

# **Tetracen – Kristallzucht und elektronischer Transport**

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

Vorgelegt von  
**Jens Niemax**  
aus Kiel

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Mitberichter:	Prof. Dr. H. Dosch
Tag der Einreichung:	21. Januar 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	15. März 2005

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>6</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>10</b>
2.1 Chemische Eigenschaften polyzyklischer Aromate	10
2.2 Polarisationsmodell	11
2.3 Ladungsträgertransport in organischen Kristallen	15
2.3.1 Bändermodell	16
2.3.2 Anwendbarkeit des Bändermodells auf organische Kristalle	19
2.3.3 Einfluss von Defekten	21
2.4 Theorie der Kristallzucht	24
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>30</b>
3.1 Eigenschaften von Tetracen	30
3.2 Kristallzucht	32
3.2.1 Sublimationszucht	32
3.2.2 Gasphasen-Bridgman-Zucht	35
3.3 Strukturelle Analyse	38
3.3.1 Oberflächenätzen	38
3.3.2 Messung der Mosaizität	39
3.4 Chemische Analyse	40
3.5 Flugzeitmethode	43
3.5.1 Prinzip der Flugzeitmethode	43
3.5.2 Schichtdickenmessung	46
3.5.3 Bestimmung der Orientierung	49
3.5.4 Probenpräparation	51
3.6 Organische Feldeffekt-Transistoren basierend auf Einkristallen	52
3.6.1 Prinzip der Feldeffekt-Transistor-Methode	52

3.6.2	Präparation von Source- und Drain-Kontakten	57
3.6.3	Herstellung des Gate-Isolators	58
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>62</b>
4.1	Messung der Beweglichkeit mit der Flugzeitmethode	62
4.1.1	Sublimationskristalle	62
4.1.2	Gasphasen-Bridgman-Kristall	64
4.2	Messung der Beweglichkeit mit der Feldeffekt-Transistor-Methode	67
4.2.1	PET-Transistoren	67
4.2.2	PPX-Transistoren	68
4.3	Strukturelle Defekte	72
4.3.1	Versetzungen	73
4.3.2	Kleinwinkelkorngrenzen	76
4.4	Chemische Verunreinigungen	80
4.4.1	Gaschromatographie	80
4.4.2	Photoreaktionen von gelöstem Tetracen	82
4.4.3	Analyse der Oberfläche von Tetracen	88
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>100</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die elektronischen Materialeigenschaften des organischen Halbleiters Tetracen untersucht. Für die Untersuchungen wurden Tetracen-Einkristalle durch zwei unterschiedliche Techniken hergestellt. Plattenförmige Kristalle mit Flächen bis  $1 \text{ cm}^2$  wurden unter konstantem Wasserstoffstrom in einem Rohrofen gezogen. Um Kristalle mit größeren Ausdehnungen in allen drei Raumrichtungen zu erhalten, wurde erstmals die Gasphasen-Bridgman-Methode erfolgreich auf Tetracen angewandt. Die Beweglichkeit der Löcher in der  $c'$ -Richtung wurde mit der Flugzeitmethode als Funktion der Temperatur gemessen. Die Beweglichkeit folgt dem Hoesterey-Letson-Modell und hatte ein Maximum von  $0.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 320 K. Der Temperaturverlauf deutete an, dass die intrinsische Löcher-Beweglichkeit in  $c'$ -Richtung eine  $T^{-n}$ -Abhängigkeit hat, dem Bändermodell des Transports entsprechend. In der  $ab$ -Ebene wurde die Löcher-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Feldeffekt-Transistor-Technik gemessen. Hierfür wurde das Polymer PPX als Gate-Isolator mit einer Durchbruchfeldstärke von  $3 \text{ MV/cm}$  eingesetzt. Mit  $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 320 K wurde eine maximale Löcher-Beweglichkeit in Tetracen erzielt, die doppelt so hoch ist wie die bisher publizierte. Um das beobachtete Temperaturverhalten der Beweglichkeit zu erklären, wurden die Kristalle strukturell und chemisch charakterisiert. Durch Anwendung von Ätztechniken wurden Versetzungen sichtbar gemacht, die allerdings keinen signifikanten Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben. Um die Art und die Konzentration der chemischen Verunreinigungen zu bestimmen, wurde die kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie eingesetzt. Die gefundene Gesamtkonzentration an chemischen Verunreinigungen stimmt mit der aus dem Temperaturverlauf der Beweglichkeit abgeschätzten Fallendichte überein. Die Hauptverunreinigung stellt ein Photoaktionsprodukt des Tetracens, 5,12-Tetracenchinon, dar. In einer oberflächenselektiven Untersuchung wurde gezeigt, dass die Konzentration des Chinons an der Oberfläche der Einkristalle stark erhöht ist. Konsequenzen für den Einsatz von Polyacenen in der organischen Elektronik werden aufgezeigt.

## Abstract

This work focuses on the electronic properties of the organic semiconductor tetracene. For the transport studies tetracene single crystals were grown by two different techniques. Plate-like crystals with surface areas up to  $1 \text{ cm}^2$  were grown in a stream of hydrogen in a horizontal tube furnace. In order to grow crystals with larger extensions in all three crystallographic directions, the vapor-phase Bridgman method was successfully applied to tetracene for the first time. The mobility of holes as a function of temperature in the  $c'$ -direction was measured using the time-of-flight method. Following a Hoesterey-Letson-behavior, the maximum mobility resulted in  $0.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at 320 K. From the temperature dependence it is concluded that the intrinsic mobility in the  $c'$ -direction follows a  $T^{-n}$  law consistent with the band model. In the  $ab$ -plane the hole mobility was measured as a function of temperature by the field-effect transistor technique. For this purpose the polymer PPX was used as gate insulator with a maximum electric breakdown field of  $3 \text{ MV/cm}$ . With  $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at 320 K a maximum mobility was obtained, which is twice as high as the field effect mobility for tetracene published so far. In order to explain the observed temperature dependence of the mobility, the crystals were characterized structurally and chemically. Dislocations were visualized by the use of etching techniques. However, these defects have no significant influence on the charge carrier transport. In order to determine the type and the concentration of chemical impurities, the combined gas chromatography-mass spectrometry was used. The total concentration of chemical impurities matches the trap density that was estimated from the temperature dependence of the mobility. The main contaminant present in the crystals is a photoreaction product of tetracene, 5,12-tetracenquinone. In a surface-selective investigation it was shown that the concentration of the quinone is strongly increased at the surface of a single crystals. Consequences for the use of polyacenes in organic thin film transistors are discussed.

# 1 Einleitung

Das Interesse der Forschung an organischen Halbleitern begann mit der Entdeckung ihrer Fluoreszenz durch G. G. Stokes in der Mitte des 19. Jahrhunderts [Po99]. Es ist damit annähernd so alt wie das Interesse an anorganischen Halbleitern, die in der Zwischenzeit unseren Alltag durch ihre Anwendungen in der Elektronik und Optoelektronik entscheidend geprägt haben. Organische Halbleiter führen dagegen in der Anwendung bislang ein Nischendasein. Der Hauptgrund für diese unterschiedliche Entwicklung liegt in der Schwierigkeit, hinreichend reine organische Kristalle und Schichten reproduzierbar herzustellen. Da die Materialeigenschaften wesentlich durch chemische und strukturelle Defekte bestimmt werden und eine Kontrolle über die Konzentration dieser Defekte bei organischen Halbleitern ein besonderes Problem darstellt, sind experimentelle Ergebnisse nur bedingt vergleichbar.

Im Gegensatz zu den „klassischen“ Halbleitern wie Silizium oder Germanium sind organische Halbleiter nicht aus einzelnen Atomen, sondern aus ganzen Molekülen aufgebaut. Diese Moleküle werden zudem nicht durch starke kovalente Bindungen, sondern durch schwache van der Waals Bindungen zusammengehalten. Eine solche schwache Bindung ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Lokalisierung der Ladungsträger auf den Molekülen. Die Lokalisierung führt dazu, dass sich die Ladungsträger in organischen Halbleitern anders verhalten als in anorganischen Halbleitern [Si94]. In anorganischen Halbleitern lassen sich elektronische Phänomene auf der Grundlage des Bändermodells erklären. Dieses Modell ist allerdings nur gültig, wenn die Ladungsträger als völlig delokalisiert betrachtet werden können. Organische Halbleiter stellen daher eine Materialklasse dar, bei der das Bändermodell aufgrund der stärkeren Lokalisierung an die Grenzen seiner Anwendbarkeit stößt. Bislang existiert noch keine Theorie, die das Verhalten jenseits dieser Grenze, also für stark lokalisierte Ladungsträger, vollständig beschreiben kann. Da sich organische Halbleiter im Grenzbereich zwischen diesen beiden Extremen befinden, lassen sich an ihnen neue Transporttheorien entwickeln ohne alle Konzepte des Bändermodells vollständig aufgeben zu müssen.

Für die industrielle Anwendung sind organische Halbleiter vor allem von Interesse, weil sie die Herstellung von grundlegenden elektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden und Feldeffekt-Transistoren auf sehr preisgünstige Weise ermöglichen [Ki03]. Man spricht in diesem Fall auch von organischer Elektronik. Während die Prozessführung bei anorganischen Halbleitern meist energieintensive Hochtemperaturschritte beinhaltet, lassen sich organische Halbleiter mit relativ einfachen Methoden wie „Spin Coating“, Drucktechniken oder dem Aufdampfen im Vakuum herstellen.

Eine besondere Bedeutung im Bereich der organischen Elektronik kommt dem organischen Feldeffekt-Transistor (OFET) zu. Die Einsatzmöglichkeiten eines solchen preisgünstigen elektronischen Schalters reichen von der einfachen Ansteuerung einzelner Bildpunkte in Flachbildschirmen oder in neuartigem „elektronischem Papier“ bis hin zur Integration in komplexen logischen Schaltungen, wie zum Beispiel in Radiofrequenz-Identifikationsmarken (engl. radio-frequency identification tags, RFIDs) [Ba03]. Allein bei den RFIDs geht man davon aus, dass sie zu einschneidenden Veränderungen in der Produktkennzeichnung führen werden. Das Marktvolumen wird auf viele Milliarden US-Dollar geschätzt [PI04].

Bis zur Produktion einsatztauglicher OFETs wird es aber noch eine Weile dauern. Momentan sind sie noch Gegenstand der Forschung. Was bislang noch fehlt, ist ein tieferes Verständnis der elektronischen und strukturellen Materialeigenschaften der organischen Halbleiter. Ein wesentliches Problem stellen dabei Kristallstrukturdefekte dar. Für die Anwendung werden organische Halbleiter in Form von dünnen Schichten auf geeignete Substrate abgeschieden. Diese Schichten sind polykristallin oder sogar vollständig amorph. Amorphe Schichten zeigen aufgrund ihrer hohen strukturellen Unordnung generell schlechtere Leitungseigenschaften. Bei den polykristallinen Schichten wurde festgestellt, dass der Ladungsträgertransport wesentlich durch Korngrenzen bestimmt wird [Ke01].

Um den Einfluss von Defekten auf den Ladungsträgertransport beurteilen zu können, müssen zunächst die Mechanismen des Transports in Abwesenheit dieser Defekte bekannt sein. Diese intrinsischen Eigenschaften lassen sich demnach nur an Einkristallen ermitteln und liefern das entscheidende Argument, warum Einkristalle nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für die Anwendung wichtig sind. Für die Massenproduktion elektronischer Bauelemente werden Einkristalle dagegen wahrscheinlich nie eingesetzt werden. Das Wissen, das an ihnen erarbeitet werden kann, ist aber Grundvoraussetzung für das Verständnis der Leitungsmechanismen in dünnen organischen Schichten.

Die Bedeutung der Forschung an organischen Einkristallen wurde schon vor Jahren erkannt. Dennoch existierten vor Beginn dieser Arbeit nur sehr wenige Publikationen, die sich mit OFETs auf der Basis von Einkristallen beschäftigen [Ho96]. Die Forschung in diesem Feld beschränkte sich hauptsächlich auf Dünnschichtsysteme [Di02]. Der Grund für diese einseitige Ausrichtung bestand darin, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine Möglichkeit gefunden worden war, um den für das Funktionieren eines Transistors wichtigen Gate-Isolator reproduzierbar auf einen Einkristall aufzubringen. Im Fall von dünnen Schichten stellt sich dieses Problem dagegen nicht, da die Schichten direkt auf den Isolator abgeschieden werden können. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit werden zu



---

diesem Zweck in der Regel Siliziumwafer mit einem thermisch gewachsenen Oxid verwendet. Die Herstellung eines funktionsfähigen OFETs durch Aufbringen eines anorganischen Gate-Oxids wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einen organischen Einkristall durch Sputtern oder Molekularstrahlepitaxie blieb dagegen trotz zahlreicher Versuche vieler Forschungsgruppen bislang erfolglos [Ul02][Go02][Mo03]. Bei diesem Prozess kommt es vermutlich zu einer starken Schädigung der Kristalloberfläche. Infolge dieser Schädigung und der hierdurch verursachten hohen Defektkonzentration wird eine Funktionsfähigkeit der OFETs verhindert.

