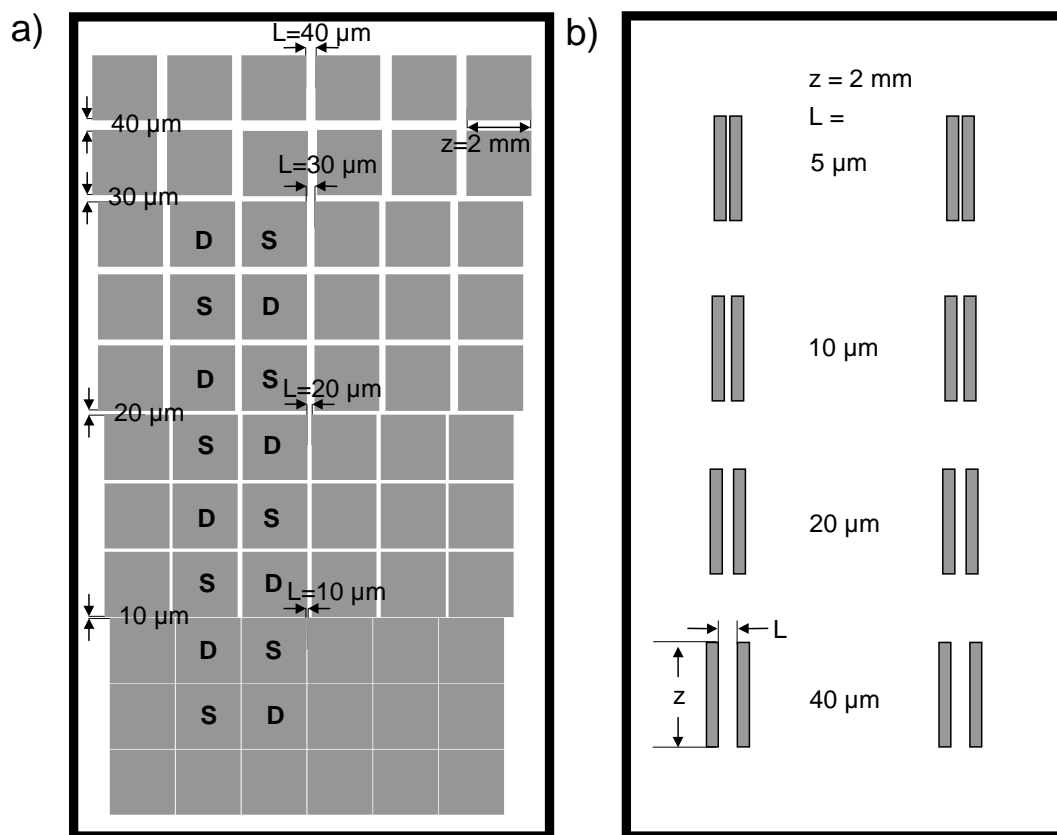


Abbildung 3.4.: Nichtmaßstabgetreue Darstellung der Source- und Drain-Kontakte mit Angabe der Abstände L und z . a) Schachbrett-Struktur; S (Source) und D (Drain) bezeichnet die Anordnung der Kontaktierung um mit 16 Kontakten 22 TFTs zu erhalten; b) Streifen-Struktur.

wird zusätzlich noch in der Verdampferzelle durch Vorheizen gereinigt. Leicht flüchtige Verunreinigungen, wie kleinere Moleküle werden durch ein Erhitzen der Zelle bis ca. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter der Sublimationstemperatur der Hauptschubstanz (für ca. 12 h) beseitigt. Vor der Einstellung der eigentlichen Sublimationstemperatur wird der Shutter der Zelle für einige Minuten geschlossen gehalten, so daß sich eventuell vorhandene schwerere Verunreinigungen am Shutterdeckel niederschlagen. Noch schwerere vorsublimierende Moleküle bleiben in der Zelle zurück, solange die Temperatur nicht wesentlich über der Sublimationstemperatur der Hauptschubstanz gehalten wird.

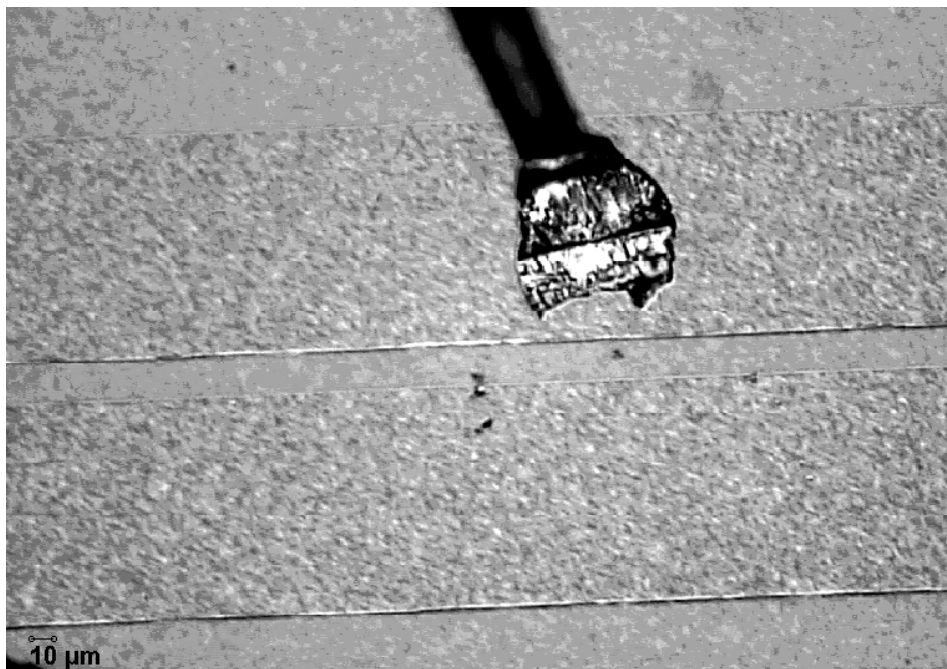


Abbildung 3.5.: Lichtmikroskopische Aufnahme eines gebondeten Au-Kontaktes. Der Abstand der Au-Streifen beträgt 10 μm .

3.1.5. Die Röntgenapparatur

Die Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem Röntgendiffraktometer (D-500) der Fa. Siemens vorgenommen. Dieses ist speziell für Beugungsaufnahmen in Bragg-Brentano-Geometrie ausgelegt. Der Diffraktometerradius (Abstand Röhre-Probe bzw. Probe-Detektor) beträgt 201 mm. Die eingesetzten Spaltöffnungen für die Bragg-Brentano-Messungen betragen: Pos.I: 0.3° , Pos.II: 0.3° , Pos.III: 0.3° , Pos.IV: 0.05° , Pos.V: 0.6° , vgl. Abb. 2.6. Für die Kiessig-Messungen wurden folgende Spaltbreiten eingesetzt: Pos.I: 0.018° , Pos.II: 0.01° , Pos.III: -, Pos.IV: 0.018° , Pos.V: 0.15° . Alle in dieser Arbeit gezeigten Röntgenmessungen wurden mit $\lambda = 0.154237 \text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) durchgeführt. Für eine weitergehende Beschreibung des Röntgendiffraktometers (Siemens D-500) sei auf [60] verwiesen.

3.1.6. TFT-Meßaufbau

In Abb. 3.6 ist der Versuchsaufbau zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeiten anhand eines TFT schematisch dargestellt. Der TFT befindet sich dabei elektrisch abgeschirmt in der HV-Kammer. Die elektrischen Messungen werden über BNC-Kabel mit

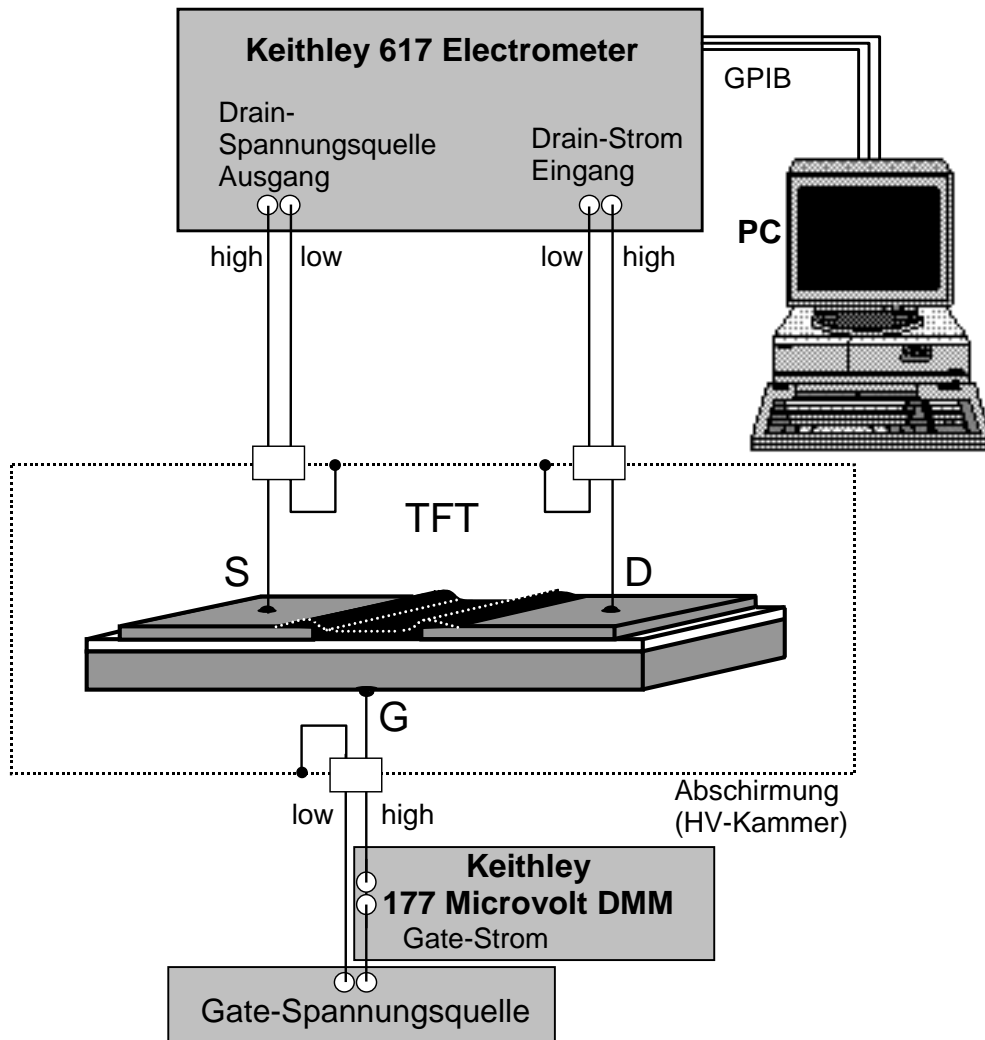


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit

einem “Keithley Programmable Electrometer 617” durchgeführt. Mittels eines PCs mit eingebauter GPIB-Karte werden einerseits die interne Spannungsquelle des Elektrometers zur Einstellung der Source-Drain-Spannung gesteuert, und andererseits werden die Meßwerte zur weiteren Aufbereitung erfaßt.

3.2. Verwendete Materialien

3.2.1. Organische Substanzen

Die Auswahl der organischen Materialien zur Herstellung einer dünnen Aufdampfschicht erfolgte neben ihrer unzersetzten Verdampfbarkeit und thermischen Stabilität insbesondere auch unter dem Aspekt eines zu erwartenden effizienten Ladungsträgertransports in paralleler Richtung zur Substratoberfläche (vgl. Abb. 3.7, s. auch Kap. 2.1), wie er für eine TFT-Struktur (s. Abb. 2.1) nötig ist.

Ausgehend von der üblichen Annahme, daß ein effizienter intermolekularer Ladungsträgertransportprozeß bei einem möglichst großen π -Orbitalüberlapp angrenzender Moleküle stattfindet, entsteht eine für den Ladungsträgertransport vorteilhafte Anordnung, wenn sich planare Aromaten über einen möglichst großen Bereich ihrer Fläche möglichst nahe kommen. Optimale Transporteigenschaften in paralleler Richtung zur Substratoberfläche sind zu erwarten, wenn die Moleküle in der Schicht wie in Abb. 3.7 senkrecht zur Unterlage und koplanar zueinander stehen und so Stapel in paralleler Richtung zur Substratoberfläche bilden. Ob sich solch eine geordnete, parallele Stapelstruktur in der Schicht ausbildet, ob eine senkrechte Stapelstruktur entsteht bzw. ob überhaupt eine kristalline Struktur entsteht, hängt von verschiedenen Faktoren des Schichtwachstums ab, wie z.B. der Art des Substrats, seiner Temperatur² und der Aufdampfrate; außerdem spielt die geometrische Form des Moleküls für die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Unter Berücksichtigung der genannten Aspekte fiel die Auswahl auf die Moleküle Pentacen, Diindenoperylen und Palladium-Phthalocyanin.

Pentacen

Pentacen, $C_{22}H_{14}$, Molekülmasse 278.35 g/mol, besteht aus fünf linear anellierten Benzolringen (s. Abb. 3.8) und bildet ein nahezu planares Molekül [66] mit der Länge 1.61 nm [67]. Die Kristallstruktur ist triklin, gehört zur Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei Molekülen in der Einheitszelle und den Zellparametern $a = 0.793$ nm, $b = 0.614$ nm, $c = 1.603$ nm, $\alpha = 101.9^\circ$, $\beta = 112.6^\circ$, $\gamma = 85.8^\circ$. Das Volumen der Einheitszelle beträgt 0.7050 nm³, die Dichte ist 1.3 g/cm³ und die Anzahl der Elektronen pro Ein-

²z.B. bildet PTCDA auf SiO₂ bei Substrattemperaturen ≤ 200 °C Molekülstapel in senkrechter Richtung und bei einer Substrattemperatur von 250 °C Molekülstapel in paralleler Richtung zur Substratoberfläche. Eben solche parallelen Stapel bildet PTCDA auf NaCl [60].

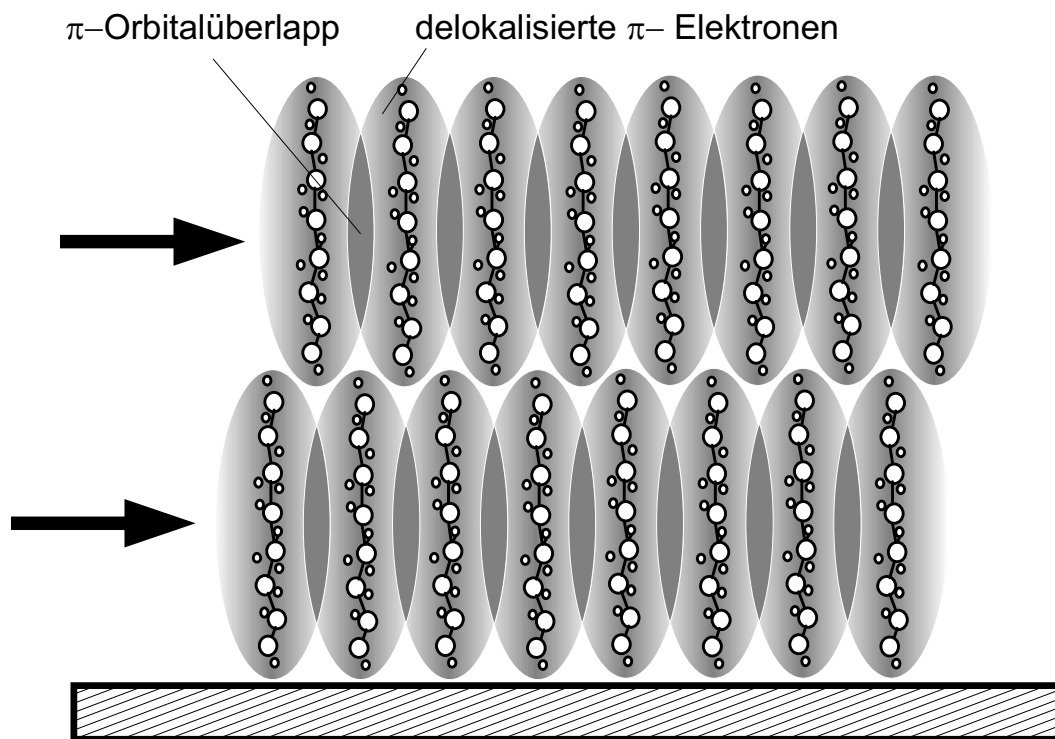


Abbildung 3.7.: Für einen effektiven Ladungsträgertransport in paralleler Richtung zur Substratoberfläche (Pfeilrichtung) sollten längliche, ebene, aromatische Moleküle in möglichst geringem Abstand voneinander (hoher Molekülorbitalüberlapp), senkrecht zur Substratoberfläche stehen.

heitszelle beträgt $F(000) = 292$ [68], [69]. Die Kristallstruktur von Pentacen wie sie in Abb. 3.9 dargestellt³ ist, ist denen der Homologen, Naphtalin, Anthracen und Tetracen mit jeweils 2, 3 und 4 Ringen sehr ähnlich. Jedoch nimmt die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband mit zunehmender Anzahl der Ringe ab und beträgt bei Pentacen $\Delta E = 2.2$ eV [11], die Aktivierungsenergie der Dunkelleitfähigkeit ist damit $E_a = 1.2$ eV [71] (1.7 eV [72]). Die Ionisierungsenergie des Pentacenkristalls beträgt $I_c = 5.07$ eV [71] (4.8 eV [72]); die Elektronenaffinität des Pentacenkristalls ist sehr hoch und beträgt $A_c = 2.7$ eV [71] (3.1 eV [72]). Die Dunkelleitfähigkeit von Pentacen-Pulver bei Normaldruck ist die eines Isolators und beträgt $\sigma_{\text{PEN}} = 10^{-15}$ S/cm; bei hohem

³Fußnote nach Fertigstellung der Arbeit: Dargestellt ist die α -Phase des Pentacen; inzwischen ist die β -Modifikation aufgeklärt [70] (bei $T = 22.5$ °C): Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $a = 0.6265(2)$ nm; $b = 0.7786(2)$ nm; $c = 1.4511(4)$ nm; $\alpha = 76.65(1)^\circ$; $\beta = 87.50(2)^\circ$; $\gamma = 84.61(2)^\circ$; $V = 0.8842(6)$ nm³; $\rho = 1.35$ g/cm³.

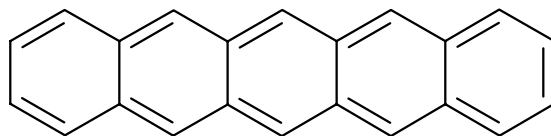


Abbildung 3.8.: Kekulé-Struktur von Pentacen ($C_{22}H_{14}$)

Druck (20 GPa) steigt die Leitfähigkeit jedoch auf 10^{-1} S/cm [73].

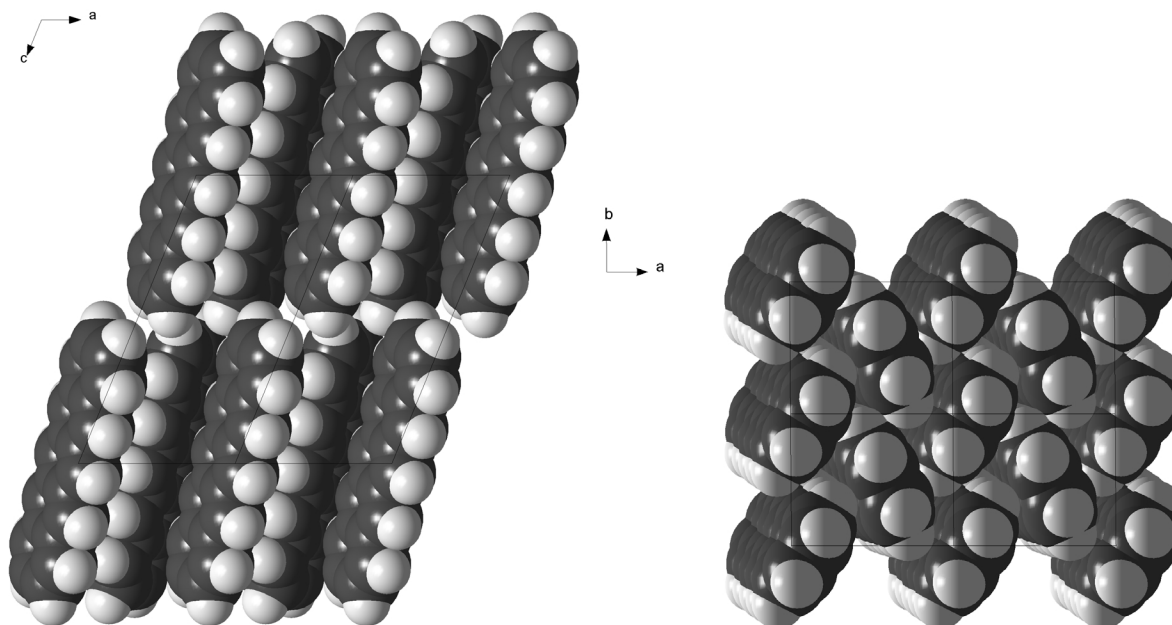


Abbildung 3.9.: Kristallstruktur von Pentacen in (010) (links) und (001)-Richtung (rechts) (Modifikation nach [68], [69]). Die Moleküle sind fischgrätartig zueinander angeordnet. Die Schicht wächst mit der (001)-Ebene auf der Oberfläche auf, d.h. die (010)-Richtung liegt (azimutal unbestimmt) parallel zur Substratoberfläche (s. Kap. 4.1.1)

Strukturuntersuchungen an dünnen Pentacen-Schichten wurden z.B. in [67], [73], [74], [75] durchgeführt, dabei wurde eine fast senkrechte Anordnung der Pentacen-Moleküle parallel zur Substratoberfläche mit einer fischgrätartigen Verschränkung der Moleküle zueinander festgestellt, welche von der bulk-Struktur abweicht (β -Phase). In einer hoch mit Jod dotierten Pentacenschicht auf Quarzglas wurde eine hohe Anisotropie der Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} = 10^8 : 1$) parallel (\parallel zur (001)-Oberfläche) und senkrecht

(\perp zur (001)-Oberfläche) zur Stapelrichtung beobachtet. Die Beweglichkeit in diesen hochgeordneten Schichten wurde mit der van-der-Pauw-Methode zu $0.2 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt. Die im Vergleich zu einer amorphen Schicht um vier Größenordnungen höhere Beweglichkeit, wurde durch die Erhöhung der Ordnung aufgrund der Einlagerung der Jod-Moleküle erklärt.

Relativ hohe FET-Ladungsträgerbeweglichkeiten ($0.6-1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) wurden für Pentacen in [10], [76], [77], [78], [79] gefunden. Diese hohen Beweglichkeiten wurden auf den hohen Grad der Kristallinität in den Aufdampfschichten zurückgeführt, welcher mit Hilfe von AFM- und TEM⁴-Aufnahmen qualitativ morphologisch charakterisiert wurde.

In [80] wurden die Ordnungseigenschaften von einigen Monolagen Pentacen auf Graphit und MoS₂ mittels STM untersucht. Auf diesen Substraten liegen die Pentacen-Moleküle mit der Längsachse parallel zur Substratoberfläche.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Pentacen wurde von der Fa. Aldrich bezogen und zur Beseitigung von etwaigen Verunreinigungen zweifach bei der Verdampfungstemperatur von ca. 240°C gradienten- oder stufensublimiert. Zur Dokumentation eventueller Restverunreinigungen wurde ein Massenspektrogramm erstellt, das noch geringe Verunreinigungskonzentrationen aus Oxidationsprodukten zeigte.

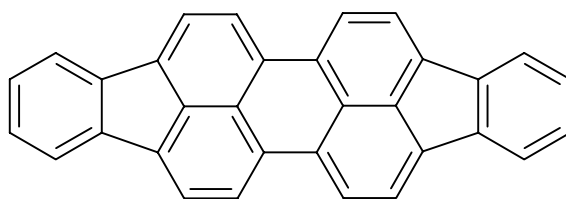
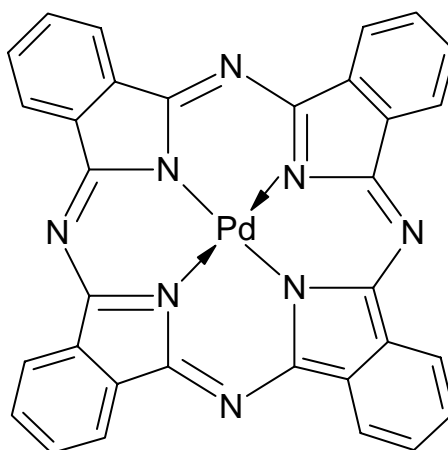
Diindenoperylen

Diindeno-[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (C₃₂H₁₆, DIP, oder auch Periflanthen [81], [82])⁵, (bezogen von Aldrich), Molekülmasse 400.48 g/mol, ist ein reiner Aromat und besteht aus einem Perylenrumpf, an den formal zwei Indeno-Einheiten gebunden sind (s. Abb. 3.10). Die Verdampfungstemperatur liegt deshalb deutlich über dem des Perylens und beträgt ca. 340 °C (für Aufdampfraten von ca. 0.1 nm/s ist eine Temperatur von 360–370 °C erforderlich). Da keine Kristallstrukturdaten vorliegen, wurde die Länge des Moleküls durch Kombination der kristallographischen Daten von Fluoranthen (C₁₆H₁₀) und Perylen (C₂₀H₁₂) aus der “Cambridge Crystallographic Database” auf ca. 1.84 nm (inkl. der Wasserstoffatome und deren van der Waals Radien) abgeschätzt.

STM-Untersuchungen von DIP auf Graphit und Au in [80] zeigen eine weiträumige

⁴Transmissions- Elektronen-Mikroskop

⁵Fußnote nach Fertigstellung der Arbeit: Inzwischen ist die Kristallstruktur von DIP aufgeklärt [83]: Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 4$; $a = 1.15941(14) \text{ nm}$; $b = 1.2968(2) \text{ nm}$; $c = 1.4879(2) \text{ nm}$; $\alpha = 98.108(9)^\circ$; $\beta = 98.101(10)^\circ$; $\gamma = 114.527(9)^\circ$; $V = 1.9649(4) \text{ nm}^3$; $\rho = 1.354 \text{ g/cm}^3$.

Abbildung 3.10.: Kekulé-Struktur von Diindenoperylen ($C_{22}H_{14}$, DIP)Abbildung 3.11.: Kekulé-Struktur von Palladiumphthalocyanin ($C_{32}H_{18}N_8$, PdPc)

Ordnung (20 nm^2), wobei die DIP-Moleküle hier flach auf der Graphitoberfläche liegen. Wird DIP hingegen als 20 nm dicke Schicht auf NaCl oder Perylen aufgedampft, stehen die Moleküle fast senkrecht mit ihrer Längsachse auf der Oberfläche [84].

Das verwendete Material wurde zur Reinigung ebenfalls entweder gradienten- oder stufensublimiert. Das Massenspektrum zeigte keine erkennbaren Verunreinigungen.

Palladiumphthalocyanin

Die makrozyklische Verbindung Palladiumphthalocyanin ($C_{32}H_{18}N_8Pd$) (s. Abb. 3.11), mit der Molekülmasse 618.93 g/mol , besitzt ebenso wie die vorangegangenen Materialien ein zweidimensionales π -Elektronensystem. Die Kristallstrukturdaten sind $a = 2.64 \text{ nm}$, $b = 0.38 \text{ nm}$, $c = 2.42 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [85].

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit kann eine Dotierung mit z.B. Sauerstoff erfolgen,

wobei durch den Übergang eines Elektrons von einem PdPc-Molekül zum Sauerstoff eine p-Dotierung erreicht wird [86]. Die Verdampfungstemperatur von PdPc beträgt ca. 400 °C (für nennenswerte Aufdampfzeiten ca. 450 °C). PdPc-Schichten bilden auf Glimmer cm²-große Bereiche geordneter Domänen aus [85]. Das Anisotropieverhältnis der Mikrowellenleitfähigkeit an solchen Schichten, die mit Jod-Dampf dotiert wurden, wurde zu $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 100$ bestimmt [87].

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Schichtherstellung 1x sublimiertes PdPc (Sublimationstemperatur: 398 °C) benutzt.

3.2.2. Substrate

Für den Aufbau eines TFTs (s. Abb. 2.1) ist eine Isolationsschicht zwischen der Gateelektrode und den Source- und Drainkontakten nötig. Sehr einfach läßt sich dies mit Hilfe eines hoch dotierten Si-Wafers erreichen, auf den mittels thermischer Oxidation eine isolierende SiO₂-Schicht oder eine Kombination aus SiO₂ und Si₃N₄ aufgebracht wird. Da photolithographische Mikrostrukturieretechniken aus der anorganischen Halbleitertechnik sehr gut beherrscht werden, können relativ einfach Abstände der Source- und Drainkontakte von einigen 10 μm, realisiert werden.

SiO₂

Als Gateelektrode wurde ein hoch bordotierter p-Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 5.6 – 10.4 Ωcm (oder ein hoch phosphordotierter n-(111) Si-Wafer mit einem spez. Widerstand von 1.05 – 1.95 Ωcm) verwendet. Das entspricht einer Akzeptorkonzentration von $N_A = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (bzw. einer Donorkonzentration bei n-Si von $N_D = 4 - 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) [48]. Auf der polierten Seite wurden durch thermische Oxidation SiO₂-Schichten im Dickenbereich von 270 – 430 nm hergestellt⁶. Die Flächenkapazität betrug für 270 nm SiO₂: 12.8 nF/cm² und für 430 nm SiO₂: 8.0 nF/cm².

Auf der unpolierten Seite wurde die SiO₂-Schicht mit HF-Säure wieder entfernt. Eine Metallisierung erfolgte auf der Rückseite durch einen ohmschen Kontakt aus Cr/Au (oder Al bei n-Si). Danach folgte die Aufbringung der Au-Source-Drain-Kontakte durch photolithographische Strukturierung und Aufdampfen (s.a. Kap. 3.1.3 und Anhang C). Durch

⁶Für die Beschaffung der Si-Wafer und die Herstellung der SiO₂-Schichten bedanke ich mich bei Dipl.-Phys. H. Fresser, Universität Tübingen.

die Strukturierung der Source- Drain-Kontakte **vor** dem Aufdampfen des organischen Materials ist zum einen die Möglichkeit gegeben, konventionelle photolithographische Techniken anzuwenden – was nach dem Aufbringen der organischen Schicht nicht mehr möglich wäre – und so definierte Kanallängen zwischen dem Source- und dem Drain-Kontakt im μm -Bereich zu erhalten. Zum anderen erhält man durch Aufbringen der Goldkontakte vor der Überdampfung mit dem organischen Material eine direkte Kontaktierung des Anreicherungskanals ohne, daß die Ladungsträger einen nicht angereicherten, hochohmigen Bereich im organischen Halbleiter durchlaufen müssen. Ein Nachteil besteht jedoch bei dem vorherigen Aufbringen der Kontakte darin, daß die Kontaktfläche, organisches Material/Metall-Kontakt, nur auf die Kanten der Source-Drain-Elektroden mit der Breite z beschränkt ist, an die der Anreicherungskanal angrenzt. Hierbei tritt nur an statistisch über die makroskopische Oberfläche der Kanten verteilten Stellen ein direkter Kontakt auf. Bei Aufdampfen der heißen Goldatome auf die organische Schicht wäre mit einem großflächigeren Kontakt zu rechnen, der dann allerdings nicht direkt am Anreicherungskanal läge.

SiO₂/Si₃N₄

Zu Beginn wurde p-Si (100) mit einer Isolationsschicht aus einer Kombination von 120 nm dickem SiO₂ und 105 nm dickem Si₃N₄ benutzt. Die Flächenkapazität betrug hierbei $c_i = 44.1 \text{ nF/cm}^2$. Die Ausbeute an funktionierenden TFTs war jedoch sehr gering, da immer wieder Kurzschlüsse durch die Isolationsschicht zwischen Source- oder Drain- und Gateelektrode auftraten. Erst die obengenannten dickeren Isolationsschichten führten zu einer akzeptablen Ausbeute.

3.2.3. Metallkontakte

Wie in Kap. 2.2.1 erwähnt, wird in einem TFT idealerweise ein ohmscher Kontakt von der Sourceelektrode zum organischen Material und vom organischen Material zur Drainelektrode benötigt. Die grundsätzliche Voraussetzung für einen ohmschen Kontakt ist gegeben, wenn immer genügend Ladungsträger im Halbleiter an der Grenzfläche der beiden Materialien zur Verfügung stehen, um in linearer Weise der angelegten Spannung zu folgen. Das ist dann der Fall, wenn sich an der Grenzfläche Metall-Halbleiter im Halbleiter eine Anreicherungsschicht ausbildet. Damit dies gewährleistet ist, muß für

einen p-Typ Halbleiter, wie er meist bei organischen Materialien vorliegt, die Austrittsarbeit Φ_m des Metalls größer sein als die Austrittsarbeit Φ_s des organischen Materials. Ist $\Phi_m < \Phi_s$, dann entsteht ein Schottky-Kontakt [88]. Weiter muß im Idealfall eine atomar glatte Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter bestehen, denn sonst können sich verstärkt Oberflächenzustände ausbilden (s.a. Kap. 2.2.2). In [89] konnte an TFTs aus löcherleitendem α -Sexythienyl eine Korrelation zwischen der Austrittsarbeit von Metallen und ihren Kontakteigenschaften aufgezeigt werden, wobei Au-Kontakte die besten Eigenschaften zeigte, d.h. die höchsten Source-Drain-Stromwerte lieferte.

Die Ionisierungsenergie für Pentacen wird in der Literatur mit 5.07 eV [71] oder 4.8 eV [72] angegeben, die Austrittsarbeit von Au mit 4.8 eV oder 5.1 eV, d.h. es sollte ein ohmscher Kontakt oder ein Schottky-Kontakt mit einer sehr kleinen Potentialbarriere entstehen, wenn Oberflächenzustände nicht mitberücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden Gold (Au) als Kontaktmaterial ausgewählt.

In der Realität entsteht jedoch keine atomar glatte Grenzfläche, an der ein perfektes organisches Kristallgitter angrenzen könnte.

Nach [47] wird durch das im HV vorhandene Restgas, wie z.B. H_2O und inerte Gase wie N_2 der direkte Kontakt zwischen den organischen Molekülen und den Goldatomen der Source-Drain Schicht verhindert. Nur an statistisch über die makroskopische Oberfläche verteilten Stellen tritt ein direkter Kontakt auf, an dem der Ladungsträgerübergang bevorzugt stattfindet. Dies führt zu einer geringeren Löcherinjektion vom Metall zur organischen Schicht und damit u.U. zu einem nichtlinearen raumladungsbegrenzten Strom (SCLC⁷, s. Kap.4.2.2, und das nichtlineare Anlaufverhalten in DIP-TFTs, Abb. 4.27). Gerade bei der hier benutzten Technik, die Goldkontakte vor dem Aufdampfen des organischen Materials aufzubringen, wird nur ein geringer Anteil der potentiellen Kontaktfläche direkt kontaktiert, da nicht davon auszugehen ist, daß sich die aufgedampften Moleküle über die gesamte Kontaktfläche in idealer Weise anlagern (s. auch [47]).

Zusätzlich zu diesem Punkt ist die Störung der Periodizität an der Grenzfläche Au-Kontakt – kristalline-Schicht zu berücksichtigen, die dort eine sehr hohe Defektdichte bewirkt und so den Ladungsträgertransport zusätzlich behindert. Die Ladungsträger müssen also einen mehr oder weniger isolierenden Bereich an den Source- und Drainanschlüssen überwinden, in dem nur ein raumladungsbegrenzter Strom fließt. Die Auswir-

⁷Space Charge Limited Current

kungen dieser Bereiche an einem Kontakt können durch eine Potenzreihenentwicklung nach der angelegten Spannung berücksichtigt werden (s. z.B. [90]). Für kleine Spannungen kann von einem ohmschen Kontakt an der Kontaktstelle organisches Material - Metallelektrode ausgegangen werden. Der Spannungsabfall an den Kontaktwiderständen verringert zwar den Drainstrom, die Form der Ausgangskennlinien bleibt jedoch erhalten. Bei größeren Spannungen wirken sich die nichtlinearen Anteile aus, was zu einem nichtlinearen Anlaufverhalten im Kennlinienfeld, wie in Abb. 4.27 gezeigt, führt.

Solch eine nichtlineare Anlaufcharakteristik tritt auf, wenn sich der Übergang zwischen dem organischen Halbleiter und der Au-Elektrode wie ein Schottky-Kontakt verhält [91]. Der Strom durch eine solche Diode ist ([48], S 258)

$$I_D = A T^2 \cdot S \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{V_{CS}}{kT}\right) - 1\right] , \quad (3.1)$$

wobei A die Richardsonkonstante (120 A/cm^2), Φ die Barrierenhöhe, V_{CS} der Spannungsabfall an der Diode und S die Fläche der Diode ist. Am Drainkontakt ist die Diode in Flußrichtung geschaltet, der Spannungsabfall ist damit vernachlässigbar. Am Sourcekontakt ist die Diode aber in Sperrichtung geschaltet. Die Barrierenhöhe Φ ist sowohl wegen der Überlagerung der Potentiale von der angelegten Drainspannung als auch von der Gatespannung abhängig; nach [91] ist

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{C_i}{eD} U_G + \alpha V_{CS} , \quad (3.2)$$

mit C_i der Kapazität des Gate-Isolators, D der Dichte der Grenzflächenzustände am Kontakt/Halbleiter in $(\text{eV})^{-1}\text{cm}^{-2}$, α ist eine phänomenologische Konstante. Werden die Source-Drain-Kontakte **nach** der organischen Schicht aufgebracht, können sich eher ohmsche Kontakte ausbilden, da die Goldatome ein wenig in die Schicht eindringen [91].

Es ist also nicht davon auszugehen, daß beim Aufdampfen des organischen Materials über die Au-Kontakte ein idealer Metall-Halbleiter-Kontakt entsteht, bei dem die Potentialbarriere durch die Austrittsarbeit des Metalls und die Elektronenaffinität des Halbleiters bestimmt wird. Vielmehr entstehen am Kontakt von Source-Halbleiter und Halbleiter-Drain sehr viele Oberflächenzustände, so daß die Barrierenhöhe Φ nahezu unabhängig vom Kontaktmetall wird [92].

4. Messungen und Auswertungen

4.1. Strukturelle Schichtcharakterisierung

Die strukturelle Schichtcharakterisierung an den hergestellten Aufdampfschichten wurde hauptsächlich mit Hilfe der in Kap. 2.3 vorgestellten Röntgenbeugungsmethoden durchgeführt. Hierbei waren quantitative Aussagen über die *Ordnungsart* und den *Ordnungsgrad* möglich.