Das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Herstellung und Charakterisierung von Feldeffekt-Transistoren auf organischen Einkristallen. Zu diesem Zweck musste zuerst eine geeignete organische Verbindung gewählt werden. Für diese galt es Kristallzuchtmethoden zu entwickeln, die eine Herstellung von Einkristallen ermöglichen, deren Größe und Gestalt eine weitere Verwendung für Transportstudien erlauben. Da die Metall-Halbleiter-Kontakte in einem OFET die Messung der elektronischen Materialeigenschaften beeinflussen, sollten parallel Messungen mit der Flugzeitmethode, bei der die Kontakte keinen Einfluss haben, durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten anhand einer weiterführenden Charakterisierung der Kristalle hinsichtlich ihrer chemischen Reinheit und strukturellen Perfektion erklärt werden.

Die Arbeit ist in fünf Abschnitte gegliedert:

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Zucht von organischen Einkristallen und des elektronischen Transports in organischen Kristallen vorgestellt. Bei der Diskussion des Ladungsträgertransports wird dabei speziell auf die Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Halbleitern eingegangen.

Die angewendeten experimentellen Methoden werden in Kapitel 3 beschrieben. Diese Methoden umfassen die Kristallzucht, die chemische und strukturelle Charakterisierung sowie die beiden Methoden zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit, die Flugzeitmethode und die Feldeffekt-Transistor-Methode.

Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 4 präsentiert und in Kapitel 5 diskutiert.

In Kapitel 6 werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die organische Elektronik aufgezeigt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Chemische Eigenschaften polyzyklischer Aromaten

Organische Halbleiter sind aus organischen Molekülen aufgebaut. Da die Moleküle beim Einbau in den Kristall weitgehend ihre chemische Identität behalten [Si94], sollen in diesem Kapitel kurz einige Eigenschaften dieser Moleküle besprochen werden.

Als „organische“ Verbindungen werden aus historischen Gründen solche Verbindungen bezeichnet, die primär aus Kohlenstoff aufgebaut sind [Ne02]. Eine Unterklasse der organischen Verbindungen bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe (kurz Aromaten). Wann eine Verbindung als „aromatisch“ zu bezeichnen ist, darüber sind sich die Autoren der gängigen Lehrbücher nicht einig [Ne02]. Die fortschrittlichste Definition lautet [Ch70]: *Man bezeichnet Moleküle, die ein ringförmig geschlossenes, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen als aromatisch.* Die Bedeutung dieser Definition soll anhand des wichtigsten Vertreters dieser Molekülklasse, dem Benzol, erläutert werden.

Benzol ist aus sechs Kohlenstoffatomen, die ringförmig angeordnet sind, aufgebaut. Eine seiner beiden Kekulé-Strukturen ist in Abb. 2.1 dargestellt. Jedes der Kohlenstoffatome ist  $sp^2$ -hybridisiert. Über diese Hybridorbitale ist jedes Kohlenstoffatom mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom durch eine  $\sigma$ -Bindung verbunden. Die verbleibenden sechs  $p_z$ -Orbitale kombinieren zu insgesamt sechs über den gesamten Ring delokalisierten  $\pi$ -Orbitalen. Drei dieser Orbitale haben einen bindenden, die anderen drei einen antibindenden Charakter. Das energetisch am tiefsten liegende bindende  $\pi$ -Orbital ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Kekulé-Struktur in Abb. 2.1 mit ihren alternierenden Einfach- und Doppelbindungen stellt demnach nur eine Vereinfachung der wahren Bindungsverhältnisse dar.

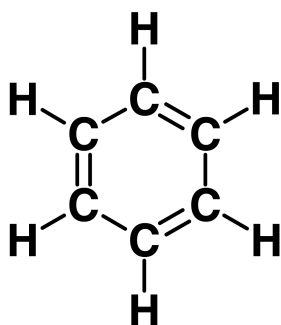


Abb. 2.1: Kekulé-Struktur von Benzol

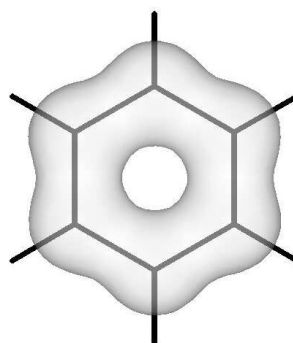


Abb. 2.2: Unterstes  $\pi$ -Orbital von Benzol

Ein ringförmiges  $\pi$ -Elektronensystem hat eine besondere Bedeutung, weil es einem Molekül zu einer besonderen chemischen Stabilität verhilft. Allerdings gilt diese Aussage nur, wenn der Ring aus  $4n + 2$  Elektronen mit  $n = 0, 1, 2, \dots$  gebildet wird (*Hückel-Regel*) [Ch70]. Die meisten Aromaten leiten sich vom Benzol ab und es gilt  $n = 1$ . Ein solcher Ring aus sechs Elektronen wird als *Sextett* bezeichnet [Cl72]. In der Regel gehen Aromaten keine chemischen Reaktionen ein, die zu einer Zerstörung ihrer Sextette führen. Die Substitution von funktionellen Gruppen ist hingegen in der Regel leicht möglich.

Eine Untergruppe der Aromaten stellen die polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) dar. Einige Moleküle aus dieser Gruppe sind in Abb. 2.3 gezeigt. Die PAHs zeichnen sich dadurch aus, dass sie ausschließlich aus aneinander hängenden Benzoleinheiten aufgebaut sind. Zwei benachbarte Benzolringe sind dabei jeweils über zwei gemeinsame Kohlenstoffatome verknüpft (Anellierung, Kondensation). Interessant sind die PAHs, weil die  $\pi$ -Elektronen hier über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Dabei ist die Elektronenverteilung nicht mehr so gleichmäßig wie im Fall des Benzols (Abb. 2.2). Da ein Molekül bestrebt ist möglichst viele einzelne Sextette zu bilden, kommt es je nach Form des Moleküls zu starken Ladungskonzentrationen auf einzelnen Ringen. Das ultimative System eines PAHs stellt Graphit dar. Hier sind die Elektronen in den Schichtebenen vollständig delokalisiert.

## 2.2 Polarisationsmodell

Das Polarisationsmodell stellt ein einfaches Modell dar, um eine erste Abschätzung der Energieniveaus in einem organischen Kristall durchzuführen.

Organische Festkörper werden durch van der Waals Kräften zusammengehalten [Si94]. Beim Einbau in den Festkörper kommt es nicht zu einer starken Umordnung der Elektronenverteilung auf den einzelnen Molekülen. Diese Tatsache bildet die Grundlage des Polarisationsmodells (*Lyons-Modell*) [Gu67].

Bei den elektronischen Zustände, die von in den Kristall eingebrachten Elektronen und Löchern eingenommen werden, handelt es sich nach diesem Modell um ionische Einzelmolekülzustände. Diese ionischen Zustände, die im Kristall durch die Ionisationsenergie  $I_K$  und die Elektronenaffinität  $A_K$  (siehe Abb. 2.4b) gegeben sind, entsprechen demnach prinzipiell den entsprechenden ionischen Zuständen der Moleküle in der Gasphase  $I_G$  und  $A_G$ . Allerdings sind die Zustände im Festkörper gegenüber den Zuständen im Gas um die Polarisationsenergien  $P_+$  bzw.  $P_-$  verschoben:

$$I_K = I_G - P_+ \quad (2.1)$$

$$A_K = A_G + P_- \quad (2.2)$$

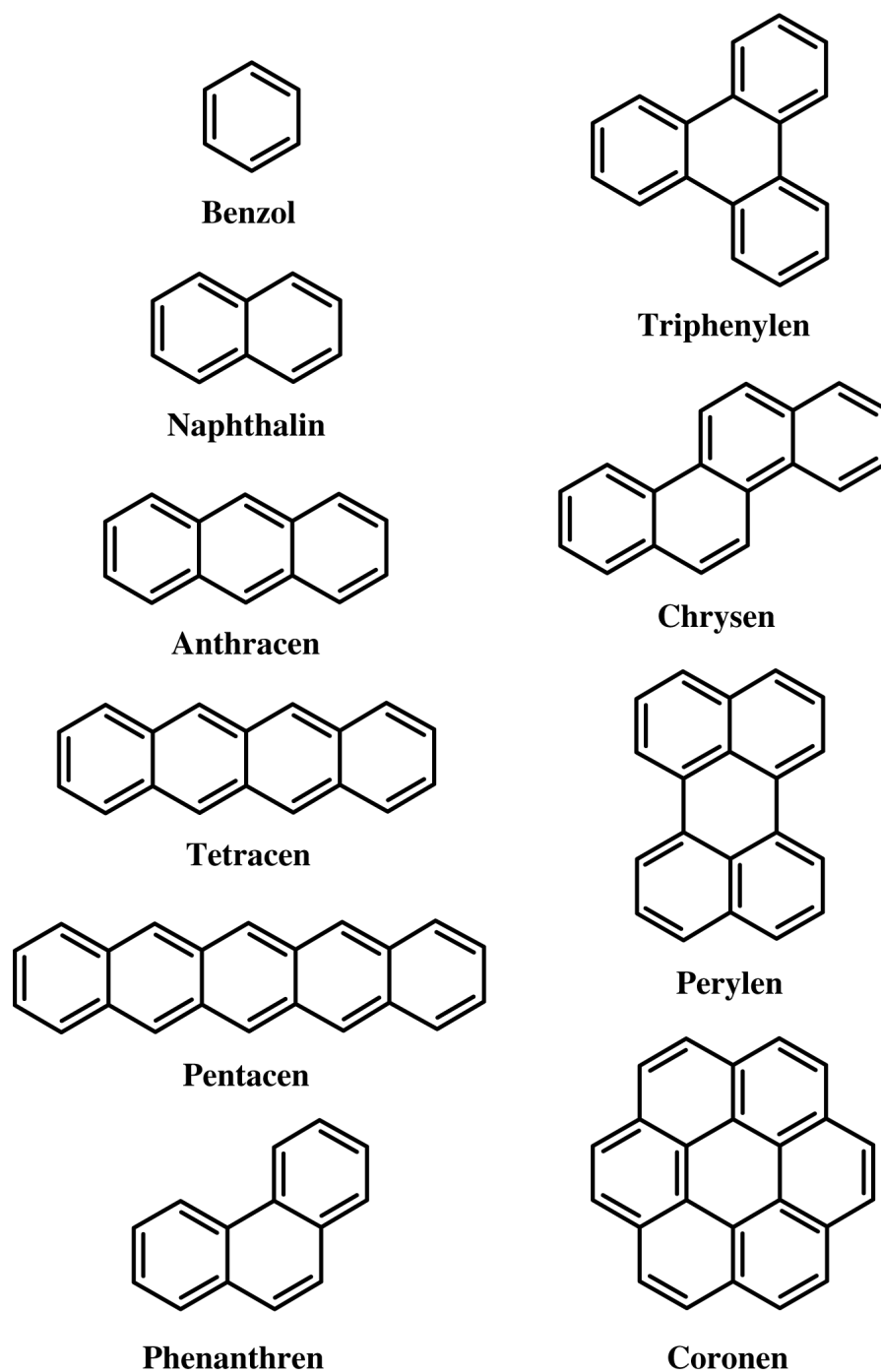


Abb. 2.3: Beispiele für polyzyklische Kohlenwasserstoffe

Die Polarisationsenergie ist eine Folge der Wechselwirkung der Ladungen mit den umgebenden Molekülen. Bildlich kann man sich vorstellen, dass sich die Elektronenverteilungen auf den Matrixmolekülen in Folge des Einbringens eines geladenen Moleküls verschieben (elektronische Polarisation, Relaxationszeit  $\tau_e \sim 10^{-15} - 10^{-16}$  s). Durch die geänderte Ladungsverteilung relaxieren anschließend auch die Atome der Moleküle (vibronische Polarisation, Relaxationszeit  $\tau_v \sim 10^{-14} - 10^{-15}$  s). Die Polarisationsenergie