4.1.1. Röntgenmessungen an Pentacen

Die Bragg-Brentano-Messungen an den Pentacen-Schichten lieferten unerwartete Röntgenreflexe, weshalb zur Verifizierung der Literaturdaten Vergleichsmessungen an einem Pentacen-Pulver und Pentacen-Einkristall vorgenommen wurden. Nach der in Kap. 3.2.1 angegebenen Literatur-Kristallstruktur des Pentacens (s.a. Tab. 4.1) ist im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm für die (001)-Ebene ein Peak bei einem Netzebenenabstand von 1.45 nm ((002)-Ebene: 0.726 nm; (003)-Ebene: 0.484 nm) zu erwarten, der im Rahmen der Meßgenauigkeit auch in der Messung zu identifizieren ist (alle anderen aus der Literatur-Kristallstruktur berechneten Reflexe finden sich jedoch in der Pulvermessung nicht). Das Röntgenbeugungsdiagramm eines *Pentacen-Einkristalls*, gemessen in der Bragg-Brentano-Anordnung (s. Kap. 2.3.1) ist in Abb. 4.1 zu sehen. Der Kristall wurde so ausgerichtet, daß der Streuvektor senkrecht zur (001)-Spaltebene lag, daher erscheinen nur die Netzebenenreflexe (00ℓ) , mit $\ell = 0 \dots 6$. In Tab. 4.1 sind die am Einkristall gemessenen Werte den Literaturwerten nach [68] gegenübergestellt. Der Kristall bot keine ganz glatte Spaltfläche, so daß die Höhenjustierung im Diffraktometer mit einem kleinen Fehler behaftet war. Eine fehlerhafte Höhenjustage Δh verursacht

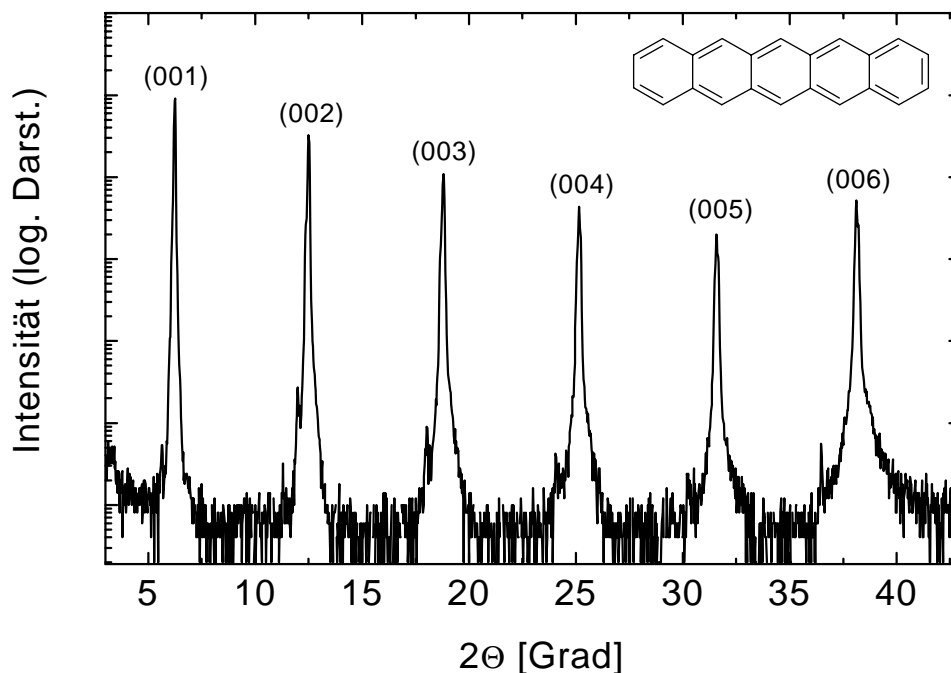


Abbildung 4.1.: Röntgendiffraktogramm eines Pentacen-Einkristalls in Bragg-Brentano Anordnung mit senkrecht zur (001)-Ebene liegendem Streuvektor; zum Netzebenenabstand d_{001}^α s. Tab. 4.1.

nach Gl. 4.1 [93] eine Winkelabweichung $\Delta\Theta$ von

$$\Delta\Theta = -\Delta h \frac{\cos\Theta}{R} , \quad (4.1)$$

hierbei entspricht Δh der Höhenabweichung der Präparatoberfläche [mm] bei einem Diffraktometerradius R [mm] und Θ in rad. Ein statistischer Fehler $\Delta\Theta$ von Θ , ruft nach Gl. 4.2 [94] einen Fehler Δd im Netzebenenabstand d von

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\cos\Theta}{\sin^2\Theta} \right) \Delta\Theta \quad (4.2)$$

hervor. Messfehler in Θ wirken sich also mit wachsendem Beugungswinkel immer weniger auf den Netzebenenabstand d aus und verschwinden bei $\Theta = 90^\circ$. Damit kann eine geeignete Gewichtung erfolgen oder die Auswahl des Netzebenenabstands, der beim größten Beugungswinkel ermittelt wird. Besser ist die Durchführung einer Extrapolation von Δd für Θ gegen 90° . Eine Extrapolation mit Hilfe einer Geraden kann erfolgen, wenn der dominante Fehler der Höhenfehler ist. Dann gilt Gl. 4.3 nach den Gln. 4.1 und 4.2

$$\Delta d = -\frac{\lambda \cos^2\Theta}{2R \sin^2\Theta} \Delta h , \quad (4.3)$$

und Δd liegt auf einer Geraden, wenn auf der Abszisse gegen $\frac{\cos^2 \Theta}{\sin^2 \Theta}$ aufgetragen wird. Auf diese Weise wurde ein „bester Netzebenenabstand“ $\overline{d_{001}^\alpha}$ (s. Tab. 4.1) für den Pentacen Einkristall zu 1.41 ± 0.04 nm bestimmt. Für den Einfluss weiterer Fehler, wie z.B. für Absorptionsfehler gilt die sog. Nelson-Riley Formel [94]. Diese geringe Abweichung vom Literaturwert, der 1.451 nm beträgt [68], kann u.U. mit einer Mischkristallaufweitung des Gitters durch Verunreinigungen erklärt werden. Nach diesen Überlegungen kann man schließen, daß unser Pentacen-Kristall die in der Literatur beschriebene Pentacen-Modifikation besitzt (im folgenden α -Phase genannt).

Röntgenbeugungsaufnahmen an Pentacen-*Schichten* auf amorphem SiO_2 , auf Si (SiO_2/Si) oder Quarzglas weisen – je nach Wachstumsbedingungen – auf hochgeordnete Schichten hin. Neben den bekannten Kristallstruktureflexen der α -Phase treten aber auch noch andere Reflexe einer β -Phase auf, die mit $\beta(00\ell)$ bezeichnet werden. Man kann bei den Pentacen-Schichten 3 verschieden Arten von Beugungsspektren unterscheiden:

1. Es treten nur Reflexe auf, die der (001)-Ebene der α -Phase (s. Kap. 3.2.1 und Abb. 3.9) und ihren höheren Ordnungen (00ℓ) zugeordnet werden können (s. Abb. 4.2 a, sehr schwach ist hier allerdings noch der Reflex der $\beta(001)$ -Ebene als Schulter angedeutet).
2. Es treten nur die Reflexe $\beta(00\ell)$ der neuen Modifikation für Netzebenenabstände $d_{00\ell}^\beta = 1.55, 0.78, 0.52$ nm auf, die nicht der publizierten Kristallstruktur entsprechen, s. Abb. 4.2 b).
3. Es treten beide Modifikationen (α - und β -Phase) gemeinsam auf, s. Abb. 4.2 c) und d).

Die Netzebenenabstände $d_{(00\ell)}^\alpha$ für die $\alpha(00\ell)$ -Ebenen und $d_{(00\ell)}^\beta$ für die $\beta(00\ell)$ -Ebenen aus Abb. 4.2 sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Von beiden Modifikationen wurde auch in [67], [77], [78], [95], [96] berichtet¹. Da die Reflexe $\beta(00\ell)$ im Pulverspektrum nicht auftauchen und immer nur in der Schicht² auftreten, muß von einer substratinduzierten,

¹Fußnote nach Fertigstellung der Arbeit: inzwischen ist die Kristallstruktur der β -Modifikation des Pentacen aufgeklärt, s. Kap. 3.2.1 [70].

²Nach Gradientensublimation des Ausgangsmaterials ist zwischen dem Material der 1., 2. und der 3. Fraktion keine Veränderung der Kristallstruktur zu beobachten. Eine DSC-Messung der 3. Fraktion bis zu 550 K (276.85 °C) ergab keine Anzeichen für einen Phasenübergang.

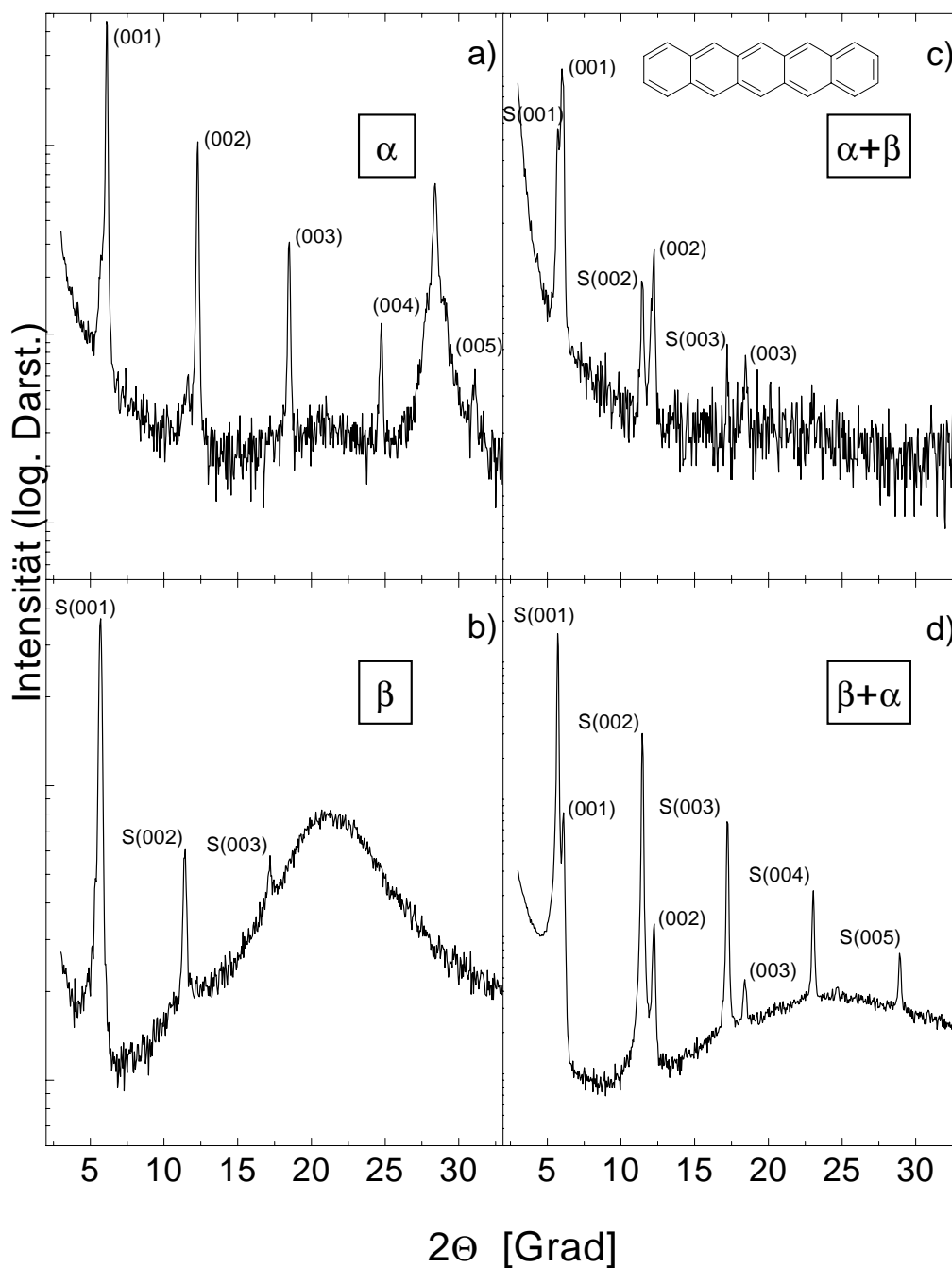


Abbildung 4.2.: Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano Geometrie von Pentacenschichten, welche unter verschiedenen Schichtbildungsbedingungen gewachsen sind. Es treten auf: **a)** nur Kristallreflex $\alpha(00l)$; PEN auf SiO_2/Si , Substrattemperatur $T_s = 120^\circ\text{C}$, Schichtdicke $d = 88\text{ nm}$, Aufdampfrate $R = 0.43\text{ nm/s}$, HV-Druck $p = 6 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$; **b)** nur substratinduzierte Reflexe $\beta(00l)$ (mit „S“ für Schicht bezeichnet); PEN auf Quarzglas, $T_s = -70^\circ\text{C}$, $d = 31\text{ nm}$, $R = 0.01\text{ nm/s}$, $p = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$; **c)** Überlagerung; PEN auf $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$, $T_s = 75^\circ\text{C}$, $d = 200\text{ nm}$, $R = 0.09\text{ nm/s}$, $p = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$; **d)** Überlagerung; PEN auf Glas, $T_s = 100^\circ\text{C}$, $d = 98\text{ nm}$, $R = 0.11\text{ nm/s}$, $p = 1 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$. Der breite Untergrundpeak in **b)** und **d)** wird vom jeweiligen Substrat erzeugt.

metastabilen Phase (β -Phase) ausgegangen werden, in der ein größerer Netzebenenabstand (1.55 nm) besteht als in der Einkristall-Phase (1.44 nm).

In Abb. 4.2 c) und d) ist das Diffraktogramm einer Schicht zu sehen in der sowohl die α -Phase als auch die β -Phase zu erkennen ist, wobei in c) die α -Phase stärker ausgeprägt ist und in d) die β -Phase. Ein Zusammenhang zwischen den Aufdampfparametern und einer bevorzugten Ausbildung der β - oder α -Phase ist nicht erkennbar. In [95] wurde für Schichten, die bei Substrattemperaturen von 27 bis 55 °C und Aufdampfparametern von 0.025 bis 0.1 nm/s hergestellt wurden, eine geringe Aufdampfrate als vorteilhaft zur Bildung der Einkristall-Phase (α -Phase) und eine hohe Rate zur Schicht-Phasenbildung (β -Phase) berichtet. Dies wurde damit erklärt, daß eine geringe Aufdampfrate den Molekülen auf der Oberfläche mehr Zeit läßt, sich in der energetisch günstigeren Einkristall-Phase anzuordnen, bevor die Moleküle von weiteren bedeckt und dadurch unbeweglich werden. Da jedoch, wie in Abb. 4.2 a) zu sehen ist, auch bei einer sehr hohen Aufdampfrate von 0.43 nm/s in dieser Schicht sogar bevorzugt die Einkristall-Phase entsteht und sich bei der Schicht aus Abb. 4.2 b), die bei einer sehr geringen Aufdampfrate (0.01 nm/s) entstanden ist, die Schicht-Phase ausbildet, kann diese Aussage aus [95] nicht bestätigt werden. Um die Schichtbildungsbedingungen bezüglich der α - und β -Phase zu klären sind weitergehende systematische Untersuchungen erforderlich.

Aus den Beugungsaufnahmen ist zu schließen, daß α -Pentacen in der in Abb. 3.9 (links) gezeigten Weise auf der Oberfläche eines amorphen, waagrecht liegenden Substrats aufwächst. Die Moleküle stehen nicht ganz senkrecht zur Oberfläche sondern sind mit einem kleinen Winkel (ca. 27°) zur Oberflächennormalen geneigt, so daß der Netzebenenabstand ($d = 1.44$ nm) kleiner ist als die Moleküllänge (1.61 nm). In der β -Phase ($d_{001}^{\beta} = 1.54$ nm) ist der aus dem Netzebenenabstand mit ca. 17° abgeschätzte Neigungswinkel kleiner. Die Kristallitgröße wurde aus den Reflexbreiten nach Gl. 2.68 für die Schicht in Abb. 4.2a) zu 93 nm (Reflexbreite 0.13°), b) zu 35 nm (Reflexbreite 0.25°), c) zu 33 nm (Reflexbreite 0.26°) und d) zu > 100 nm (Reflexbreite 0.12°) bestimmt. Da die Beugungsreflexe zum Teil bis zur 5. Ordnung zu erkennen sind, ist von einer senkrecht zur Oberfläche sehr gut geordneten, wenn auch azimuthal ungeordneten, also polykristallinen Schicht, auszugehen, was auch in der SEM-Aufnahme, Abb. 4.5, zu erkennen ist. Die Rockingkurven der Schichten der Abb. 4.2 a) und d) sind in Abb. 4.3 zu sehen. Obwohl beide Schichten Beugungsreflexe bis zur 5. Ordnung zeigen, gibt es sehr große Unterschiede in den Halbwertsbreiten der Rockingkurven. Die Rockingbreiten des

(001)-Reflexes der aufgedampften Pentacenschichten (s. Tab. B.1) (bei Pentacenschichten mit überlagerter β - und α -Phase wurde immer der (001)-Peak mit der höchsten Intensität vermessen) liegen im Bereich von 0.16° für eine sehr gut geordnete Schicht und bei 4.1° für die Schicht, deren Netzebenennormalenrichtungen die größte Streuung zeigen.

Um genauere Aussagen über die Schichtdicke und die Rauigkeit der Schichten machen zu können, wurden Kleinwinkel- Röntgenreflexionsmessungen (s. Kap. 2.3.3) durchgeführt. In Abb. 4.4 sind die Kiessig-Interferenzen der Schicht, von der die Abb. 4.2 b) stammt, zu sehen; die durch eine Kurvenanpassung nach dem Verfahren von Parratt (s. Kap. 2.3.3 und [64]) ermittelte Schichtdicke d beträgt 39 nm, die Rauigkeit beträgt $\sigma = \pm 3$ nm. Pentacen neigt dazu, bei höheren Substrattemperaturen ausgeprägtere und größere Kristallite zu bilden (s. Abb. 4.5 u. [79]) als bei tieferen Temperaturen, was bei höheren Substrattemperaturen zu einer größeren Rauigkeit der Schicht führt und zu einer Verschmierung der Kiessig-Interferenzen führt. Um eine möglichst glatte Schicht zu erhalten, wurde deshalb bei einer Substrattemperatur von $T_s = -70^\circ\text{C}$ und einer geringen Aufdampfrate von $R = 0.01$ nm/s aufgedampft. Aus den Röntgenreflexionsmessungen wurde durch Kurven fitten das Dekrement δ des Brechungsindex (s. Kap. 2.3.3) bestimmt. Daraus läßt sich die Elektronendichte und mittels Gl. 2.70 die effektive Dichte ρ_{PEN} der Pentacenschicht berechnen. Dies ergab für verschiedene Schichten Elektronendichten von $\rho_e = 290$ nm⁻³ bis 425 nm⁻³ (mit $\delta = 3.2 \cdot 10^{-6}$) und damit eine mittlere Dichte von $\rho_{PEN} = (1.1 \pm 0.2)$ g/cm³. Der Literaturwert der Dichte eines Pentacenkristalls beträgt $\rho_{PEN} = 1.303$ g/cm³. Es wurden meist geringere Dichten (von 0.86 bis 1.27 g/cm³) in der Schicht gemessen im Vergleich zum Kristall-Literaturwert, was durch die polykristalline Morphologie der Schicht, wie sie z.B. in Abb. 4.5 zu erkennen ist plausibel wird.

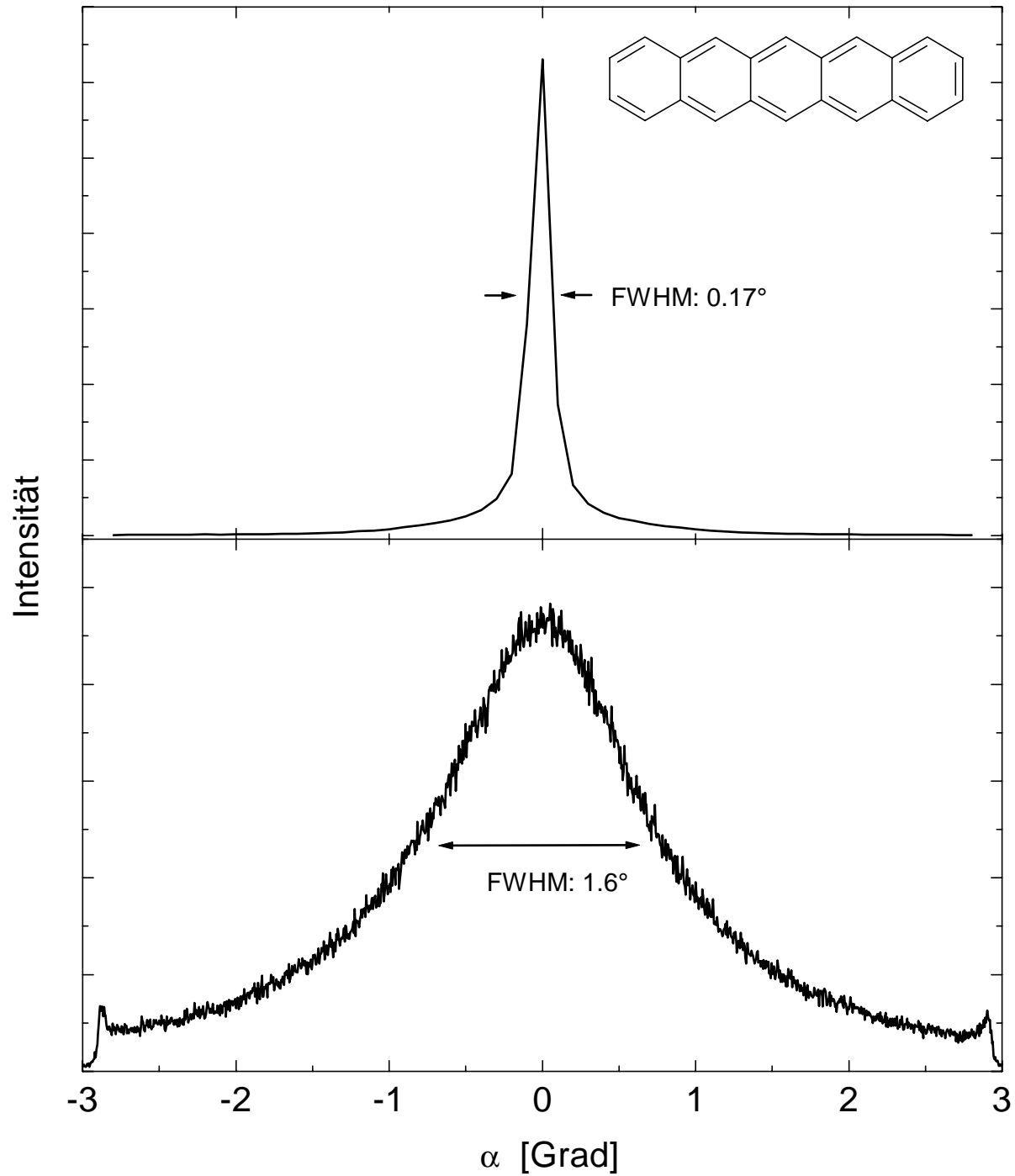


Abbildung 4.3.: Rockingkurven von Pentacen-Schichten; unten: von der Schicht, von der das Beugungsdiagramm der Abb. 4.2 a) stammt; oben: von der Schicht von der das Beugungsdiagramm der Abb. 4.2 d) stammt.

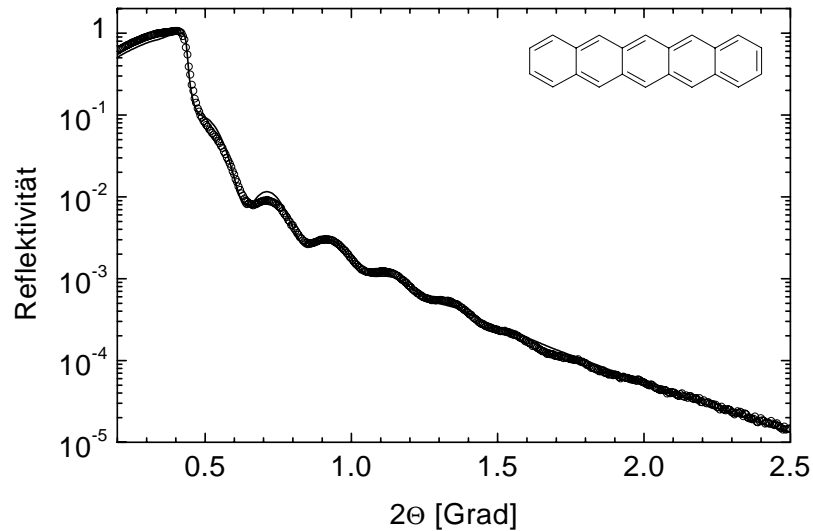


Abbildung 4.4.: Röntgenreflexionsmessung (Kreise) der Pentacenschicht aus Abb. 4.2 d) und Anpassung nach dem Parrattschen Formalismus (durchgezogene Linie) mit den Parametern Schichtdicke $d = 39$ nm, Rauigkeit $\sigma = 2.9$ nm und $\delta = 3.2 \cdot 10^{-6}$.

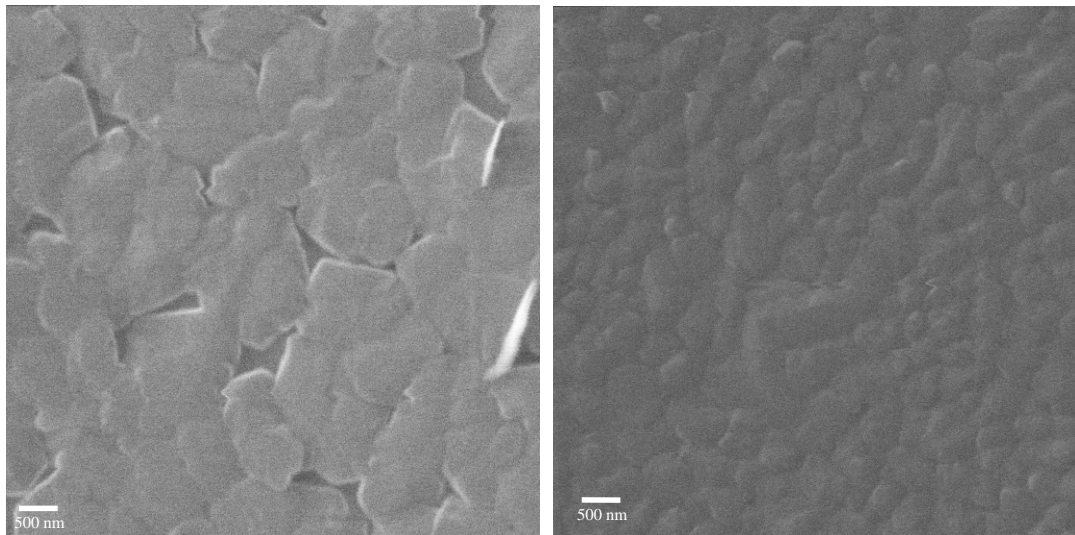


Abbildung 4.5.: SEM-Aufnahmen von Pentacenschichten auf amorphem SiO_2/Si . Die Probe im Bild links (s.a. Abb. 4.2a) wurde mit den Aufdampfparametern $T_s = 120^\circ\text{C}$, $R = 0.13$ nm/s; die Probe Nr.04 im Bild rechts (s. Tab. B.1) mit $T_s = 50^\circ\text{C}$ und $R = 0.35$ nm/s hergestellt; Eine höhere Substrattemperatur bewirkt größere Kristallite und eine rauhere Schicht.

zu Abb. 4.1	Messung		Lit. nach [68]			
	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$		
Einkristall	6.25	1.414	6.09	1.452		
α -Phase	1.251	7.07	1.220	7.26		
	18.81	0.471	18.34	0.484		
	25.20	0.353	24.53	0.363		
	31.59	0.283	30.80	0.290		
	38.14	0.236	37.17	0.242		
$\overline{d_{001}^\alpha}$		1.414		1.452		

zu Abb. 4.2	a)		b)		c)		d)	
	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$	2 Θ	$d_{00\ell}^\alpha$
Schicht	6.13	1.441	–	–	6.03	1.464	6.07	1.454
α -Phase	12.26	0.721	–	–	12.25	0.722	12.22	0.723
	18.47	0.480	–	–	18.514	0.479	18.40	0.482
	24.74	0.360	–	–	–	–	–	–
	31.10	0.287	–	–	–	–	–	–
$\overline{d_{001}^\alpha}$		1.438		–		1.435		1.444
		± 0.002		–		± 0.002		± 0.001
	2 Θ	$d_{00\ell}^\beta$	2 Θ	$d_{00\ell}^\beta$	2 Θ	$d_{00\ell}^\beta$	2 Θ	$d_{00\ell}^\beta$
β -Phase	5.70	1.549	5.68	1.554	5.75	1.536	5.74	1.538
	–	–	11.41	0.775	11.44	0.773	11.46	0.771
	–	–	17.19	0.515	17.22	0.514	17.25	0.514
	–	–	–	–	–	–	23.03	0.386
	–	–	–	–	–	–	28.93	0.308
$\overline{d_{001}^\beta}$		1.549		1.546		1.545		1.542
				± 0.002		± 0.003		± 0.001

Tabelle 4.1.: Netzebenenabstände $d_{00\ell}^\alpha$ (in [nm] und Winkel 2Θ in [Grad]) des Pentacen-Einkristalls, von dem auch Abb. 4.1 stammt; die Netzebenenabstände $d_{00\ell}^\alpha$ und $d_{00\ell}^\beta$ beziehen sich auf die Schichten, deren Diffrakrogramme in Abb. 4.2 a) bis d) dargestellt sind.

4.1.2. Röntgenmessungen an Diindenoperylen

Bragg-Reflexe, Orientierung, Kristallstruktur

Eine typische Bragg-Brentano-Messung an einer DIP-Schicht auf amorphem SiO_2 , Abb. 4.6, zeigt eine Serie von Reflexen $(00l)$, $l = 1$ bis 10, die den Abständen 1.656/0.827/0.552/0.414/0.331/0.276/(Au 0.235)/0.204/0.184/0.166 nm entsprechen. Alle Reflexe sind verschiedene Ordnungen desselben Netzebenenabstandes, wobei unter dem höheren 7. Peak, der als Au-Peak³ identifiziert wurde, die 7. Ordnung des ersten Reflexes liegt. Der „beste Netzebenenabstand“ wurde zu 1.352 ± 0.004 nm bestimmt. Das Auftreten von Reflexen bis zur 10. Ordnung weist auf einen hohen kristallinen *Ordnungsgrad* in der Schicht hin.

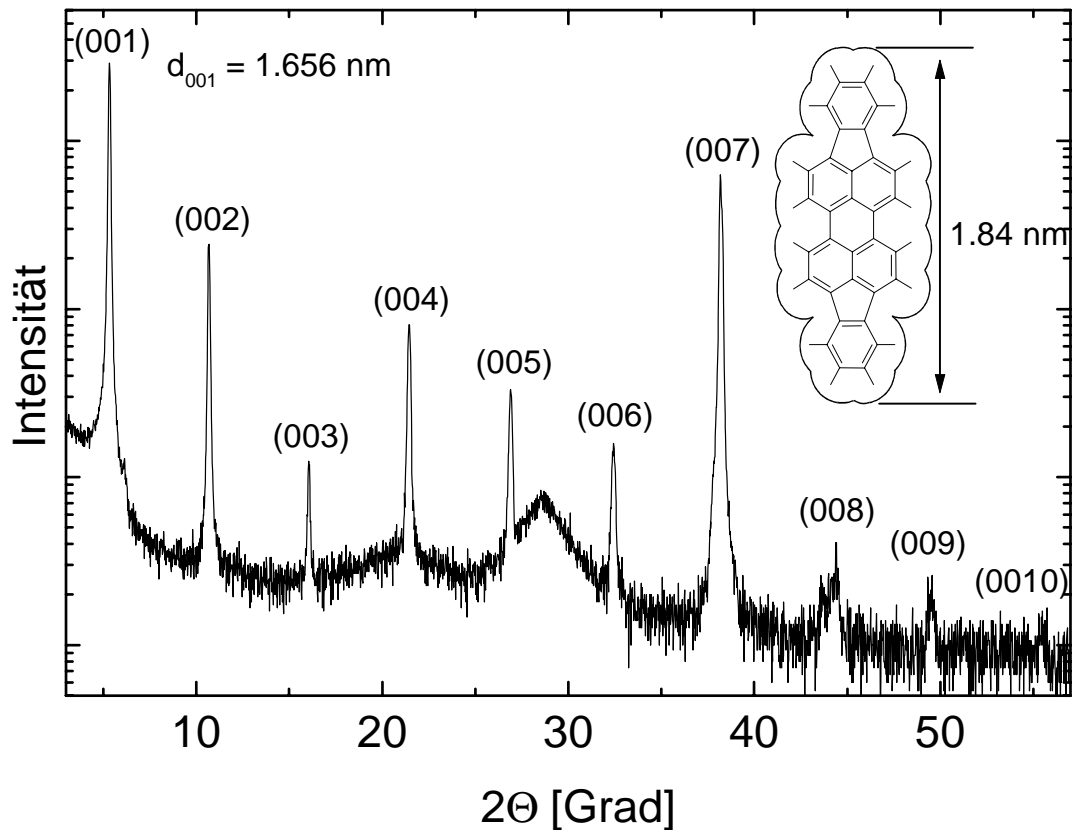


Abbildung 4.6.: Bragg-Brentano Messung einer 104 nm dicken auf amorphem SiO_2/Si aufgedampften DIP-Schicht (Nr.15). Die Reflexe treten auf bei $2\theta = 5.33^\circ / 10.69^\circ / 16.05^\circ / 21.45^\circ / 26.91^\circ / 32.43^\circ /$ (bei 38.20° ist ein Au-Reflex dominant überlagert) $/44.40^\circ / 49.57^\circ / 55.48^\circ$. ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung)

³Auf dem SiO_2 -Substrat befanden sich noch Lift-Off-Überreste von Au

Da die Kristallstruktur von DIP nicht bekannt⁴ ist, kann über die Anordnung der Moleküle in der Schicht keine Aussage gemacht werden. Da jedoch der gemessene Netzebenenabstand nicht ganz der Länge eines DIP-Moleküls entspricht, kann geschlossen werden, daß die Moleküle entweder – ähnlich wie die Moleküle in einer Pentacen-Schicht oder in einer Oligothiophenschicht ($\alpha - 6T$ oder $\alpha - 8T$ [97]) – ein wenig schräg zur Oberflächennormale stehen, oder daß die Molekülschichten ineinander verzahnt und mit ihrer Moleküllängsachse ziemlich parallel zur Oberflächennormalen angeordnet sind. Gestützt wird diese Vermutung durch den starken Pleochroismus der DIP-Schicht, wie er in Abb. 4.7 zu erkennen ist. Die DIP-Schicht wurde hierzu mit Licht unterschiedlicher Polarisierung bestrahlt – einmal stand der Polarisationsvektor senkrecht zur Einfallsebene (in Abb. 4.7 mit \perp bezeichnet), also parallel zur Schichtoberfläche und einmal stand er vorwiegend parallel zur Einfallsebene (in Abb. 4.7 mit \parallel bezeichnet), also fast senkrecht zur Schichtoberfläche.

Mit einem Absorptionsspektrometer⁵ wurde in einem Winkel von $\alpha = 17^\circ$ zur Oberfläche das Absorptionsspektrum durch die Schicht und das Glassubstrat aufgenommen (Kurve 1 und 2 Abb. 4.7). Man beobachtet bei Licht mit \parallel -Polarisation im sichtbaren Bereich eine stärkere Absorption als bei Licht mit \perp -Polarisation. Zur Kontrolle sind auch noch die Kurven 3 und 4, die bei einem Einfallswinkel α von 90° aufgenommen wurden in Abb. 4.7 dargestellt; diese zeigen keine Abhängigkeit der Absorption vom Azimut des E-Vektors. Da die längstwellige Absorption im sichtbaren Spektralbereich üblicherweise einem Übergang entlang der Längsachse des Moleküls entspricht [98], [99], bedeutet eine höhere Absorption bei Einstrahlung von \parallel -polarisiertem Licht, daß die DIP-Moleküle mit ihrer Längsachse vorzugsweise senkrecht auf der Oberfläche stehen. Damit können die Röntgenreflexe in Abb. 4.6 als Reflexe von Netzebenen angesehen werden, zwischen denen die Moleküle mehr oder weniger mit ihrer Längsachse senkrecht stehen.

Vergleicht man die Diffraktogramme eines aus Trichlorbenzollösung gezogenen winzigen Einkristalls mit einer DIP-Schicht (s. Abb. 4.8), wobei das Einkristallblättchen eben auf einen Si-Wafer orientiert wurde, so erkennt man, daß in der Schicht Reflexe bei kleineren Winkeln ($2\Theta = 5.33^\circ$ und 10.69°) auftreten, als beim Einkristall ($2\Theta = 6.15^\circ$ und 12.31°), was einem größeren Netzebenenabstand in der Schicht entspricht. Die in

⁴Fußnote nach Fertigstellung der Arbeit: Die Kristallstruktur von DIP ist inzwischen bekannt, s. Kap.3.2.1 [83]

⁵Perkin-Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 16

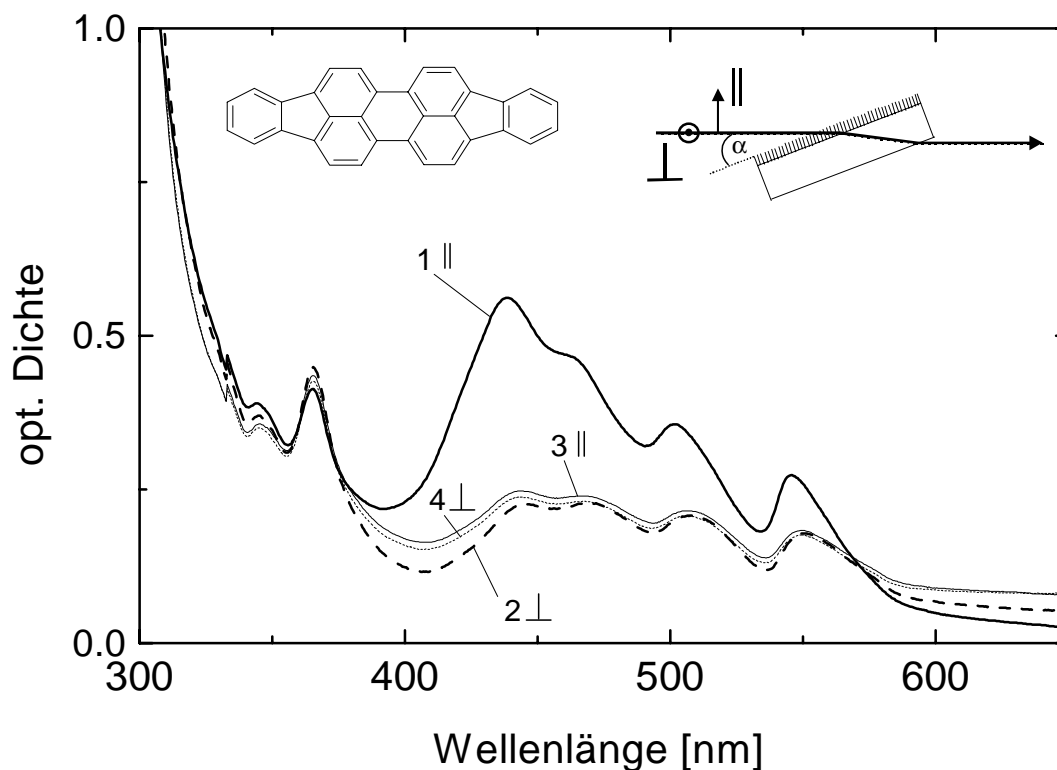


Abbildung 4.7.: Absorptionsspektrum einer 106 nm dicken DIP-Schicht. Rechts oben ist schematisch der geometrische Versuchsaufbau der Absorptionsmessung angegeben. Polarisiertes Licht wird parallel (1, \parallel) und senkrecht (2, \perp) zur Längsachse des Moleküls unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 17^\circ$ zur Oberfläche eingestrahlt; deutlich ist pleochroitisches Verhalten zu beobachten. Kurve 3 und 4 zeigt die Absorption von \parallel - und \perp -polarisiertem Licht bei $\alpha = 90^\circ$.

der Schicht auftretenden Reflexe sind im Pulverspektrum des Ausgangsmaterials nur sehr schwach vorhanden, die Reflexe des orientierten Einkristalls treten dort ebenfalls auf. Betrachtet man das Beugungsdiagramm einer DIP-Schicht, die mit Trichlorbenzol angelöst wurde und sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wieder auf dem Substrat niedergeschlagen hat, so fehlt der Reflex bei $2\Theta = 5.33^\circ$ (und seine höhere Ordnungen); es tritt die Reflexserie des Einkristalls hervor. Aus der Lösung kristallisiert also (auch auf dem Substrat) die Einkristall- und nicht die Schichtphase.

Es muß also bei DIP, wie auch bei Pentacen, von einer zusätzlichen, vermutlich metastabilen Phase ausgegangen werden, in der sich die Moleküle in der Schicht mit einem etwas geringeren Neigungswinkel aufstellen als in der Einkristall-Phase und so einen größeren Netzebenenabstand ergeben. Anders als bei Pentacen treten der Schicht- und der Einkristallreflex in der Schicht nicht gemeinsam auf, sondern es tritt in der

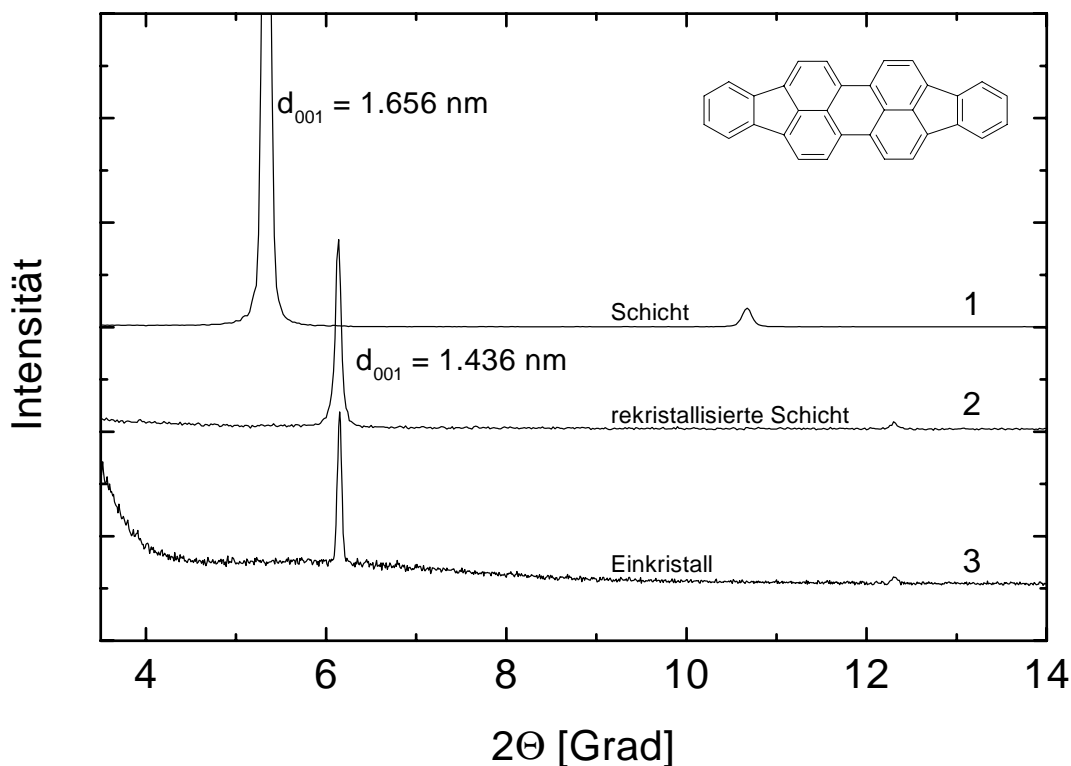


Abbildung 4.8.: Beugungsdiagramme einer 570 nm dicken DIP-Schicht (1), einer DIP-Schicht nach Rekristallisation aus Trichlorbenzol (2) und eines parallel zur (001)-Ebene orientierten Einkristalls (3). Nach der Rekristallisation aus dem Lösungsmittel Trichlorbenzol verschiebt sich der Netzebenenabstand von der Schicht-Phase zur Einkristall-Phase (von $d = 1.656$ nm zu 1.436 nm).

DIP-Schicht immer nur die metastabile Phase auf.

Schichtdicke und Ebenheit

Betrachtet man den ersten Reflex einer dünneren (als der in Abb. 4.6 gezeigten) DIP-Schicht, nämlich von ca. 40 nm; s. Abb. 4.9, so erkennt man Laue-Oszillationen, wie sie in Kap. 2.3.1 beschrieben sind. Man erwartet das Auftreten solcher Laue-Oszillationen nur bei Schichten, die einheitlich dick sind, d.h. einkristallines Schicht-für-Schicht-Wachstum aufweisen. Für rauhe Schichten werden nach Gl. 2.66 die Laue-Oszillationen rasch gedämpft. In Abb. 4.12 ist die SEM-Aufnahme einer DIP-Schicht zu sehen, welche eine recht glatte Oberfläche⁶ zeigt, im Gegensatz zu den in Abb. 4.5 dargestell-

⁶AFM-Aufnahmen, die am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart gemacht wurden, zeigten an einer solchen Schicht Stufen, die ungefähr der Länge eines DIP-Moleküls entspricht [100]

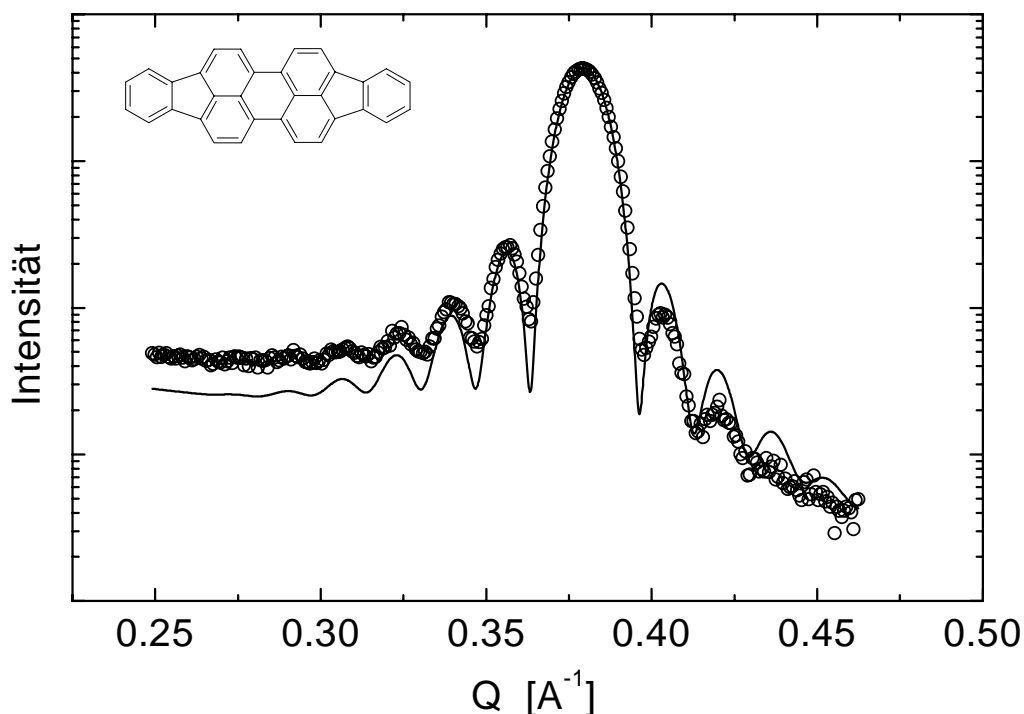


Abbildung 4.9.: Hocho aufgelöste Messung des ersten Bragg Peaks bei $2\Theta = 5.24^\circ$ der DIP-Schicht Nr.11 auf SiO_2/Si (Kreise) und die Simulation nach Gl. 2.66 (durchgezogene Linie). Deutlich sind links vom Hauptpeak 5 Laue-Oszillationen zu sehen. Daraus ergeben sich durch Simulation 24 Netzebenen, wobei die Standardabweichung der Netzebenenzahl $\Delta N = \pm 4$ beträgt. Aus $2\Theta = 5.24^\circ$ ergibt sich der Netzebenenabstand zu 1.657 nm; die Schichtdicke ergibt sich zu 40 ± 7 nm.

ten Pentacenschichten. Es sind links vom Hauptmaximum deutlich 5 Nebenmaxima zu sehen. Die Simulation nach Gl. 2.66 zeigt eine sehr genaue Übereinstimmung mit den gemessenen Positionen der Nebenmaxima, wenn man eine Netzebenenanzahl von $N = 24$ annimmt. Auch die relative Abnahme der Nebenmaximumhöhen stimmt mit der Simulation überein, wobei die ermittelte Standardabweichung der Netzebenenanzahl $\Delta N = \pm 4$ beträgt (s. Gl. 2.66). Die gemessene Intensität der Maxima wird überlagert durch die exponentiell abnehmende Intensität der Totalreflexion, die bei solch kleinen Winkeln sehr deutlich bemerkbar ist. Dies erklärt die geringere Intensität der Nebenmaxima zu größeren Winkeln, die bei der Simulation im Detail nicht berücksichtigt wurde. Das Hauptmaximum bei $2\Theta = 5.24^\circ$ entspricht einem Netzebenenabstand von 1.657 nm. Aus dem Abstand benachbarter Nebenmaxima wurde eine Schichtdicke von 40 ± 7 nm ermittelt (s. Gl. 2.64). Praktisch dieselbe Schichtdicke (39 ± 4 nm) ergibt die Auswertung einer Röntgenreflexionsmessung an dieser Schicht, die in Abb. 4.10 zu

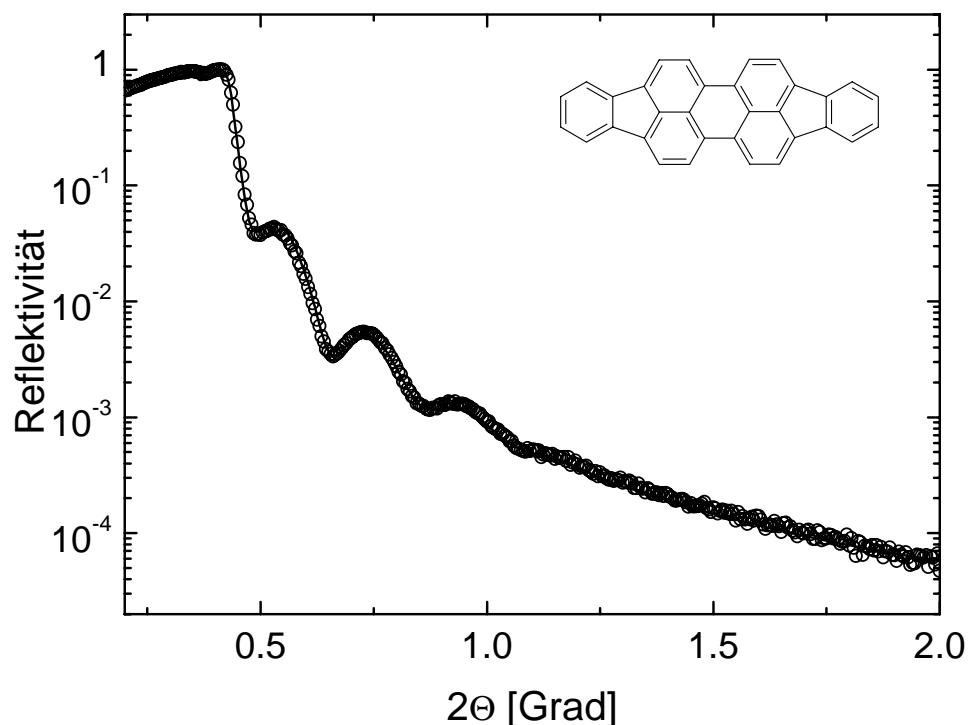


Abbildung 4.10.: Röntgenreflexionsmessung an der DIP-Schicht Probe Nr.11 (s. auch Abb. 4.9) auf SiO_2/Si (Kreise) und Simulation nach Parratt (durchgezogene Linie). Die ermittelte Schichtdicke liegt bei 39 ± 4 nm und entspricht der aus den Laue-Oszillationen ermittelten Schichtdicke.

sehen ist.

Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven des ersten Reflexes (s. Abb. 4.11) der DIP-Schichten sind im allgemeinen schmäler als die von Pentacenschichten; man erhält bei einer Substrattemperatur von $T_s = 150^\circ\text{C}$ und einer Aufdampfrate von $R = 0.1 - 0.2$ nm/s leicht eine Rockingbreite von $0.1 - 0.2^\circ$. Der kleinste ermittelte Rockingbreitenwert einer Schicht liegt bei 0.02° (Probe Nr.17). Für organische Schichten ist dies eine außerordentlich geringe Breite, was auf eine sehr hohe Parallelität der Netzebenen in der Schicht hinweist.

Zur Schichtdickenbestimmung wurde wieder die Röntgenreflexionsmessung eingesetzt, wie z.B. in Abb. 4.12 rechts bei der kristallinen Schicht Nr.03 und in Abb. 4.13 bei der amorphen Schicht Nr.20 zu sehen ist. Die letztere Schicht wurde bei einer Substrattemperatur von $T_s = -130^\circ\text{C}$ und einer Aufdampfrate von 0.09 nm/s hergestellt. Bei solch tiefen Substrattemperaturen lassen sich sehr ebene Schichten mit einer Rauigkeit von ± 0.8 nm erzeugen, was zu Kiessig-Interferenzen bis zu sehr hohen Ordnungen

führt.

Aus den Röntgenreflexionsmessungen wurde das Dekrement δ (s. Kap. 2.3.3) bestimmt. Daraus läßt sich die Elektronendichte und mittels Gl. 2.70 die Dichte ρ_{DIP} von DIP berechnen. Dies ergab eine mittlere Elektronendichte von $\rho_e = (0.41 \pm 0.02) \text{ \AA}^{-3}$ ($\delta = 4.3 \cdot 10^{-6}$) und eine mittlere Dichte von $\rho_{DIP} = (1.35 \pm 0.09) \text{ g/cm}^3$. Zwischen allen gemessenen polykristallinen Schichten und der amorphen Schicht, die in Abb. 4.13 dargestellt ist, war innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied in der Dichte festzustellen. Da die Kristallstruktur des DIP nicht bekannt ist⁷, soll zum Vergleich die Dichte von Perylen herangezogen werden: $\rho_{PER} = 1.322 \text{ g/cm}^3$ [101].

⁷Fußnote nach Fertigstellung der Arbeit: Die Kristallstruktur von DIP ist inzwischen bekannt, s. Kap.3.2.1 [83]

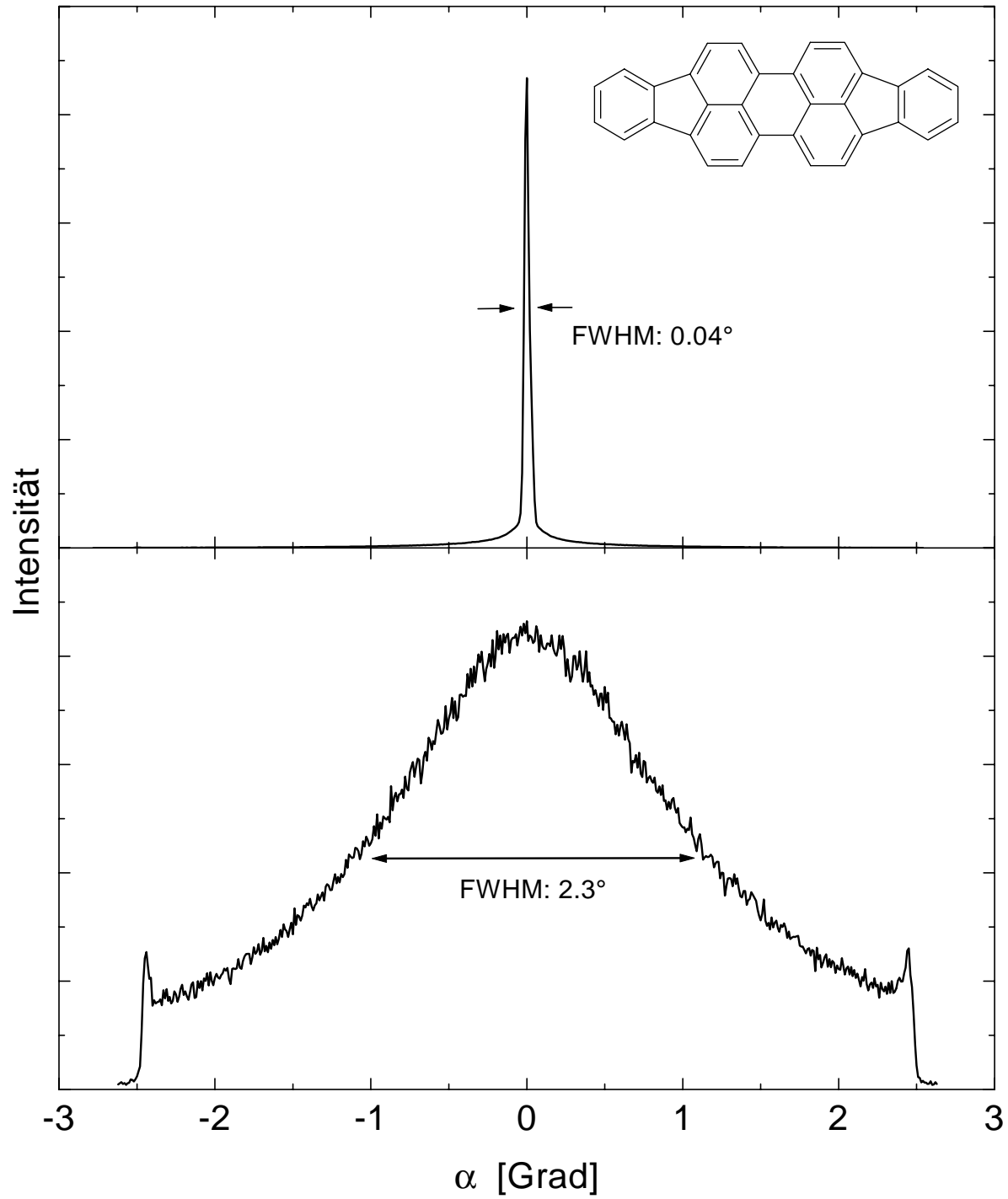


Abbildung 4.11.: Rockingkurven der Schicht Nr.21 (**unten**) und der Schicht Nr.15 (s.a. Abb. 4.6) (**oben**)

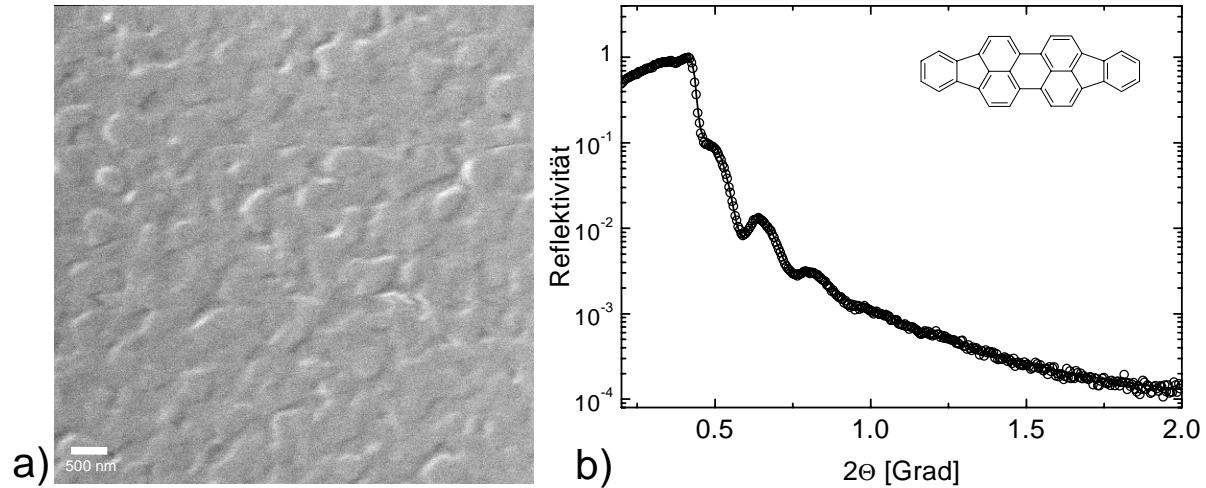


Abbildung 4.12.: a) SEM-Aufnahme der DIP-Schicht Nr.03 (s.a. Tab. B.3). Es ist eine recht ebene Schichtoberfläche zu erkennen, ohne ausgeprägte Kristallitbildung (wie in Abb. 4.5). b) Röntgenreflexionsmessung (Kreise) dieser Schicht und Anpassung (durchgezogene Linie); die Schichtdicke beträgt 46 nm und die Rauigkeit ± 4 nm, das entspricht ca. ± 2.5 Monolagen.

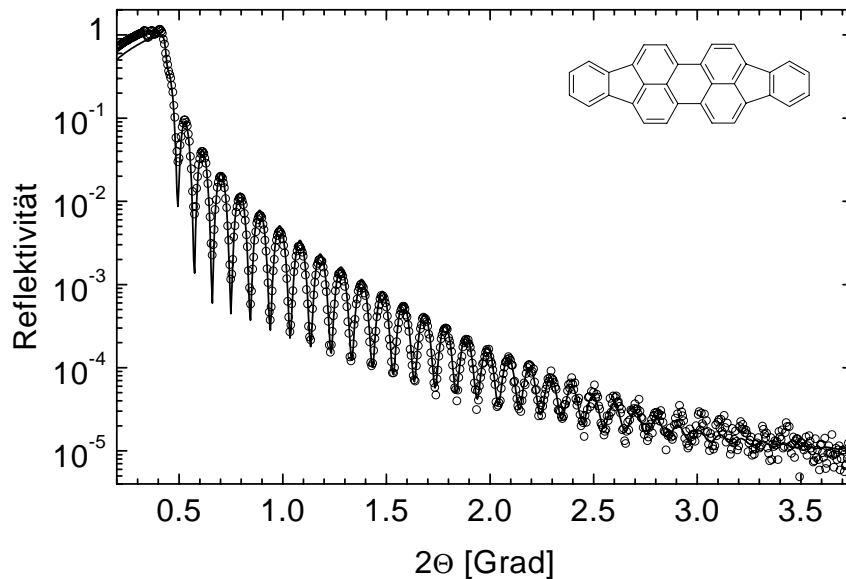


Abbildung 4.13.: Röntgenreflexionsmessung an einer bei $T_s = -130$ °C mit $R = 0.09$ nm/s aufgedampften DIP-Schicht (Nr.20) auf SiO_2/Si . Die durch Anpassung einer Fitkurve berechnete Schichtdicke beträgt 85.6 nm, die Rauigkeit der Schicht beträgt nur 0.8 nm. Diese Schicht zeigt keine Bragg-Reflexe und ist somit amorph.

4.1.3. Röntgenmessungen an Palladiumphthalocyanin

In Abb. 4.14 ist das Röntgenbeugungsdiagramm einer Palladiumphthalocyaninschicht (PdPc-Schicht) zu sehen, die bei einer Substrattemperatur von $T_s = 150^\circ \text{C}$ und einer Aufdampftrate von 0.2–0.5 nm/s auf Glas aufgedampft wurde. Diese Schicht wurde gleichzeitig mit den Dünnschichttransistoren hergestellt, deren Kennlinien in Abb. 4.2.3 gezeigt sind. Die Schicht zeigt ausschließlich die Reflexe bei $2\Theta = 6.75^\circ/13.54^\circ/20.42^\circ/27.33^\circ$, die der (200)-Ebene und ihrer höheren Ordnungen (400), (600), (800) zugeordnet werden können. Aus den Kristallstrukturdaten [85](s. Kap. 3.2.1) ergibt sich als theoretisch zu erwartende Beugungswinkel: $2\Theta = 6.70^\circ/13.43^\circ/20.21^\circ/27.05^\circ$. Der (200)-Peak kann gerade noch in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert gesehen werden, da bei kleineren Winkeln von 2Θ eine größere Meßgenauigkeit zu berücksichtigen ist als bei größeren Winkeln. Die Abweichung der anderen Reflexe muß jedoch auf einen in der Schicht gegenüber den Literatur-Einkristalldaten geringfügig veränderten Netzebenenabstand der (h00)-Ebene

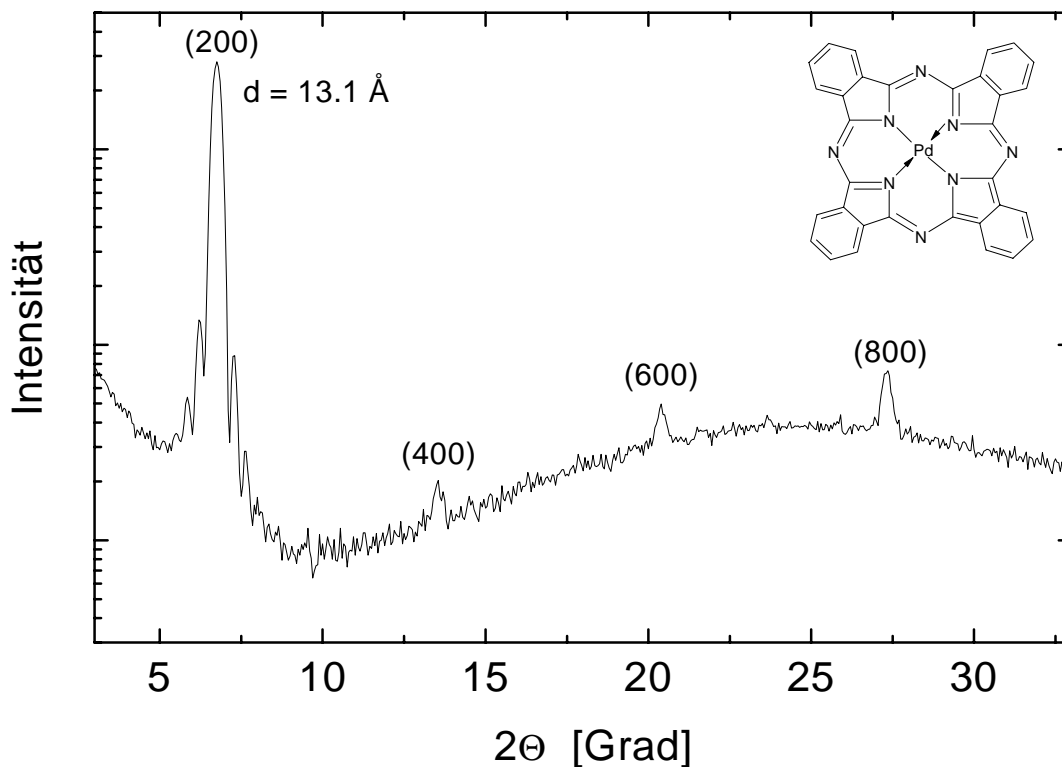


Abbildung 4.14.: Röntgenbeugungsmessung der 26 nm dicken PdPc-Schicht Nr.4 auf Glas. Die Reflexe treten bei $2\Theta = 6.75^\circ/13.58^\circ/20.39^\circ/27.33^\circ$ auf.

zurückgeführt werden. Nach den Ausführungen in Kap. 4.1.1 wurde der „beste Netzebenenabstand“ zu 1.305 nm bestimmt ($d = 13.08/6.54/4.35/3.26$ nm). Der aus den publizierten Strukturdaten [85] berechnete Netzebenenabstand beträgt 1.316 ± 0.001 nm ($d = 1.317/0.658/0.439/0.329$ nm). Die geringe Differenz könnte auf eine Mischkristall-Aufweitung durch Verunreinigungen bei der Literaturprobe hinweisen.

Am (200)-Peak der ca. 26 nm dicken Schicht sind bis zu 4 Laue-Oszillationen zu erkennen (s. Abb. 4.15), was wiederum auf eine hohe Ordnung in der Schicht hinweist. Die Simulation ist in Abb. 4.15 als durchgezogene Linie zu sehen. Die Rockingbreite

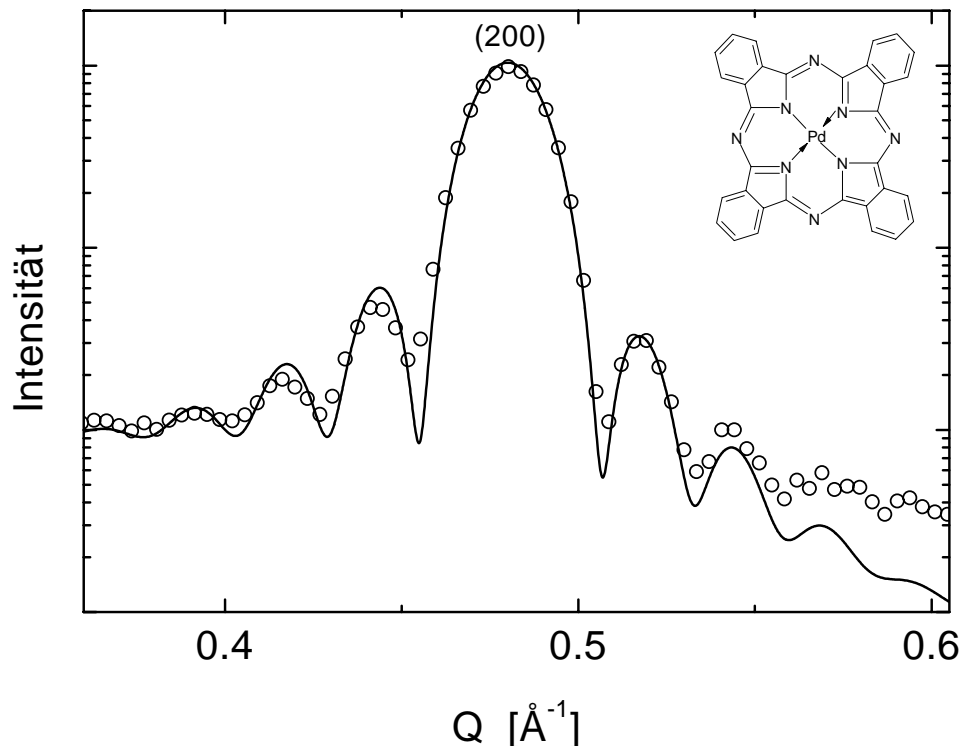


Abbildung 4.15.: Messung des ersten Bragg Peaks der PdPc-Schicht Nr.4 auf SiO_2/Si (Kreise) und Simulation nach Gl. 2.66 (durchgezogene Linie). Deutlich sind links vom Hauptpeak 4 Laue-Oszillationen zu erkennen. Aus der Simulation ergeben sich 20 Netzebenen, wobei die Standardabweichung der Netzebenenzahl $\delta N = \pm 3.7$ beträgt. Aus $2\Theta = 6.75^\circ$ ergibt sich der Netzebenenabstand zu 1.308 nm und die Schichtdicke zu 26 ± 5 nm.

dieser Schicht ist in Abb. 4.16 unten abgebildet; sie beträgt 0.46° . Die Rockingkurve der simultan auf $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ aufgedampften Schicht ist in Abb. 4.16 oben zu sehen. Diese Rockingkurve besteht aus einer Überlagerung von zwei Rockingkurven, wovon die eine eine Rockingbreite von 0.09° und die andere von 2.75° aufweist. Dies kann durch eine ungleichförmige Verteilung der Kristallite auf der Substratoberfläche zustande

kommen, bei der die Netzebenen der meisten Kristallite sehr parallel zum Substrat ausgerichtet sind, was den schmalen Peak erzeugt, und ein kleinerer Teil zunehmend gegen die Substratoberfläche verkippt ist, was für den breiteren Peak verantwortlich ist.

Abb. 4.17 zeigt eine typische SEM-Aufnahme einer PdPc-Schicht. Es sind Dendrite mit azimuthal und vertikal ziemlich regelloser Winkelverteilung zu sehen, was auf sehr viele Korngrenzen schließen lässt.

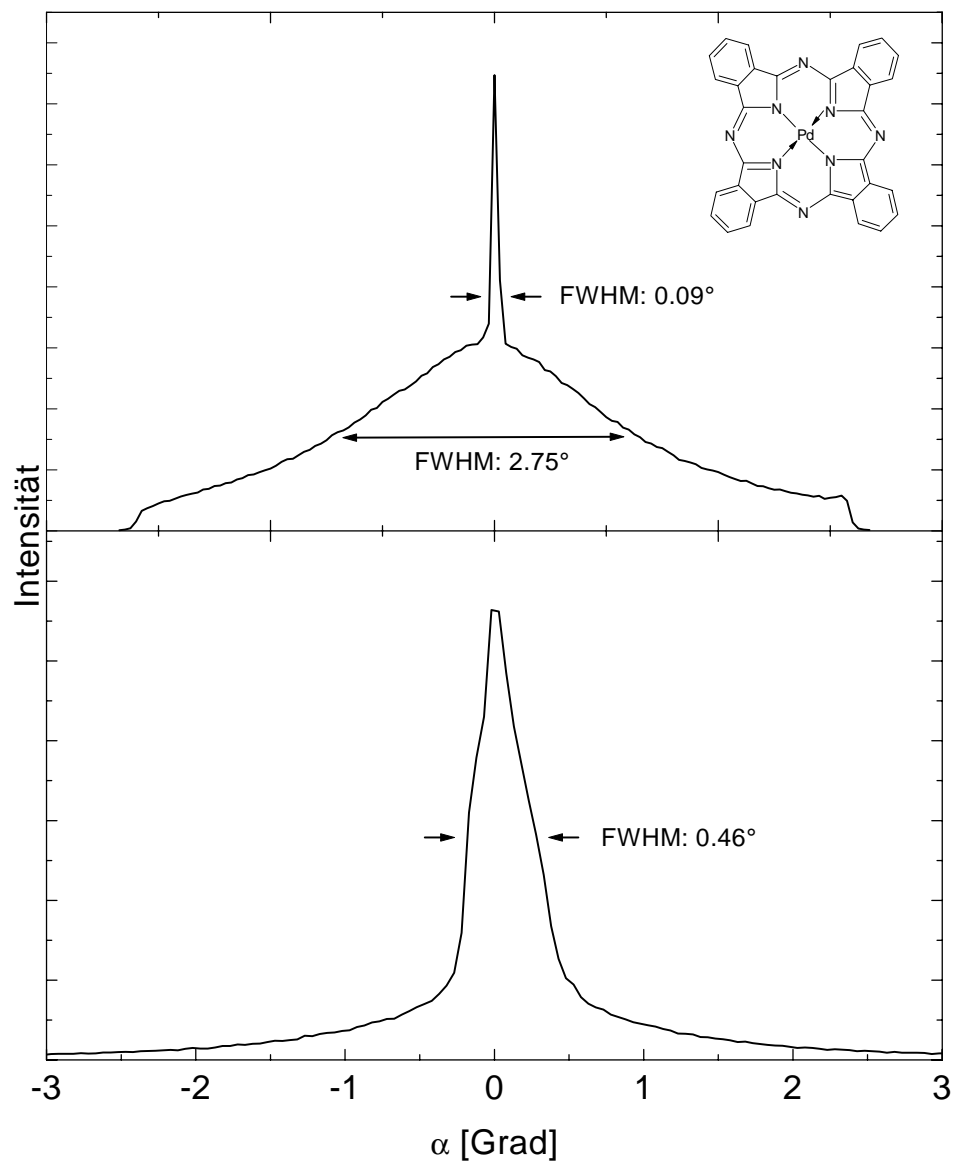


Abbildung 4.16.: Rockingkurven der PdPc-Schicht Nr.4 (s.a. Abb. 4.14) (**unten**) und einer gleichzeitig aufgedampften PdPc-Schicht Nr.5 auf $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (**oben**)

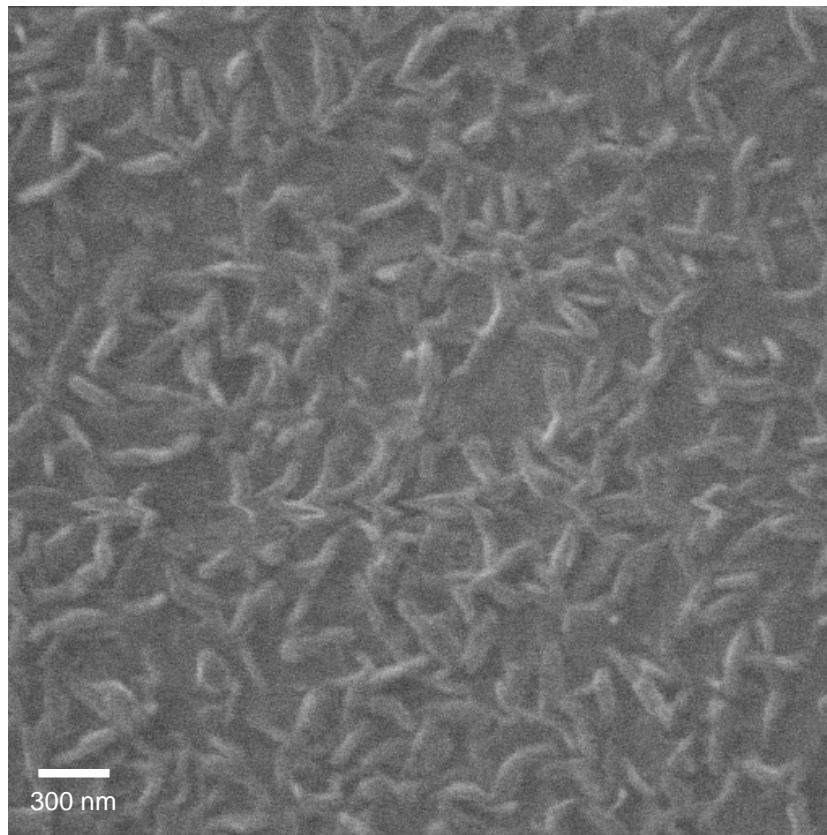


Abbildung 4.17.: SEM-Aufnahme einer 100 nm dicken PdPc-Schicht, aufgedampft bei einer Substrattemperatur von 27 °C und einer Rate von 0.025 nm/s. Es bilden sich Dendrite in regelloser Verteilung.