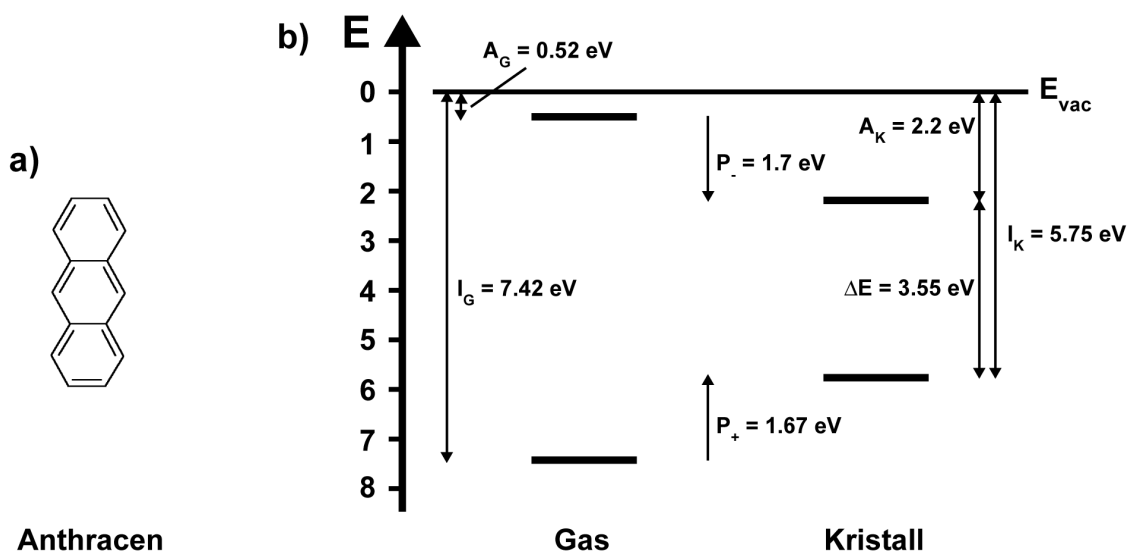


Abb. 2.4: a) Chemische Struktur von Anthracen, b) Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten von Anthracen in der Gasphase und im Kristall [Pr75]. Die ionischen Niveaus im Kristall sind gegenüber den Niveaus in der Gasphase um die Polarisationsenergie  $P_-$  bzw.  $P_+$  verschoben.

eines Ladungsträgers auf einem Molekül hängt von der Art und Dichte der umgebenden Moleküle ab und kann daher im Kristall variieren.

In erster Näherung sind die Polarisationsenergien für Elektronen und Löcher gleich,  $P = P_- = P_+$ . Eine Sammlung von Polarisationsenergien für verschiedene organische Festkörper findet sich in [Ka85]. Dabei fällt auf, dass für aromatische Kohlenwasserstoffe die Polarisationsenergie in der Regel zwischen 1.6 – 1.8 eV liegt. Eine genaue Analyse der Wechselwirkungen, die in die Polarisationsenergie eingehen und ein Versuch diese zu berechnen finden sich in [Ei83].  $I_K$  und  $A_K$  beschreiben demnach die energetischen Lagen der Zustände, in denen sich die an der Leitung beteiligten Elektronen und Löcher durch den Kristall bewegen. Diese Zustände werden in Anlehnung an die klassische Halbleiterphysik daher auch als Valenz- bzw. Leitungsband bezeichnet. Der energetische Abstand zwischen den beiden Bändern ist die Bandlücke  $\Delta E$ .

Interessant ist das Polarisationsmodell besonders deshalb, weil sich auf seiner Grundlage (zumindest qualitativ) die Auswirkungen von Kristalldefekten auf die elektronische Struktur abschätzen lassen. Typische Defekte in organischen Kristallen sind Oberflächen, Versetzungen und Fremdmoleküle.

Die Kristalloberfläche entspricht einer Terminierung der Kristallstruktur. An der Oberfläche sollte daher die Polarisationsenergie kleiner sein als im Volumen. Entsprechend ist die Bandlücke an der Oberfläche größer als im Volumen [Sa78].

Im Bereich einer Versetzung kommt es zu einer lokalen Verspannung des Gitters. In dem Bereich, wo das Gitter komprimiert wird, erhöht sich die Polarisationsenergie. Die-

ser Bereich führt daher zu Zuständen innerhalb der Bandlücke. Freie Ladungsträger können in diesen Zuständen gefangen werden. Nach [Si94] kann sich die Polarisationsenergie durch Versetzungen um bis zu 0.1 - 0.2 eV ändern.

Auch Fallenzustände durch chemische Verunreinigungen lassen sich vorhersagen. Das gilt insbesondere, wenn sich die Fremdmoleküle und die Matrixmoleküle im Bezug auf ihre Größe und Struktur ähneln. In diesem Fall haben die Moleküle ähnliche Polarisationsenergien. Das führt dazu, dass sich ihre ionischen Zustände bei der Kondensation um den gleichen Wert verschieben. In Abb. 2.5 ist das für den Fall von Tetracen und Anthrachinon in Anthracen gezeigt [Ka74/2][Pr75][Pr74/2]. Auf der linken Seite der Abbildung sind die gemessenen Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten der Moleküle in der Gasphase dargestellt. Die angegebenen Energiewerte für Tetracen und Anthrachinon beschreiben die Lage der Niveaus relativ zu Anthracen. Auf der rechten Seite sind die gemessenen Fallentiefen dargestellt, wenn ein Anthracen-Kristall mit Tetracen und Anthrachinon dotiert wird. Es zeigt sich, dass die Abstände der Zustände in der Gasphase und im Festkörper tatsächlich in etwa gleich sind (bis auf Unterschiede von höchstens  $\pm 0.2$  eV). Wenn ein Molekül in der Gasphase eine höhere Elektronenaffinität besitzt, dann führt es in einem Anthracen-Kristall zu einer Elektronen Falle. Wenn ein Molekül in der Gasphase eine niedrigere Ionisationsenergie hat, dann wird es im Kristall eingebaut zu einer Löcherfalle führen.

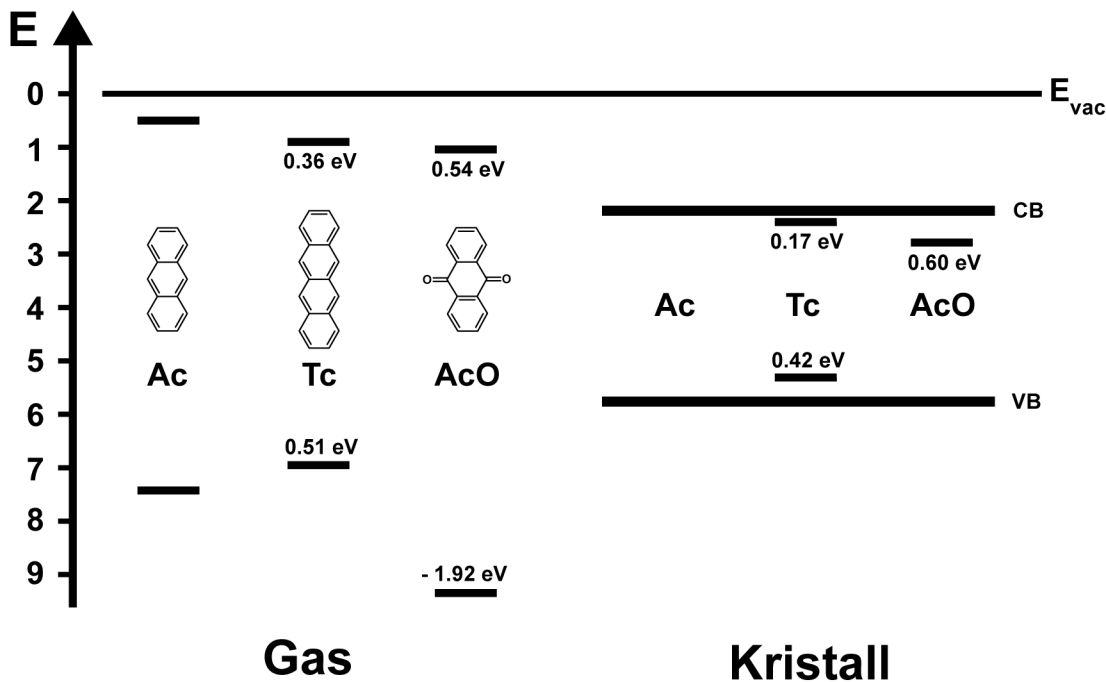


Abb. 2.5: Verschiebung der ionischen Energieniveaus von Tetracen (Tc) und Anthrachinon (AcO) beim Einbau in einen Anthracen-Kristall (Ac) [Ka74/2]. Der relative Abstand der Ionisationsenergien bzw. der Elektronenaffinitäten der Fremd- und der Matrixmoleküle bleibt beim Einbau in den Kristall in etwa konstant.

Das Polarisationsmodell stellt somit ein nützliches Werkzeug dar, um einfache Abschätzungen bezüglich der Zustände in einem organischen Kristall zu machen. Bei der Anwendung des Modells sollte man sich aber vor Augen halten, dass es sich nur um eine erste Näherung handelt. Mehrere Autoren haben daher versucht das Modell zu verbessern, z. B. durch Berücksichtigung einer Quadrupol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Eine detaillierte Behandlung dieser Verbesserungen findet sich in [Si94].

### 2.3 Ladungsträgertransport in organischen Kristallen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter. Die Fähigkeit eines Materials den elektrischen Strom zu leiten hängt von zwei Größen ab: von der Dichte der freien Ladungsträger und von ihrer Beweglichkeit (engl. mobility). Die Beweglichkeit eines Ladungsträgers  $\mu$  stellt den Zusammenhang zwischen seiner mittleren Geschwindigkeit  $v$  in Folge eines auf ihn wirkenden elektrischen Feldes  $E$  dar. In skalarer Form schreibt sich die Definition als

$$v \equiv \mu \cdot E. \quad (2.3)$$

Diese Definition basiert auf dem mikroskopischen Bild, dass das elektrische Feld ständig versucht die Ladung zu beschleunigen während gleichzeitig Stoßprozesse im Festkörper versuchen die Ladung zu bremsen. Im Gleichgewicht stellt sich dann die mittlere Geschwindigkeit  $v$  ein. Das Konzept der Beweglichkeit ist somit allgemeingültig, und ihr Wert hängt von den mikroskopischen Details des zugrunde liegenden Transportmodells ab.

Die Beweglichkeit ist sowohl für die Anwendung eines Halbleiters in einem elektronischen Bauteil als auch für das grundlegende Verständnis des Ladungsträgertransports von entscheidender Bedeutung. In der Anwendung steht die Frage im Vordergrund, wie viel Strom bei einer angelegten Spannung durch ein Bauteil fließt. Die Stromdichte  $j$  und das elektrische Feld sind dabei über die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  verknüpft,

$$j = \sigma \cdot E. \quad (2.4)$$

Die spezifische Leitfähigkeit lässt sich weiter aufschlüsseln,

$$\sigma = en\mu, \quad (2.5)$$

mit der Elementarladung  $e$  und der freien Ladungsträgerdichte  $n$ <sup>1</sup>. Wird der Halbleiter in einem Feldeffekt-Transistor eingesetzt, dann kann die Ladungsträgerdichte durch Anlegen der Gate-Spannung definiert eingestellt werden (Kap. 3.6.1). Entscheidend dafür, ob und wieviel Strom bei einer festen Spannung durch den Transistor fließt, ist die Beweglichkeit.

---

<sup>1</sup> Hierbei wird davon ausgegangen, dass nur eine Ladungsträgersorte die Leitfähigkeit bestimmt.

Auf der anderen Seite ist die Beweglichkeit für die Grundlagenforschung von Interesse, weil sie Rückschlüsse auf den Mechanismus des Ladungsträgertransports erlaubt. Die Stoßprozesse, die der Ladungsträger im Festkörper erleidet, hängen in charakteristischer Weise von der Temperatur ab. Aus einer Untersuchung der Beweglichkeit als Funktion der Temperatur kann man daher Informationen über den zugrundeliegenden Transport- und Streumechanismus gewinnen.

In den folgenden drei Kapiteln wird näher erläutert, wodurch die Beweglichkeit beeinflusst wird. Für die Erklärung des Ladungsträgertransportes in anorganischen Halbleitern hat sich das Bändermodell bewährt. Dieses Modell wird in Kap. 2.3.1 kurz wiederholt. In Kap. 2.3.2 wird dann überprüft in wiefern sich das Modell auf organische Halbleiter übertragen lässt. Es zeigt sich, dass chemische und strukturelle Defekte einen entscheidenden Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben. Wie dieser Einfluss aussieht und wie er sich beschreiben lässt, wird in Kap. 2.3.3 dargestellt.

### 2.3.1 Bändermodell

Das Bändermodell beschreibt die elektronischen Zustände in einem kristallinen Festkörper, wenn die Ladungsträger über viele Gitterplätze delokalisiert sind. Da dieses Modell das Verhalten von Ladungsträgern in Metallen und in kovalent gebundenen Halbleitern sehr präzise vorhersagen kann, wird es in jedem einführenden Buch zur Festkörperphysik ausgiebig behandelt. Eine besonders gute Darstellung findet sich z. B. in [Wo89]. Daher sollen an dieser Stelle nur kurz die wichtigsten Merkmale dieses Modells wiederholt werden. Dabei werden besonders die Annahmen herausgestellt, die bei einer Übertragung des Modells auf organische Halbleiter (Kap. 2.3.2) kritisch untersucht werden müssen.

Damit das Bändermodell angewandt werden kann, müssen zwei entscheidende Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss es möglich sein das Kristallgitter als eine starre dreidimensionale Anordnung von Bausteinen zu beschreiben (*Born-Oppenheimer-Näherung*) [Wo89]. Die Bausteine können dabei einzelne Atome oder ganze Moleküle sein. In dieser Näherung stellen die Bausteine ein drei-dimensionales periodisches Potential dar, in dem sich die Elektronen bewegen. Alle Störungen der starren Ordnung können in einer einfachen Störungsrechnung erfasst werden. Die zweite Voraussetzung ist, dass sich das Verhalten eines Elektrons unabhängig von dem der anderen Elektronen beschreiben lässt (*Ein-Elektron-Näherung*) [Wo89]. Die Wechselwirkung mit anderen gebundenen oder freien Elektronen addiert sich in dieser Näherung zu dem periodischen Potential der Atomkerne.

Nach dem Bändermodell führt die Bewegung eines einzelnen Elektrons in einem streng periodischen Potential dazu, dass es nicht mehr an einem Atom gebunden, sondern über



das gesamte Gitter delokalisiert ist. Die Eigenfunktionen der Elektronen haben die Form von Blochwellen, die durch den Wellenvektor  $\underline{k}$  charakterisiert werden. Die möglichen Energiezustände, die ein Ladungsträger einnehmen kann, sind auf einzelne Energiebereiche, die Bänder beschränkt. Zwischen den Bändern können zustandsfreie Bereiche, die Bandlücken, existieren. Für Halbleiter führt die Existenz einer Bandlücke zur Einführung eines Quasiteilchens, des Lochs [He31]. Für einen festen Bandindex und wenn kein magnetisches Feld herrscht, ist die Energie eines Ladungsträgers ausschließlich eine Funktion des Wellenvektors, also  $E(\underline{k})$ . Dieser Zusammenhang wird als *Dispersionsrelation* bezeichnet. Aus der Dispersionsrelation lässt sich die Geschwindigkeit eines Elektrons berechnen,

$$\underline{v}(\underline{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\underline{k})}{d\underline{k}}. \quad (2.6)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Zustände gemäß der *Fermi-Dirac-Verteilung*  $f_0(\underline{k})$  besetzt. Da die Dispersionsrelation punktsymmetrisch ist, existiert zu jedem Ladungsträger mit einer Geschwindigkeit  $\underline{v}(\underline{k})$  im Gleichgewicht auch immer ein Ladungsträger mit  $\underline{v}(-\underline{k}) = -\underline{v}(\underline{k})$ . Die Gesamtheit aller Ladungsträger bewegt sich also nicht. Es fließt kein Strom.

Durch ein elektrisches Feld  $\underline{E}$  wird das Gleichgewicht in der Besetzung der Zustände gestört. An die Stelle von  $f_0$  tritt eine geänderte Verteilungsfunktion  $f(\underline{k}, \underline{E})$ . Die geänderte Besetzungswahrscheinlichkeit führt dazu, dass die Gesamtheit aller Ladungsträger sich mit einer mittleren Geschwindigkeit  $\langle \underline{v} \rangle$  bewegt und ein Strom fließt.

Die Beweglichkeit  $\underline{\mu}$  ist über die Geschwindigkeit  $\langle \underline{v} \rangle$  und die treibende Kraft  $\underline{E}$  (Gl. (2.3)) definiert. Um die Beweglichkeit zu berechnen, muss also die Verteilungsfunktion  $f$  ermittelt werden. Hierfür kann die *Boltzmann-Gleichung* [Wo89] verwendet werden. Diese Gleichung betrachtet das Gleichgewicht zwischen zwei Einflüssen. Das elektrische Feld versucht das System aus dem durch  $f_0$  beschriebenen Gleichgewicht zu treiben. Dem entgegen wirken Stoßprozesse, die versuchen das System wieder ins Gleichgewicht zu bringen. Bei diesen Stößen werden die Ladungsträger an Gitterschwingungen (Phononen) oder Gitterdefekten (Fehlstellen, Fremdatome, etc.) gestreut. In der *Relaxationszeitnäherung* wird die Wirkung der Stöße durch eine Relaxationszeit  $\tau_r$  erfasst, die nach dem Abschalten des elektrischen Feldes charakteristisch für die Rückkehr des Systems ins Gleichgewicht ist.

Die Beweglichkeit lässt sich aus der Geschwindigkeit der Ladungsträger und der Relaxationszeit unter der Voraussetzung einer skalaren effektiven Masse  $m^*$  zu

$$\mu = \frac{e\tau_r}{m^*} = \frac{e\tau_r v^2}{kT} \quad (2.7)$$

berechnen. Hierbei wurde angenommen, dass die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger der thermischen Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{kT}{m^*}} \quad (2.8)$$

entspricht.

Die Relaxationszeit hängt von der Art der stattfindenden Stoßprozesse und damit von dem betrachteten Halbleiter ab. In Halbleitern sind Stöße mit akustischen und optischen Phononen und mit neutralen und ionisierten Haftstellen besonders wichtig [Wo89]. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Stoßprozesse unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten haben. Beispielsweise steigt die Wahrscheinlichkeit eines Elektron-Phonon-Stoßes mit der Temperatur aufgrund der zunehmenden Besetzung von phononischen Zuständen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit kann also auf den vorherrschenden Stoßprozess geschlossen werden. Allgemein kann die Beweglichkeit durch eine Gleichung der Form

$$\mu(T) = \mu(300\text{K}) \cdot \left( \frac{300\text{K}}{T} \right)^n \quad (2.9)$$

dargestellt werden. Die für verschiedene Stoßprozesse zu erwartenden Temperaturexponenten  $n$  sind in Tab. 2.1 aufgelistet.

Tab. 2.1: Exponent der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für verschiedene Stoßprozesse [Wo89]

Stoßprozess	$n$
Phononen (reine Deformation)	
akustische Phononen	3/2
optische Phononen	$\approx 1/2$
geladene Defekte	
stark geschirmt	1/2
schwach geschirmt	-3/2

Hinsichtlich Gl. (2.7) ist zu beachten, dass im Allgemeinen die effektive Masse ein Tensor zweiter Stufe ist. Damit ist die Beweglichkeit ebenfalls ein Tensor zweiter Stufe. Ladungsträger haben also für unterschiedliche Raumrichtungen verschiedene Beweglichkeiten. Des Weiteren führen die in der Regel unterschiedlichen Krümmungen von Valenz- und Leitungsband zu unterschiedlichen Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher. Außerdem ist die effektive Masse nur für kleine elektrische Feldstärken kon-

stant. Für hohe Felder kann sie je nach Form der Dispersionsrelation stark von dem Wert bei kleinen Feldern abweichen<sup>2</sup>.

### 2.3.2 Anwendbarkeit des Bändermodells auf organische Kristalle

Bei der Anwendung des Bändermodells auf organische Halbleiter treten Widersprüche auf. Wie schon in Kap. 2.2 erwähnt, werden die Moleküle in organischen Kristallen durch van der Waals Bindungen zusammengehalten. Dieser Bindungstyp ist auf die anziehende Wechselwirkung von influenzierten Dipolen in neutralen Molekülen zurückzuführen (*London-Kräfte*). Die schwache Bindung ist im Bändermodell gleichzusetzen mit sehr schmalen Bändern. Theoretische Berechnungen [Si94] und experimentelle Untersuchungen der Beweglichkeit [Wa85/1] deuten darauf hin, dass die Breite dieser Bänder im Bereich von  $kT = 25$  meV liegt. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in diesem Fall nicht mehr als kleine Störung betrachtet werden kann.

Die Elektron-Phonon-Kopplung wird durch Stöße vermittelt. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist durch die Kohärenzzeit  $\tau$  gegeben. Da die Kohärenzzeit endlich ist, ist die Zustandsenergie eines Ladungsträgers in Folge der Unschärferelation nur auf

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (2.10)$$

genau definiert. Damit das Bändermodell sinnvoll ist muss diese Energieunschärfe kleiner als die Bandbreite sein,

$$\Delta E \leq W \approx kT. \quad (2.11)$$

Gl. (2.10) und (2.11) ergeben als Bedingung für die Kohärenzzeit

$$\tau \geq \frac{\hbar}{kT} \approx 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ s}. \quad (2.12)$$

Mit diesem Wert für die Kohärenzzeit lässt sich eine Abschätzung machen, wie hoch die Beweglichkeit in einem Kristall mindestens sein sollte, damit das Bändermodell angewandt werden kann. Setzt man Gl. (2.12) und (2.8) in Gl. (2.7) ein, so erhält man

$$\mu \geq \frac{e\hbar}{kTm^*}. \quad (2.13)$$

Die effektive Masse  $m^*$  wird durch die Form der Dispersionsrelation  $E(\underline{k})$  bestimmt. Für organische Kristalle kann  $E(\underline{k})$  gemäß der *Näherung der starken Bindung* [Wo89] berechnet werden. Die Dispersionsrelation hat in dieser Näherung einen kosinusförmigen Verlauf und die effektive Masse ist gegeben durch

---

<sup>2</sup> Eine extremes Beispiel ist GaAs. Hier führt die Nicht-Parabolizität zum *Gunn-Effekt* [Sz81].

$$m^* = \frac{2\hbar^2}{a^2W}, \quad (2.14)$$

mit der Gitterkonstante  $a$ .

Setzt man Gl. (2.14) in Gl. (2.13) ein und nimmt für die Gitterkonstante in organischen Kristallen einen Wert von 0.5 nm an, dann ergibt sich

$$\mu \geq \frac{ea^2}{2\hbar} \approx 2.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}. \quad (2.15)$$

Aus dieser Abschätzung resultiert die oft zitierte Aussage, dass das Bändermodell nur anwendbar ist, wenn die Beweglichkeit  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  übersteigt. Für Werte unterhalb von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ist das Bändermodell nicht selbstkonsistent.

Verschiedene Experimente an hochreinen organischen Kristallen haben gezeigt, dass häufig auch unterhalb von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ein Temperaturverhalten der Beweglichkeit gemessen wird, das durch das Bändermodell erklärt werden kann. Stellvertretend sollen hier die Experimente von W. Warta und N. Karl an Naphthalin kurz besprochen werden [Wa85/1][Wa85/2]. In Abb. 2.6 sind die Beweglichkeiten der Löcher  $\mu_h$  und der Elektronen  $\mu_e$  in  $c'$ -Richtung als Funktion der Temperatur im Bereich von 4.2 K bis 290 K dargestellt. Die Löcherbeweglichkeit steigt von Raumtemperatur aus bis etwa 100 K gemäß  $\mu \sim T^{-2.8}$ . Für noch kleinere Temperaturen verringert sich die Steigung und die Beweglichkeit wird zudem feldabhängig. Sie steigt weiter bis auf Werte um  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Sowohl die Steigung im Bereich zwischen 100 K und 300 K als auch die hohen Werte bei tiefen Temperaturen lassen sich nur im Rahmen eines Bändermodells erklären. Besonders überraschend ist dabei, dass sich das Verhalten bis zu Beweglichkeiten unterhalb von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  fortsetzt.

Das sich die Beweglichkeit bei Raumtemperatur nicht unbedingt aus dem Bändermodell ableiten lässt, zeigt die Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit. Für Temperaturen unterhalb von 100 K folgt sie ein Verhalten gemäß  $\mu \sim T^{-1.6}$ . Über 100 K ändert sich dieses Verhalten und die Beweglichkeit wird praktisch temperaturunabhängig. Diese Änderung des Temperaturverhaltens zeigt, dass sich das Bändermodell nicht ohne weiteres auf organische Kristalle übertragen lässt. Erste theoretische Arbeiten [Ha04] deuten aber darauf hin, dass sich die Beweglichkeit der Elektronen in Naphthalin durch eine umfassende Berücksichtigung der nicht-lokalen Elektron-Phonon-Wechselwirkung eventuell doch im Rahmen des Bändermodells beschreiben lässt.