4.2. Messungen und Auswertungen von TFT-Kennlinien

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht der Einfluß der Schichtordnung auf die Ladungsträgertransport-Eigenschaften. Es wurde daher versucht, die Schichtordnung durch Abscheiden der Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und mit unterschiedlichen Aufdampfzeiten zu beeinflussen (vergl. [6] und [7]). Außerdem wurde versucht, die Schichtordnung in den fertigen Schichten durch Erhitzen der Probe zu beeinflussen. Die TFT-Messungen wurden in der Präparationskammer in situ unter HV, bei einem typischen Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt. Erst nach Abschluß der Messungen unter HV wurde die Kammer mit technischem Sauerstoff⁸ belüftet, um eventuelle Auswirkungen des Sauerstoffs auf die Ladungsträgertransporteigenschaften zu untersuchen. Es ist nämlich bekannt, daß in einigen organischen p-Typ Halbleitern auch bei einer Gatespannung von $U_G = 0$ ein Drainstrom I_D gemessen wird [77], [102]. Die Ursache für dieses Verhalten ist oft unbeabsichtigtes Dotieren der organischen Schicht [103].

Oft wurde bei großen Gatespannungen ein Leckstrom zwischen Source- und Gateelektrode oder zwischen Drain- und Gateelektrode registriert. Daraus resultierte ein negativer Drainstrom ohne Anlegen einer Drainspannung ($U_D = 0$ V) (s. Abb. 4.27). In solchen Fällen wurde die Beweglichkeit im Sättigungsbereich bestimmt, in dem der Leckstrom nur noch einen sehr kleinen Einfluß hat. Ein Leckstrom I_G entsteht nicht nur durch einen Stromfluß über die Isolatorschicht, sondern auch, wenn das gesamte Substrat mit der aktiven organischen Schicht bedampft wird: Ursprünglich wurde das organische Material auch in dem Gebiet außerhalb des Zwischenraums zwischen der Source- und der Drain-Elektrode großflächig aufgebracht. Es konnte deshalb ein parasitärer Strom auftreten, der u.a. über den Rand des Substrats hinweg zwischen Drain- und Gatekontakt floß. In diesen Fällen wurde der parasitäre Gatestrom separat gemessen und von I_D abgezogen. Um ein Bedampfen der Randbereiche zu verhindern wurde später der unstrukturierte Bereich durch eine Maske abgeschattet, woraufhin kein Leckstrom mehr durch den Randbereich beobachtet wurde. Der Fehler für die Beweglichkeitsbestimmung zwischen einem so korrigierten und unkorrigierten Datensatz betrug weniger als 3 %, wohingegen die Abweichungen von Messungen, die an verschiedenen Tagen am selben TFT vorgenommen wurden, mehr als 10 % betragen konnten.

⁸UN1072 Sauerstoff, EWG-Nr. 231-956-9

4.2.1. Messungen an Pentacen

Zunächst wurde zur Ermittlung der Ladungsträgerdichte eine Leitfähigkeitsmessung der Pentacenschichten vorgenommen. Diese wurde bei einer Gatespannung von 0 V und einer Drainspannung von -1 V durchgeführt, um den Einfluß der Gateelektrode auf die halbleitende Schicht möglichst klein zu halten. Die Leitfähigkeit lag meist zwischen $4 \cdot 10^{-11}$ und $9 \cdot 10^{-11}$ S/cm. Mit den aus den TFT-Kennlinienfeldern berechneten Beweglichkeiten (s. Tab. B.1) wurden die Ladungsträgerdichten ermittelt; sie betragen zwischen 10^{11} – 10^{12} $1/\text{cm}^3$. Die Ursache dieser Grundleitfähigkeit ist im Detail nicht bekannt.

In Abb. 4.18 ist das typische Kennlinienfeld eines Pentacen Dünnschichttransistors zu sehen. Der Kennlinienverlauf, der sich mit zunehmender negativer Gatespannung ergibt, läßt eindeutig auf eine Anreicherungsschicht positiver Ladungsträger schließen. Die Kennlinien zeigen ausgeprägte Sättigung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ ergibt

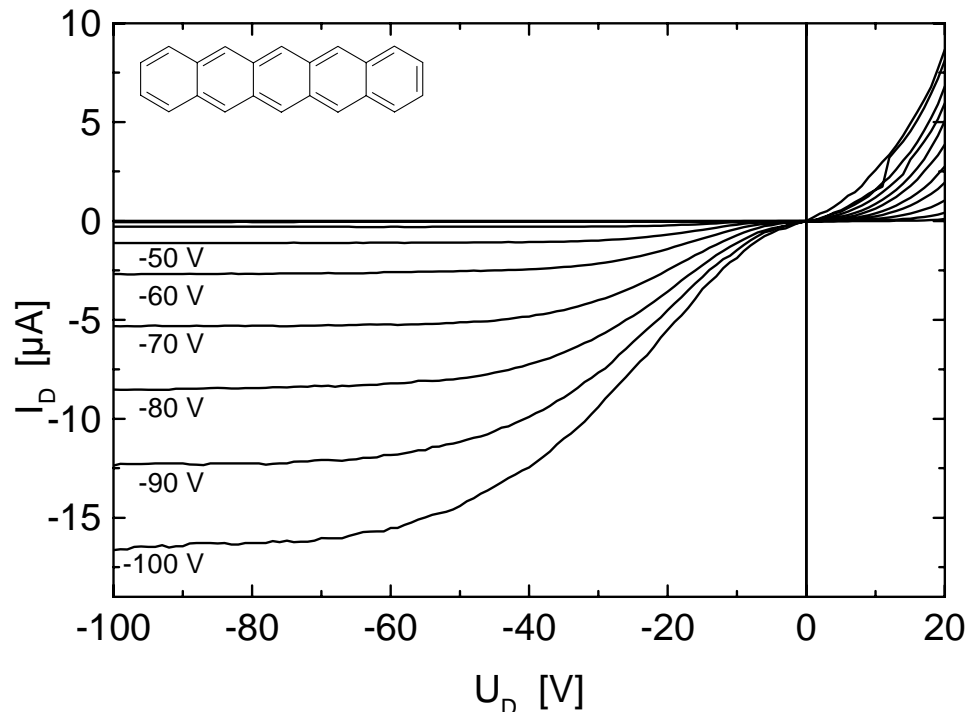


Abbildung 4.18.: Kennlinienfeld eines Pentacen-TFTs (Probe Nr.09) mit $L = 35 \mu\text{m}$, $z = 2 \text{ mm}$ und $c_i = 12.8 \text{ nF/cm}^2$; die Schichtdicke beträgt 52 nm. Die Drainspannung wurde in -1 V-Schritten von +20 bis -100 V, bei Gatespannungen (in -10 V-Schritten) von 0 bis -100 V durchgeführt.

sich durch die Auftragung der Wurzel aus dem Sättigungsstrom über der Gatespan-

nung (s. Gl. 2.40), die in Abb. 4.19 gezeigt ist zu $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$; die Kurve steigt ab einer Gatespannung von -40 V linear an, was nach Kap. 2.2.2 und Gl. 2.34 zu einer extrapolierten, negativen Schwellspannung $U_0 = -32 \text{ V}$ führt und einen Hinweis auf eine gatespannungsabhängige Beweglichkeit gibt (s. Kap.2.2.2). Die La-

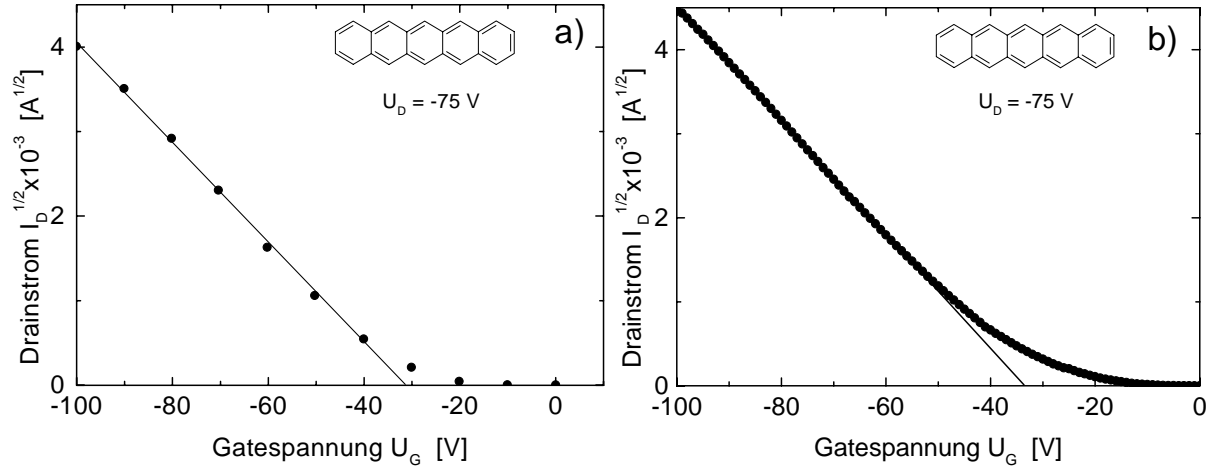


Abbildung 4.19.: Wurzel aus dem Drainstrom über der Gatespannung a) der Messung aus Abb. 4.18, Beweglichkeit $\mu = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, Schwellspannung $U_0 = -32 \text{ V}$; b) einer Messung am selben Transistor mit konstanter Drainspannung $U_D = -75 \text{ V}$ und einer Gatespannung von 0 bis -100 V

dungsträgerbeweglichkeit für denselben Transistor, bestimmt im linearen Bereich bei $U_D = -20 \text{ V}$ nach Gl. 2.41, ergibt $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Während in Abb. 4.19 a) die aus Abb. 4.18 im Sättigungsbereich entnommenen Drainstromwerte I_D über der Gatespannung aufgetragen sind, wurde in Abb. 4.19 b) bei einer festen Drainspannung von $U_D = -75 \text{ V}$ (d.h. im Sättigungsbereich) die Gatespannung U_G von 0 bis -100 V verändert. Die Kurven sind bis auf einen um ca. 20% höheren Absolutwert des Drainstromes gleich (s. zum Vgl. Abb. 4.19 a und b). Dies ist auf Hystereseeffekte zurückzuführen, auf die weiter unten eingegangen wird.

Gatespannungsabhängige Beweglichkeit

Die im linearen Bereich ermittelten Beweglichkeitswerte ergaben sich gewöhnlich ungefähr doppelt so groß wie die aus dem Sättigungsbereich berechneten, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [95] steht. Nach den Ausführungen in Kap. 2.2.2 ist die tatsächliche Ladungsträgerbeweglichkeit gatespannungsabhängig, was in Abb. 4.20 zu sehen ist. Zur Bestimmung der gatespannungsabhängigen Beweglichkeit

wird der Drainstrom I_D bei einer konstanten Drainspannung U_D im linearen Bereich bei variierter Gatespannung U_G gemessen. Die Beweglichkeit erhält man durch diskrete Ableitung des Drainstromes I_D nach der Gatespannung U_G unter Anwendung von Gl. 2.41. Der Herleitung, die zu Gl. 2.40 führt, liegt jedoch eine konstante Beweglichkeit

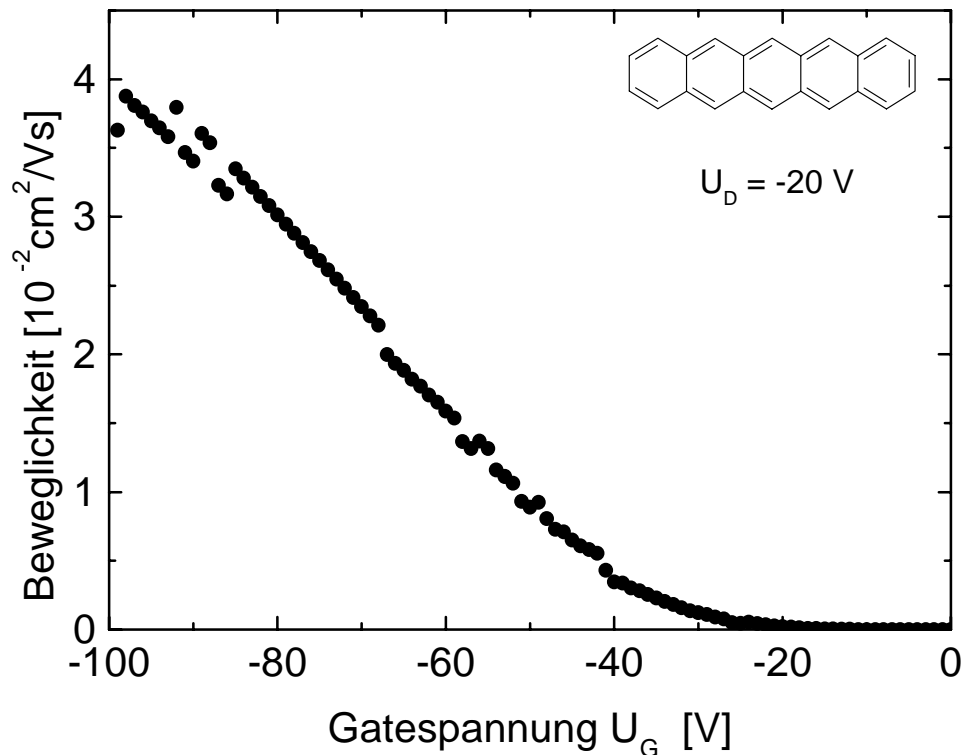


Abbildung 4.20.: Veränderung der Beweglichkeit mit der Gatespannung für den TFT aus den Abb. 4.18 und 4.19. Die Beweglichkeit wurde nach Gl. 2.41 im *linearen Bereich* durch Messung des Drainstromes bei einer konstanten Drainspannung von $U_D = -20$ V bestimmt.

zugrunde, daher sind die aus dem linearen Bereich ermittelten Ergebnisse nach Gl. 2.41 verlässlicher (s.a. [27], [44], [43], [95]). Um die höheren Beweglichkeitswerte zu erklären, die im linearen Bereich im Vergleich zum Sättigungsbereich ermittelt werden, kann man die Situation der Ladungsträgerdichte entlang des Anreicherungskanals betrachten. Im linearen Bereich ist das E-Feld in y-Richtung sehr viel größer als das in x-Richtung (s. Abb. 2.2), so daß die gesamte Source-Drain-Strecke L homogen angereichert ist und kein Bereich besteht, in dem die Ladungsträger lokal eine geringere Dichte (noch) ungefüllter Traps „sehen“. Im Sättigungsbereich entsteht von der Drainelektrode ausgehend eine Verarmungszone, in der (lokal) das Fermi-Niveau über das Löcher Trap-Niveau nach oben verschoben wird (s. Abb. 2.3), so daß dort Traps entleert werden; d.h. weni-

ger Fallen sind gefüllt, mehr ungefüllte Haftstellen stehen zur Verfügung, Ladungsträger können in der Nähe der Drainelektrode wieder verstärkt von flachen Haftstellen eingefangen werden, was deren Beweglichkeit verringert. Als Konsequenz ist die Beweglichkeit in der Nähe der Drainelektrode geringer als in der Nähe der Sourceelektrode; die im Sättigungsbereich ermittelten Beweglichkeiten sind damit insgesamt geringer als die im linearen Bereich ermittelten.

Hysterese

Bei allen in dieser Arbeit gemessenen Transistoren trat eine starke Hysterese im Kennlinienverlauf auf. In Abb. 4.21a ist der Gatesweep für einen TFT der Probe Nr.10 gezeigt. Hierbei wurde die Gatespannung zuerst von 0 bis -80 V in -1 V-Schritten erhöht und danach wieder bis 0 V zurückgefahren (Pfeile markieren die Richtung). Die Drainstromwerte beim Zurückfahren der Gatespannung liegen immer unter den Werten beim Hochfahren. Ebenso liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit für die Kurve beim Hochfahren der Gatespannung immer unter denen beim Herunterfahren (hier $2.0 \cdot 10^{-2}$ und $2.3 \cdot 10^{-2}$ cm^2/Vs). Die beobachtete Hysterese besteht also immer in einer Verminderung des Drainstroms beim Herunterfahren gegenüber dem beim Hochfahren gemessenen. Eine Abnahme des Drainstromes mit der Zeit läßt sich auch beobachten, wenn dieser bei fester Drain- und Gatespannung gemessen wird [27], [59]. Abb. 4.21b zeigt die Kennlinien eines Transistors (Probe Nr.09, $L = 35$ μm , $z = 2$ mm, $c_i = 12.8$ nF/ cm^2) bei einer Gatespannung von -100 V vor und nach einer Belastung mit $U_G = -110$ V für ca. 2 min. Deutlich nimmt der Drainstrom bei erneuter Messung nach vorausgegangener Belastung ab. Es ist daher nach einer Belastung mit einer negativen Gatespannung ein höherer Gatespannungswert nötig um den gleichen Drainstromwert wieder zu erreichen wie vor der Belastung, d.h. die Schwellspannung U_0 verschiebt sich nach einer Belastung zu größeren Werten (für den TFT in Abb. 4.21a von -45 V zu -48 V, s.a. Abb. 4.23). Da mit der gleichen Gatespannung immer die gleiche Ladungsträgerzahl influenziert wird, heißt dies, daß die Ladungsträger in weniger beweglichen Zuständen eingefangen werden. Beim Herunterfahren der Gatespannung sind also mehr Ladungsträger getrappt (Haftstellenbefreiung ist langsam) als beim Hochfahren und man mißt daher kleinere Ströme; sukzessive sind die Ströme in steigendem Relativanteil zu klein. Daraus resultiert eine größere Steigung und folglich Beweglichkeit. Umgekehrt nimmt der Drainstrom bei Gatespannungserhöhung wegen trapping unterproportional zu, was

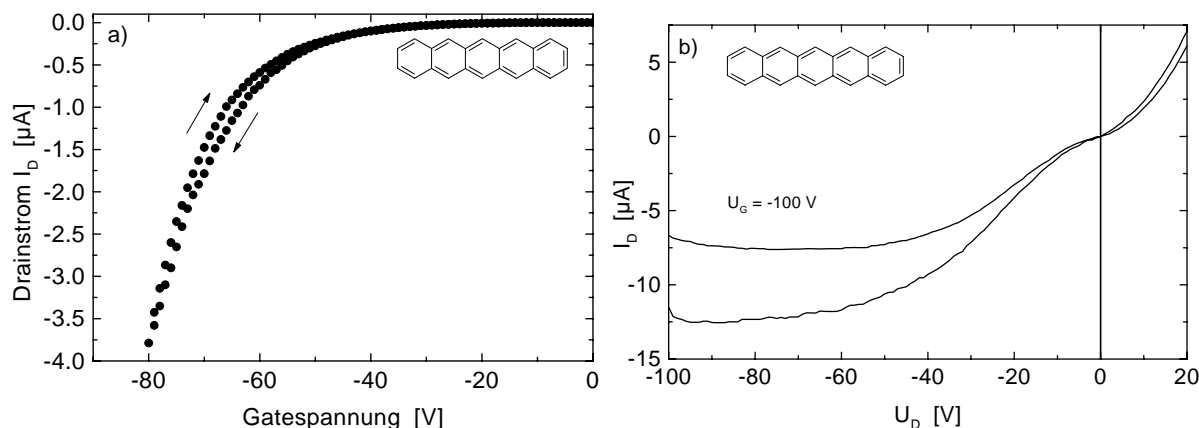


Abbildung 4.21.: Darstellung der Hysterese bei einem Pentacen-TFT gemessen unter einem Vakuum von $6 \cdot 10^{-9}$ mbar. **a)** Probe Nr.10: Die Gatespannung wurde bei einer Drainspannung von -70 V (im Sättigungsbereich) erst von 0 bis -80 V in -1 V-Schritten erhöht und danach wieder bis 0 V zurückgefahren. **b)** Hysterese des TFTs (Probe Nr.09) der auch in Abb. 4.18 dargestellt ist: Kennlinie bei $U_G = -100$ V vor und nach Belastung mit $U_G = -110$ V

eine kleinere Beweglichkeit zur Folge hat (s.a. Kap. 4.2.2 „Hysterese“). Wird der TFT für 1–2 Stunden ohne angelegte Gatespannung sich selbst überlassen, dann erhält man wieder die ursprünglich gemessene Kennliniencharakteristik. Man erhält sofort wieder die ursprüngliche Kennlinie, wenn man eine positive Gatespannung von ca. $+10$ V anlegt. Daraus kann man schließen, daß bei einer negativen Gatespannung die Ladungsträger in weniger beweglichen Zuständen eingefangen werden, aus denen sie langsam relaxieren, wenn keine Gatespannung anliegt, und aus denen sie bei einer angelegten positiven Gatespannung verdrängt werden. Dieser physikalische Sachverhalt wird in nichtflüchtigen Speicherelementen (Nonvolatile Memory Devices), die nach dem MIOS⁹-Prinzip konstruiert sind, ausgenutzt. In solchen Speicherbauteilen kann Ladung über 100 Jahre verbleiben [48]. In den hergestellten TFTs wurde eine Verweilzeit von einigen Stunden bis Tagen beobachtet. In Abb. 4.22 und Abb. 4.23 erkennt man, daß mit zunehmender Temperatur des TFTs der Hystereseeffekt größer wird. Gleichzeitig steigt die Schwellspannung mit zunehmender Temperatur an (von ca. -40 V bei -100 °C auf ca. -47 V bei $+70$ °C). Der Hystereseeffekt ist bei geringer Temperatur kleiner als bei höherer, was bedeutet, daß bei kleiner Proben temperatur beim Herunterfahren der Gatespannung eine ähnlich große Zahl frei beweglicher Ladungsträger vorhanden sind wie beim Hochfahren von U_G . Wohingegen bei höherer Proben temperatur weniger freie

⁹Metal-Insulator-Oxide-Semiconductor

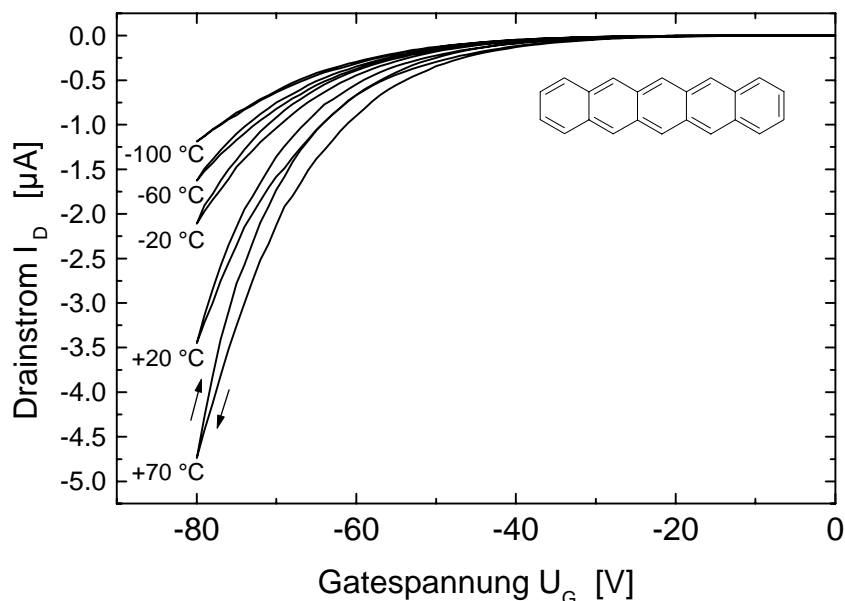


Abbildung 4.22.: Probe 10 TFT4: Gatesweeps bei verschiedenen Probentemperaturen von $U_G = 0$ bis -80 V und von $U_G = -80$ bis 0 V. Deutlich ist mit zunehmender Temperatur ein zunehmender Hystereseeffekt zu erkennen.

Ladungsträger beim Herunterfahren von U_G zum Drainstrom beitragen als beim Hochfahren von U_G . Da die Schwellspannung ein Maß für die vorhandene Fallendichte ist, bedeutet der gleichzeitige Anstieg der Schwellspannung mit zunehmender Temperatur, daß bei höherer Probentemperatur eine höhere Fallendichte besteht als bei geringerer Probentemperatur. Darauf wird noch einmal im Rahmen der Diskussion s. Kap. 5 unter "Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit,, eingegangen.

Einfluß von Sauerstoff

Da Sauerstoff in die Pentacenschicht eindiffundieren kann und als Akzeptor gegenüber den Pentacen-Molekülen wirken sollte, wird erwartet, daß unter Sauerstoffeinwirkung die Leitfähigkeit in der Schicht steigt und die Beweglichkeit zunimmt, da durch eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte das Fermi-Niveau so verschoben wird, daß mehr Traps gefüllt sind und damit die Beweglichkeit erhöht. Ein Belüften des Rezipienten mit technischem Sauerstoff führte aber zu keiner erkennbaren Veränderung der Kennliniencharakteristik, d.h. die Beweglichkeit und die Leitfähigkeit blieb im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Dimitrakopoulos et al. berichten jedoch in [95] von einem Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Leitfähigkeit in Pentacen unter Sauer-

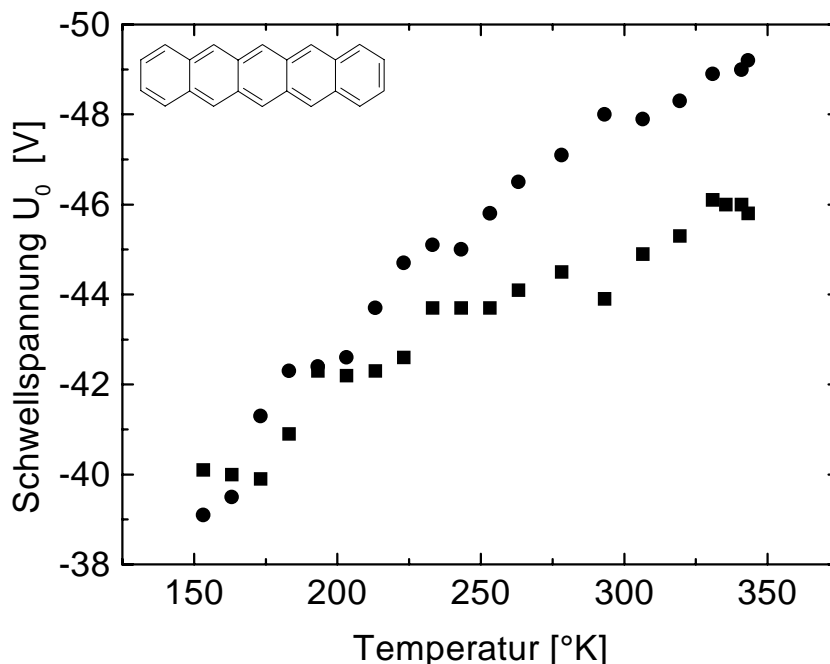


Abbildung 4.23.: Probe Nr.10 TFT4: Schwellspannung U_0 in Abhängigkeit von der Temperatur. Gatesweep von $U_G = 0$ bis -80 V (Quadrate) und von $U_G = -80$ bis 0 V (Kreise). Die Schwellspannung steigt mit zunehmender Temperatur an.

stoffatmosphäre. Erst eine zweimalige Erwärmung der Probe auf ca. 75 °C unter Sauerstoffatmosphäre für jeweils 20 Minuten ergab eine deutliche Erhöhung der Beweglichkeit. Im Beispiel von Abb. 4.24 steigt die Beweglichkeit von $1.8 \cdot 10^{-4}$ auf $1.4 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs . Bei einer Temperatur von ca. 75 °C beginnt das Abdampfen der Pentacen-Moleküle von der Substratoberfläche (s. Thermodesorptionsspektrum von Pentacen im Anhang Abb. D.1). Da die Erwärmung anderer Proben unter Vakuum keine Veränderungen zeigte, ist nicht ganz eindeutig ob die Erwärmung zu einem Annealing der organischen Schicht geführt hat, die einige Gitterbaufehler beseitigte oder ob der Sauerstoff durch die Erwärmung leichter in die Schicht eindiffundiert ist und so eine Dotierung erst ermöglichte. Die Leitfähigkeit (10^{-11} S/cm) zeigt jedoch keine Veränderung, was darauf hinweist, daß keine Dotierung sondern eher ein Annealing der Schicht erfolgt ist. Eine systematische Untersuchung der Einwirkung von Sauerstoff und Wärme auf die Pentacen-TFTs wurde nicht vorgenommen.

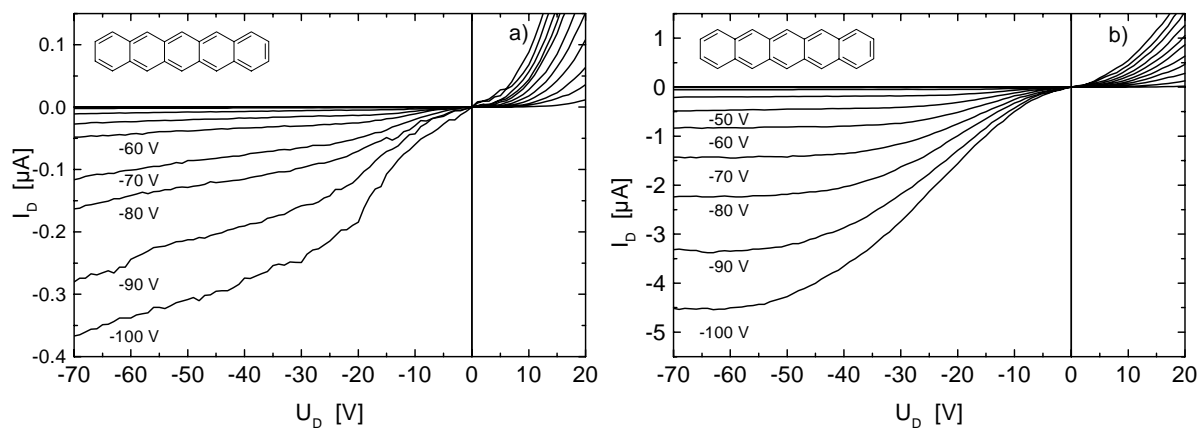


Abbildung 4.24.: Kennlinienfelder eines Pentacen-TFTs mit $L = 25\text{ }\mu\text{m}$, $z = 2\text{ mm}$, $c_i = 12.8\text{ nF/cm}^2$ (Probe Nr.07), Gatespannung variiert in -10 V -Schritten von 0 bis -100 V ; **a)** Messung in situ unter Vakuum ($p = 2 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$). Die Beweglichkeit beträgt $1.8 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellspannung -27 V . **b)** Messung nach zweimaligem Erhitzen des TFTs auf $75\text{ }^\circ\text{C}$ in Sauerstoffatmosphäre, die Beweglichkeit beträgt $1.4 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellspannung -23 V .

Temperaturabhängigkeit

Um bei tieferen Temperaturen nennenswerte Drainströme messen zu können, wurde die Beweglichkeit im Sättigungsbereich bei einer Drainspannung von $U_D = -70\text{ V}$ bestimmt. Der durchgeführte Temperaturbereich erstreckte sich von 150 bis 350 K . Eine höhere Temperatur hätte ein Abdampfen der Pentacen-Schicht zur Folge gehabt (s. Abb. D.1). Die Beweglichkeit ändert sich in diesem Temperaturbereich über eine Größenordnung. Hopping-Modelle führen nach Gl. 2.15 zu einem linearen Zusammenhang zwischen $\ln \mu$ und $\frac{1}{T^n}$. Abb. 4.25 zeigt das Ergebnis der Messung in Arrhenius-Auftragung (mit $n = 1$), woraus sich eine Aktivierungsenergie von 50 meV ergibt. Ein solch kleiner Wert weist auf flache Haftstellen hin.

Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Rockingkurvenbreite

Die Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten aller gemessenen Pentacen-TFTs liegen zwischen $1.4 \cdot 10^{-7}$ und $6 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Auf der Suche nach dem Grund für diese starke Variation wurde die Kristallitgröße als maßgeblichen Parameter in Betracht gezogen. Eine Auftragung der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße (s. Anhang Abb. E.1) ließ jedoch keinen Zusammenhang erkennen. Es besteht aber ein enger Zusammenhang der Ladungsträgerbeweglichkeit mit der Rockingbreite des Pentacen

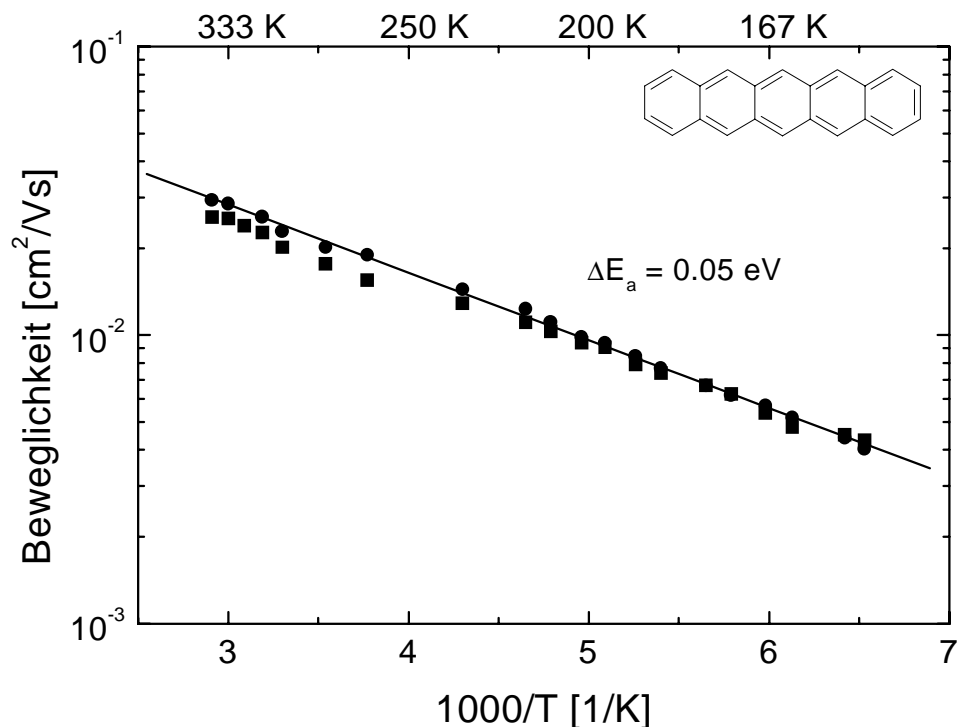


Abbildung 4.25.: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit eines Pentacen-TFTs der Probe 10 TFT4: Die verschiedenen Symbole stellen die Messung bei einem Gate-sweep von $U_G = 0$ bis -80 V (Quadrate) und von $U_G = -80$ bis 0 V dar (Kreise).

(001)-Röntgenpeaks. Abb. 4.26 zeigt die ermittelten Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Rockingbreite. Mehrere Beweglichkeitswerte für eine Rockingkurvenbreite entsprechen verschiedenen Transistoren, die sich auf demselben Substrat befanden (Charge). Die Beweglichkeiten verschiedener TFTs auf einer Probe (Charge) variierte dabei um bis zu zwei Größenordnungen, wobei mit abnehmender Rockingbreite die Beweglichkeit innerhalb von ca. 4° um 4 Größenordnungen ansteigt, wenn die Maximalwerte der gemessenen Beweglichkeiten für die jeweiligen Rockingbreiten betrachtet werden. Ein besonders starker Anstieg der Beweglichkeiten ist bei Rockingbreiten zwischen 0° und 1° zu beobachten.

In den Tabellen B.1 und B.2 sind die Aufdampfparameter der hergestellten Proben mit den Ergebnissen der Schichtcharakterisierung durch Röntgenbeugung und den gemessenen Beweglichkeiten zusammengefasst.

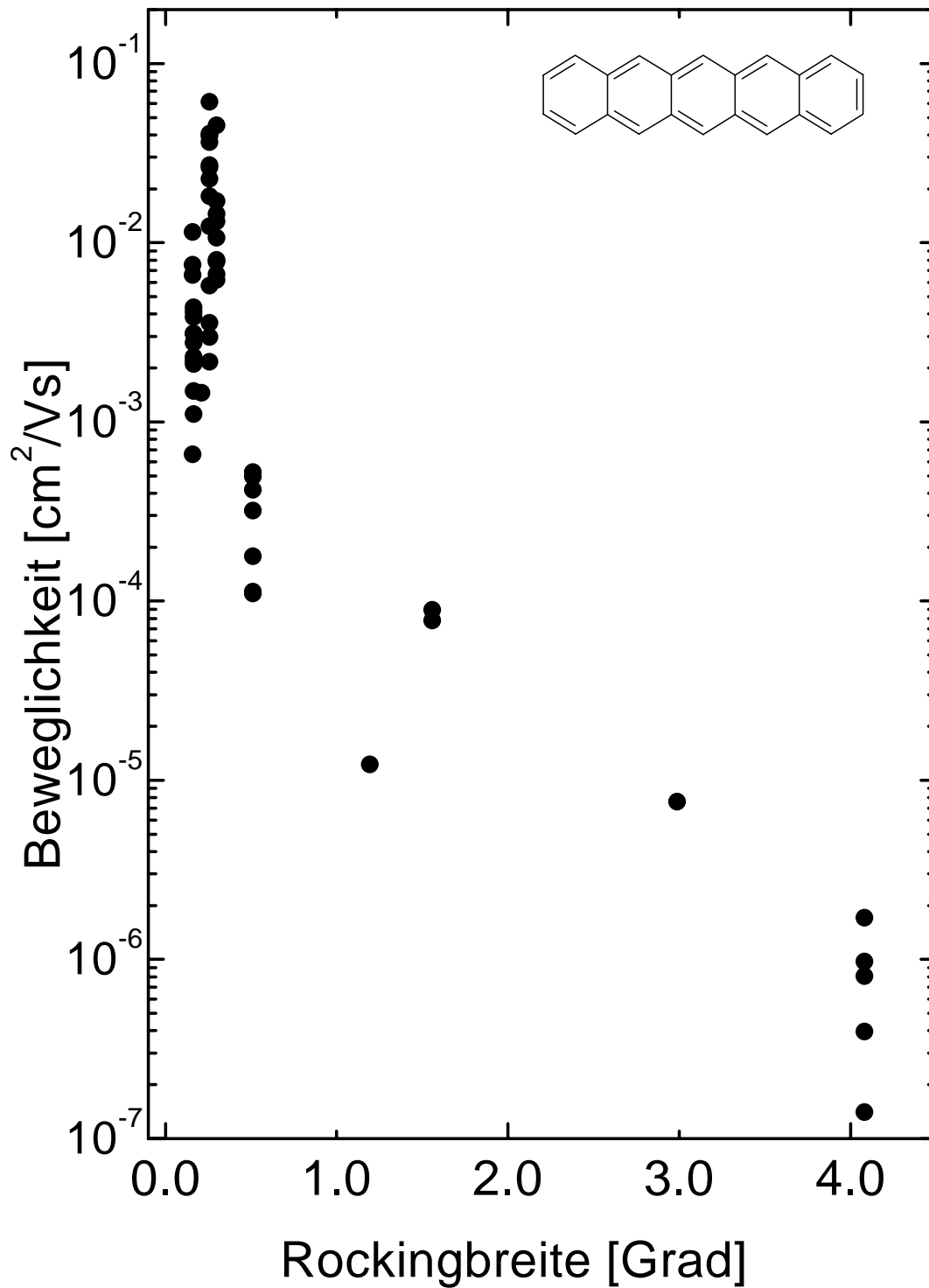


Abbildung 4.26.: Die Feldeffekt-Löcherbeweglichkeiten in Abhängigkeit von der Rockingbreite des Pentacene (001)-Röntgenbeugungspeaks. Verschiedene Ladungsträgerbeweglichkeiten derselben Rockingbreite geben die Streubreite für verschiedene Feldeffekttransistoren einer Charge wieder.