Bislang existiert noch keine Theorie, die das Temperaturverhalten der Beweglichkeit in organischen Halbleitern vollständig beschreibt. Allgemein wird aber die für Naphthalin beobachtete Temperaturunabhängigkeit der Beweglichkeit der Elektronen in  $c'$ -Richtung als eine zunehmende Lokalisierung der Ladungsträger interpretiert. In dieser Vorstellung wird der Ladungsträger so langsam, dass seine Umgebung genug Zeit

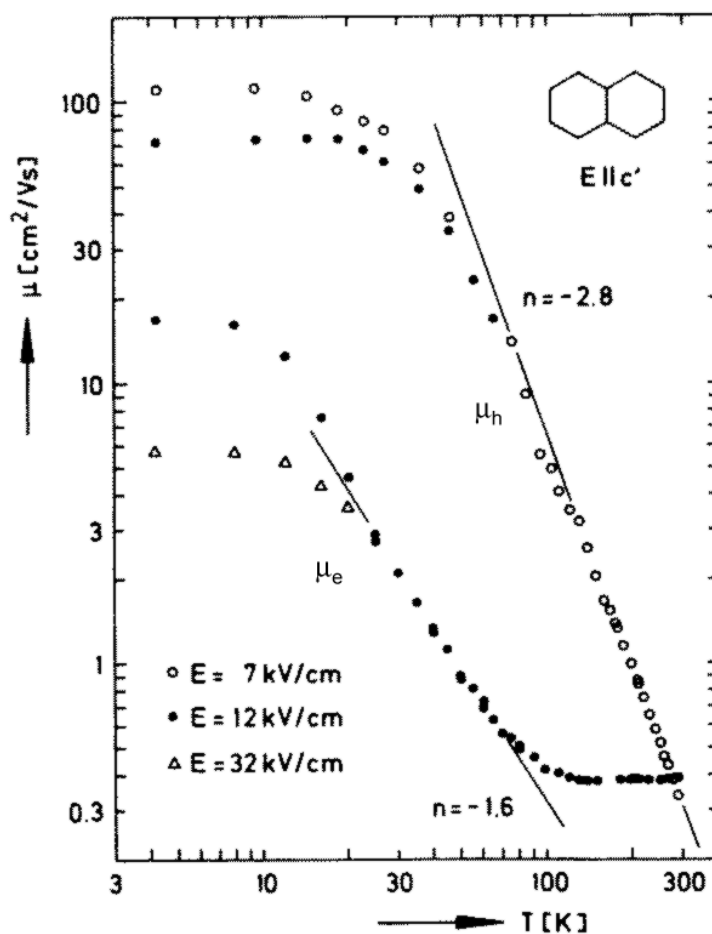


Abb. 2.6: Beweglichkeiten der Löcher  $\mu_h$  und Elektronen  $\mu_e$  in Naphthalin in  $c'$ -Richtung als Funktion der Temperatur [Wa85/2].

hat, um sich im elektrischen Feld der Ladung zu deformieren. Durch diese Polarisation wird der Energiezustand des Ladungsträgers gesenkt. Es bildet sich ein „Potentialtopf“. Wird dieser Potentialtopf zu tief, dann kann der Ladungsträger in ihm gefangen werden. Der Ladungsträger bildet zusammen mit der ihn umgebenden Polarisationswolke ein neues Quasiteilchen, ein *Polaron* [Po99]. Für die Bewegung eines Polarons im Festkörper wurden verschiedene Modelle entwickelt [Si94]. Die meisten bauen dabei auf dem Modell von Holstein [Ho59] auf. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass sich der lokalisierte Ladungsträger durch Sprünge von einem Molekül zum nächsten fortbewegt (engl. *hopping transport*). Allerdings kann auch mit diesem Modell die Beweglichkeit in organischen Halbleitern nicht umfassend erklärt werden. Es werden also neue Ansätze für die Beschreibung gebraucht (z. B. [Ha04]).

### 2.3.3 Einfluss von Defekten

Defekte haben einen entscheidenden Einfluss auf den Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern. Wie bereits in Kap. 2.2 gezeigt wurde, können Defekte zu Zuständen innerhalb der Bandlücke führen. Ladungsträger können auf ihrem Weg durch den Kris-

tall temporär in diesen Fallen gefangen werden. Diese Immobilisierung führt zu einer Reduktion der Beweglichkeit.

Der Einfluss von Fallenzuständen auf die Beweglichkeit wird durch das *Hoesterey-Letson-Modell* [Ho63] beschrieben. In diesem Modell wird betrachtet, wie lange sich Ladungsträger während des Durchlaufens einer Strecke  $d$  durchschnittlich in Transportzuständen bzw. in Fallenzuständen aufhalten. Es wird davon ausgegangen, dass die Zeiten, die sich die Ladungsträger in den unterschiedlichen Zuständen aufhalten, denen im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. In diesem Fall ergibt sich das Verhältnis der charakteristischen Zeiten aus der *Boltzmann-Verteilung* [Wo89]

$$\frac{t_0}{t_T} = \frac{N_0}{N_T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right) \quad (2.16)$$

mit der Aufenthaltsdauer im Band  $t_0$  und in den Fallen  $t_T$ , der Dichte der Transportzustände  $N_0$  bzw. der Fallen  $N_T$  sowie dem energetischen Abstand der Fallenzustände zur Bandkante  $\Delta E_a$  (Aktivierungsenergie).

Um hieraus die Beweglichkeit zu bestimmen, wird betrachtet wie lange ein Ladungsträger braucht, um in Folge eines elektrischen Feldes  $E$  die Strecke  $d$  zu durchqueren. In einem Kristall ohne Fallen beträgt diese Transitzeit

$$\tau_0 = \frac{d}{v_0} = \frac{d}{\mu_0 E}. \quad (2.17)$$

$\mu_0$  wird als *intrinsische Beweglichkeit* bezeichnet [Wo89]. Enthält der Kristall Fallenzustände, dann wird diese Zeit um die Verweildauer der Ladungsträger in den Fallen  $\tau_T$  verlängert,

$$\tau_0 + \tau_T = \frac{d}{v_{\text{eff}}} = \frac{d}{\mu_{\text{eff}} E}. \quad (2.18)$$

Teilt man Gl. (2.17) durch Gl. (2.18), dann ergibt sich die effektive Beweglichkeit  $\mu_{\text{eff}}$  zu

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \frac{1}{1 + \frac{\tau_T}{\tau_0}}. \quad (2.19)$$

Für hinreichend dicke Kristalle entspricht das Verhältnis der Aufenthaltsdauern dem durch das thermodynamischen Gleichgewicht gegebenen Verhältnis. In diesem Fall kann Gl. (2.16) in Gl. (2.19) eingesetzt werden. Daraus ergibt sich die Hoesterey-Letson-Gleichung

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \frac{1}{1 + \frac{N_T}{N_0} \exp\left(\frac{\Delta E_a}{kT}\right)}. \quad (2.20)$$

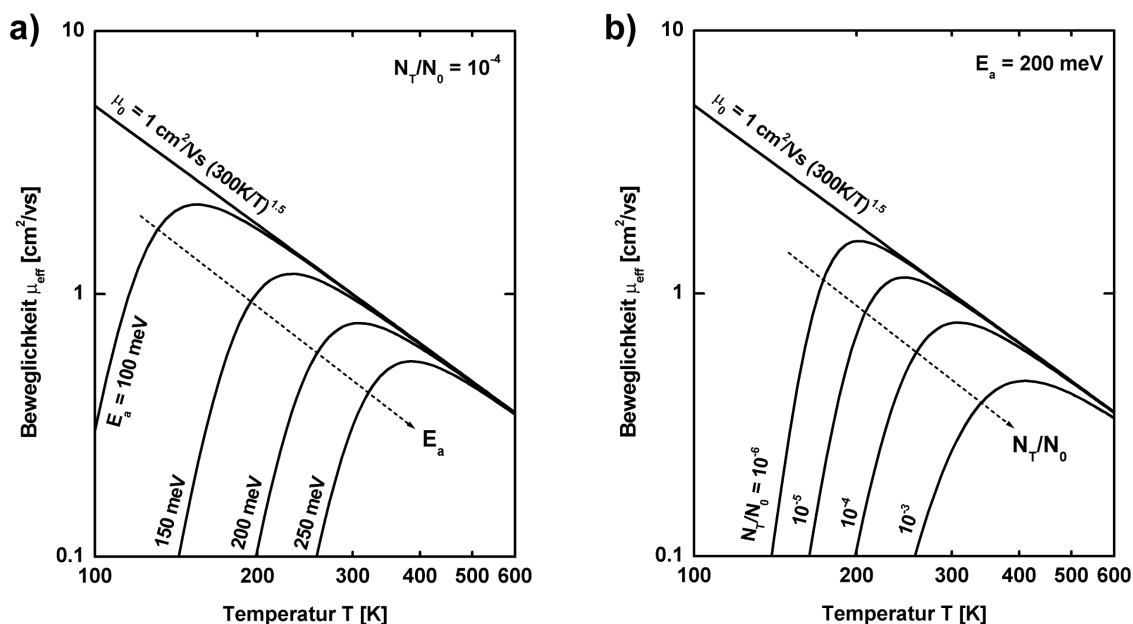


Abb. 2.7: Änderung der Beweglichkeit als Funktion der Temperatur für verschiedene  
 a) Aktivierungsenergien und b) relative Fallendichten

Sofern für den Ladungsträgertransport das Bändermodell zugrunde gelegt wird, ist die intrinsische Beweglichkeit  $\mu_0$  durch Gl. (2.9) gegeben.

Der Einfluss von Fallen auf die Beweglichkeit ist graphisch in Abb. 2.7 dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die intrinsische Beweglichkeit durch

$$\mu_0 = 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \left( \frac{300\text{K}}{T} \right)^{1.5} \quad (2.21)$$

gegeben ist. In Abb. 2.7a wird der Einfluss der Aktivierungsenergie bei einer konstanten relativen Fallendichte von  $N_T/N_0 = 10^{-4}$  gezeigt. Für hohe Temperaturen beeinflussen die Fallen den Ladungsträgertransport nicht und die effektive Beweglichkeit entspricht der intrinsischen Beweglichkeit. Zu tieferen Temperaturen hin macht sich der Ladungsträgereinfang immer stärker bemerkbar. Die effektive Beweglichkeit durchläuft ein Maximum und nimmt mit der Temperatur ab. Die Größe der Aktivierungsenergie bestimmt bei welcher Temperatur das Maximum liegt. Je tiefer die Falle in der Bandlücke liegt, desto früher weicht die effektive Beweglichkeit vom intrinsischen Verhalten ab. Die Dichte der relativen Fallendichte Abb. 2.7b hat einen ähnlichen Einfluss auf die Beweglichkeit wie die Aktivierungsenergie. Der Effekt nimmt mit der Fallendichte zu.

Mit dem Hoesterey-Letson-Modell lässt sich der Einfluss von Defekten beschreiben, die gleichmäßig auf den Kristall verteilt sind, z. B. von 0-dimensionalen Defekten wie Fehlstellen und Fremdatome und von 1-dimensionalen Defekten, also Versetzungen. Der Einfluss von Korngrenzen, in denen die Defekte in einer Schicht konzentriert sind, lässt

sich dagegen mit dem Modell nicht erfassen. Bei Korngrenzen handelt es sich um den Grenzbereich zwischen zwei Körnern unterschiedlicher kristallographischer Orientierung. Die strukturelle Unordnung in diesem zweidimensionalen Bereich führt durch die Variation der Polarisationsenergie (Kap. 2.2) zu einer hohen Fallendichte. Korngrenzen wirken sich auf zwei Arten auf die Leitfähigkeit aus. Zum einen werden in diesen Bereichen freie Ladungsträger gefangen. Und zum anderen führt die Ansammlung von Ladungsträgern zum Aufbau einer Coulomb-Barriere für nachfolgende Ladungsträger [Se75]. Die Auswirkungen von Korngrenzen wurden besonders anschaulich von Kelley et al. [Ke01] gezeigt. In ihrer Arbeit wurde die Leitfähigkeit einer dünnen Schicht des organischen Halbleiters  $\alpha$ -Sexithiophen untersucht. Auf die polykristalline Schicht wurde eine Goldelektrode aufgebracht, die mit ihrer Spitze in einem einzelnen Korn endete. Mit Hilfe der leitfähigen Spitze eines Rasterkraftmikroskops maßen die Autoren den elektrischen Widerstand innerhalb des selben Kornes und über eine Korngrenze hinweg. Das Ergebnis zeigte, dass sich der Widerstand beim Überschreiten der Korngrenze stark erhöht. Aus der Erhöhung des Widerstandes konnte eine Potentialbarriere von etwa 100 meV für die Korngrenzen bestimmt werden.

Um Informationen über den intrinsischen Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern zu erhalten, kann demnach nicht mit dünnen Schichten gearbeitet werden, da diese meist polykristallin sind. Diese Materialeigenschaften können nur an Einkristallen ermittelt werden.

## 2.4 Theorie der Kristallzucht

Die Herstellung organischer Einkristalle war ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. In diesem Kapitel werden die Mechanismen des Kristallwachstums vorgestellt. Geeignete Referenzen zu diesem Themengebiet sind [Ka74/1] und [Wi88].