4.2.2. Messungen an Diindenoperylen

In Abb. 4.27 ist ein typischer Kennlinienverlauf eines DIP-TFTs wiedergegeben. Der Kennlinienverlauf mit zunehmender negativer Gatespannung läßt eindeutig auf eine Anreicherungsschicht positiver Ladungsträger in der organischen Schicht schließen. Die Kennlinien weisen einen Sättigungsbereich (Bereich „sat“ in Abb. 4.27) und einen linearen Bereich („lin“) auf und zeigen typischerweise bei kleinen Drainspannungen eine nicht-lineare Anlaufcharakteristik („nl“), die von einem nichtohmschen Kontakt zwischen organischem Material und Au-Elektrode herrührt. Dieser Aspekt wird in Kap. 3.2.3 behandelt. Die ermittelten Leitfähigkeiten schwanken statistisch um über eine Größenordnung von $1 \cdot 10^{-11}$ bis $8 \cdot 10^{-10}$ S/cm². Die daraus ermittelten Ladungsträgerdichten nach $\sigma = p \cdot e \cdot \mu$ belaufen sich auf ca. 10^{10} cm⁻³.

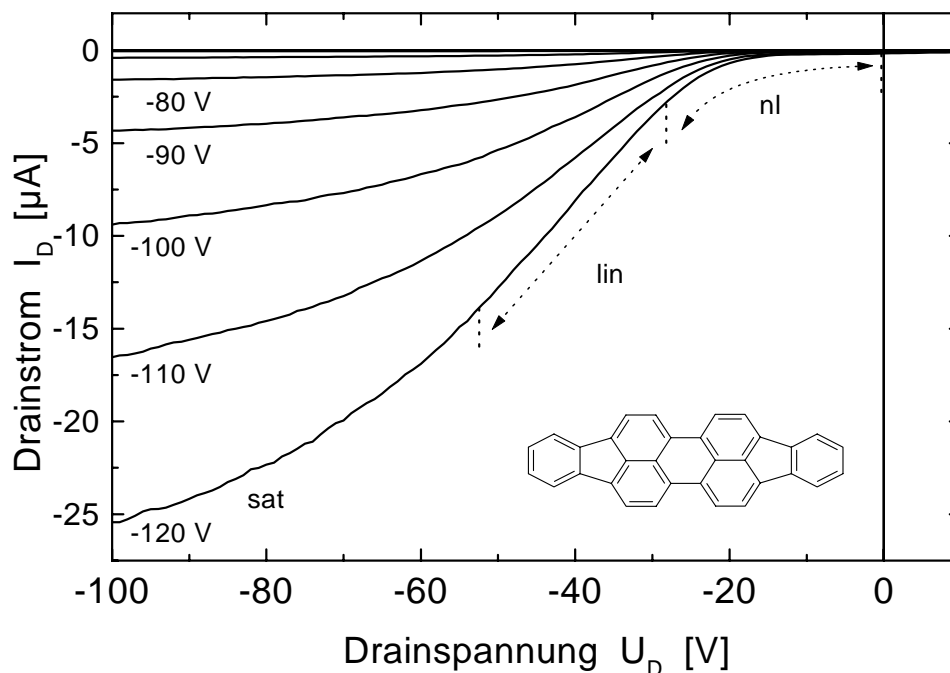


Abbildung 4.27.: Kennlinienfeld eines DIP-TFTs (Probe Nr. 18) mit $L = 15 \mu\text{m}$, $z = 2 \text{ mm}$ und $c_i = 8.1 \text{ nF/cm}^2$, die Schichtdicke beträgt 49 nm . Die Drainspannung wurde in 1 V -Schritten von $+20$ bis -100 V , bei Gatespannungen von 0 bis -120 V (in -10 V -Schritten) variiert. „nl“ nicht linearer-, „lin“ linearer-, „sat“ Sättigungsbereich

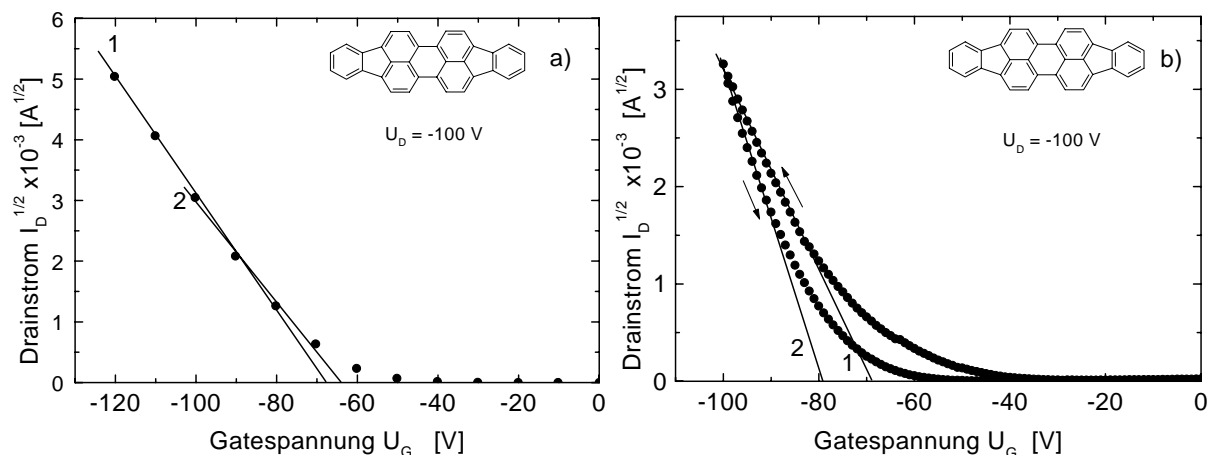


Abbildung 4.28.: Wurzel aus dem Drainstrom über der Gatespannung **a)** der in Abb. 4.27 dargestellten Messungen, Beweglichkeit $\mu = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, Schwellspannung $U_0 = -69 \text{ V}$ für Steigung 1 und Beweglichkeit $\mu = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, Schwellspannung $U_0 = -68 \text{ V}$ für Steigung 2; **b)** Hystereseeffekt gemessen am selben TFT, mit konstanter Drainspannung $U_D = -100 \text{ V}$ und einer Gatespannung von 0 bis -100 V , Beweglichkeit $\mu = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Schwellspannung $U_0 = -71 \text{ V}$ für Steigung 1 und Beweglichkeit $\mu = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und Schwellspannung $U_0 = -79 \text{ V}$ für Steigung 2

Gatespannungsabhängige Beweglichkeit

Die Gatespannungsabhängigkeit in den DIP-TFTs ist in Abb. 4.28a) gezeigt. Trägt man die Wurzel aus dem Sättigungsstrom über der Gatespannung auf und bezieht nur die Werte von -70 bis -100 V (Steigung 2) in die Berechnung mit ein, so ergibt sich eine Beweglichkeit von $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bestimmt man die Beweglichkeit unter Einbeziehung der Gatespannungswerte von -80 bis -120 V , dann steigt die Beweglichkeit leicht auf $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Die Beweglichkeit ist also bei kleinen Gatespannungen gatespannungsabhängig; sie steigt mit zunehmender Gatespannung, und geht erst ab einer bestimmten Schwellspannung in einen konstanten Wert über (s.a. [44], [43]).

Hysteresese

Wie auch die DIP-Transistoren weisen die Pentacen-Transistoren einen Hystereseeffekt auf (s. Abb. 4.28b), der sich in analoger Weise verhält, wie der in Kap.4.2.1 beschriebene. Wie in Abb. 4.28b) zu sehen erhält man einem Gatesweep von 0 bis -100 V erhält man eine „Steigung 1“, aus der sich die Beweglichkeit zu $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ berechnet. Bei einem anschließenden Gatesweep von -100 bis 0 V erhält man die „Steigung 2“, die eine

Beweglichkeit von $4.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergibt. Die Schwellspannung U_0 vergrößert sich von -71 auf -79 V. Ebenso wie bei den gemessenen Pentacen-Transistoren (s.a. Kap. 4.2.1 „Hysterese“) werden auch in den gemessenen DIP-Transistoren beim Hochfahren der Gatespannung Ladungsträger getrappt und der Drainstrom nimmt weniger stark zu, was zu einer zu kleinen Beweglichkeit führt. Umgekehrt befreien sich die getrappten Ladungsträger beim Herunterfahren der Gatespannung nur langsam, was sukzessive zu relativ immer kleineren Strömen führt. Daraus resultiert eine zu große Steigung und damit einer größeren Beweglichkeit als beim Hochfahren der Gatespannung.

Ausheilen der DIP-Schicht

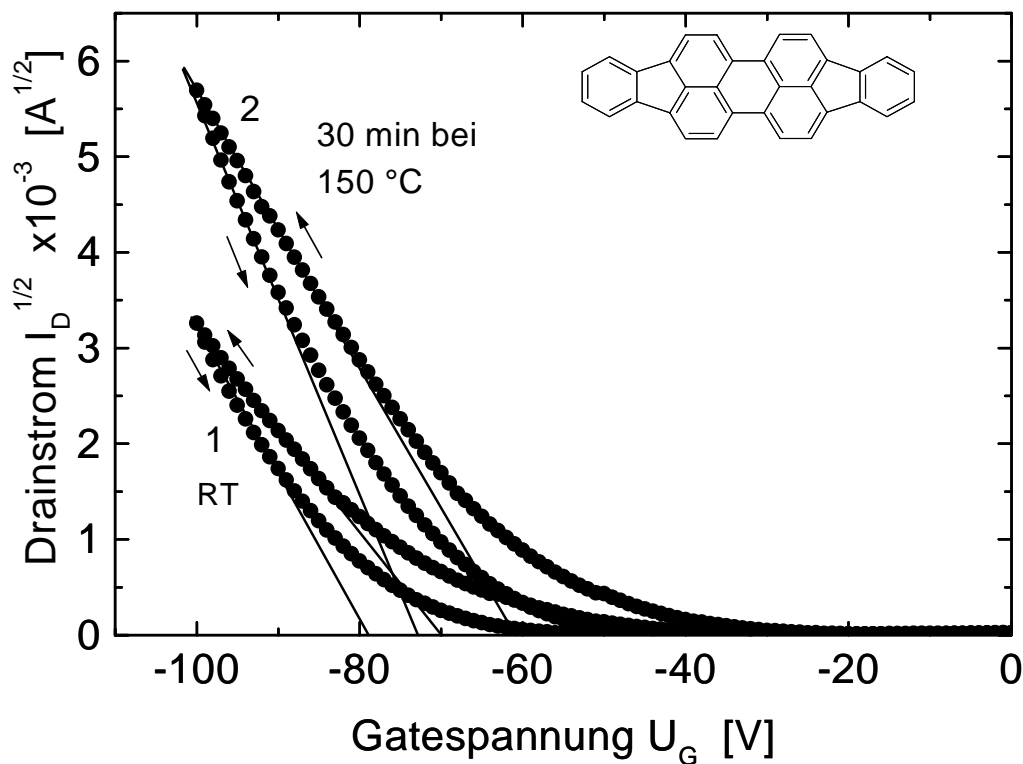


Abbildung 4.29.: Wurzel aus dem Drainstrom aufgetragen über der Gatespannung für die Punkte der Messung aus Abb. 4.28b (Kurve1) im Vergleich zu einem Gatesweep für denselben TFT nach Annealing für 30 min bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kurve 2). Die Beweglichkeit steigt dabei von $\mu = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, auf $\mu = 8.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellspannung U_0 sinkt von -79 V auf -73 V.

Der Ladungsträgertransport läßt sich in den DIP-TFTs durch langsames Erhitzen der Probe auf ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von ca. 30 min. positiv beeinflussen. Die

Auswirkungen eines solchen Annealing-Prozesses sind in Abb. 4.29 gezeigt. Kurve 1 (vgl. auch Abb. 4.28b)) zeigt den Gatesweep des TFTs (Probe Nr. 18) vor und Kurve 2 nach dem Aufwärmen. Die Löcherbeweglichkeit in dem TFT verdoppelt sich von $4.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $8.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und die Schwellspannung U_0 sinkt von -79 auf -73 V. Das Absinken der Schwellspannung läßt auf eine Verringerung der Fallendichte schließen; d.h., das Erhitzen der Probe auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ scheint einige Defekte in der Schicht zu beseitigen, was die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht und den Drainstrom insgesamt vergrößert.

Einfluß von Sauerstoff

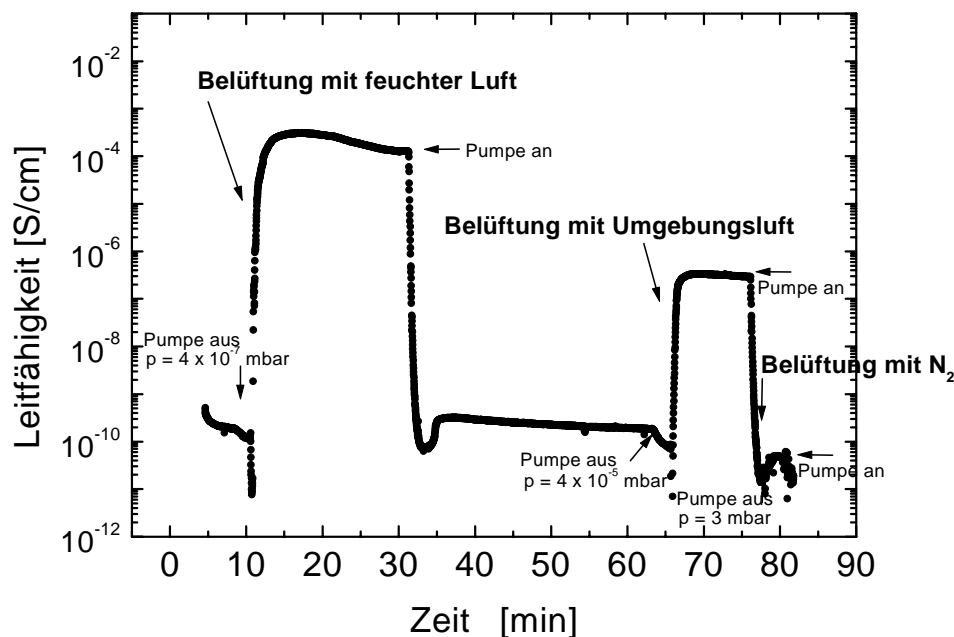


Abbildung 4.30.: Leitfähigkeit eines TFT der Probe Nr.19 während Belüftung mit feuchter Luft, Umgebungsluft und Stickstoff.

Die Belüftung der Kammer mit Sauerstoff bewirkt keine Veränderung des Kennlinienverlaufs. Es ist jedoch eine starke Leitfähigkeitszunahme zu beobachten, schon wenn die Probe Umgebungsluft ausgesetzt wird. Abb. 4.30 zeigt beispielhaft die Veränderung der Leitfähigkeit von TFT1 ($L = 45 \text{ } \mu\text{m}$, $z = 2 \text{ mm}$, $c_i = 8.1 \text{ nF/cm}^2$; angelegte Spannung 10 V , Gate nicht kontaktiert) aus Probe Nr.19 bei Belüftung der Kammer mit feuchter Luft, Umgebungsluft und Stickstoff, dargestellt über der Zeit; (nach jeder Belüftung wurde die Kammer wieder evakuiert). Da Stickstoff und reiner Sauerstoff (in

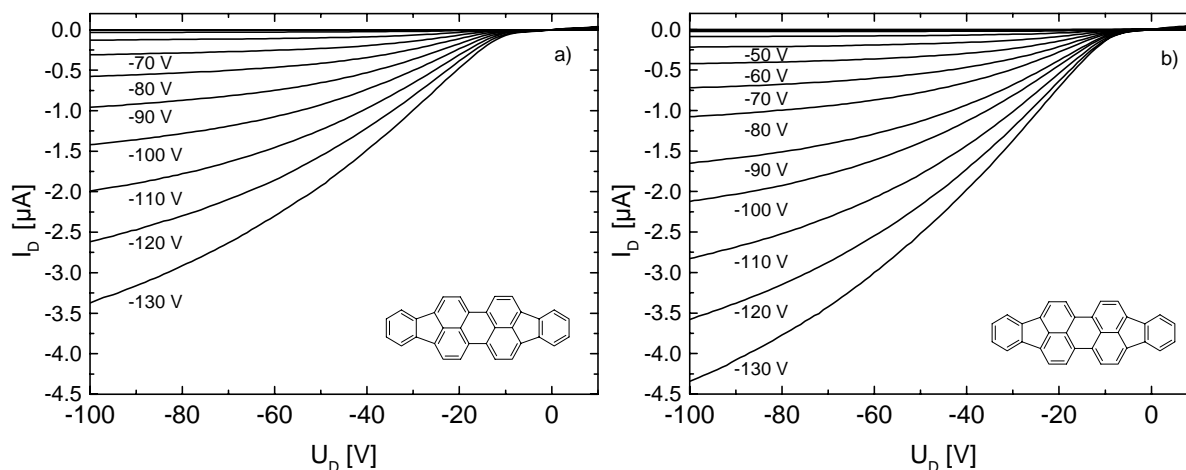


Abbildung 4.31.: Kennlinienfeld eines DIP-TFTs ($L = 45 \mu\text{m}$, $z = 2 \text{ mm}$, $c_i = 8.1 \text{ nF/cm}^2$ Probe Nr.19 **a**) unter Vakuum; **b**) nach Einwirkung von Umgebungsluft und anschließender Evakuierung.

Abb. 4.30 nicht dargestellt) keine Veränderung bewirken, ist die Leitfähigkeitserhöhung auf die Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Nach [58] kann Wasserdampf eine positive Oberflächenladungsverteilung bilden und so eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken. Eine erneute Messung der Kennliniencharakteristik der Transistoren unter Umgebungsluft ist nicht mehr möglich. Ein Feldeffekt tritt nicht mehr auf, d.h. der Nachweis einer Anreicherungsschicht ist aufgrund der zu hohen Leitfähigkeit der Schicht nicht mehr möglich. Dieser Prozeß ist jedoch reversibel und ein Evakuieren der Kammer läßt den Feldeffekt wieder in Erscheinung treten. Der Wasserdampf wird also während des Evakuierens wieder beseitigt. Einen Vergleich der Kennlinienfelder des TFT1 der Probe Nr.19 vor der Belüftung und nach einer Belüftung mit Umgebungsluft und anschließender Evakuierung zeigen die Abbildungen 4.31a und b. Abb. 4.32 zeigt die dazugehörige Auftragung der Wurzel des Sättigungsstrom gegen die Gatespannung. Während die Beweglichkeit konstant bleibt, verschiebt sich die Schwellspannung nach der Belüftung und Reevakuierung zu kleineren Werten und der Strom für jeweils gleiche Drainspannungswerte steigt. (D.h. das Wasser in der Schicht verursacht eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte, es werden offenbar Zustände wie sie in Kap. 2.2.2 beschrieben sind, besetzt, was die aufzubringende Schwellspannung verkleinert.)

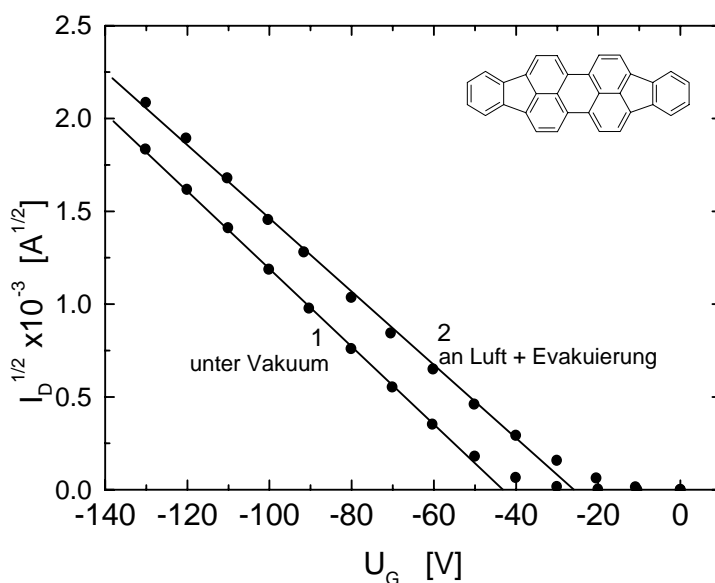


Abbildung 4.32.: Wurzel des Sättigungsdrainstroms aufgetragen gegen die Gatespannung zur Ermittlung der Beweglichkeit und der Schwellspannung der TFTs deren Kennlinien in Abb. 4.31 dargestellt sind: Die Gerade 1 ergibt eine Beweglichkeit von $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung von -43 V für (a); die Gerade 2 ergibt eine Beweglichkeit von $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine Schwellspannung von -26 V für (b).

Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeiten der Löcherbeweglichkeiten von drei DIP-TFTs aus unterschiedlichen Chargen (Proben Nr.: 13, 18, 19) im Bereich 120 bis 400 K sind in Abb. 4.33 im Arrhenius-Auftragung dargestellt. Die offenen Symbole stellen jeweils einen Gatesweep von $U_G = 0$ bis -80 V dar und die gefüllten Symbole einen von $U_G = -80$ bis 0 V dar. Alle drei TFTs folgen dem Modell eines thermisch aktivierten Ladungsträgertransports nach Gl. 2.15, wobei die Aktivierungsenergien ΔE_a in den verschiedenen Proben sehr unterschiedliche Werte annehmen. Die Beweglichkeiten des TFT mit der geringsten Aktivierungsenergie (Kurve 1 $\Delta E_a = 60 \text{ meV}$) variieren im gemessenen Temperaturbereich von $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Beweglichkeiten des TFT mit der größten Aktivierungsenergie (Kurve 3 $\Delta E_a = 170 \text{ meV}$) variieren von $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Vergleicht man die Herstellungsbedingungen der drei Proben (s. Tab. B.3), so fällt auf, daß sich bei sonst gleichen Bedingungen, lediglich die Aufdampfzeiten leicht unterscheiden (0.06 nm/s Probe 18 Kurve 1; 0.09 nm/s Probe 19, Kurve 3; 0.1 nm/s Probe 13 Kurve 2). Man könnte hier annehmen, daß eine geringe-

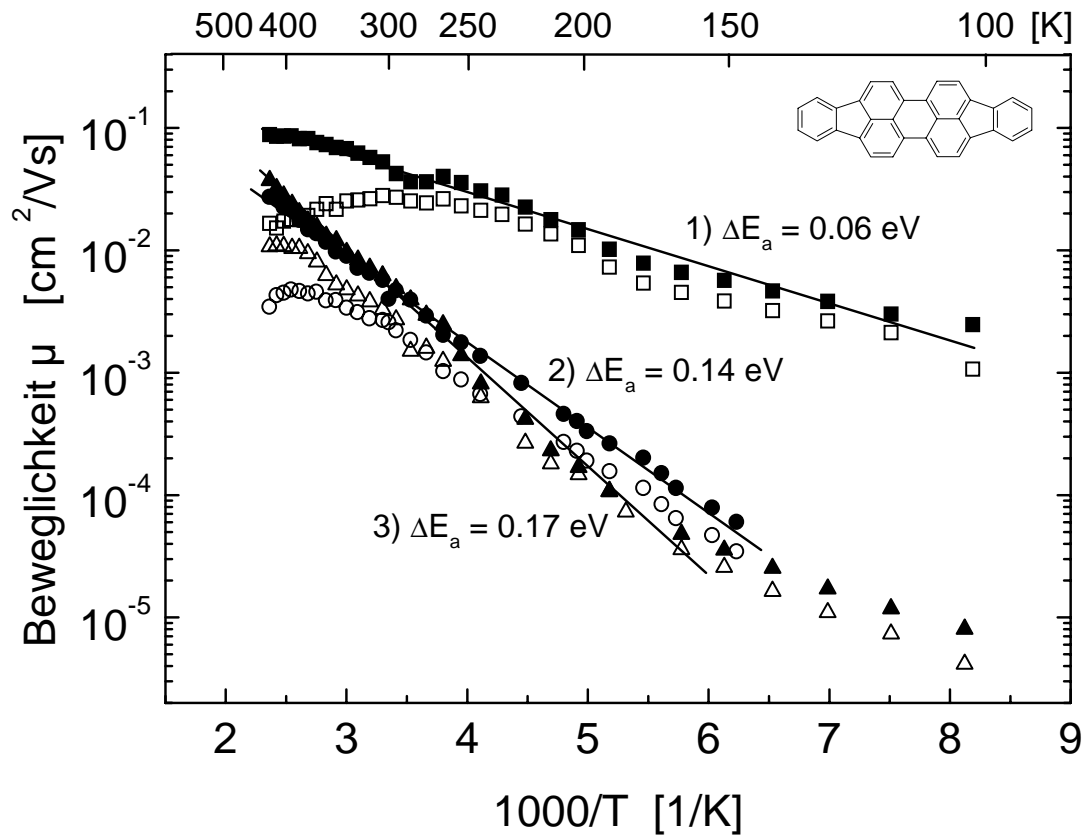


Abbildung 4.33.: Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten von DIP-TFTs aus drei verschiedenen Chargen (Kreise Probe Nr.11; Quadrate Probe Nr.17; Dreiecke Probe Nr.19). Die offenen bzw. gefüllten Symbole stellen die Messung bei einem Gatesweep von $U_G = 0$ bis -80 V und von $U_G = -80$ bis 0 V dar. Die Aktivierungsenergie ΔE_a variiert stark zwischen den verschiedenen Proben.

re Aufdampftrate eine höhere Beweglichkeit induziert. Trägt man die Beweglichkeiten, der bei einer Substrattemperatur von 150 °C aufgedampften TFTs in Abhängigkeit von der Aufdampftrate auf, dann kann jedoch mit den vorhandenen Daten kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden (s. Anhang Abb. E.3).

Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Rockingkurvenbreite

Wie bei Pentacen variieren auch bei DIP die gemessenen Beweglichkeiten von Probe zu Probe sehr stark (bei DIP um sieben Größenordnungen). Auch hier wurde ohne Erfolg versucht, durch eine Auftragung der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Kristallitgröße einen Zusammenhang zu erkennen (s. Anhang Abb. E.2). Trägt man die Beweglichkeit aller gemessenen Feldeffekttransistoren jedoch gegen die Substrattempe-

ratur auf, bei der die Schicht hergestellt wurde, so erkennt man hier einen deutlichen Zusammenhang. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt mit zunehmender Substrattemperatur bis zu einem Maximalwert bei 150 °C an und nimmt für höhere Substrattemperaturen wieder ab (s. Abb. 4.34). Die kleineren Beweglichkeitswerte bei 100 °C könnten darauf hinweisen, daß nicht nur die Substrattemperatur Einfluß auf die Schichtbildungseigenschaften hat, sondern auch die Aufdampfrate, die hier relativ hoch bei 0.25 nm/s lag. Jedoch war bei einer Substrattemperatur von 150 °C kein Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Aufdampfrate erkennbar (s. Anhang Abb. E.3). Die Tendenz zu hohen Beweglichkeiten bei hohen Substrattemperaturen liegt vielmehr an einer Korrelation der Rockingbreite mit der Substrattemperatur, wie sie in Abb. 4.35 zu sehen ist. Mit zunehmender Substrattemperatur ist eine Tendenz zu einer abnehmenden Rockingkurvenbreite zu beobachten. Trägt man die Beweglichkeit in Abhängigkeit von den Rockingbreiten des ersten Beugungspeaks in den DIP-Schichten auf, wie in Abb. 4.36 gezeigt, dann ist hier ebenfalls eine deutliche Korrelation erkennbar. Mit abnehmender Rockingkurvenbreite, ausgehend von einer nichtkristallinen, amorphen Schicht (angedeutet durch das ∞ -Zeichen) bis zu einer sehr schmalen Halbwertsbreite von 0.02 ° steigt die Löcherbeweglichkeit von $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis zu $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Die Beweglichkeit steigt also innerhalb eines relativ kleinen Winkelbereichs von nur 2.5 ° über 7 Größenordnungen an.

Offenbar stellt die Schmalheit der Rockingkurve und damit die Parallelität der Netzebenen angrenzender Kristallite ein wichtiges Maß für effizienten Ladungsträgertransport dar. Dieser Befund ist ganz ähnlich wie bei den Pentacen-Dünnschichttransistoren, s. Abb. 4.2.1.

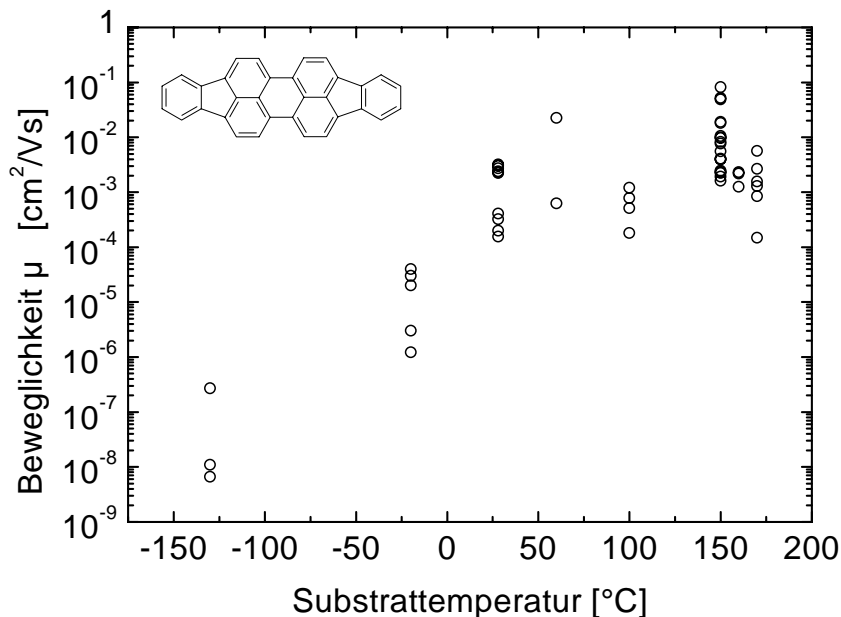


Abbildung 4.34.: Die Beweglichkeiten aller gemessenen DIP-TFTs, logarithmisch aufgetragen, in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Aufdampfens. Eine höhere Substrattemperatur führt zu einer höheren Beweglichkeit. Die optimale Substrattemperatur liegt bei ca. 150 $^{\circ}\text{C}$.

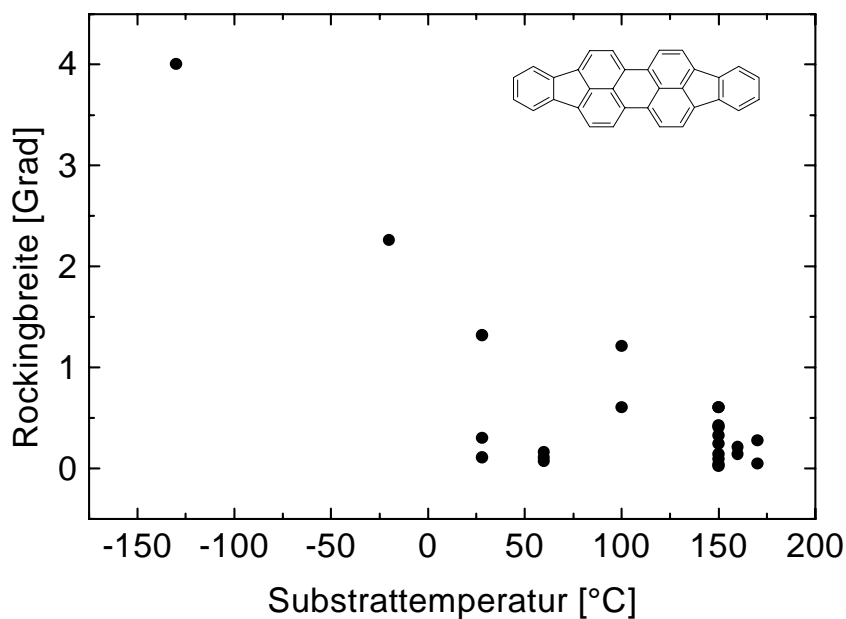


Abbildung 4.35.: Die Rockingkurven aller gemessenen DIP-TFTs in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Aufdampfens. Eine höhere Substrattemperatur führt zu einer geringeren Rockingbreite.

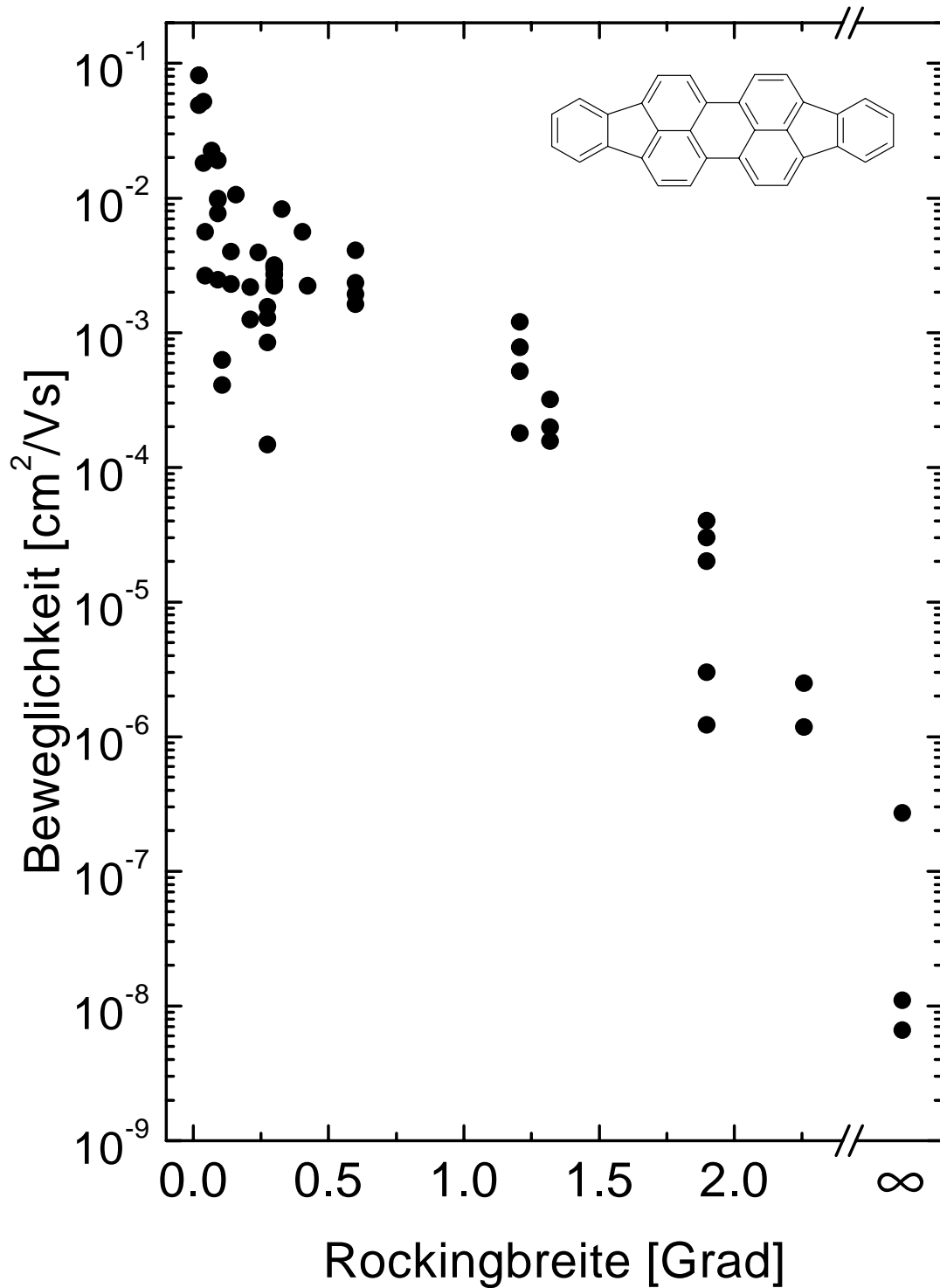


Abbildung 4.36.: Die Feldeffekt-Löcherbeweglichkeiten aller DIP-TFTs in Abhängigkeit der Rockingbreite des ersten DIP-Röntgenbeugungspeaks. Verschiedene Ladungsträgerbeweglichkeiten derselben Rockingbreite entsprechen verschiedenen Feldeffekttransistoren einer Charge. Das ∞-Zeichen steht für amorphe Schichten.

4.2.3. Messungen an Palladiumphthalocyanin

In Abb. 4.37 sind die Kennlinienfelder eines typischen PdPc-TFTs dargestellt. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten bei den gemessenen PdPc-TFTs lagen zwischen $9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und maximal $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die vergleichsweise geringe Beweglichkeit ist konsistent mit der in Abb. 4.17 dargestellten korngrenzenreichen Schichtmorphologie.