Die wichtigsten Verfahren zur Zucht von Einkristallen lassen sich in zwei Klassen unterteilen: die Zucht aus der Schmelze und die Zucht aus der Gasphase. Bei der Kristallzucht aus der Schmelze wird das Ausgangsmaterial zuerst durch Erhitzen über die Schmelztemperatur verflüssigt. Anschließend wird die Schmelze dann wieder kontrolliert erstarrt. Die Erstarrung wird so durchgeführt, dass nur ein einziger anfänglich vorhandener Keim wächst. Dieser Keim kann entweder wie in der Czochralski-Methode [Cz18][Mc86] von außen eingebracht werden oder wie in der Bridgman-Methode [Br25][Ka80] erst durch Nukleation aus der Schmelze entstehen. Die Bridgman-Methode wurde in der Vergangenheit sehr erfolgreich für die Zucht von großen organischen Einkristallen eingesetzt.

Bei der Kristallzucht aus der Gasphase wird das feste Ausgangsmaterial hingegen in einer heißen Region der Zuchtapparatur sublimiert und dann in einer kälteren Region wieder kondensiert. Bei dieser Kondensation bilden sich Kristalle.



In dieser Arbeit konnten die Kristalle ausschließlich aus der Gasphase hergestellt werden. Eine Zucht aus der Schmelze war nicht möglich, da sich Tetracen beim Erreichen des Schmelzpunktes zersetzt [Ka85]. Aus diesem Grund beschränkt sich die folgende Beschreibung auf das Wachstum von Einkristallen aus der Gasphase. Die meisten Prinzipien lassen sich aber auf die Kristallzucht aus der Schmelze übertragen.

Für die Kristallzucht aus der Gasphase sind vier aufeinander folgende Schritte entscheidend: die Sublimation des Ausgangsmaterials, der anschließende Transport des entstandenen Dampfes, die Nukleation bei tieferen Temperaturen und das darauf folgende Wachstum der Keime. Die konkrete experimentelle Umsetzung kann sehr unterschiedlich ausfallen. So unterscheidet man z. B. offene Systeme, bei denen ein Trägergas durch das System geleitet wird, von geschlossenen Systemen, bei denen kein Materialaustausch mit der Umgebung stattfindet. Außerdem kann in einem geschlossenen System bei Atmosphärendruck oder unter Vakuum gearbeitet werden. Dennoch bleibt das Prinzip der vier Schritte immer gleich. Im Folgenden werden diese vier Einzelschritte getrennt diskutiert.

Die Sublimation einer Verbindung wird durch ihren Dampfdruck bestimmt. In Abb. 2.8 ist der typische Verlauf einer Dampfdruckkurve dargestellt. Wenn die Verbindung in ihrer festen Form für jede Temperatur mit der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht steht, gibt die durchgezogene Kurve die Entwicklung des Partialdrucks des Dampfes wider. In einem realen Zuchtversuch kann sich durch den ständigen Abtransport von gasförmigem Material kein Gleichgewicht einstellen. Der Dampfdruck über der Ausgangssubstanz bleibt daher unter dem durch die Dampfdruckkurve gegebenen Verlauf. Wird in einem geschlossenen System mit niedrigen Temperaturdifferenzen gearbeitet, dann folgt der Partialdruck einer Kurve, die fast der Dampfdruckkurve entspricht (Kurve a). Wird hingegen in einem offenen System mit hohem Fluss des Trägergases gearbeitet, dann bleibt der Partialdruck zu jedem Zeitpunkt weit unter der Gleichgewichtskurve (Kurve b). Die Sublimation des Ausgangsmaterials als erster Schritt der Kristallzucht aus der Gasphase ist auch namensgebend für eine Reihe von Zuchtverfahren, z. B. die Plattensublimation. Einkristalle aus diesen Verfahren werden auch als „Sublimationskristalle“ bezeichnet.

Kleine organische Moleküle haben in der Regel schon bei niedrigen Temperaturen einen hohen Dampfdruck. In Abb. 2.9 sind die Dampfdruckkurven von a) Tetracen und b) Anthracen gezeigt [In61]. Formal sind die Kurven gegeben durch

$$\text{Tetracen:} \quad \log p/\text{bar} = 8.71 - 6130 \text{ K/T} ,$$

$$\text{Anthracen:} \quad \log p/\text{bar} = 8.549 - 4795 \text{ K/T} .$$

Anthracen hat schon bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von etwa  $10^{-5}$  mbar. Im Vakuum beginnt ein Anthracen-Kristall also schon bei Raumtemperatur abzdampfen.

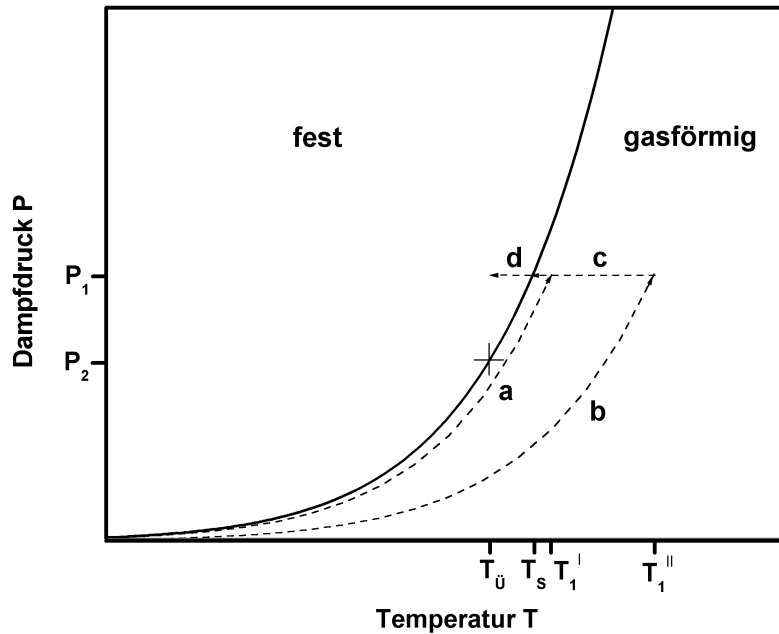


Abb. 2.8: Typischer Verlauf einer Dampfdruckkurve (durchgezogene Kurve). Bei der Sublimationszucht folgt der Partialdruck des zu sublimierenden Materials den gestrichelten Kurven a oder b, und anschließend c und d.

Der Massetransport während der Kristallzucht wird durch drei verschiedene Mechanismen bestimmt: durch Diffusion, laminare Strömung und Konvektion.

Durch das Sublimieren des Ausgangsmaterials an einer Stelle der Zuchtapparatur kommt es zu einem Konzentrationsgradienten. Dieser Gradient führt zu Diffusionsprozessen. Der Massetransport durch Diffusion ist dabei stark vom Druck abhängig. Für Drücke über etwa 1 mbar beträgt die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen nur wenige Mikrometer und die Diffusion ist entsprechend langsam. Typischerweise spielt die Diffusion daher erst für Drücke unter 1 mbar eine Rolle. Für Drücke bei denen die mittlere freie Weglänge die Abmessungen der Apparatur übersteigt, ist die Diffusion der dominierende Prozess des Massetransports.

Zu einer laminaren Strömung kommt es, wenn in einem offenen System mit einem Trägergas gearbeitet wird. Dieses Gas kann den durch die Sublimation entstandenen Dampf mitführen. Der Einfluss der laminaren Strömung auf den Massetransport kann also durch eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit geändert werden.

Zur Konvektion kommt es, wenn in der Apparatur eine Druckdifferenz orthogonal zur Richtung der Erdanziehungskraft besteht [KI73]. Dieser Vorgang soll anhand von Abb. 2.10 erläutert werden. Gezeigt ist der Längsschnitt eines beidseitig geschlossenen Rohres. Das Rohr sei mit Gas gefüllt. Am linken Ende des Rohres herrsche die Temperatur  $T_1$  und entsprechend der Druck  $P_1$ , am rechten Ende die niedrigere Temperatur  $T_2$  und der Druck  $P_2$ . Das Gas an der linken Seite dehnt sich in Folge der höheren Temperatur aus und steigt nach oben. Von dort bewegt es sich in Folge der Druckdifferenz an der oberen Wand entlang auf die rechte Seite. Dort kühlt es sich ab, sinkt und fließt

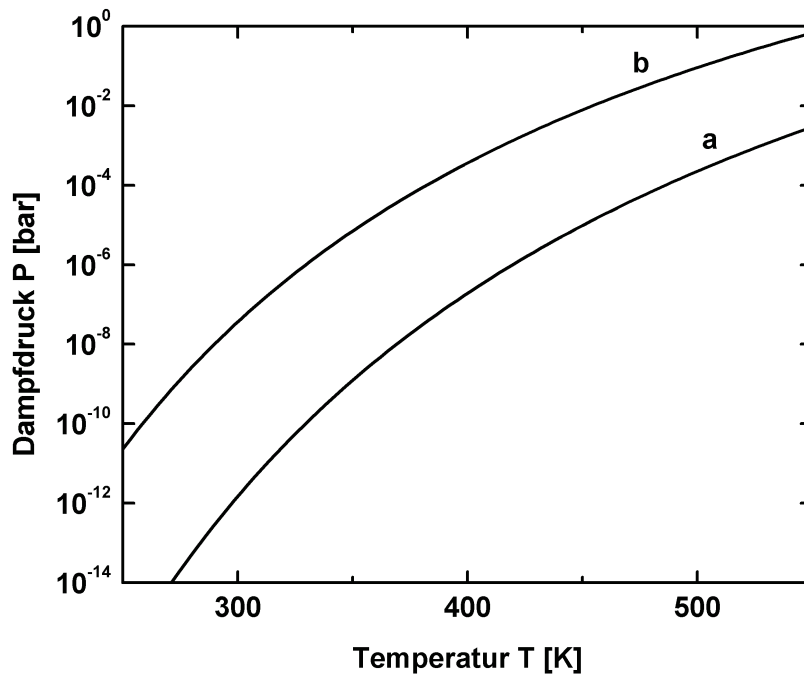


Abb. 2.9: Vergleich der Dampfdruckkurven von a) Tetracen und b) Anthracen in logarithmischer Darstellung [In61].

dann an der unteren Wand zurück auf die linke Seite. Durch diesen Vorgang entsteht ein Konvektionswirbel. Die Geschwindigkeit des Wirbels und damit der durch ihn ermöglichte Massetransport hängt von der Temperaturdifferenz ab.

Welcher der drei Mechanismen im konkreten Fall den wichtigsten Beitrag zum Massetransport liefert, hängt von den jeweiligen experimentellen Bedingungen ab.

Die Bildung von Keimen (Nukleation) kann stattfinden, wenn der Dampf sich beim Transport in eine kühlere Region der Kristallzuchtapparatur abkühlt (Kurve c in Abb. 2.8). Beim Erreichen der Sättigungstemperatur  $T_S$  hat sich der Dampf so weit abgekühlt, dass sein Dampfdruck dem Gleichgewichtswert  $P_1$  entspricht. Allerdings kommt es zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Nukleation. Für die Erzeugung von wachstumsfähigen Keimen muss die Temperatur weiter auf  $T_{\bar{U}}$  gesenkt werden (Kurve d). Erst wenn der

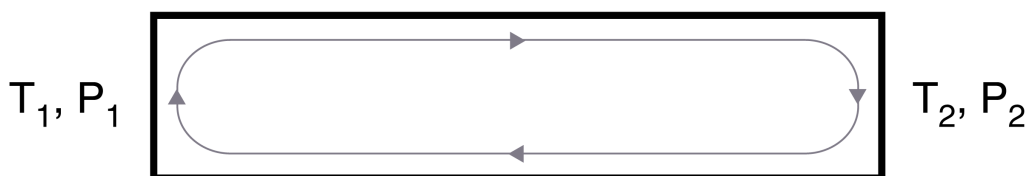


Abb. 2.10: Konvektion in einem länglichen, geschlossenen Rohr bei dem zwischen den beiden Enden eine Temperaturdifferenz  $T_1-T_2$  besteht. Die grauen Pfeile geben die Richtung der Konvektion wieder.

Dampf auf diese Weise übersättigt wird, können sich stabile Keime bilden. Wird die notwendige Übersättigung  $\Delta P = P_1 - P_2$  nicht erreicht, dann sind die gebildeten Keime aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie nicht stabil [Wi88]. Der Grad der Übersättigung bestimmt nicht nur, ob sich Keime bilden, sondern auch über ihre Anzahl. Die Anzahl der Keime steigt exponentiell mit der Übersättigung [Ka80][Ka74/1].

Nachdem sich Keime gebildet haben, setzt das Kristallwachstum ein. Ein Kristall wächst indem Moleküle aus der Gasphase auf seiner Oberfläche adsorbiert werden. Nach ihrer Adsorption diffundieren die Moleküle auf der Oberfläche. Erst wenn sie eine bestehende Stufenkante erreichen, werden sie dauerhaft in das Gitter eingebaut. Wenn ein Molekül während der mittleren Diffusionsdauer keine Stufe erreicht, dann nimmt es Energie aus dem Gitter auf und desorbiert. Für das Kristallwachstum sind Stufen auf der Oberfläche also von entscheidender Bedeutung. Nach den zwei Möglichkeiten für die Entstehung von Stufen wird zwischen Schicht- und Spiralwachstum unterschieden.