Die Probe wurde unter Vakuum für 2 Stunden auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dies führte zu

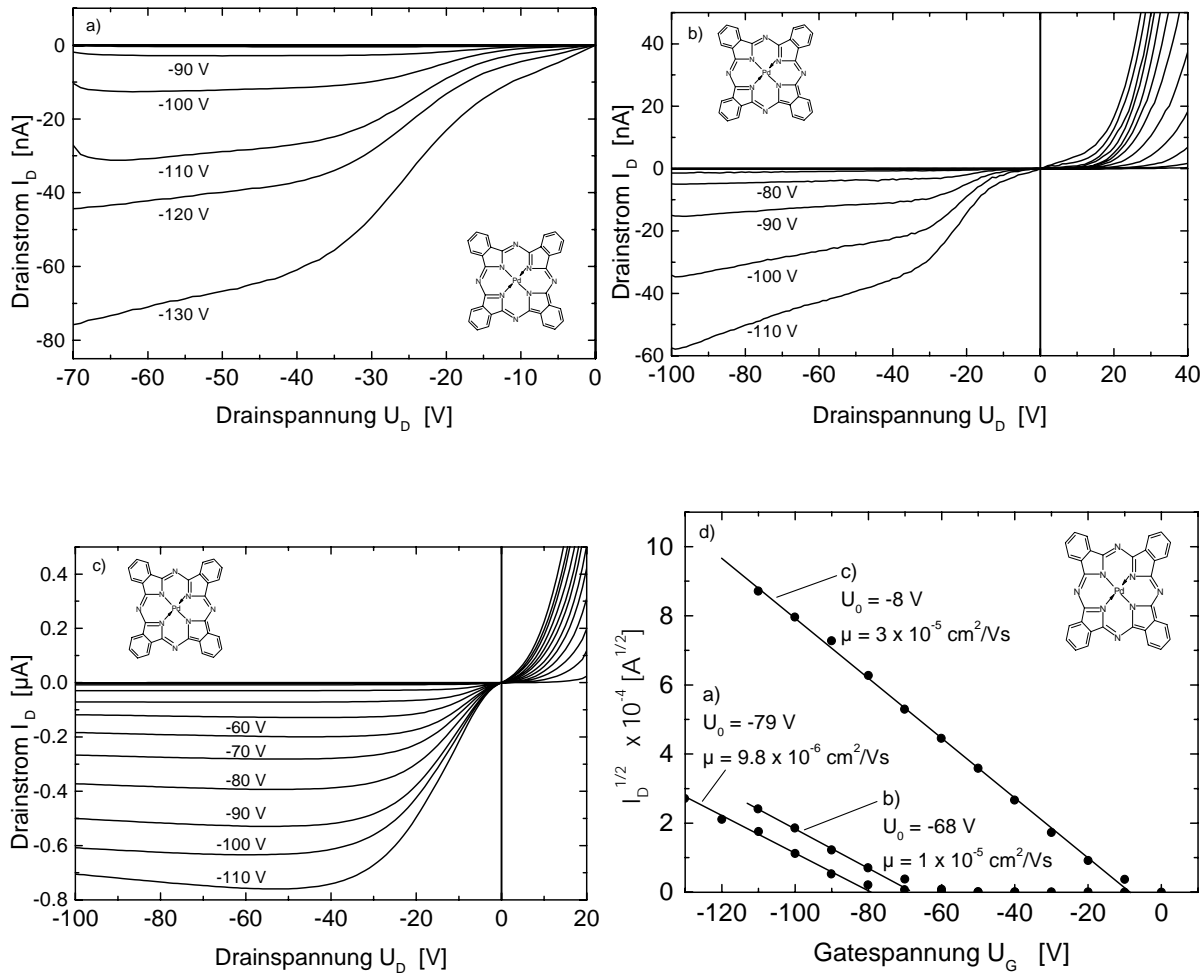


Abbildung 4.37.: Kennlinienfelder eines Palladiumphthalocyanin-TFTs mit den Abmessungen $L = 15 \text{ } \mu\text{m}$, $z = 2 \text{ mm}$, $c_i = 44.1 \text{ nF}/\text{cm}^2$; die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Aufdampftrate $0.01 \text{ nm}/\text{s}$. Messung **(a)** bei Raumtemperatur unter Vakuum; **(b)** nach Erhitzen auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum; **(c)** unter Sauerstoffatmosphäre (man beachte die unterschiedliche Skalierung!); **(d)** Wurzel aus dem Sättigungsdrainstrom gegen die Gatespannung für die Daten aus a, b, c. Die Schwellspannung U_0 verringert sich nach Annealing und unter Sauerstoffeinfluß auf -8 V .

einer leichten Reduzierung der Schwellspannung von -79 V auf -68 V (s Abb. 4.37a, b und d). Wird derselbe Transistor unter Sauerstoffatmosphäre gemessen (s. Abb. 4.37c), dann verringert sich die Schwellspannung U_0 sehr stark auf -8 V. Die Beweglichkeit verdreifacht sich von $1 \cdot 10^{-5}$ cm^2/Vs auf $3 \cdot 10^{-5}$ cm^2/Vs , und die Leitfähigkeit steigt durch den Sauerstoffeinfluß von $8 \cdot 10^{-10}$ S/cm um zwei Größenordnungen auf $9 \cdot 10^{-8}$ S/cm (gemessen bei einer Gatespannung von 0 V und einer Drainspannung von -2 V). Die Verringerung der Schwellspannung nach dem Annealingprozeß weist darauf hin, daß in der PdPc-Schicht Defektstellen beseitigt werden. Die weitere Absenkung der Schwellspannung nach der Sauerstoffzufuhr ist auf eine Erhöhung der Löcherdichte zurückzuführen, die offensichtlich auf einer Oxidation aufgrund des in die Schicht eindiffundierten Sauerstoffs beruht. Dadurch können Fallenzustände mit den zusätzlich eingebrachten Ladungsträgern aufgefüllt werden. Da diese Fallen nun besetzt sind, sinkt zum einen die Schwellspannung und zum anderen können die Ladungsträger, die durch die Gateelektrode influenziert werden nicht mehr eingefangen werden. Daher steigt die effektive Löcherbeweglichkeit an.

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Kristalle wird bekanntermaßen im allgemeinen sehr stark von Kristallgitterbaufehlern und Verunreinigungen beeinflusst (s. z.B. [18]). Hohe Beweglichkeiten von $1 - 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Zimmertemperatur und bis zu $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 4.2 K wurden bisher nur in hochreinen Einkristallen beobachtet [2], [3], [4]. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß bei dünnen organischen Schichten mit vorgegebener Reinheit die Ladungsträgerbeweglichkeit durch eine Erhöhung der Ordnung der Moleküle verbessert werden kann, d.h. durch eine Verbesserung des *Ordnungsgrades* oder der Kristallinität. In [79] wird als Begründung für eine gefundene relativ hohe Beweglichkeit der Ladungsträger in Pentacen-Schichten eine hohe Kristallinität angeführt und dies mit dem Auftreten diskreter Spots in Transmissionselektronenmikroskop-Beugungsaufnahmen an simultan auf Graphit-Netzchen aufgedampftem Pentacen belegt. Diese qualitative Aussage zur Bestimmung des *Ordnungsgrades* wird in der vorliegenden Arbeit durch die Messung der Rockingbreite zu einer quantitativen Aussage.

Eine Veränderung des Schichtordnungsgrades und damit der Rockingbreite in verschiedenen Schichten wurde durch eine Variation der Aufdampfparameter erreicht. Die besten Bedingungen zur Herstellung ausgedehnter kristalliner Schichten wurden bei Substrattemperaturen erzielt, die so hoch waren, daß die Moleküle auf der Substratoberfläche bereits sehr beweglich wurden. Dies heißt aber auch, daß die Moleküle teilweise wieder von der Oberfläche abdampfen¹, was aus den Thermodesorptionsspektren an PEN und DIP hervorgeht, die im Anhang in den Abb. D.1 und D.2 dargestellt sind.

¹Solch ein vorteilhafter thermodynamischer Gleichgewichtsprozeß führt zu einer Differenz in der Schichtdickenmessung mit dem Schwingquarz, der auf Raumtemperatur liegt, und dem auf höherer Temperatur liegenden Substrat. Die mit dem Schwingquarz gemessene Schichtdickenwerte sind damit immer höher als die realen Schichtdicken. Für eine verlässlichere Schichtdickenmessung wurde deshalb die Röntgenreflexionsmethode (s. Kap. 2.3.3) herangezogen.

Die DIP-Schichten mit den kleinsten Rockingbreiten entstanden bei Temperaturen um 150°C , s. Abb. 4.35. Eine so hohe Substrattemperatur ist also offenbar nötig, damit die Moleküle eine ausreichende Mobilität besitzen, um vor der Adsorption auf der Oberfläche Zeit zu haben, mit den nachfolgend ankommenden Molekülen in Wechselwirkung zu treten. Dazu muß eine ausreichende Anzahl von Molekülen in der Nähe sein, d.h. die Aufdampfrate muß hoch genug sein. Für die optimalen Aufdampfbedingungen ist also eine Art thermodynamisches Gleichgewicht in der Nähe der Oberfläche günstig. Ähnliche Beobachtungen wurden mit PTCDA gemacht [60].

Bei den Pentacenschichten ist ebenfalls ein Trend zu größeren Kristalliten bei höheren Substrattemperaturen (ca. $70\text{--}120^{\circ}\text{C}$) zu erkennen. Die dabei entstehenden polykristallinen Schichten weisen aber eine polymorphe Struktur auf, wie in Abb. 4.5 für Pentacen gezeigt. Auch in [79], [95], [104] und [105] wurden in Schichten, die bei höheren Substrattemperaturen (nahe ihrem Schmelzpunkt) aufgedampft wurden, größere Kristallite festgestellt, als bei Schichten, die bei geringeren Substrattemperaturen aufgedampft wurden.

Bei den DIP-Schichten konnten keine ausgeprägten einzelnen Kristallite beobachtet werden, sondern eher glatte, geschlossene Oberflächen, s. Abb. 4.12. Da die DIP-Schichten deutliche Laue-Oszillationen mit bis zu 5 Nebenmaxima zeigen, was für organische Schichten sehr ungewöhnlich ist, und auch die Rauigkeit der Schicht nur einige Monolagen beträgt, kann von molekular weitgehend glatten Schichten, also einem Lagenwachstum ausgegangen werden. Hierbei ist die Kristallitgröße maximal so groß wie die Schichtdicke.

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit besteht in der deutlichen (Anti-)Korrelation zwischen der Rockingbreite und der Beweglichkeit, wie sie in Abb. 4.26 und 4.36 dargestellt ist. Es ist mit abnehmender Halbwertsbreite der Rockingkurve des jeweils ersten (00ℓ) -Reflexes ein sehr starker Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit festzustellen, wobei innerhalb sehr kleiner Änderungen der Rockingbreite Änderungen der Beweglichkeitswerte um mehrere Größenordnungen beobachtet werden. (Bei Pentacen innerhalb von 1° um 3 Größenordnungen von 10^{-4} bis 10^{-1} cm^2/Vs und bei DIP von 2 Größenordnungen von 10^{-3} bis 10^{-1} cm^2/Vs .) Eine solch drastische Änderung der Beweglichkeit kann zum Teil auf eine sehr ausgeprägte Anisotropie im Kristall zurückgeführt werden. Denn bei anisotropen Materialien, wie im vorliegenden Fall, verhindert schon ein geringes Verkippen angrenzender Netzebenen einen effektiven π -

Elektronenüberlapp und verringert so die Beweglichkeit. Bei isotroperen Materialien hätte eine größere Rockingbreite vermutlich einen verminderten Einfluß auf die Ladungsträgerbeweglichkeit, da der Überlapp benachbarter Molekülorbitale in solchen Materialien relativ isotrop ist (wie z.B. bei C₆₀-Molekülen).

Einen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Rockingbreite wurde auch von Marktanner [6], [7] durch Flugzeit-Beweglichkeitsmessungen senkrecht zur Substratoberfläche an PTCDA-Schichten festgestellt. PTCDA-Kristalle weisen aufgrund ihrer Schicht/Stapel-Struktur ebenfalls eine starke Anisotropie ($\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 10^4 - 10^5$) der Beweglichkeit auf, wie sie durch Vergleich von Flugzeit- und Feldeffektbeweglichkeiten in [6] (s.a. [63]) gezeigt wurde. Neuere Untersuchungen von Schön ergeben bei Pentacen-Einkristallen ein Anisotropieverhältnis von lediglich 3-4. Diese im Vergleich zu PTCDA eher geringe Anisotropie kann die starke Antikorrelation zwischen Beweglichkeit und Rockingkurvenbreite alleine nicht erklären.

Als weiteren möglichen Grund sind die mikroskopischen strukturellen Bedingungen zwischen zwei angrenzenden Kristalliten zu nennen, die ebenfalls von Bedeutung für den Ladungsträgertransport sind. Denn, der Übergang eines Ladungsträgers kann entweder durch erhöhtes Auftreten struktureller Defekte (Versetzungen, Leerstellen, amorphe Bereiche) an den Korngrenzen oder durch gänzlich fehlendes Material behindert werden (s. Kap. 2.2.2). Etwas gegeneinander verkippte Kristallite führen zu "lockerem", ungeordnetem Material dazwischen. Dies bewirkt neben strukturellen Defekten zusätzlich eine Anreicherung von Verunreinigungen, die sich im perfekten Gitter aufgrund ihrer anderen Form und Größe energetisch nicht "wohlfühlen",.

Sowohl bei den Pentacen-, als auch bei den DIP-Schichten wurden aber auch bei derselben Rockingbreite (derselben Charge) noch unterschiedliche Beweglichkeitswerte (an verschiedenen TFTs) gemessen, die über z.T. zwei Größenordnungen variierten. Für die starke Streuung der Beweglichkeiten innerhalb einer Charge können unterschiedliche Gründe angeführt werden.

- Auf den verwendeten amorphen Substraten (SiO₂ auf Si) tritt eine zufällige azimutale Verdrehung der Kristallite gegeneinander auf. In den Schichten mit kleinen Beweglichkeitswerten, sind die Kristallite zufällig ungünstiger gegeneinander ausgerichtet, d.h. der Molekülorbitalüberlapp der angrenzenden Kristallite ist im Mittel kleiner, als in Schichten mit hohen Beweglichkeitswerten. Bei Pentacen wirkt sich zusätzlich negativ aus, daß die Moleküle nicht ganz senkrecht zur Sub-

stratoberfläche stehen und es deshalb auch bei einem Azimut von 180° zu einem größeren Abstand der Moleküle im Nachbarkristallit führen kann. Dies führt zum einen wiederum zu einem geringeren Überlapp der Molekülorbitale und zum anderen zu einer geringeren Ladungsträgerkonzentration an den Korngrenzen, wie in Kap.2.2.2 ausgeführt.

- Lokal unterschiedliche Oberflächenladungsdichten im Oxid wirken als Traps u./o. als Streuzentren².
- Sehr kleine lokale Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften, z.B. lokale Verunreinigungen oder Substrattemperaturabweichungen beeinflussen die Aufwuchsbedingungen und können unterschiedliche Trapdichten induzieren.

Da zwischen der Kristallitgröße und der Beweglichkeit kein signifikanter Zusammenhang festzustellen ist (s. Abb. E.1, E.2), jedoch zwischen Rockingbreite und Beweglichkeit, ist offenbar bei anisotropen Substanzen eine möglichst einheitliche Ausrichtung der Kristallite in der Schicht bedeutsamer für eine hohe Beweglichkeit, als deren Ausdehnung, sofern diese kleiner als der Abstand L der Elektroden ist. Dies heißt, daß benachbarte große Kristallite, deren Orientierung relativ zur Oberflächennormalen (im Falle von Pentacen mit der (001)-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche) auf dem Substrat stark voneinander abweicht, eine geringere Beweglichkeit aufweisen, als viele kleine Kristallite, deren (001)-Netzebenen sehr parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind.

Da das Substrat amorph ist, besteht keine bevorzugte Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül. Und doch nehmen die Moleküle eine von der Einkristall-Phase abweichende Ordnung ein, wie aus den Röntgenbeugungsaufnahmen aus Abb. 4.2 b, c und d ersichtlich ist. Diese neuen Phasen bleiben auch in dickeren Schichten erhalten. Gebiete unterschiedlicher Beweglichkeiten innerhalb der Schicht könnten in den Pentacen-TFTs auch durch das simultane Auftreten der beiden Kristallphasen entstehen, s. Abb. 4.2 c und d. Denn die Längsachse der Moleküle in der Schichtphase besitzen einen geringeren Neigungswinkel zur Oberflächennormalen als die Moleküle in der Kristallphase, was einen größeren Überlappingsgrad des π -Orbitalsystems in der Schichtphase bedeutet

²Oberflächenladungen im Oxid lassen sich zum einen durch Ausheilen bei 450°C unter H_2 -Atmosphäre und durch den Einsatz von (100) orientiertem Si reduzieren [88].

und vermutlich eine größere Ladungsträgerbeweglichkeit zur Folge hat. Solch ein Zusammenhang konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, da meist Anteile beider Phasen auftraten und die Anzahl der Proben mit nur einer Kristallphase sehr gering war (s. Tab. B.2).

Die ansteigende Beweglichkeit bei zunehmender Gatespannung, wie sie z.B. in Abb. 4.20 zu sehen ist, ist ein für TFTs typisches Verhalten, das auf die Existenz von Oberflächenzuständen schließen läßt [51]. Nach [58] muß die Ladungsträgerbeweglichkeit in MOSFETs mit zunehmender Gatespannung eigentlich aufgrund von Oberflächenstreuung abnehmen. In polykristallinen TFTs wird dagegen eine Zunahme der Beweglichkeit gemessen, die auf das Auffüllen von Traps zurückzuführen ist. Die Herstellung der organischen Schicht auf amorphen Substraten erhöht zwangsläufig das Auftreten von Oberflächenzuständen im Vergleich zu epitaktisch gewachsenen MOSFET-Strukturen. Die durch die Gatespannung an der Oberfläche induzierten Ladungsträger (Anreicherungsschichtdicke beträgt einige hundert Ångström, s. Anhang A) werden in diesen Oberflächenzuständen gefangen und sind damit unbeweglich. Hinzu kommen noch die in Kap. 2.2.2 erwähnten Trapzustände, die ähnliche Auswirkungen auf die Beweglichkeit haben. Mit steigender negativer Gatespannung wird bei einem p-Typ Halbleiter das Fermi-Niveau unter das Trap-Niveau „geschoben“, was bedeutet, daß das Verhältnis von freien zu getrapten Ladungsträgern Θ , ansteigt und somit die Beweglichkeit langsam anwächst. Oberhalb eines bestimmten Gatepotentials steigt die Beweglichkeit nicht mehr an, sie ist entweder konstant oder fällt sogar ab, was auf Oberflächenstreuung zurückgeführt werden kann. Oberflächenzustände sind auch für den in Kap. 4.2.1 erwähnten Hystereseeffekt verantwortlich [27], [59]. Die vorhandenen Oberflächenzustände lassen das Oberflächenpotential v_s und die Anreicherungsschichtdicke langsamer mit der Gatespannung variieren, als dies ohne Oberflächenzustände der Fall wäre (s. Kap. A). Wenn sehr viele Oberflächenzustände vorhanden sind, dann kann ein so hohes Gatepotential erforderlich sein um alle Fallen zu füllen, daß vor dem Auftreten von Oberflächenstreuung der Isolator durchbricht; d.h., ein konstanter Beweglichkeitswert, wie in Abb. 4.28a), ist mit den möglichen Gatespannungen nicht erreichbar, s. Bsp. Abb. 4.20.

Beim Versuch, dünne Glimmer-Spaltstücke als Isolatormaterial zu verwenden, konnte kein Feldeffekt nachgewiesen werden. Das kann zum einen daran liegen, daß die gespaltenen Glimmerplättchen immer noch eine Dicke von ca. 50 μm aufwiesen und

daher die Feldstärke in der organischen Schicht zu gering war, um eine merkliche Ladungsträgererhöhung zu erreichen, oder daß sehr viele Oberflächenzustände längs der Kanaloberfläche das Steuerfeld abschirmten, was eine Beeinflussung des halbleitenden Kanals verhinderte. Anstelle einer Veränderung der beweglichen Ladungsträgerdichte werden hier nur die unbeweglichen Zustände auf der Isolatorschicht umgeladen.

Da die maximale Anzahl der influenzierbaren Ladungsträger nach Gl. 2.28 proportional zur Kapazität des Isolatormaterials ist, kann eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der organischen Schicht durch die Wahl von Isolatormaterialien mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante beeinflußt werden. Nach [95] und [8] ergeben unterschiedliche Isolatormaterialien in der Tat unterschiedliche Ladungsträgertransporteigenschaften im gleichen organischen Material: Wenn ein Isolator mit höherer Dielektrizitätskonstante gewählt wird, dann wird in der halbleitenden Schicht mit gleicher Gatespannung eine größere Flächenladungsdichte influenziert [35], [106]. Damit werden in einem p-Typ Halbleiter die Traps eher über das Fermi-Niveau gelangen und deshalb mit Löchern gefüllt werden; d.h. die Fallen werden durch die höhere Ladungsträgerdichte im Halbleiter gefüllt und können dadurch den Ladungsträgertransport nicht mehr durch trapping negativ beeinflussen. Wenn alle Fallen besetzt werden können, dann wird der Ladungsträgertransport, im Idealfall, nur noch durch die intrinsische Ladungsträgerbeweglichkeit (allerdings in Gegenwart vieler geladener Streuzentren) bestimmt.

Ein Anstieg der Ladungsträgerdichte kann auch bei Pd-Phthalocyanin durch die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs erreicht werden, wie der Vergleich der Kennlinienfelder in Abb. 4.37b und c zeigt. Sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Beweglichkeit steigt an und die Schwellspannung geht zurück. Die durch den Sauerstoff zusätzlich eingebrachten Löcher können die vorhandenen Fallenzustände füllen und so die Beweglichkeit der zusätzlich influenzierten Löcher erhöhen. Dieses Verhalten ist völlig verschieden von dem der Pentacen- und DIP-Transistoren. Es könnte damit zu tun haben, daß das zentrale Pd-Atom einen direkten Angriffspunkt für die Oxidation durch den Sauerstoff bietet.

Alle gemessenen TFTs arbeiteten als p-Kanal Anreicherungstyp, bei dem positive Ladungsträger aus den Source- und Drain-Elektroden an die Grenzfläche Isolator-Halbleiter injiziert werden und dort eine Anreicherungsschicht bilden. Die untersuchten organischen Halbleiter zeigten bei einer Gatespannung von 0 V einen so geringen Drainstrom, daß keine weitere Reduzierung der Ladungsträgerdichte durch das Anlegen einer positiven Gatespannung erreicht werden konnte. Ein Betrieb als Verarmungstyp

wie er in manchen TFTs aus Oligothiophenen [102], [107] beobachtet wurde, war daher nicht möglich. Eine Inversionsschicht aus Minoritätsladungsträgern müsste in den hier untersuchten p-Leitern durch das Anlegen einer großen positiven Gatespannung erzeugt werden. Eine solche Inversion konnte nicht beobachtet werden, da Goldkontakte nicht ohmsche Kontakte für die Elektroneninjektion in die organischen Halbleiter sind und weil die thermische Erzeugung von Elektronen aufgrund der sehr großen Bandlücke ($\Delta E \geq 2 \text{ eV}$) um Größenordnungen kleiner ist als in anorganischen MOSFETs auf Si-Basis. In der Literatur wurde jedoch kürzlich zum ersten Mal an organischen TFTs aus sehr hoch geordneten Pentacen-Schichten eine Elektronenanreicherungsschicht beobachtet [108].

Alam et al. zeigten für organische TFTs in [37] theoretisch, daß die Dicke der Anreicherungsschicht nur einige Monolagen beträgt (dies ist ebenfalls in Anhang A gezeigt). Dodabalapur et al. beobachteten experimentell in α -Hexathienyl ($\alpha - 6T$) TFTs, daß der Ausgangleitwert (engl. *conductance*), Gl. 2.42, unabhängig von der Schichtdicke des organischen Materials ist [57]. Da die geringste Schichtdicke bei 5 nm lag bedeutet dies (das Molekül besitzt eine Länge von 2,5 nm), daß sich die gesamte induzierte Ladung in den ersten ein oder zwei Monolagen befindet. In [59] gelang es, Feldeffektmessungen an wenige Monolagen dicken „Kristallen“ vorzunehmen, wobei ebenfalls keine Schichtdickenabhängigkeit der Beweglichkeit und der Leitfähigkeit festzustellen war. Dies weist darauf hin, daß der Ladungsträgertransport zum Großteil sogar in den ersten Monolagen der Schicht stattfindet. Die berechnete Dicke der Anreicherungsschicht (s. Anhang A), deren Verlauf in Abhängigkeit von der Gatespannung V_G in Abb. A.3 für zwei verschiedene Isolatorschichtdicken und in Abb. 5.1 für verschiedene Ladungsträgerdichten n_b dargestellt ist, zeigt ebenfalls, daß der Ladungsträgertransport in den ersten Moleküllagen der organischen Schicht stattfindet. Daher ist die Art der Ordnung der Moleküle in diesem Bereich von besonderer Bedeutung für den Ladungsträgertransport. Dies unterstreicht die Bedeutung der Optimierung der oben erwähnten Einstellung der Aufdampfparameter.

Ein-/Ausschaltverhältnis der TFTs

Um die Rolle von Leitfähigkeit und Beweglichkeit in Feldeffekttransistoren besser zu verstehen, kann man das Ein-Ausschaltverhältnis betrachten, d.h. das Verhältnis des Drainstromes im Sättigungsbereich, wenn die Gatespannung gleichgroß wie die Drain-

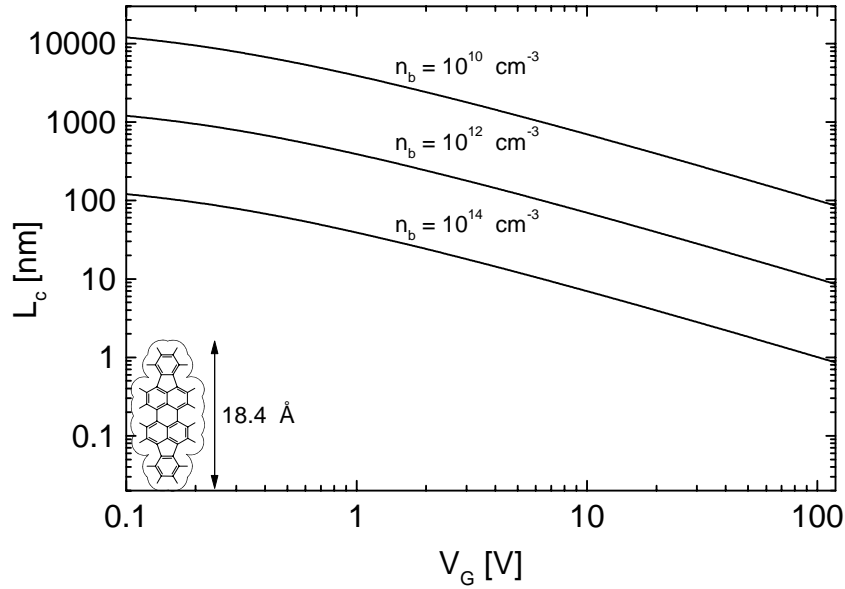


Abbildung 5.1.: Die berechnete Anreicherungsschichtdicke L_c als Funktion der Gatespannung V_G für verschiedene Ladungsträgerdichten n_b im Volumen des organischen Materials. Isolatorstärke: 200 nm (SiO_2 ; $\epsilon_i = 3.9$). Zur Orientierung ist die Länge eines DIP-Moleküls eingezeichnet.

spannung ist, zu dem Drainstrom, der (bei derselben Drainspannung) bei Gatespannung $U_G = 0$ fließt [27]:

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} \approx 1 + \frac{c_i U_D}{2 d_s} \cdot \frac{\mu}{\sigma} = 1 + \frac{c_i U_D}{2 d_s} \cdot \frac{1}{ne}, \quad (5.1)$$

d.h. eine geringe Grundleitfähigkeit σ und damit eine geringe Ladungsträgerdichte n im organischen Material u./o. eine große Flächenkapazität c_i führen zu einem großen Ein-/Ausschaltverhältnis. Brown et al. [27] haben auf empirischer Basis eine allgemeine Beziehung zwischen der Beweglichkeit μ und der Leitfähigkeit σ aufgestellt, nach der $\mu \propto \sigma^\delta$, mit $\delta = 0.76$ [109]. Eine Dotierung des organischen Materials läßt die Leitfähigkeit schneller ansteigen als die Beweglichkeit (wegen des Auffüllens von Fallen), was das Ein-/Ausschaltverhältnis (Gl. 5.1) abnehmen läßt. Da im Hinblick auf eine Anwendung von organischen TFTs üblicherweise mindestens ein Ein-/Ausschaltverhältnis von $10^5 : 1$ nötig ist (bei einer angelegten Gatespannung von ca. 20 V), ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine Steigerung der Gleichgewichts-Ladungsträgerdichte (bei $U_G = 0$) weniger gut geeignet, weil dann der bei $U_G = 0$ fließende Grundstrom zu groß wird. Da für die meisten angestrebten Anwendungen die Ladungsträgerbeweglichkeit wenigstens in der Größenordnung der Beweglichkeiten in amorphem Silizium sein sollte,

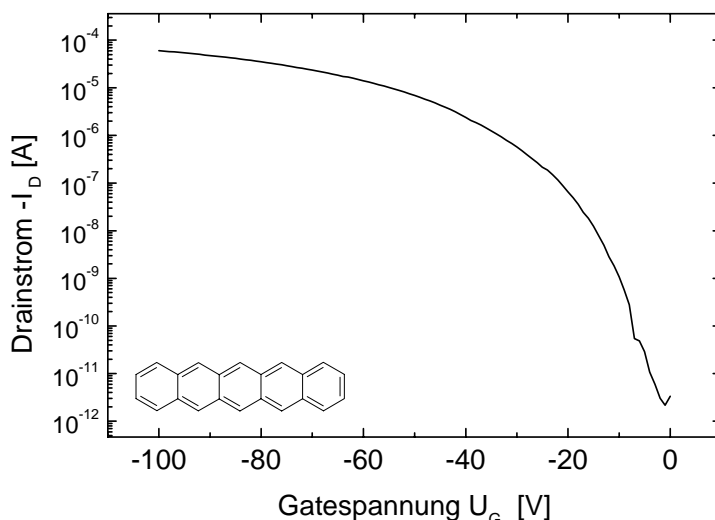


Abbildung 5.2.: Der Drainstrom aufgetragen über der Gatespannung; das Ein-/Ausschaltverhältnis des Pentacene-TFT, dessen Kennlinien in Abb.4.18 dargestellt sind, beträgt bei $U_D = -75 \text{ V}$ $10^6 : 1$

also ca. $0.1 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, ist eine Steigerung der Beweglichkeit vorteilhaft, was z.B. durch die Herstellung möglichst gut geordneter Schichten mit möglichst wenig Korngrenzen erreichbar ist. Die Abbildungen 5.2, 5.3, 5.4 zeigen typische Ein-/Ausschaltverhältnisse von Pentacene, DIP und PdPc TFTs.

Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit

Aus Time-of-flight-Messungen an organischen Einkristallen ist bekannt, daß die intrinsische Beweglichkeit dem Gesetz aus Gl. 2.14 folgt. Aufgrund der kleinen Absolutwerte der Beweglichkeiten in organischen Materialien, was zu kleinen mittleren freien Weglängen führt, wird versucht den Ladungstransport durch das Polaronenmodell zu beschreiben (s. Kap. 2.1.2). Die polykristalline Struktur der organischen Schichten und dem damit verbundenen Auftreten von Korngrenzen läßt einen Ladungsträgertransport erwarten, der von Fallen an den Korngrenzen dominiert wird. Wie in Kap. 2.1.2 erwähnt, ist bei geeigneter Wahl der Parameter der Beweglichkeitsverlauf im haftstellenbeeinflussten Bändermodell und im Polaronenmodell nicht zu unterscheiden. In Abb. 4.25 und 4.33 ist für Pentacene bzw. DIP die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur in Arrhenius-Auftragung dargestellt; im jeweils beobachteten Temperaturbereich ist der Ladungstransport thermisch aktiviert. Bei Pentacene ergibt sich eine sehr kleine Aktivierungsenergie von ca. 50 meV . Bei DIP sind in unterschiedlichen Proben sehr unterschied-

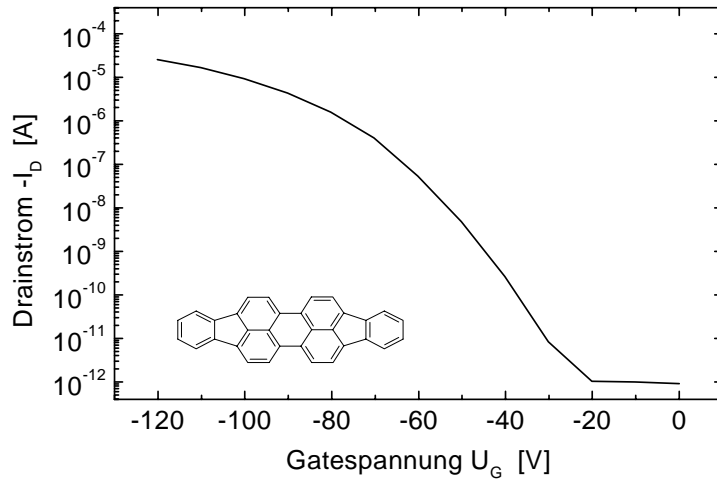


Abbildung 5.3.: Der Drainstrom aufgetragen über der Gatespannung; das Ein-/Ausschaltverhältnis des DIP-TFT, dessen Kennlinien in Abb.4.27 dargestellt sind, beträgt bei $U_D = -100 \text{ V}$ $10^7 : 1$

liche Aktivierungsenergien zu erkennen (30 meV und 170 meV). Aktivierungsenergien aufgrund von chemischen Verunreinigungen sind in der Regel viel größer. Ähnlich kleine Aktivierungsenergien wurden auch von Marktanner [6] in PTCDA-Schichten und von Uhde [16] in 2,3 Dimethylnaphthalin-Einkristallen gemessen. Während in 2,3 Dimethylnaphthalin wahrscheinlich Dipolfallen in sehr hoher Konzentration aufgrund der dipolaren Unordnung des Einkristalls vorliegen, werden bei den PTCDA-Schichten flache Haftstellen an strukturellen Defekten als Ursache ausgemacht. Häufig wird bei gleichem Grundmaterial und bei gleichen Präparationsbedingungen, wie z.B. in [110] bei Pentacentrinstoren, eine große Variationsbreite der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit festgestellt, ja sogar temperaturunabhängige Beweglichkeitsverläufe.

Zur Erklärung wird hier das Modell von Schön und Batlogg [49] herangezogen, welches zeigt, daß schon eine geringe Änderung der Fallendichte eine starke Änderung der Beweglichkeit ergibt, so daß sowohl temperaturunabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten, als auch das Auftreten von Abhängigkeiten mit größeren Aktivierungsenergien erklärt werden können. Die genannten Autoren nehmen hierbei akzeptorartige Fallenzustände an den Korngrenzen an, mit der Energie E_t oberhalb des Valenzbandes und einer Zustandsdichte N_t , s. Abb. 5.5. Wenn diese Fallenzustände oberhalb des Valenzbandes (in p-Leitern) besetzt werden, sind die Korngrenzen negativ geladen. Dies führt zu einer lokalen Verbiegung des Valenzbandes (s.a. [42] S72). Die Höhe der Verbiegung E_b kann mit Hilfe der Poissongleichung berechnet werden, wobei

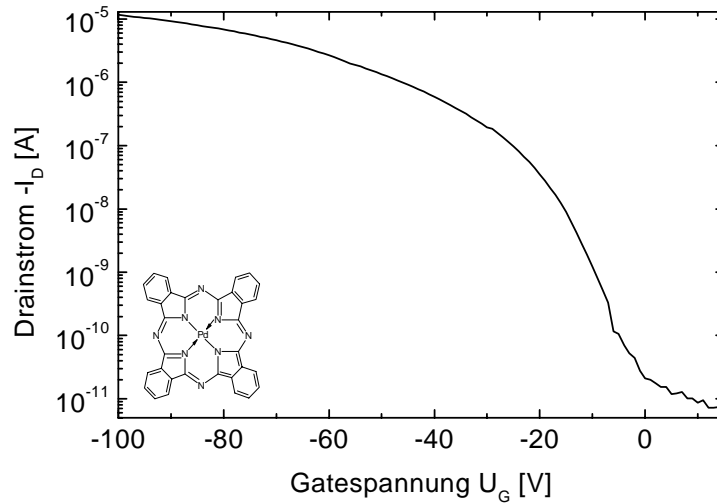


Abbildung 5.4.: Der Drainstrom aufgetragen über der Gatespannung; das Ein-/Ausschaltverhältnis des PdPc-TFT, dessen Kennlinien in Abb. 4.2.3c) dargestellt sind, bei $U_D = -52$ V beträgt $10^5 : 1$

sich näherungsweise ein exponentieller Abfall ergibt.

$$E_b = \frac{e^2 L_D N_t^-}{2\epsilon_0 \epsilon_r} , \quad (5.2)$$

hierbei ist L_D die Debye-Länge der Ladungsträgerdichteverteilung der Löcher im Feld der bei E_t getrapten negativen Ladungen, N_t^- ist die Oberflächendichte der negativen Ladung an der Korngrenze, die durch eine Fermiverteilung beschrieben wird:

$$N_t^- = N_t \frac{1}{1 + \exp[(E_t + E_b - E_F)/kT]} , \quad (5.3)$$

damit ist die Höhe E_b der Bandverbiegung

$$E_b = \frac{e^2 L_D}{2\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{N_t}{1 + \exp[(E_t + E_b - E_F)/kT]} . \quad (5.4)$$

E_b kann somit als Funktion der Temperatur berechnet werden. Wenn die mittlere freie Weglänge der Löcher viel kleiner ist als die Debye-Länge, dann verbleiben die Löcher in der „Potentialmulde“ und können nur befreit werden, wenn sie mit mindestens E_b aktiviert werden. Daher ist die Beweglichkeit thermisch aktiviert, wobei auch E_b von der Temperatur abhängt. Nach dem in [19] (s.a. [16]) dargestellten „multiple shallow trapping“-Modell nimmt für eine hohe Fallenkonzentration der Beweglichkeitsverlauf

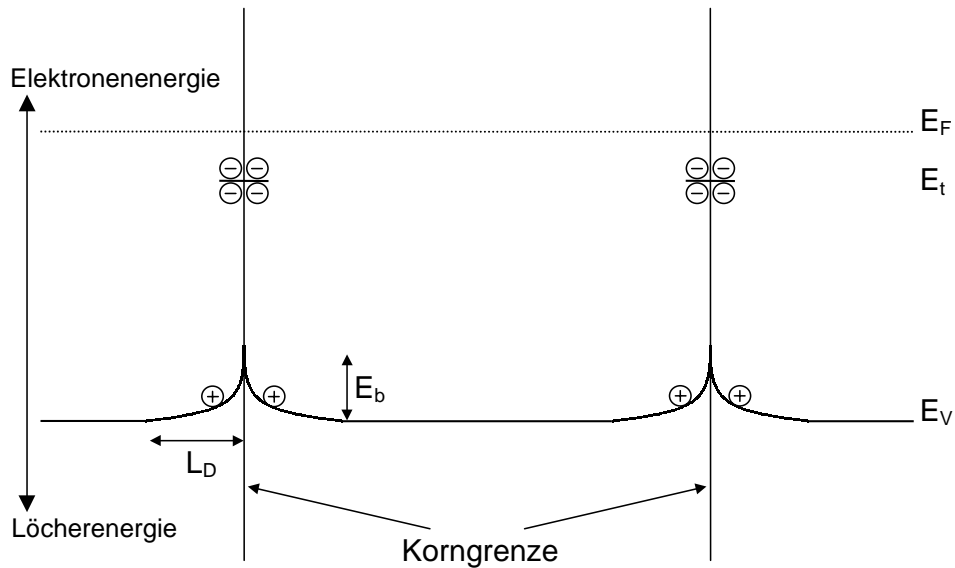


Abbildung 5.5.: Modell von Schön und Batlogg: In einem p-Typ Halbleiter werden an den Korngrenzen akzeptorartige Trapzustände oberhalb des Valenzbandes bei E_t angenommen. Mit ansteigender Temperatur werden diese durch negative Ladungsträger gefüllt und verbiegen lokal das Valenzband um die Höhe E_b . Diese Potentialmulde behindert die Bewegung der Löcher (vgl. [49]).

näherungsweise folgende Form an:

$$\mu(T) = \mu_0(T) \exp\left(-\frac{E_b(T)}{kT}\right) \quad (5.5)$$

Da E_b sowohl von der Temperatur als auch von der Trapdichte abhängt, können unterschiedliche Abhängigkeiten der Beweglichkeit von der Temperatur beschrieben werden, je nach Größe von N_t , E_t und E_F . Mit zunehmender Trapzustandsdichte N_t (s. Gl. 5.4), wird die Beweglichkeit zunehmend stärker temperaturabhängig, wobei eine nur um eine Größenordnung variierte Trapzustandsdichte zu einer drastischen Änderung in der Beweglichkeit um mehrere Größenordnungen führen kann. Dies könnte die große Streuung der Ergebnisse erklären, die bei TFTs unter nahezu gleichen Präparationsbedingungen beobachtet werden (s. Kap. 4.2.2 Abb. 4.33 und auch [110]). Die Beweglichkeit ist also in diesem Modell thermisch aktiviert, wobei die Aktivierungsenergie abhängig ist von mikroskopischen Details der jeweiligen Probe, wie z.B. statistisch auftretende Korngrenzenfallen.