Beim Schichtwachstum ist die Oberfläche des Kristalls zunächst völlig glatt. Da in diesem Zustand keine Stufen vorhanden sind können keine Moleküle aus der Gasphase in den Festkörper eingebaut werden. Erst wenn die Übersättigung einen kritischen Wert  $\Delta P_K$  überschreitet können sich auf der Oberfläche zweidimensionale Flächenkeime bilden (Abb. 2.11a). In Folge der Keimbildung sind Stufen entstanden, an die sich die Moleküle anlagern können. Aus den Keimen bilden sich Schichten. Sobald eine Schicht die komplette Oberfläche überspannt, stoppt das Wachstum. Erst durch eine erneute Keimbildung kann der Kristall weiterwachsen. Für eine Übersättigung oberhalb des kritischen Wertes  $\Delta P_K$  ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Oberfläche  $v_0$  in etwa proportional<sup>3</sup> zur Übersättigung [Wi88],

$$v_0 \sim \Delta P \quad \text{für } \Delta P > \Delta P_K .$$

In der Praxis wird häufig beobachtet, dass ein Kristall auch unterhalb der kritischen Übersättigung wachsen kann. Dieses Phänomen wird in der *BCF-Theorie* nach Burton, Cabrera und Frank [Bu51] mit dem Spiralwachstum erklärt. Diese Theorie berücksichtigt, dass es in realen Kristallen Stufenversetzungen geben kann. Eine Schraubenversetzung, die an einer Kristalloberfläche endet, bildet auf dieser Oberfläche eine spiralförmige Stufe (Abb. 2.11b). Diese Stufe kann in Folge der Anlagerung von Molekülen nicht verschwinden. Die Spirale rotiert statt dessen während des Wachstums. Die Übersättigung muss keinen durch eine Keimbildung gegebenen kritischen Wert überschreiten. Aus einer theoretischen Betrachtung ergibt sich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Oberfläche  $v_0$  bei kleinen Übersättigungen quadratisch von dieser abhängt [Wi88],

$$v_0 \sim \Delta P^2 \quad \text{für kleine } \Delta P .$$

---

<sup>3</sup> Hier gibt es verschiedene Theorien. Die meisten führen aber für große Kristalle und kleine Übersättigungen zu einer in etwa proportionalen Abhängigkeit.

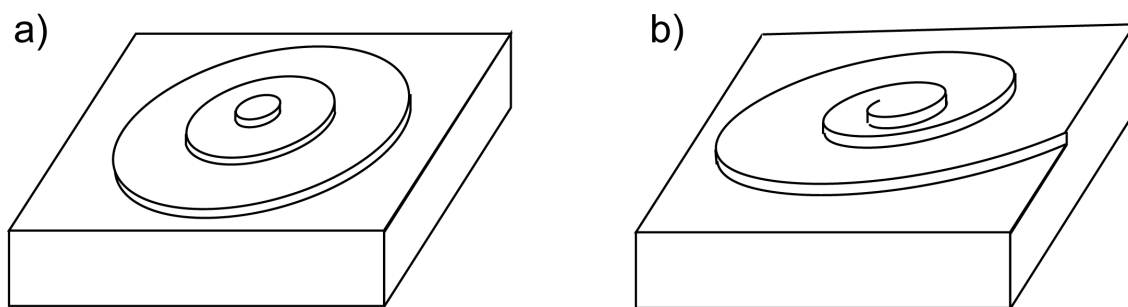


Abb. 2.11: Die zwei prinzipiellen Möglichkeiten des Kristallwachstums: a) Stufenwachstum, b) Spiralwachstum

Welcher Wachstumstyp für organische Kristalle dominiert, kann nicht allgemein gesagt werden. Das liegt nicht zuletzt an den fehlenden systematischen Untersuchungen zu dieser Thematik. Für verschiedene organische Verbindungen fand Brandstätter [Br52], dass sowohl Schicht- als auch Spiralwachstum beobachtet werden kann. Für das Wachstum von Naphthalin orthogonal zur Basalfläche wurde in dieser Studie ein Schichtwachstum beobachtet. Dieser Befund wird gestützt durch Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit des strukturell ähnlichen Anthracens durch Sloan [Sl67]. Diese Messungen zeigen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur Übersättigung ist. Im Gegensatz dazu behaupten Ruiz et al. [Ru04] für das Wachstum des ebenfalls ähnlichen Pentacens mit dem Rasterkraftmikroskop Schraubenversetzungen auf der Basalebene beobachtet zu haben. Die experimentellen Daten können aber auch als ein durch Fremdpartikel induziertes Schichtwachstum interpretiert werden. Das für Pentacen Schichtwachstum vorherrschend ist, wird durch die photoelektronen-mikroskopischen Beobachtungen von zu Heringdorf et al. [Me01] bestätigt. Das Spiralwachstum bei organischen Systemen tatsächlich eine Rolle spielen kann zeigt sich besonders eindrucksvoll an den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Dawson und Vand an n-Paraffin [Da51].

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Eigenschaften von Tetracen

Tetracen wird auch als Naphthacen, 2,3-Benzanthracen oder als Benz(b)anthracen bezeichnet [Ka85]. Es handelt sich um ein planares, aromatisches Molekül bestehend aus vier linear kondensierten Benzolringen. Tetracen gehört damit zur Reihe der linearen Polyacene (Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen, Hexacen, etc.). Eine der fünf möglichen Kekulé-Strukturen des Moleküls ist in Abb. 3.1 gezeigt. Jedes der Kohlenstoffatome ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die  $2p_z$ -Elektronen der einzelnen Atome wechselwirken miteinander und bilden ein über das gesamte Molekül delokalisiertes  $\pi$ -System. Der Nomenklatur [In04] folgend werden die Kohlenstoffe wie in Abb. 3.1 gezeigt nummeriert.

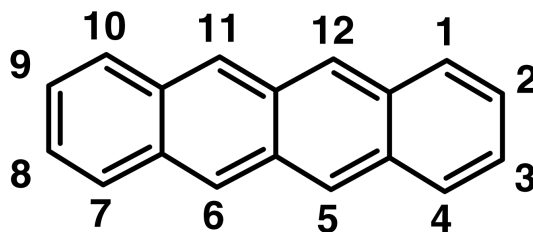


Abb. 3.1: Kekulé-Struktur von Tetracen und die Nummerierung der C-Atome gemäß der IUPAC-Nomenklatur [In04]

Tetracen kondensiert in einer triklinen Kristallstruktur  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Die Moleküle werden dabei durch van der Waals Bindungen zusammengehalten. Die molare Bindungsenthalpie beträgt  $113 \text{ kJ/mol}^4$  [Ka85]. Die Parameter der Einheitszelle sind in Tabelle 1 zu finden. In Abb. 3.2a ist die Kristallstruktur entlang der b-Achse abgebildet. Die Moleküle sind in Schichten angeordnet. Diese Schichten entsprechen den (001)-Ebenen (Basalebene). Die Flächennormale der (001)-Ebene wird als  $c'$ -Richtung bezeichnet. Der Netzebenenabstand in  $c'$ -Richtung beträgt  $d_{001} = 1.2147 \text{ nm}$  [So85]. Durch die Anordnung der Moleküle bedingt, ist der Überlapp der  $\pi$ -Systeme der Moleküle in der Basalebene größer als zwischen Molekülen benachbarter Schichten. In der Literatur ist daher häufig die These zu lesen, dass der Ladungsträgertransport in der ab-Ebene gegenüber dem Transport orthogonal zu dieser Ebene begünstigt ist.

In Abb. 3.2b ist die (001)-Ebene entgegen der  $c$ -Richtung dargestellt. Die Grundfläche der Einheitszelle sieht in dieser Darstellung rechteckig aus. Tatsächlich hat sie aber die

---

<sup>4</sup> Zum Vergleich: Typische Bindungsenthalpien für kovalent gebundene, anorganische Halbleiter liegen im Bereich von 600-1000 kJ/mol

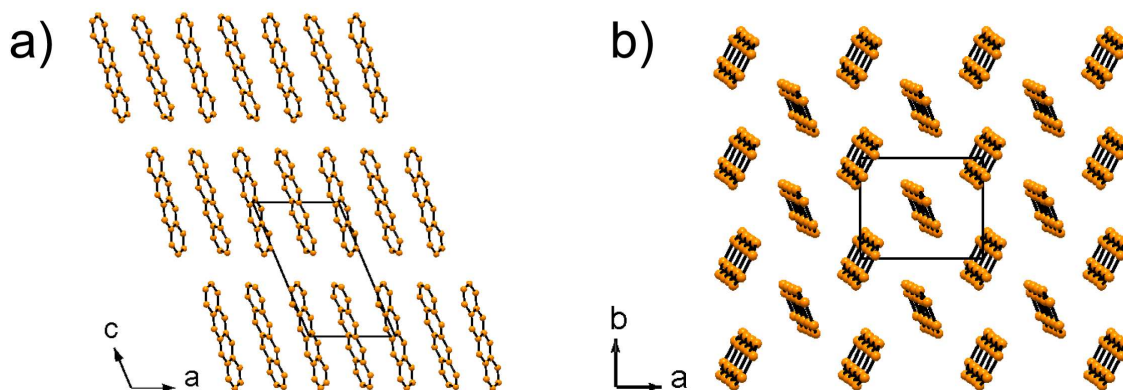


Abb. 3.2: Kristallstruktur von Tetracen, a) entlang der *b*-Richtung, b) entgegen der *c*-Richtung. Die Einheitszelle ist jeweils eingezeichnet.

Form eines Parallelogramms. Die Basalebene wird aus zwei translatorisch nicht äquivalenten Moleküle aufgebaut. Die langen Achsen der Moleküle liegen parallel zueinander, die Moleküle selber sind aber gegeneinander gedreht. Die Struktur wird als *Herringbone*-Struktur bezeichnet [Ma02].

In Tab. 3.1 sind neben den Strukturparametern von Tetracen noch die Parameter von anderen Polyacenen gegeben. Die Strukturen aller Polyacene sind sehr ähnlich [Ca62]. Pentacen und Tetracen haben zwar gegenüber Anthracen und Naphthalin eine geringere Symmetrie, tatsächlich ist ihre triklinen Einheitszelle gegenüber einer monoklinen Einheitszelle aber nur leicht deformiert. Die Verkippung der Einheitszelle erhöht die Packungsdichte, was sich in einer um etwa 2 % erhöhten Dichte widerspiegelt [Si94].

Tab. 3.1: Kristallstrukturen der Polyacene [Ca62][So85]

	Naphthalin	Anthracen	Tetracen	Pentacen
Formel	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{18}H_{12}$	$C_{22}H_{14}$
Kristallklasse	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [nm]	0.824	0.856	0.7915(5)	0.790
b [nm]	0.600	0.604	0.6065(2)	0.606
c [nm]	0.866	1.116	1.3445(12)	1.601
$\alpha$ [°]	90	90	101.10(6)	101.9
$\beta$ [°]	122.9	124.7	113.31(9)	112.6
$\gamma$ [°]	90	90	85.91(4)	85.8

Tab. 3.2: *Physikalische Eigenschaften von Tetracen [Ka85]*

chemische Formel	$C_{18}H_{12}$
Molmasse	228.29
Dichte	1.24 g/cm
Zersetzungstemperatur	ca. 630 K
Bandlücke $E_G = I_K - A_K$	3.1(3) eV
$I_G - A_G$	6.3(3) eV
Polarisationsenergie ( $P^+ = P^-$ )	1.6 eV

Die angegebenen Parameter wurden bei Raumtemperatur gemessen. Sondermann et al. [So85] haben durch Röntgendiffraktometrie festgestellt, dass Tetracen bei etwa 150 K einen Phasenübergang in eine andere triklin Modifikation erfährt. Tab. 3.2 fasst einige physikalische Eigenschaften von kristallinem Tetracen zusammen.