Das dargestellte Modell von Schön und Batlogg beschreibt also folgenden Vorgang: Mit ansteigender Temperatur wandert das Fermi-Niveau in die Mitte der Bandlücke, Elektronen füllen die Trap-Zustände, die Korngrenze lädt sich negativ auf und es bilden

sich lokale Bandverbiegungen im Valenzband aus. Je mehr Elektronen an den Traps eingefangen werden, desto tiefer wird die Potentialmulde. Wenn die Potentialtiefe E_b mindestens von der Größenordnung von kT ist, dann können die beweglichen Löcher in die Potentialmulden geraten und werden festgehalten bis sie thermisch wieder befreit werden. Als Konsequenz wird die makroskopische Löcherbeweglichkeit im Vergleich zu einer intrinsischen (dem reinen Kristall zugehörigen) Löcherbeweglichkeit verringert. Bei höheren Temperaturen werden alle Trap-Zustände besetzt und E_b bleibt konstant. Ein weiterer Anstieg der Temperatur erhöht die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträger, aus der Falle zu entkommen, was dann die Beweglichkeit wieder erhöht. Dieses Modell erklärt das ausgeprägte Minimum der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen, wie es in [111], [112] beobachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit konnte bei solch tiefen Temperaturen nicht gemessen werden.

Mit diesem Modell kann auch die Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung U_0 , wie sie in [111] gemessen wurde, erklärt werden. Die Schwellspannung ist ein Maß für die jeweils vorhandene Fallendichte. Zwischen der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit und der Schwellspannung besteht eine starke Korrelation; da bei sehr tiefen Temperaturen fast alle Fallen neutral sind, werden nur sehr wenige Ladungsträger benötigt, um diese wenigen Zustände abzusättigen, deshalb ist nur eine geringe Schwellspannung nötig. Mit zunehmender Temperatur werden immer mehr Fallen an den Korngrenzen gefüllt und die Anzahl der getrapten Löcher erhöht, was zu einem Anstieg der Schwellspannung führt, ab der influenzierte Ladungsträger beweglich bleiben. Bei noch höherer Temperatur wird die Schwellspannung wieder geringer, da sich die Löcher aufgrund ihrer höheren thermischen Energie leichter befreien können. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch statt einer Abnahme der Schwellspannung bei Temperaturen $T > 300$ K nur ein weiterer Anstieg der Schwellspannung mit der Temperatur festgestellt, wie in Abb. 4.23 beispielhaft für Pentacen dargestellt ist. Auch zeigten die hier hergestellten TFTs mit den höchsten Beweglichkeiten keine temperaturunabhängigen Beweglichkeitsverläufe, wie z.B. in [110] und [111]. Da jedoch die Anzahl der gemessenen Proben und der Temperaturbereich, bei dem gemessen werden konnte, sehr gering war, ist eine aussagekräftige Analyse nicht möglich.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom *Ordnungsgrad* der organischen Schicht in organischen Dünnschichttransistoren. Dazu wurden planare organische Moleküle mit einem ausgedehnten π -Orbitalsystem ausgewählt, die sich mit Berücksichtigung ihrer *Ordnungsart* gut für die TFT-Geometrie eignen, in der der Ladungsträgertransport bevorzugt parallel zur Substratoberfläche erfolgt. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten wurden aus den Feldeffekttransistor-Kennlinien ermittelt. Die Schichtcharakterisierung wurde mittels Röntgenbeugung vorgenommen, wobei eine Quantifizierung des *Ordnungsgrads* mit Hilfe der Halbwertsbreite der Rockingkurven gelang.

Die Feldeffekttransistorcharakteristik kann durch ein Modell beschrieben werden, das zuvor schon sehr erfolgreich für a-Si-TFTs [51] und Oligothiophene [55] angewendet wurde. Dieses Modell nimmt delokalisierte Zustände oberhalb einer Schwelle E_m an, über der die Ladungsträgerbeweglichkeit hoch ist und dem Beweglichkeitswert des Materials im Einkristall entspricht. Unter diesem E_m herrscht eine viel kleinere Beweglichkeit, die von lokalisierten Zuständen bestimmt wird, wobei zunächst weder spezielle Annahmen über die Art der lokalisierten Zustände noch über den Transportmechanismus gemacht werden.

Ergebnisse

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse zur *Ordnungsart*, zum *Ordnungsgrad* und zur Beweglichkeit der verwendeten Materialien aufgeführt werden:

- DIP und Pentacen bilden jeweils metastabile Phasen in der Schicht aus. Bei den Pentacen-Schichten kann sowohl eine β -Phase als auch die im Einkristall vorkommende α -Phase auftreten. In den DIP-**Schichten** bildet sich nur die β -Phase aus,

wohingegen die α -Phase (Einkristall-Phase) in der Schicht nicht beobachtet wird.

- Der *Ordnungsgrad* kann durch Variation der Aufdampfparameter (Substrattemperatur, Aufdampftrate) verändert werden.
- DIP bildet auf amorphem SiO₂/Si ungewöhnlich hoch geordnete Schichten mit deutlich erkennbaren Laue-Oszillationen, was für organische Schichten bemerkenswert ist. Die Halbwertsbreite der Rockingkurven ist bei den besten DIP-Schichten bemerkenswerterweise nicht größer als 0.02°. Bei den Pentacen-Schichten beträgt sie 0.16°.
- Mit einem Pd-Phthalocyanin-Transistor ließ sich die Verringerung der Fallendichte in der Schicht durch Annealing und Dotierung mit Sauerstoff dokumentieren; ein Anstieg der Beweglichkeit und die Verringerung der Schwellspannung, welche ein Indikator für die Abnahme der Fallendichte in der Schicht ist, wurden hierbei beobachtet.
- Hohe Schwellspannungen und gatespannungsabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten lassen sich mit Einflüssen flacher Haftstellen erklären.
- Die beobachtete starke Streuung der Beweglichkeiten $\mu(T)$ in Meßproben, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, läßt sich durch das Modell von Schön und Batlogg mit der Annahme akzeptorartiger Fallenzustände an den Korngrenzen erklären [49].
- Das Hauptergebnis der Arbeit ist, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit (Löcher) für die untersuchten Materialien Pentacen und DIP signifikant zunimmt mit abnehmender Rockingkurvenbreite, also zunehmendem *Ordnungsgrad* (bis zu $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Pentacen und bis zu $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei DIP). Dies wird auf das anisotrope Ladungsträgertransportverhalten aufgrund der *Ordnungsart* der Moleküle in der Schicht und auf strukturelle Defekte an den Korngrenzen zurückgeführt.

Ausblick

Für zukünftige Experimente zur weiteren Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit lassen sich aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und unter Einbeziehung bisher

unbehandelter Erkenntnisse zwei wesentliche Aspekte ableiten:

1. Nach Wahl geeigneter Moleküle ist der *Ordnungsgrad* innerhalb der Schicht von entscheidender Bedeutung; d.h. die Moleküle sollten in möglichst perfekten Stapeln senkrecht stehender und gut überlappender ebener π -Elektronensysteme innerhalb der Schicht angeordnet sein. Neben der chemischen Reinheit stellt dies die optimale strukturelle Voraussetzung für hohe Ladungsträgerbeweglichkeit in der organischen Schicht dar, wobei besonders die ersten Monolagen der Schicht von Bedeutung sind (Epitaktisches Wachstum auf einer kristallinen Gate-Isolatorschicht wäre hierbei von Vorteil). Zusätzlich müssen die zur Bildung geordneter Schichten geeigneten Parameter optimiert werden.
2. Zusätzlich zur Bildung einer perfekten Schicht ist eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte bei vorgegebener maximaler Gatespannung durch die Wahl eines Isolators mit möglichst großer Dielektrizitätszahl vorteilhaft [35], [106]. Dies führt zu einer effizienten Verschiebung des Fermi-Niveaus über das Haftstellen-Niveau hinweg, denn bei gleicher Gatespannung werden mehr Fallenzustände besetzt als bei der Verwendung eines Isolators mit kleiner Dielektrizitätszahl. Und mit zunehmender Gatespannung werden die meisten Fallen an der Grenzfläche gefüllt und können so den Ladungsträgertransport nicht mehr behindern. Dies reduziert die sehr hohen Gate- und Drainspannungswerte und weitere, mit Erhöhung der Gatespannung influenzierte Ladungsträger bleiben frei beweglich.

Die Entscheidung ob in einer organischen Schicht bei gegebener Temperatur effizienter Band- oder weniger effizienter Hoppingtransport stattfindet, ist stark¹ von den lokalen Ordnungsverhältnissen der Moleküle zueinander abhängig. Deshalb wird in lokal gut geordneten Bereichen eher der Bandtransport dominieren und in Bereichen mit schlechter Ordnung eher ein Hoppingtransport. Die gemessene makroskopische Beweglichkeit ist ein Wert mit Beiträgen verschiedener Beweglichkeiten, die während der Bewegung durch die strukturell inhomogene Schicht auftreten. Die starke Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeiten von der Fallendichte macht jedoch die Untersuchung intrinsischer Transporteigenschaften nur sehr schwer zugänglich. Eine möglichst reine *einkristalline* Schicht, am ehesten erreichbar auf einer möglichst einkristallinen Gate-Isolatorschicht

¹aber nicht ausschließlich!

mit möglichst hoher Dielektrizitätskonstante wäre daher für die weiteren Untersuchungen des intrinsischen Ladungsträgertransportverhaltens in dünnen organischen Schichten wünschenswert. Ferner ist die Dünnschicht-Feldeffekttransistorgeometrie aufgrund ihrer nur wenige Monolagen dicken Anreicherungsschicht auch sehr gut geeignet, den Ladungsträgertransport in *ultradünnen* Schichten zu studieren.

7. Extended Abstract

Introduction

In microelectronic devices *Organic* materials, up to now, have only been used because of their *passive* and insulating properties, e.g. as photoresist or for the passivation and encapsulation of devices. In the last years, however, the semiconductive *active* characteristics of a rapidly increasing number of organic conjugated polymers have been investigated. Among these are polythiophenes (PT) or poly-para-phenylenevinylene (PTV) and shorter organic molecules with conjugated double-bonds. Great progress has been achieved in the field of organic light emitting diodes (OLEDs), and their commercialization has been pushed forward.

In this thesis the planar molecules pentacene, diindeno-[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene (DIP) and palladium-phthalocyanine (PdPc), which all have an extended aromatic π -electron system, are investigated to study the correlation of their electric transport characteristics with different structural *degrees of order*.

Due to the small charge carrier mobilities so far obtained with thin organic layers – as compared to inorganic substances – their use does not appear practicable in electronic devices that require high switching speed and little power losses. In less demanding fields, however, such as LEDs, cheap storage devices, e.g. for smart cards, identification tags, or for the use of large area electronic applications such as active matrix liquid crystal displays (AMLCD¹, AMOLED²), organic materials with currently achieved mobilities can already be used. Nowadays in AMLCDs which use hydrogenated amorphous silicon for thin film field-effect transistors (TFT³) the field-effect mobility amounts about

¹Active Matrix Liquid Crystal Display

²Active Matrix Organic Light Emitting Diode

³Thin-Film-Transistor

0.1-1.0 cm²/Vs. Mobilities obtained in TFTs based on organic substances can compete with these results. Therefore it might be possible to build *all organic* mechanically flexible displays on the basis of OLEDs.

For the production of long lasting and efficient devices, a profound understanding of the mechanism of charge carrier transport in thin organic layers is necessary. However, from the theoretical point of view the discussion about the appropriateness of the different models available to describe the charge carrier transport mechanism in organic substances is still controversial. On the one hand strong electron-phonon coupling predicts polaronic transport in conjugated polyenes, connected with small charge carrier mobilities (< 1 cm²/Vs). On the other hand, a coherent band type transport picture has been applied successfully in very pure *single crystals* at least at low temperatures for naphthalene and perylene by Karl and coworkers [2], [3], [4]. In contrast *thin organic layers* are usually *not single crystalline* over a larger area, so that charge transport is not only impeded by chemical trap states formed by impurities, but also by physical ones at grain boundaries or interfaces [5].

As in organic semiconductors the intermolecular interaction is dominated by weak van der Waals forces only, the properties of the isolated molecule as well as the relative order of the molecules in space have very strong influence on the macroscopic properties of a given material and especially on its charge carrier transport properties. In substances consisting of molecules with two-dimensionally delocalized π -electron-systems efficient intermolecular electron exchange and, hence, charge carrier transport along the overlapping π -orbital-stacks occurs. Here the problem must be solved in which way the structural properties determine the strength of the intramolecular π - π -interaction and thus charge carrier mobility. By chemically tailoring appropriately the molecular shape, symmetry and interacting ligands, advantageous structural properties can be obtained and the *kind of order* in the layer can be influenced in such a way as to improve charge carrier transport properties.

Characterization of charge carrier transport is achieved mainly by measuring mobility, which is basically an intrinsic property of the material. High mobilities are obtained in high purity organic single crystals, whereas rather low mobilities are found in polycrystalline thin films. This gives an indication that a higher disorder with grain boundaries and defects is associated with trap states, which diminish charge carrier mobility. By using the time-of-flight method Marktanner [6], [7] determined the charge carrier mo-

bility in PTCDA-layers in a direction *perpendicular* to the substrate surface and found a close correlation with the molecular order in the layers. To determine mobilities in a direction *parallel* to the substrate surface the TFT geometry is well suited. Mobilities in organic field effect transistors have been improved continuously since the mid eighties [8], by using better materials (higher purity, more appropriate molecules) and by achieving a higher *degree of order* in the organic layer. So far, however, only qualitative statements about the influences of the *degree of order* have been made.

Aim of this thesis

The aim of this thesis has been to examine the correlation between the *degree of order* and the charge carrier transport behaviour for organic semiconductor thin films. The consequences of a *deliberate* systematic change of the *degree of order* in the organic layers on the charge carrier transport behaviour are studied by measuring thin film field-effect transistor characteristics for appropriate materials. A quantitative characterization of the *degree of order* in the organic layers is obtained by rocking width measurements.

Material Selection

The selection of suitable organic materials for fabrication of vapor-deposited thin films for TFTs has to meet several criteria: Most importantly there must be the prospect of efficient charge carrier transport in directions parallel to the substrate surface (fig. 3.7, fig. 2.1 and chap. 2.1) in conjunction with undecomposed vaporizability.

Starting from the common assumption that an efficient intermolecular charge carrier transport process requires the highest possible π -orbital overlap of neighbouring molecules, it will be favorable to use planar aromatic molecules that can approach each other as close as possible. The best transport properties in a direction parallel to the substrate surface will be expected, if the molecular planes in the layer are oriented perpendicular to the surface and coplanar to each other, as indicated in fig. 3.7, and if stacks are thereby formed in directions parallel to the substrate surface. Whether such suitable molecules form an organized, parallel stacked structure, or rather vertical stacks, or whether there will be a crystalline structure at all, also depends on various factors of layer seeding and growth, e.g. on the type of substrate, its wetting behaviour, temperature, and on the deposition rate. Moreover details of the geometric form of the molecules play an important role in that these determine the possible intermolecular interactions and the

molecular arrangement in stable (or metastable) phases. Considering these aspects the following molecules have been selected: Pentacene ($C_{22}H_{14}$), diindenoperylene ($C_{32}H_{16}$) and palladium-phthalocyanine ($C_{32}H_{18}N_8Pd$).

Procedure

For the set-up of a TFT (see fig. 2.1) an insulating layer between the gate electrode and the source and drain contacts is needed. This can be easily achieved by using an insulating layer of SiO_2 or a combination of SiO_2 and Si_3N_4 grown by thermal oxidation on top of a highly doped silicon wafer, which acts as the gate electrode. The gap between the source and drain electrode should be as small as possible. Since photolithographic microstructuring techniques are well established in inorganic semiconductor technology, it is easy to obtain distances as small as $10\ \mu m$ between the source and drain contacts.

In this work a highly boron doped p-Si-wafer with a specific resistance of $5.6 - 10.4\ \Omega cm$ (or a highly phosphorus doped n-(111) Si-wafer with a specific resistance of $1.05 - 1.95\ \Omega cm$) was used as gate electrode. On the polished side SiO_2 -layers with a thickness of $270 - 430\ nm$ were grown by thermal oxidation. (Experiments with thinner oxide layers were usually precluded by short circuits through the insulating layer between source or drain and the gate electrode. The yield of useful TFTs was therefore quite small and only the above mentioned thicker insulating layers led to a satisfying yield.) The vapor-deposition onto prefabricated TFT electrode structures was done in high-vacuum by using OMBD⁴. By intentional variation of the parameters deposition rate and substrate temperature, the *degree of order* in the organic layers could be varied.

The electric characterization of the TFTs was made in situ as well as under admission of oxygen.

The *degree of order* in the layer was concluded from X-ray structure examinations in Bragg-Brentano set-up, from rocking scans and from grazing-incidence diffraction; a quantitative evaluation of the orientational distribution of the crystallites with respect to the normal to the substrate surface was possible from the FWHM of the determined rocking curves.

⁴Organic Molecular Beam Deposition

Results

The Results on the *kind of order*, the *degree of order* and the mobility of the materials used can be summarized as follows:

- In thin films pentacene as well as DIP each form metastable phases (β -phases). Pentacene-layers can contain the β -phase as well as the α -phase (single crystal phase). In DIP layers only the β -phase was found; whereas the α -phase could never be observed in a thin film.
- The *degree of order* could be changed by variation of the deposition parameters (substrate temperature, deposition rate)
- DIP was found to form extraordinarily high-organized thin films on amorphous SiO₂/Si with clearly visible Laue-oscillations, which is remarkable for organic layers. Remarkably, the rocking width was not higher than 0.02° for the best DIP layers; for pentacene layers it amounted to 0.16°.
- In a palladium-phthalocyanine transistor a decrease of the trap-state density in the thin film upon annealing and O₂-doping was concluded; increasing mobility and decreasing threshold voltage are indicators for a decreasing trap-state density in the layer.
- Comparatively high threshold voltages and a charge carrier mobility dependence on gate voltage can be explained by influences of shallow trap-states.
- The observed broad variation of mobilities with varied temperature $\mu(T)$ in samples fabricated all under the same conditions can be explained by the model of Schön and Batlogg [49] assuming acceptor-like trap-states at random grain boundaries.
- The main finding of this work is, that the charge carrier mobility (holes) increases significantly with decreasing rocking width for the examined materials pentacene and DIP, that means with increasing *degree of order*, (reaching $6 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs for pentacene and up to $8 \cdot 10^{-2}$ cm²/Vs for DIP). This is explained by reduced structural defects at the grain boundaries, and interferences caused by the high anisotropy of charge carrier transport (i.e. by the *kind of order*)

Discussion

The clear (anti-)correlation between rocking width and mobility, as shown in fig. 4.26, is the most important result of this thesis. A very strong rise of charge carrier mobility with decreasing rocking width of the first (00ℓ) -peak is observed. Within only small changes of the rocking widths the mobility values vary over several orders of magnitude (for pentacene within 1° by 3 orders of magnitude from 10^{-4} bis 10^{-1} cm^2/Vs and for DIP by 2 orders of magnitude from 10^{-3} bis 10^{-1} cm^2/Vs). Such an enormous change of mobility can partly be explained by the strong anisotropy in the crystal. For highly anisotropic materials, already a slight tilting of adjacent lattice planes impedes an effective π -electron overlap and thus reduces the mobility. For more isotropic materials a larger rocking width would probably result in a less pronounced influence on the charge carrier mobility as the overlap of adjacent molecule orbitals is relatively isotropic in such materials (as e.g. with C_{60} molecules).

A correlation between mobility and rocking width has also been found by Marktanner in PTCDA layers [6], [7] through time-of-flight measurements perpendicular to the substrate surface. While PTCDA also shows a strong anisotropy of mobility ($\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 10^4 - 10^5$, [6], [63]) because of its layer and stack crystal structure, pentacene single crystals delivered an anisotropy relation of only 3-4 in the a-b-plane as was shown in recent investigations by Schön. Thus anisotropy cannot be the only explanation for the strong anti-correlation between mobility and rocking width. Rather the structural details between adjacent crystallites have to be taken into consideration as well. The transfer of a charge carrier at the grain boundaries can either be hindered by an increased number of structural defects (dislocations, point defects, amorphous areas), or by totally lacking material. Crystallites tilted at each other lead to a loose unorganized structure in the space between. This results not only in structural defects but also in a gathering of impurities, which “feel unwell” energetically in the perfect lattice because of their different form and size. With pentacene layers and with DIP layers widely varying mobility values (partly over two orders of magnitude for individual TFTs of the same batch) were measured, despite a similar rocking width. Various reasons can be mentioned for the large variation of mobilities among samples of one batch:

- On the used amorphous substrates (SiO_2 auf Si) the crystallites grow with random azimuthal orientation. In layers with low mobility values the crystallites are believed to be accidentally oriented less appropriately against each other, rende-

ring the overlap of the molecular orbitals of adjacent crystallites smaller than in layers with higher mobility values. With pentacene there is an additional negative effect, because the long molecular axis is not aligned exactly perpendicular to the substrate surface (001)-plane and therefore this can lead to a higher distance to the molecules in an adjacent crystallite of different orientation. This leads again to a reduced overlap of the molecular π -orbitals.

- Different space charge densities possibly present in the oxide act as traps and/or as scattering centers by their coulombic interactions.
- Very small local differences in the properties of the surface, i.e. local contaminations or deviations of the substrate temperature influence the growth conditions and can induce different trap densities.

A correlation between crystal size and mobility could have been expected, but no significant correlation could be found, as can be seen from fig. E.1, E.2). Instead, a strong correlation between rocking width and mobility was found, as mentioned. If the crystallites are smaller than the distance L of the electrodes their orientations are more relevant (in anisotropic substances) for a high mobility than their size. This means that adjacent big crystallites whose orientations (in case of pentacene with the (001)-direction perpendicular to the substrate surface) differ strongly from each other, would lead to a lower mobility than a lot of small crystallites whose (001) lattice plane is oriented highly parallel to the substrate surface.

As the substrate surface is amorphous, there exists no preferred interaction between substrate and molecule. Nevertheless the molecules assume relative orientations differing from those in the single crystal, as can be seen from the X-ray diffraction pattern of fig. 4.2 b, c and d. This type of lattice order is maintained to thicker layers.

Prospects

For trials to further increase charge carrier mobilities in the future two conclusions can be drawn from the results of this thesis:

1. After choosing molecules with expected suitable properties, achieving a high *degree of order* within the layer is of decisive significance, that is the molecules should be selected thus that they organize as perfectly as possible in stacks of vertically

oriented and well overlapping molecular π -electron planes. Apart from chemical purity this is the best precondition for a high charge carrier mobility in the organic layer. In this respect especially the structure of the first monolayers of the thin film is important. Epitaxial growth of the organic layer on a (single-)crystalline gate insulating layer would be advantageous. In any case the growth parameters must be optimized.

2. In addition to perfect layer formation an increased charge carrier density at a given maximal gate voltage is desirable; this can be achieved by selecting an insulator with a dielectric constant as high as possible [35], [106]. This leads to a more efficient shift of the Fermi-level beyond the trap states, because at the same gate voltage more trap states are occupied as in the case of an insulator with a smaller dielectric constant. With increasing gate voltage also most traps at the interface are filled as well and so they cannot hinder charge carrier transport any more. This will reduce the high gate and drain voltages, which are often observed; further charge carriers induced by increasing the gate voltage will then stay freely mobile.

The answer to the interesting question whether band-like or hopping transport takes place in an organic thin film at a given temperature depends on the local order of the molecules. Therefore band-like transport will rather dominate in locally well organised areas and hopping transport rather in areas with poor order. The measured macroscopic mobility is a value composed of contributions of various mobilities during motion across the structurally inhomogeneous layer. The known strong dependence of charge carrier mobilities on the trap density, however, makes the investigation of intrinsic charge carrier transport properties a very difficult task. An entirely single crystalline layer as perfect as possible (which should be achievable on a *single-crystalline* gate insulating layer) and with a high dielectric constant would be the most desirable goal for further investigations of the intrinsic charge carrier transport behaviour in thin organic films. Furthermore the field-effect transistor geometry is also very useful to study charge carrier transport in *ultra thin* layers, because the accumulation layer extends only across a few monolayers.

A. Dicke der Oberflächen-Anreicherungs-schicht

Zur Berechnung der Ladungsträgerdichte und der effektiven Beweglichkeit in der Rand-schicht eines TFTs ist es nötig, den Potentialverlauf in der gesamten Schicht zu kennen. Der allgemeine Fall kann nicht geschlossen angegeben werden. Nach [113] gilt die folgen-de Herleitung für nichtentartete Halbleiter. Für diese ist es vorteilhaft einige nützliche Parameter einzuführen: Ein Potential Φ , definiert als

$$e \cdot \Phi \equiv E_F - E_i \ , \quad (\text{A.1})$$

wobei E_i das intrinsische Fermi-Niveau darstellt, das fast in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband verläuft. $E_F, E_i > 0$ und der Nullpunkt von E_F liegt im Valenzband. Der Wert von Φ im Inneren (d.h. im *Volumen*, engl. *bulk*, der Schicht) sei Φ_b und an der Oberfläche Φ_s . Ein Potential V an einem beliebigen Ort in der Anreicherungs-schicht im Bezug auf Φ_b

$$V \equiv \Phi - \Phi_b \ . \quad (\text{A.2})$$

$V_s \equiv \Phi_s - \Phi_b$ ist hierbei die Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und *Volumen*. Vor-teilhaft ist weiter die Einführung der dimensionslosen Potentiale u und v

$$u \equiv \frac{e \Phi}{k T} \ ; \ v \equiv \frac{e V}{k T} \ . \quad (\text{A.3})$$

Mittels der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i (s. Gl. 2.11) und den obigen Definitio-nen ist die Dichte der beweglichen Elektronen n und der Löcher p an jedem beliebigen Ort in der Schicht gegeben durch

$$n = n_i e^u = n_b e^v ; \quad p = n_i e^{-u} = p_b e^{-v} , \quad (\text{A.4})$$

wobei $n_b = \exp(-e\Phi_b)$ und $p_b = \exp(+e\Phi_b)$.

Durch das ortsabhängige Potential, und das damit gegebene Feld wird lokal z.B. die Elektronendichte erhöht und die Löcherdichte erniedrigt. Damit ergibt sich eine Raumladung für die die Poissongleichung für ein eindimensionales Problem (in x und y-Richtung gleichförmige , in z-Richtung ungleichförmige Ladungsverteilung) lautet:

$$\frac{d^2v}{dz^2} = -\frac{e^2}{\epsilon_s \epsilon_0 kT} (n_b - p_b + p_b e^{-v} - n_b e^v) \quad (\text{A.5})$$

für kleine Werte von v , also für schwache Anreicherung oder Verarmung, können in der Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen die nichtlinearen Terme vernachlässigt werden, so daß

$$\frac{d^2v}{dz^2} \approx \frac{v}{L_D^2} , \quad (\text{A.6})$$

wobei

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_s \epsilon_0 kT}{e^2 (n_b + p_b)}} . \quad (\text{A.7})$$

Gl. A.6 kann direkt integriert werden und hat die Lösung

$$v(z) = v_s \exp\left(-\frac{z}{L_D}\right) , \quad (\text{A.8})$$

wobei $v(z=0) \equiv v_s$ (s steht für *surface*). In der genannten Näherung ist die räumliche Ausdehnung der Raumladung durch eine *konstante* Abklinglänge L_D , die sog. Debye-Länge gegeben. L_D ist damit hauptsächlich durch die Ladungsträgerdichte im *Volumen* bestimmt; v fällt exponentiell ab; L_D ist unabhängig vom *Volumen*-Potential u_b [113].

Mit Gl. (A.4), (A.7) kann die Poisson-Gl. geschrieben werden als

$$\frac{d^2v}{dz^2} = -\frac{1}{L_D^2} \left(\frac{\sinh(u_b + v)}{\cosh u_b} - \tanh u_b \right) \quad (\text{A.9})$$

Beidseitige Multiplikation mit $2 dv/dz$ und einmalige Integration mit den Randbedingungen $dv/dz = 0$ für $v = 0$ ergibt

$$\frac{dv}{dz} = \mp \frac{F(u_b, v)}{L_D} , \quad (\text{A.10})$$

wobei das Minus für $v > 0$ und das Plus für $v < 0$ steht und

$$F(u_b, v) = \sqrt{2} \left(\frac{\cosh(u_b + v)}{\cosh u_b} - v \tanh u_b - 1 \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (\text{A.11})$$

Eine weitere Integration führt auf die Gleichung

$$\frac{z}{L_D} = \int_{v_s}^v \frac{dv}{\mp F(u_b, v)} , \quad (\text{A.12})$$

welche numerisch gelöst werden muß (s. dazu [113]). Eine Näherung für $F(u_b, v)$ für den

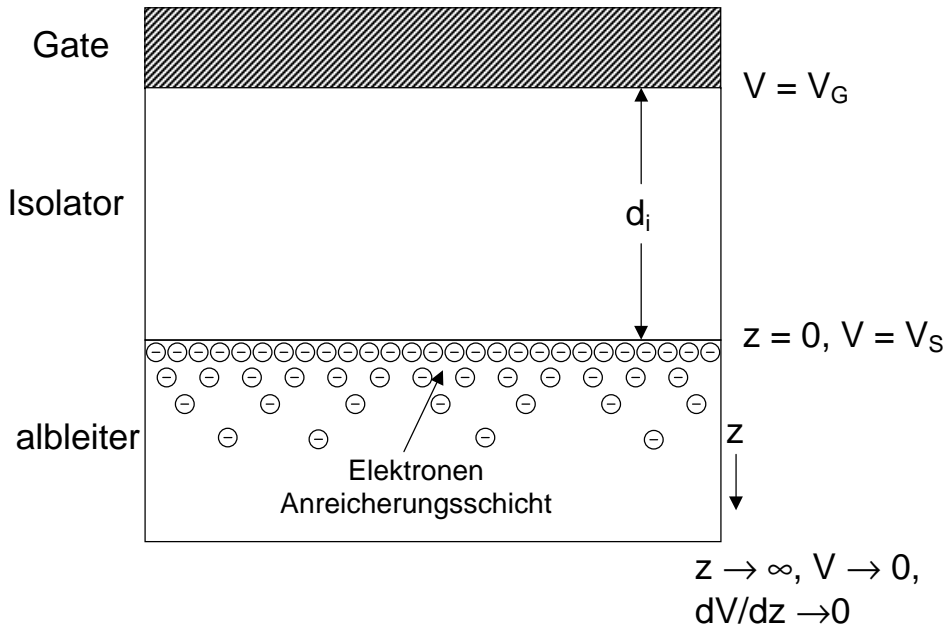


Abbildung A.1.: Elektronenanreicherungsschicht mit den verwendeten Bezeichnungen

in dieser Arbeit vorliegenden Fall eines extrinsischen Halbleiters (mit $|u_b| \geq 2$), wobei ein Ladungsträgertyp dominiert und eine Anreicherungsschicht (v positiv für n-Typ und negativ für p-Typ) bildet, ist

$$F(u_b, v) \approx \sqrt{2} (e^{|v|} - |v| - 1)^{\frac{1}{2}} . \quad (\text{A.13})$$

Mit Gl. A.10 ist das elektrische Feld an der Stelle $z = 0$

$$-E_s \equiv -\frac{dV}{dz} = \frac{kT}{e} \frac{\sqrt{2}}{L_D} (e^{v_s} - v_s - 1)^{\frac{1}{2}} . \quad (\text{A.14})$$

In der Isolatorschicht gibt es keine Raumladungen, daher ist das Isolatorfeld

$$-E_i = \frac{V_G - V_s}{d_i} \quad (\text{A.15})$$

Unter der Annahme, daß keine getrappten Ladungsträger an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche sind und die Flachbandspannung Null ist, ($V_s = 0$) bei $V_G = 0$, folgt

$$\epsilon_s \epsilon_0 E_s = \epsilon_i \epsilon_0 E_i \quad (\text{A.16})$$

Mit Gl. A.15 und A.16 ist

$$-E_s = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} \left(\frac{V_G - V_s}{d_i} \right) \quad (\text{A.17})$$

daraus folgt

$$V_G = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} \frac{d_i}{L_D} \frac{kT}{e} \sqrt{2} (e^{v_s} - v_s - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.18})$$

wobei ϵ_s , ϵ_i die Dielektrizitätszahl des Halbleiters und des Isolators und d_i die Dicke des Isolators darstellen (s.a. Abb. A.1). Die effektive Dicke des Anreicherungskanal kann als der mittlere Abstand von der Grenzfläche Isolator-Halbleiter definiert werden:

$$L_c = \frac{\int_0^\infty z n dz}{\int_0^\infty n dz} \quad (\text{A.19})$$

Da $dE/dz = -en/\epsilon_s\epsilon_0$, kann in Gl. A.19 eine Variablensubstitution vorgenommen werden. Damit ist

$$L_c = \frac{\int_0^{E_s} z dE}{\int_0^{E_s} dE} = \frac{z E - \int_0^\infty E dz}{E_s} = \frac{V_s}{E_s} \quad (\text{A.20})$$

und mit Gl. A.14 ist

$$L_c = L_D \cdot \frac{e V_s}{kT} \cdot \frac{1}{\sqrt{2} \left(e^{\frac{eV_s}{kT}} - e^{V_s/kT} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.21})$$

Die effektive Anreicherungsschichtdicke ist in Abb. A.2 und A.3 dargestellt, als Funktion von eV_s/kT und von der Gatespannung V_G , unter Verwendung von Gl. A.18. Hierbei wurden eine Ladungsträgerdichte von 10^{14} 1/cm³ und eine Debye Länge von 169 nm (mit einer typ. Dielektrizitätszahl von organ. Materialien $\epsilon_s = 3$) und die Abwesenheit von Oberflächenzuständen angenommen.

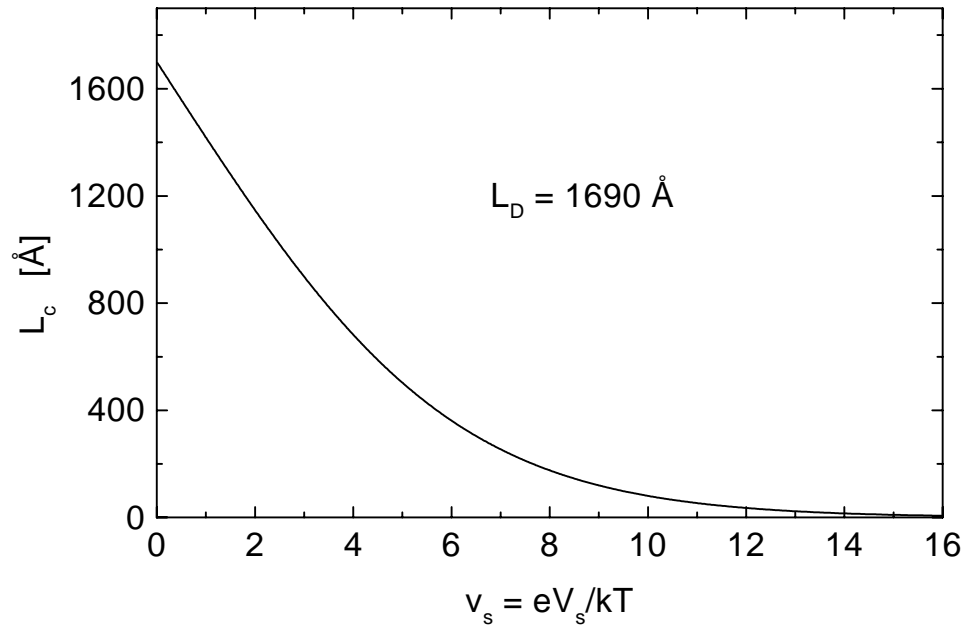


Abbildung A.2.: Die berechnete Anreicherungskanaldicke als Funktion des Oberflächenpotentials v_s mit $n_b = 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ und einer Debye-Länge von 169 nm, ohne Oberflächenzustände

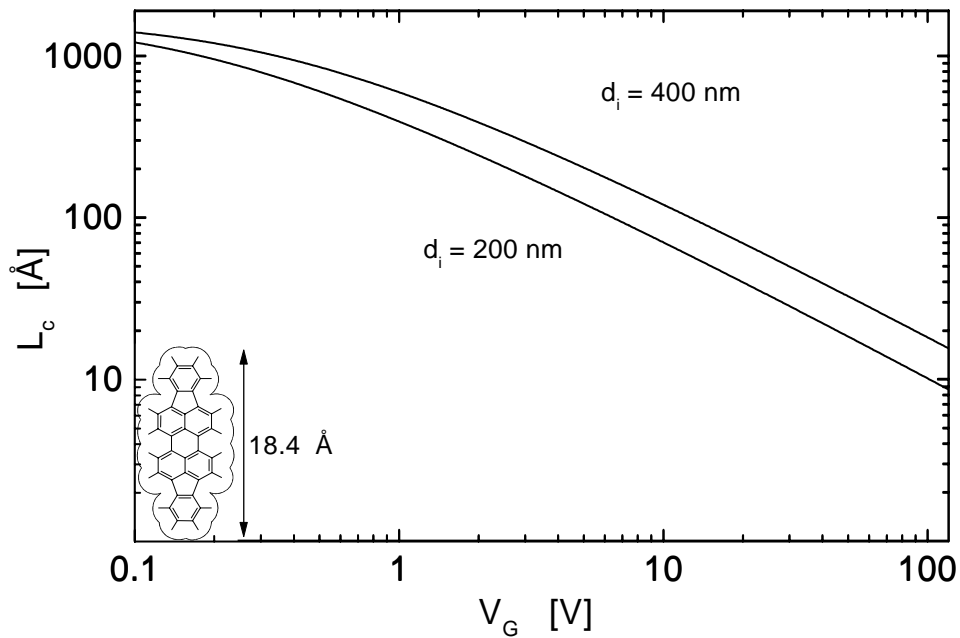


Abbildung A.3.: Die berechnete Anreicherungskanaldicke als Funktion der Gatespannung V_G , mit $n_b = 10^{14} \text{ 1/cm}^3$ und einer Debye-Länge von 169 nm, ohne Oberflächenzustände, bei einer SiO₂-Dicke ($\epsilon_i = 3.9$) von 400 nm (Kurve oben) und 200 nm (Kurve unten). Zur Orientierung ist die Länge eines DIP-Moleküls eingezeichnet.

Die Bandverbiegung $v(z)$ als Funktion von z ist in der Näherungslösung für Gl. A.12 mit Gl. A.13

$$\frac{z}{L_D} = \sqrt{2} \left(e^{-\frac{1}{2}|v|} - e^{-\frac{1}{2}|v_s|} \right) . \quad (\text{A.22})$$

In Abb. A.4 ist die Bandverbiegung $|v| = |eV/kT|$ als Funktion des Abstandes von der Grenzfläche Isolator-Halbleiter in Einheiten der Debye-Länge L_D dargestellt, für das Oberflächenpotential wurde $|v_s| = 10$ gesetzt. Hierbei ist der Verlauf unabhängig vom *Volumen*-Potential u_b für $|u_b| \geq 2$ (s. Gl. A.13). Wenn die Anreicherungsschicht stärker ausgebildet wird, dann variiert $|v|$ sehr schnell mit z/L und ähnelt dem Kurvenverlauf eines intrinsischen Halbleiters mit $|u_b| \geq 2$ [113]. Da eine Anreicherungsrandschicht von beweglichen Ladungsträgern gebildet wird, werden diese in einem sehr kleinen Bereich von einigen Monolagen, wie in Abb. A.3 zu sehen, an der Grenzfläche zusammengedrängt [57], [37], [58], [59], wo hingegen im Verarmungsfall nur unbewegliche Ionenrümpfe zurückbleiben, weshalb sich die Verarmungszone sehr viel tiefer in den Halbleiter hinein erstreckt (siehe Abb. A.4, die Näherungslösung für Verarmungsschichten ist $|v| \approx \frac{1}{2} \left(\sqrt{2|v_s|} - 2 \right) - z/L$ und [113]). Da die Anreicherungsschicht sich nur über einige Monolagen an der Grenzfläche Isolator-Halbleiter erstreckt, wird die Streuung der Ladungsträger an der Oberfläche bedeutsam, wenn die mittlere freie Weglänge der Anreicherungsschichtdicke entspricht [58].

Ladungsträger, die sich in einer Raumladungsschicht entlang einer Oberfläche bewegen, werden nach [58] eine Verringerung der Beweglichkeit aufgrund von Oberflächenstreuung erfahren. Die Ladungsträger können auf zwei verschiedene Arten an der Oberfläche gestreut werden: 1) Bei der spekulären Oberflächenstreuung ändert sich nur die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche, die Parallelkomponente und die Energie des Ladungsträgers bleiben erhalten; 2) bei der diffusen (statistischen) Oberflächenstreuung folgt der Impuls der gestreuten Ladungsträger einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung und die Ladungsträger haben keine „Erinnerung“ mehr an ihre Geschwindigkeit vor dem Stoß. Weiter wird angenommen, daß diese beiden Streuprozesse parallel und unabhängig voneinander stattfinden und eine mittlere Beweglichkeit ergeben, die mit abnehmender Schichtdicke sinkt. Wenn die Schichtdicke nicht größer als die effektive Debye-Länge ist (dieser Fall wird in [114] behandelt), dann ist die Anreicherungsschicht über die gesamte Schichtdicke ausgedehnt und das Oberflächenpotential u_s an jedem beliebigen Ort beeinflußt das Potential im Inneren der Schicht und wird im

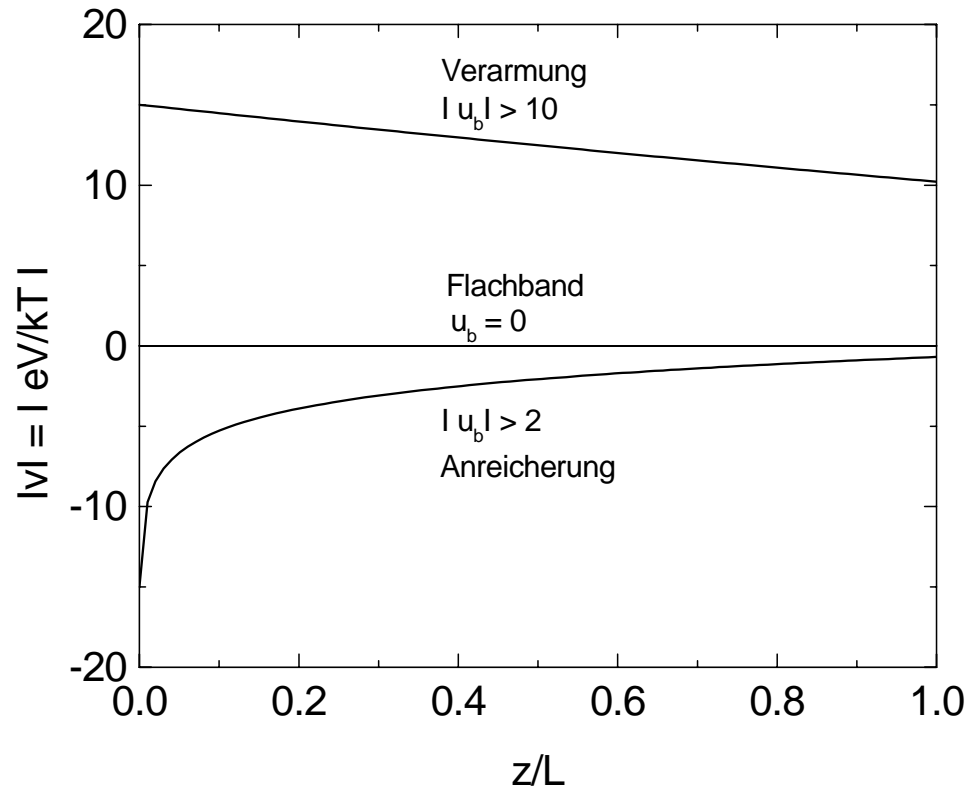


Abbildung A.4.: Verlauf der Potentialbarriere $|v| = |eV/kT|$ als Funktion des normierten Abstandes z/L für eine Verarmungsschicht (oben) und eine Anreicherungsschicht (unten). Der Wert für das Oberflächenpotential wurde $|v_s| = 10$ gesetzt.

wesentlichen konstant sein ungeachtet ob das Oberflächenpotential $V_s = 0$ oder $V_s \neq 0$. In beiden Fällen wird die Ladungsträgerdichte gleichförmig sein [113].

B. Tabellarische Zusammenfassung der Meßergebnisse

PEN/SiO ₂					
Proben Nr.	Substrat- temperatur [°C]	Druck [mbar]	Aufdampf- rate [nm/s]	Schicht- dicke [nm]	Beweglich- keit [cm ² /Vs]
01	Si ₃ N ₄ /90	$2 \cdot 10^{-6}$	0.25	264.8	$1.4 \cdot 10^{-7} - 1.7 \cdot 10^{-6}$
02	Si ₃ N ₄ /100	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.25	260	$7.6 \cdot 10^{-6}$
03	Si ₃ N ₄ /120	$1 \cdot 10^{-7}$	0.04	101.4	$6.5 \cdot 10^{-4} - 1.1 \cdot 10^{-2}$
04	Si ₃ N ₄ /50	$2 \cdot 10^{-7}$	0.35	166	$3.2 \cdot 10^{-4} - 2.9 \cdot 10^{-3}$
05	Si ₃ N ₄ /100	$2 \cdot 10^{-7}$	0.11	209.5	$1.2 \cdot 10^{-5}$
06	SiO ₂ /94	$1 \cdot 10^{-8}$	0.25	167.4	$1.1 \cdot 10^{-3} - 4.3 \cdot 10^{-3}$
07	SiO ₂ /100	$1 \cdot 10^{-8}$	0.55	117.7	$1.1 \cdot 10^{-4} - 5.2 \cdot 10^{-4}$
08	SiO ₂ /90	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.09	22.7+28.9	$7.7 \cdot 10^{-5} - 8.9 \cdot 10^{-5}$
09	SiO ₂ /90	$8 \cdot 10^{-8}$	0.25	149.0	$1.4 \cdot 10^{-3} - 1.7 \cdot 10^{-2}$
10	SiO ₂ /80	$6 \cdot 10^{-9}$	0.09	102.9	$2.3 \cdot 10^{-3} - 6.1 \cdot 10^{-2}$

Tabelle B.1.: Aufdampfparameter und gemessene Feldeffektbeweglichkeiten der Pentacen TFTs

PEN/SiO ₂					
Proben Nr.	Netzebenen- abstand [nm]	Reflex- winkel 2 Θ [Grad]	Rocking- breite FWHM [Grad]	Bragg- FWHM [Grad]	Kristallit- größe [nm]
01	1.54/ 1.47	6.021	4.083	0.24	36.4
02	1.55/ 1.45	6.087	2.991	0.125	> 100
03	1.54 /1.44	6.049	0.16	0.138	17.6
04	1.54 /1.45	5.701	0.21	0.104	> 100
05	-/ 1.46	6.05	1.95	0.467	17.4
06	15.4/ 1.45	6.07	0.167	0.112	> 100
07	-/ 1.44	6.14	0.512	0.124	> 100
08	-/ 1.44	6.14	1.561	0.153	68.7
09	-/ 1.45	6.099	0.3	0.190	49.2
10	15.4/ 1.45	6.087	0.26	0.18	52.78

Tabelle B.2.: Ergebnisse der Röntgenmessungen der Pentacen (PEN) TFTs. Die fettgedruckten Netzebenenabstände geben den Reflex mit der höheren Intensität wieder. Alle weiteren Werte beziehen sich auf diesen Reflex.

DIP/SiO ₂					
Proben Nr.	Substrat- temperatur [°C]	Druck [mbar]	Aufdampf- rate [nm/s]	Schicht- dicke [nm]	Beweglich- keit [cm ² /Vs]
01	28	$5 \cdot 10^{-8}$	0.08	105	$1.6 \cdot 10^{-4} - 3.2 \cdot 10^{-4}$
02	28	$5 \cdot 10^{-8}$	0.13	95	$2.2 \cdot 10^{-3} - 3.2 \cdot 10^{-3}$
03	150	$1.3 \cdot 10^{-8}$	0.25	55	$1.9 \cdot 10^{-3} - 4.1 \cdot 10^{-3}$
04	150	$1.2 \cdot 10^{-8}$	0.24	78	$1.8 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-3}$
05	150	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.3	58	$2.2 \cdot 10^{-3}$
06	150	$2 \cdot 10^{-8}$	0.3	57	$1.1 \cdot 10^{-2}$
07	150	$1.2 \cdot 10^{-8}$	0.39	67	$8.2 \cdot 10^{-3}$
08	150	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.38	68.9	$5.6 \cdot 10^{-3}$
09	60	$1.3 \cdot 10^{-8}$	0.20	34.0	$2.2 \cdot 10^{-2}$
10	60	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.18	34.5	$4.1 \cdot 10^{-4} - 6.3 \cdot 10^{-4}$
11	160	$7 \cdot 10^{-9}$	0.1	38.6	$2.3 \cdot 10^{-3}$
12	160	$8 \cdot 10^{-9}$	0.1	63.2	$1.3 \cdot 10^{-3} - 2.2 \cdot 10^{-3}$
13	150	$6 \cdot 10^{-8}$	0.1	32.5	$4 \cdot 10^{-3}$
14	150	$3 \cdot 10^{-8}$	0.1	103.7	$3.9 \cdot 10^{-3}$
15	170	$1 \cdot 10^{-8}$	0.09	104.1	$2.6 \cdot 10^{-3} - 5.6 \cdot 10^{-3}$
16	170	$1 \cdot 10^{-8}$	0.08	75.4	$1.5 \cdot 10^{-4} - 1.6 \cdot 10^{-3}$
17	150	$1 \cdot 10^{-8}$	0.07	49.4	$4.9 \cdot 10^{-2} - 8.1 \cdot 10^{-2}$
18	150	$1 \cdot 10^{-8}$	0.06	50	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
19	150	$1 \cdot 10^{-8}$	0.09	58.8	$2.5 \cdot 10^{-3} - 1.9 \cdot 10^{-2}$
20	-130	$1.4 \cdot 10^{-8}$	0.09	86	$6.6 \cdot 10^{-9} - 2.7 \cdot 10^{-7}$
21	-20	$2 \cdot 10^{-8}$	0.13	49.3	$1.2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$
22	-130	$7 \cdot 10^{-9}$	0.05	41.3	
23	-20	$5 \cdot 10^{-8}$	0.13	25.7	$1.2 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-6}$

Tabelle B.3.: Aufdampfparameter und gemessene Feldeffektbeweglichkeiten

DIP/SiO ₂					
Proben Nr.	Netz- ebenen- abstand [nm]	Reflex- winkel 2 Θ [Grad]	Rocking- breite FWHM [Grad]	Bragg- FWHM [Grad]	Kristallit- größe [nm]
01	1.669	5.287	1.319	0.110	> 100
02	1.672	5.281	0.3	0.076	> 100
03	1.667	5.298	0.6	0.136	84.1
04	1.673	5.77	1.21	0.212	42.4
05	1.670	5.288	0.423	0.235	37.3
06	1.657	5.328	0.158	0.141	78.3
07	1.672	5.281	0.33	0.274	31.2
08	1.655	5.334	0.405	0.146	73.4
09	1.673	5.282	0.069	0.4	20.6
10	1.696	5.210	0.108	0.65	12.4
11	1.657	5.239	0.14	0.212	42.4
12	1.675	5.273	0.211	0.276	30.9
13	1.662	5.313	0.14	0.08	> 100
14	1.661	5.317	0.24	0.15	69.9
15	1.656	5.334	0.045	0.112	> 100
16	1.665	5.303	0.275	0.277	30.8
17	1.653	5.343	0.021	0.092	> 100
18	1.669	5.292	0.038	0.264	32.5
19	1.655	5.334	0.091	0.103	> 100
20	amorph	amorph	∞	—	—
21	1.675	5.27	2.258	0.189	49.3
22	amorph	amorph	∞	—	—
23	1.674	5.270	1.897	0.189	49.3

Tabelle B.4.: Ergebnisse der Röntgenmessungen

C. Mikrostrukturierungsprozess für Source-Drain-Elektroden

Die Cr-Maske für die Belichtung der Source- und Drain-Elektrodenstrukturen auf ein mit positiv-Photolack beschichtetes Substrat, wird mittels Elektronenstrahlolithographie im MSL¹ hergestellt². Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Reinigung der Si/SiO₂-Substrate mit dest. Wasser, Aceton und Isopropanol
2. Photolithographie
 - a) Aceton bei 8000 U/min aufspinnen
 - b) Haftvermittler (HMDS) bei 8000 U/min aufspinnen
 - c) Aushärten auf "Hot Plate" bei 90 °C für 60 s
 - d) Photopositivlack (AZ 5214) bei 6000 U/min aufspinnen
 - e) Aushärten auf "Hot Plate" bei 90 °C für 60 s
 - f) Belichtung für 1.6 s durch Cr-Maske (s.o.)
 - g) Entwicklung mit AZ-Developer (1:1 Mischung mit dest. Wasser) für 45 s.
Jetzt liegt das Substrat an den Stellen, wo die Elektroden aufgebracht werden sollen frei. Die übrigen Bereiche sind noch mit Photolack bedeckt.
3. Metallisierung
 - a) Bedampfen mit 10 – 20 nm Cr zur besseren Haftung der Au-Elektrode; Rate 0.1 – 0.2 nm/s
 - b) Bedampfen mit ca. 200 nm Au; Rate 1.0-1.7 nm/s
4. Lift-Off der verbliebenen Photolackabdeckung mit erhitztem Aceton

¹Mikro-Struktur-Labor der Universität Stuttgart

²Für die Herstellung der Masken sei Frau H. Gräbeldinger und Herrn H. Fresser gedankt

D. Thermodesorptionspektren

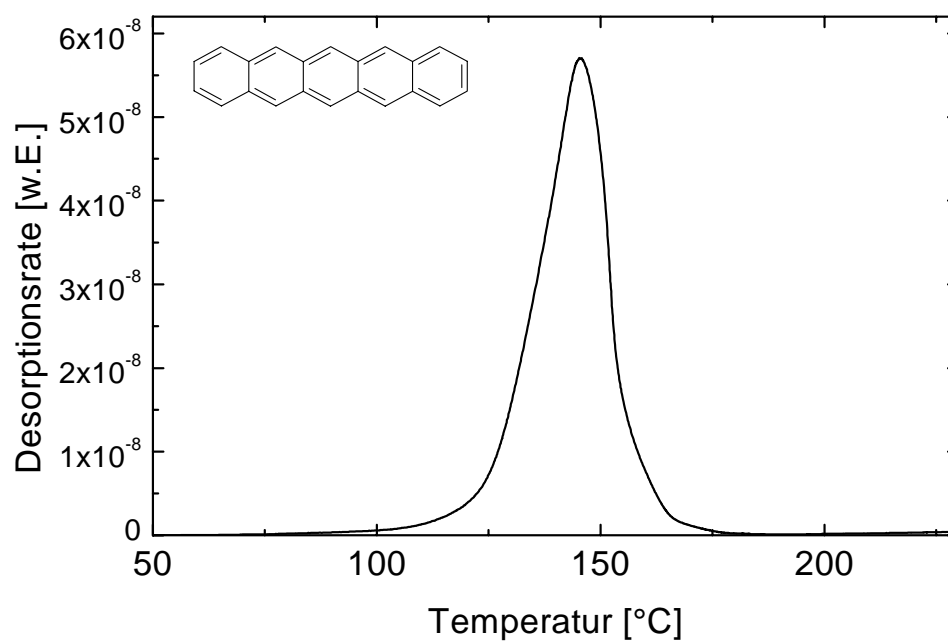


Abbildung D.1.: Thermodesorptionspektrum einer 200 nm dicken Pentacenschicht ($C_{22}H_{14}$, 278.35 g/mol) auf Quarzglas (Heizrate: 8 °C/min). Das Abdampfen der Pentacen-Moleküle beginnt bei einer Temperatur von ca. 75 °C.

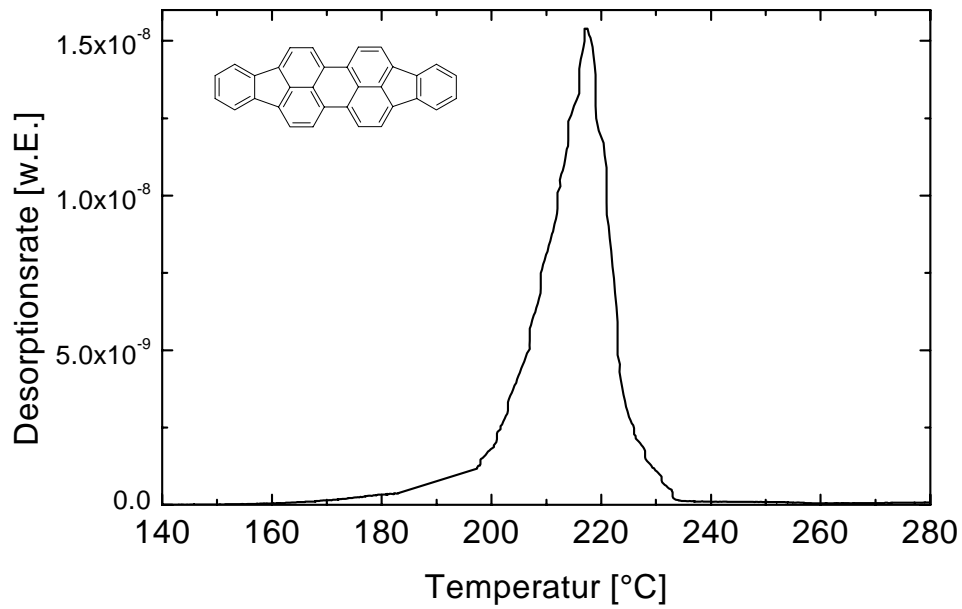


Abbildung D.2.: Thermodesorptionspektrum einer 50 nm dicken DIP-Schicht (C₃₂H₁₆, 400.48 g/mol) auf Quarzglas (Heizrate: 20 °C/min). Das Abdampfen der DIP-Moleküle beginnt bei einer Temperatur von ca. 155 °C.

E. Ladungsträgerbeweglichkeiten in Pentacen- und DIP-Schichten, Korrelationen

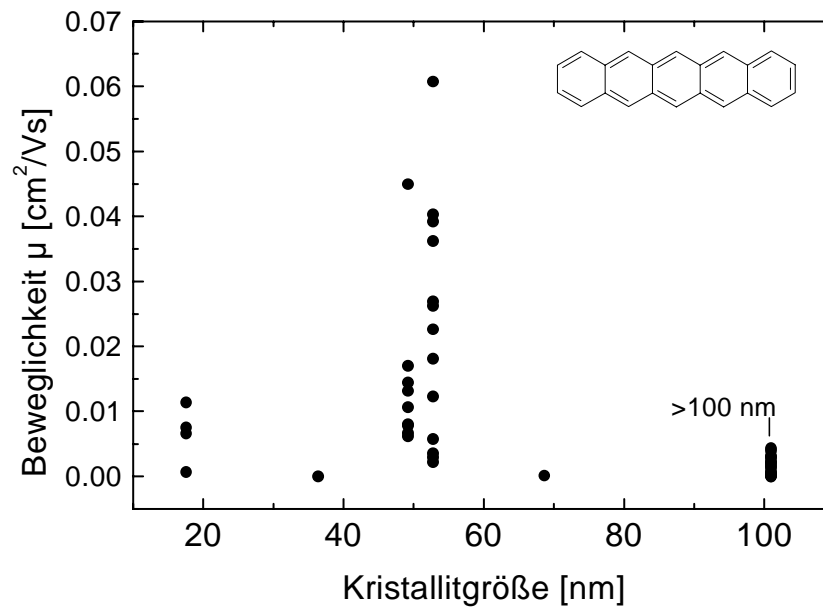


Abbildung E.1.: Feldeffekt-Löcherbeweglichkeit der Pentacenschichten in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße. Es ist kein Zusammenhang erkennbar. Beweglichkeiten in Schichten mit Kristallitgrößen größer als 100 nm sind markiert (s. dazu Kap. 2.3.1, Gl. 2.68).

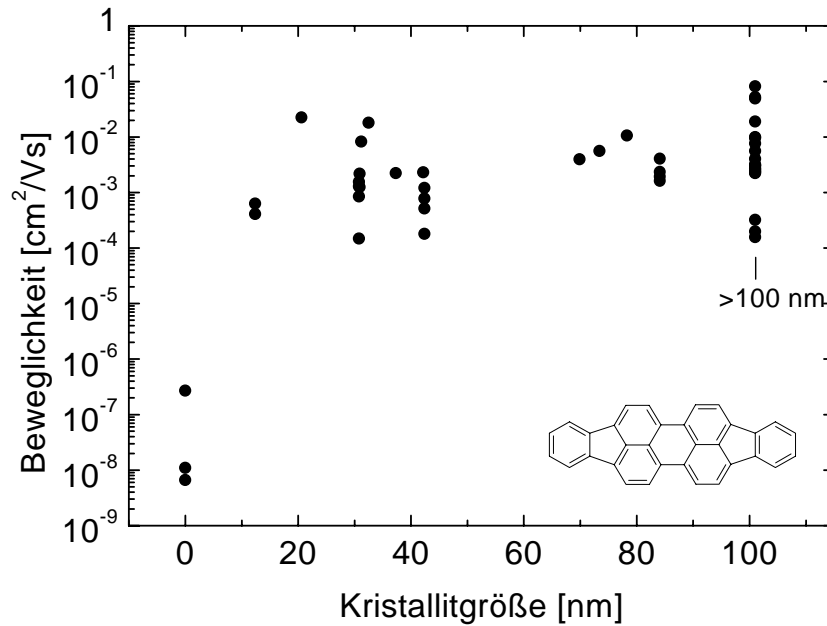


Abbildung E.2.: Feldeffekt-Löcherbeweglichkeit der DIP-Schichten in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße. Es ist kein Zusammenhang erkennbar. Beweglichkeiten in Schichten mit Kristallitgrößen größer als 100 nm sind markiert (s. dazu Kap. 2.3.1, Gl. 2.68).

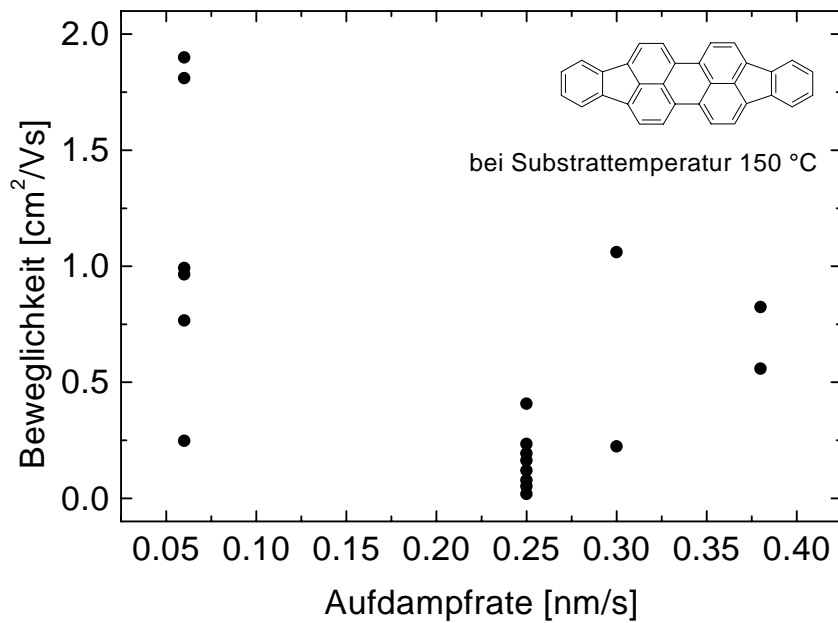


Abbildung E.3.: Die Beweglichkeiten aller bei einer Substrattemperatur von 150 °C aufgedampften DIP-Schichten in Abhängigkeit von der Aufdampfrate. Es ist keine Korrelation zwischen Beweglichkeit und Aufdampfrate zu erkennen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).
- [2] W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985).
- [3] N. Karl, R. Stehle, W. Warta, *Appl. Phys.* **A36**, 247 (1985).
- [4] N. Karl, R. Stehle, W. Warta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120**, 247 (1985).
- [5] G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III* **5**, 355 (1991).
- [6] J. Marktanner, *Ladungsträgerbeweglichkeiten in dünnen organischen Photoleiter- und Halbleiter-Aufdampfschichten*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [7] N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H.-M. Uhde, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2318 (1999).
- [8] C. Dimitrakopoulos, B. Furman, T. Graham, S. Hegde, S. Purushothaman, *Synth. Met.* **92**, 47 (1998).
- [9] K. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [10] Y. Lin, D. Gundlach, T. Jackson, High mobility pentacene organic thin film transistors, in *54th Annual Device Research Conference Digest*, pages 80–81, IEEE Electron Devices Society, 1996.
- [11] E. Silinsh, V. Capek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, New York, 1994.
- [12] L. Schein, *Phys. Rev. B* **15**, 1024 (1977).
- [13] J. LeBlanc, *J. Chem. Phys.* **35**, 1275 (1961).

- [14] L. Katz, S. Rice, S. Choi, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **39**, 1683 (1963).
- [15] M. Pope, C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford, 1982.
- [16] H.-M. Uhde, *Untersuchungen zum Mechanismus des Ladungsträgertransports in 2,3-Dimethylnaphtalin und Phenanthren*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1985.
- [17] T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 325 u. 343 (1959).
- [18] N. Karl, Getting beyond impurity-limited transport in organic photoconductors, in *Proc. Int. Conf. on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors*, edited by K. Sumino, pages 1683–1695, 1989.
- [19] D. Hoesterey, G. Letson, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 1609 (1963).
- [20] S. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1990.
- [21] S. N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Solids*, Clarendon, Oxford, 1987.
- [22] H. Böttger, V. Bryskin, *Hopping Conduction in Solids*, VCH, Weinheim, 1985.
- [23] J. Lilienfeld, US Patent 1900018 (1928).
- [24] P. Weimer, *Proc. IRE* **50**, 1462 (1962).
- [25] W. Shockley, *Proc. IRE* **40**, 1365 (1952).
- [26] P. Weimer, Solid State Device Research Conference, Stanford University, California (1961).
- [27] A. Brown, C. Jarret, D. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **88**, 37 (1997).
- [28] C. Jarret, A. Brown, R. Friend, M. Harrison, D. de Leeuw, P. Herwig, K. Müllen, *Synth. Met.* **85**, 1403 (1995).
- [29] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [30] C. Kuo, S. Weng, R. Huang, *Synth. Met.* **88**, 101 (1997).

- [31] C. Kuo, W. Chiou, Synth. Met. **88**, 23 (1997).
- [32] J. Paloheimo, K. Laakso, H. Isolato, H. Stubb, Synth. Met. **68**, 249 (1995).
- [33] L. Aguilhon, J.-P. Bourgoïn, A. Barraud, P. Hesto, Synth. Met. **71**, 1971 (1995).
- [34] A. Waxman, V. Henrich, F. Shallcross, H. Borkan, P. Weimer, J. Appl. Phys. **36**, 168 (1965).
- [35] C. Dimitrakopoulos, I. Kymissis, S. Purushothaman, D. Neumayer, P. Duncombe, R. Laibowitz, Adv. Mat. **11**, 1372 (1999).
- [36] H. Ihantola, Stanford University Technical Report **No. 1661-1** (1961).
- [37] M. Alam, A. Dodabalapur, M. Pinto, IEEE Trans. on Electron Devices **44**, 1332 (1997).
- [38] D. Straub, *Modellierung von Dünnschichttransistoren mit polykristallinen Halbleitern*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [39] K. Khakzar, *Modellierung von a-Si-Dünnschichttransistoren und Entwurf von Ansteuerschaltungen für flache Flüssigkristall-Bildschirme*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1991.
- [40] K. Waragai, H. Akimichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, Synth. Met. **55-57**, 4059 (1993).
- [41] K. Waragai, H. Akimichi, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, Physical Review B **52**, 1786 (1995).
- [42] H. Beneking, *Feldeffekttransistoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [43] G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, A. Kassmi, J. Appl. Phys. **85**, 3202 (1999).
- [44] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, Adv. Mater. **10**, 923 (1998).
- [45] V. Reddi, C. Sah, IEEE Trans. Electron Dev. **12**, 139 (1965).
- [46] A. Tickle, *Thin Film Transistors*, John Wiley and Sons, New York, 1969.

- [47] B. Korsch, F. Willig, H. Gaehrs, B. Tesche, *Phys. Stat. Sol.* **A33**, 461 (1976).
- [48] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices 2nd Ed.*, Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.
- [49] J. Schön, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 260 (1999).
- [50] J. Shaw, M. Hack, *J. Appl. Phys.* **64**, 4562 (1988).
- [51] M. Shur, M. Hack, J. Shaw, *J. Appl. Phys.* **66**, 3371 (1989).
- [52] P. L. Comber, W. Spear, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 509 (1970).
- [53] W. Spear, P. L. Comber, *J. Non-Cryst. Sol.* **8**, 727 (1972).
- [54] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [55] G. Horowitz, P. Delannoy, *J. Appl. Phys.* **70**, 469 (1991).
- [56] M. Shur, M. Hack, *J. Appl. Phys.* **55**, 3831 (1984).
- [57] A. Dodabalapur, L. Torsi, H. Katz, *Science* **268**, 270 (1995).
- [58] J. Schrieffer, *Phys. Rev.* **97**, 641 (1955).
- [59] E. Granstrom, C. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8842 (1999).
- [60] M. Möbus, *Untersuchungen zu Struktur und Aufwuchsverhalten von organischen Aufdampfschichten auf anorganischen Substraten*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1992.
- [61] A. Stierle, A. Abromeit, K. Bröhl, N. Metoki, H. Zabel, *Surface X-Ray and Neutron Scattering*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [62] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
- [63] P. Löffler, *Schaltung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit organischer Schichten durch elektrische Felder*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1994.
- [64] L. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [65] L. Nevot, P. Croce, *Revue Phys. Appl.* **15**, 761 (1980).

- [66] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, John Wiley, New York, 2nd edition, 1971.
- [67] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, J. Appl. Phys. **72**, 5220 (1992).
- [68] R. Campbell, J. Robertson, J. Trotter, Acta Cryst. **14**, 705 (1961).
- [69] R. Campbell, J. Robertson, J. Trotter, Acta Cryst. **15**, 289 (1962).
- [70] H. Schön, persönl. Mitteilung.
- [71] E. Silinsh, A. Belkind, D.R.Balode, A. Biseniece, V. Grechov, L. Taure, M. Kurik, J. Vertzymacha, I. Bok, Phys. Stat. Sol. **25**, 339 (1974).
- [72] T. Minakata, M. Ozaki, H. Imai, J. Appl. Phys. **74**, 1079 (1993).
- [73] T. Minakata, I. Nagoya, M. Ozaki, J. Appl. Phys. **69**, 7354 (1991).
- [74] T. Minakata, H. Imai, M. Ozaki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **227**, 231 (1993).
- [75] H. Akimichi, T. Inoshita, S. Hotta, H. Noge, H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. **63**, 3158 (1993).
- [76] Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson, T. Jackson, IEEE Electron Dev. Lett. **18**, 606 (1997).
- [77] Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson, T. Jackson, IEEE Transactions on Electron Dev. **44**, 1325 (1997).
- [78] D. Gundlach, Y. Lin, S. Nelson, T. Jackson, IEEE Electron Dev. Lett. **18**, 87 (1997).
- [79] J. Laquindanum, H. Katz, A. Lovinger, A. Dodabalapur, Chem. Mater. **8**, 2542 (1996).
- [80] R. Strohmaier, *STM-Bildkontrast und Monolagenkristallographie planarer Aromaten*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [81] L. Hofer, W. Peebles, Anal. Chem. **23**, 690 (1951).
- [82] L. Hofer, W. Peebles, Anal. Chem. **24**, 822 (1952).

- [83] W. Frey, N. Karl, persönl. Mitteilung.
- [84] A. Hoshino, S. Isoda, T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **115**, 826 (1991).
- [85] N. Karl, M. Yudasaka, persönl. Mitteilung.
- [86] C. Ziegler, *Oligothiophene als Modellsbstanzten für die Molekularelektronik*, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1996.
- [87] H. Helberg, M. Dressel, *J. Phys. I France* **6**, 1683 (1996).
- [88] S. Sze, editor, *VLSI Technology 2nd Ed.*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [89] Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson, T. Jackson, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **413**, 413 (1996).
- [90] G. Possin, D. Castleberry, W. Piper, H. Parks, *Proc. SID* **26/3**, 183 (1985).
- [91] P. Hesto, L. Aguilhon, G. Tremblay, J.-P. Bourgoïn, M. Vandevyver, A. Barraud, *Thin Solid Films* **242**, 7 (1994).
- [92] R. Müller, *Bauelemente der Halbleiterelektronik Bd.2*, Springer, Berlin, 1973.
- [93] H. Krischner, B. Koppelhuber-Britschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Braunschweig, 1994.
- [94] K.-H. Jost, *Röntgenbeugung an Kristallen*, Heyden and Son GmbH, Rheine, 1975.
- [95] C. Dimitrakopoulos, A. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **80**, 2501 (1996).
- [96] D. Gundlach, T. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3302 (1999).
- [97] R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Adv. Mater.* **9**, 557 (1997).
- [98] H.-J. Egelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann, D. Oelkrug, *J. Mol. Structure* **293**, 249 (1993).
- [99] R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Garnier, A. Arce-Brouchet, L. Laigre, A. E. Kassmi, F. Demanze, F. Kouki, *Adv. Mater.* **9**, 289 (1997).

- [100] F. Schreiber, A. Dürr, persönl. Mitteilung.
- [101] A. Camerman, J. Trotter, Proc. Roy. Soc. **279A**, 129 (1964).
- [102] G. Horowitz, R. Hajlaoui, F. Kouki, Eur. Phys. J. AP **1**, 361 (1998).
- [103] H. Sirringhaus, R. Friend, X. Li, S. Moratti, A. Holmes, N. Feeder, Appl. Phys. Lett. **71**, 3871 (1997).
- [104] B. Servet, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, P. Lang, F. Garnier, Chem. Mater. **6**, 1809 (1994).
- [105] J. Laquindanum, H. Katz, A. Lovinger, A. Dodabalapur, Adv. Mater. **9**, 36 (1997).
- [106] C. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, I. Kymissis, A. Callegari, J. Shaw, Science **283**, 822 (1999).
- [107] Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. Raju, A. Lovinger, Chem. Mater. **9**, 1299 (1997).
- [108] J. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, Organic Electronics **1**, 57 (2000).
- [109] A. Brown, D. de Leeuw, E. Havinga, A. Pomp, Synth. Met. **68**, 65 (1994).
- [110] S. Nelson, Y. Lin, D. Gundlach, T. Jackson, Appl. Phys. Lett. **72**, 1854 (1998).
- [111] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Rothberg, A. Fung, H. Katz, Phys. Rev. B **57**, 2271 (1998).
- [112] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Rothberg, A. Fung, H. Katz, Science **272**, 1462 (1996).
- [113] A. Many, Y. Goldstein, N. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [114] R. Greene, D. Frankl, J. Zemel, Phys. Rev. **118**, 967 (1960).

Danksagung

Zum Schluß möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben:

- Dem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. N. Karl, für die Betreuung der Arbeit und die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft,
- Herrn Prof. Dr. W. Eisenmenger für die Übernahme des Mitberichts,
- meinen „aktuellen“ und „alten“ Laborkollegen C. Günther, P. Ingold, K. Offterdinger, H. Kramer, G. Ulbricht, M. Pilz und den Mitarbeitern im organischen Kristalllabor den Herren S. Hirschmann, W. Tuffentsammer, C. Herb, und Frau C. Ender-Vögele für die großen und kleinen Hilfen und vor allem für die netten Teerunden,
- den Mitarbeitern im MSL, insbesondere Frau H. Gräbeldinger und M. Rittner für die Beratung bei der Mikrostrukturierung,
- den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, E. Wiedenmann, M. Pfeiffer, G. Eblen, für die prompte Erledigung all meiner Aufträge,
- den Mitarbeitern des MPI für Festkörperforschung in Stuttgart, F. Schreiber und A. Dürr, für die gute Zusammenarbeit,
- und schließlich allen Mitgliedern des 3. Physikalischen Instituts für die angenehme und freundliche Atmosphäre.

Lebenslauf

Name: Michael Münch
Geboren am: 16.11.1966 in Tübingen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/73 - 06/77 Uhlandschule in Wannweil
08/77 - 07/87 Friedrich-List Gymnasium in Reutlingen
21.05.1987 Abitur

Wehrdienst

08/87 - 10/88 4. Pionierbataillon 210 in München

Akademischer Werdegang

10/88 - 09/91 Grundstudium Physik an der Universität Tübingen
27.07.1990 Vordiplom
10/91 - 12/93 Hauptstudium in Physik an der Universität Tübingen
Thema der Diplomarbeit:
„Tomographische Messungen an Bohrkernen“
18.07.1995 Diplom
11/95 - 05/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am 3. Physikalischen
Institut der Universität Stuttgart und Anfertigung der
vorliegenden Dissertation
seit 06/2000 Mitarbeiter der P3 Ingenieursgesellschaft für Management
und Organisation