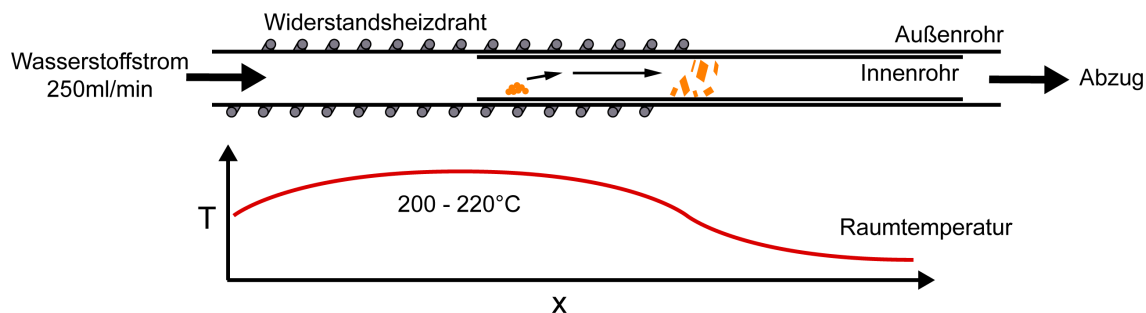
## 3.2 Kristallzucht

Da Tetracen sich beim Schmelzen zersetzt, konnte die Kristallzucht nach der klassischen Bridgman-Methode [Ka80] nicht angewendet werden. Die Einkristalle wurden daher durch zwei Verfahren aus der Gasphase gewachsen.

### 3.2.1 Sublimationszucht

Unter Sublimationszucht versteht man allgemein ein Verfahren, bei dem das Ausgangsmaterial an einer heißen Stelle der Zuchtapparatur sublimiert wird und dann an einer kälteren Stelle in Form von Kristallen kondensiert.

In dieser Arbeit wurden die Sublimationskristalle in einem offenen Rohrofen unter konstantem Gasstrom hergestellt [Bo04]. Der Aufbau des verwendeten Ofens ist schematisch in Abb. 3.3 gezeigt. Der Ofen bestand aus einem Außenrohr aus Duran-Glas (In-

Abb. 3.3: *Schematische Darstellung des verwendeten Sublimationsofens*



nendurchmesser 2 cm), um das ein Widerstandsheizdraht mit gleichmäßigem Wicklungsabstand gewunden war. Der Einlass des Ofens war an eine Gaszufuhr angeschlossen. Dabei konnte zwischen Formiergas (90 % N<sub>2</sub> + 10 % H<sub>2</sub>) und hochreinem Wasserstoff gewählt werden. Da kein Einfluss der Gasart auf die Morphologie der Kristalle festgestellt werden konnte, wurde meist mit Reinstwasserstoff gearbeitet, der durch eine Palladiumzelle gewonnen wurde. Der Gasstrom wurde über einen Gasflussmesser kontrolliert und betrug 50-250 ml/min. Um den Rückfluss von Luft in die Anlage zu verhindern, war der Auslass des Ofens über einen *Bubbler* mit einem Abzug verbunden.

Die konkrete Durchführung einer Kristallzucht sah wie folgt aus: Das zu sublimierende Ausgangsmaterial wurde in eine gefaltete Aluminiumfolie gegeben und an das eine Ende eines zweiten Glasrohres (Innendurchmesser 1.8 cm) gegeben. Dieses Innenrohr wurde dann in das Außenrohr eingeführt und so weit in den Ofen geschoben, bis das Ausgangsmaterial etwa 5-7 cm vom Ende der Heizwicklungen entfernt im beheizbaren Teil des Ofens positioniert war (siehe Abb. 3.3). Nach dem Schließen des gesamten Systems wurde dieses für 10-15 min mit Wasserstoff gespült, um Restgas (Feuchte) zu entfernen. Anschließend wurde der Heizdraht mit einem Wechselspannungstrafo geheizt und am Ort des Ausgangsmaterials eine Temperatur von etwa 200-220 °C eingestellt. In diesem Temperaturbereich hat Tetracen einen Dampfdruck von etwa 0.1 mbar (siehe Abb. 2.9). Das sublimierte Material wurde vom Gasstrom in die Konvektionszone am Ende der Heizwicklungen getragen. Durch den abrupten Übergang von einer beheizten in eine unbeheizte Zone bestand an dieser Stelle ein starker Temperaturgradient. Durch diesen Gradienten wurde eine schlagartige Übersättigung des Tetracendampfes erreicht. Die Wachstumszone der Kristalle betrug nur etwa 2-3 cm. Vorversuche mit einem flacheren Gradienten zeigten, dass die Größe der Kristalle von der Stärke des Gradienten abhängt. Je flacher der Gradient gewählt wird, desto länger ist die Wachstumszone und desto kleiner werden im Allgemeinen die Kristalle. Nach Beendigung eines Zuchtversuches wurde der Ofen abgekühlt und das Innenrohr aus dem Ofen gezogen. Bei der Entnahme der Kristalle musste darauf geachtet werden, dass das Glasrohr nicht durch Reibung elektrostatisch aufgeladen wurde, da dann dünnere Kristalle an die Rohrwand angezogen wurden und sich nicht mehr entfernen ließen.

Neben dem Temperaturgradienten hatte die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials einen starken Einfluss auf die Morphologie der Kristalle. Aus der Kristallzucht von anorganischen Festkörpern ist bekannt, dass Fremdstoffe während des Kristallwachstums oberflächenaktiv sein können und daher die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmter Oberflächen hemmen oder fördern können. Da hierdurch der Habitus der Kristalle geändert wird, nennt man diese Fremdstoffe daher *habit modifiers* [Hu94]. Unter *Habitus* versteht man das relative Größenverhältnis der natürlichen Wachstumsflächen bei einem Kristall.

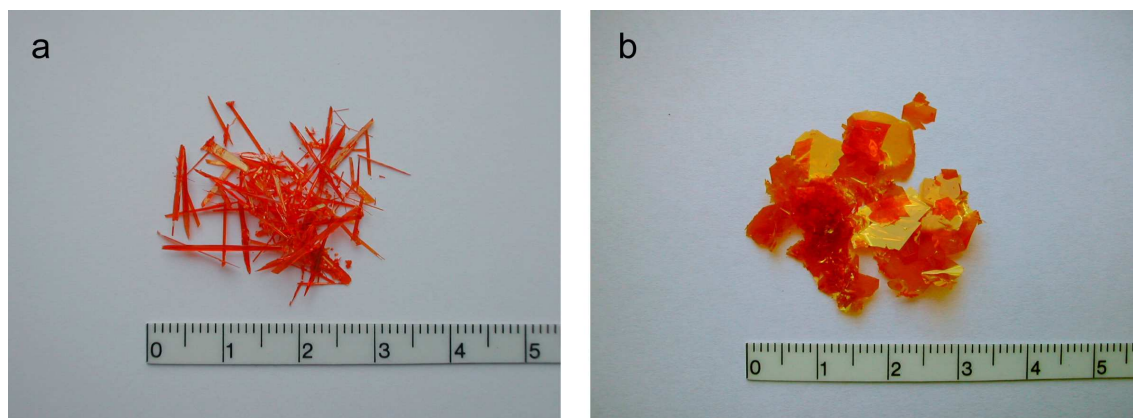


Abb. 3.4: Gegenüberstellung von aus verschiedenen Tetracen-Ausgangsmaterialien gezogenen Sublimationskristallen. a) Nadeln, b) Plättchen

Für die Kristallzucht wurde meist Tetracen der Firma Fluka eingesetzt. Die Syntheseroute wird von der Firma nicht genannt. Je nach Chargennummer der Synthese wurden in der Sublimationszucht unter ansonsten gleichen Bedingungen Kristalle mit leicht variierendem Habitus erhalten. Die Kristalle hatten meist die Form von Nadeln oder langgezogenen Platten (Abb. 3.4a). Die lange Achse der Nadeln entspricht der kristallographischen  $[110]$ -Richtung. Ihre Dicke in  $c'$ -Richtung betrug einige zehn Mikrometer. Einen völlig unterschiedlichen Habitus zeigen dagegen die Kristalle in Abb. 3.4b. In diesem Fall wurde als Ausgangsmaterial Tetracen unbekannter Herkunft verwendet, das dem Arbeitskreis vor einigen Jahren geschenkt wurde. Viele der Kristalle hatten sehr gut ausgebildete Wachstumsflächen. Die Morphologie wurde stark von (001)-Flächen dominiert. Die Kristalle waren mit einer Dicke von wenigen Mikrometern erheblich dünner als die aus dem Fluka-Material hergestellten Kristalle. Da ansonsten gleiche Bedingungen für die Zuchtversuche bestanden, muss der Unterschied des ausgebildeten Habitus durch Fremdstoffe im Ausgangsmaterial bedingt worden sein. In diesem konkreten Fall konnte aber nicht festgestellt werden, welche chemischen Komponenten für die Unterschiede des Habitus verantwortlich waren.

Einen Eindruck über den Grad der Verunreinigung von kommerziell erhältlichen organischen Materialien gibt Abb. 3.5. Mit „Ausgangsmaterial“ ist in diesem Beispiel 5,12-Tetracenchinon bezeichnet, bezogen von Sigma Aldrich. Nach elementaranalytischen Untersuchungen hatte die gekaufte, braune Substanz laut Hersteller eine Reinheit von 97 %. Das dies nicht der Fall war, zeigt sich daran, dass nach einer Sublimation des Ausgangsmaterials ein Rückstand von etwa 42 Massenprozent in der Aluminiumfolie verblieb. Das aufgereinigte 5,12-Tetracenchinon war orange-gelb und hatte kleine Nadeln geformt. Neben den beiden in der Abbildung gezeigten Substanzen war nach der Kristallzucht zusätzlich noch ein Ölniederschlag im Sublimationsrohr zu sehen. Dieses Öl stammte ebenfalls aus dem Ausgangsmaterial.

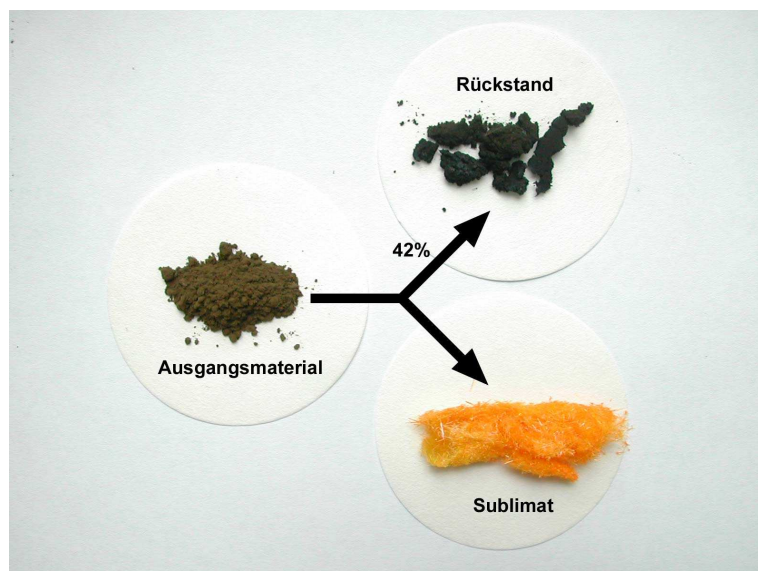


Abb. 3.5: Vergleich des Ausgangsmaterials von 5,12-Tetracen-quinon mit dem sublimierten Material und dem Rückstand

### 3.2.2 Gasphasen-Bridgman-Zucht

Die Sublimationszucht bietet nur beschränkte Möglichkeiten die Größe und Morphologie der Kristalle zu kontrollieren. Für die Polyacene erhält man meist Kristalle, die platten- oder nadelförmig sind und von der (001)-Oberfläche dominiert werden. Diese Kristalle haben typischerweise eine laterale Ausdehnung bis etwa 1 cm und Dicken von einigen zehn Mikrometern. Je nach Verwendungszweck ist es aber notwendig größere Einkristalle zur Verfügung zu haben. Ein großer Kristall ermöglicht es beispielsweise dünne Scheiben des Materials mit einer beliebigen kristallographischen Orientierung der Oberfläche herauszuschneiden. Diese Scheiben können für die Flugzeitmethode (Kap. 3.5) verwendet werden, um die Ladungsträgerbeweglichkeit in unterschiedlichen Raumrichtungen zu messen und damit den vollständigen Beweglichkeitstensor zu bestimmen [St84][Wa85/2]. Aus diesem Grund wurde nach einer Möglichkeit gesucht große Tetracen-Kristalle herzustellen.

Die am häufigsten angewendete Technik zur Herstellung von großen organischen Einkristallen ist die Bridgman-Methode [Br25][Ka80]. Da diese Methode auf einem fest-flüssig Phasenübergang beruht und Tetracen sich beim Erreichen des Schmelzpunktes zersetzt, kann die Bridgman-Methode in diesem Fall nicht angewendet werden.

Weniger bekannt als die Bridgman-Zucht aus der Schmelze ist das entsprechende Verfahren unter Verwendung eines gesättigten Dampfes. Diese *Gasphasen-Bridgman-Zucht* genannte Methode wurde zum ersten Mal von Pizarello für die Herstellung von großen Bleisulfid-Kristallen angewendet [Pi54]. Alternativ wird die Methode auch als

Kompaktsublimation bezeichnet. Für den Fall organischer Materialien sind nur sehr wenige Anwendungen bekannt [Vi68][Jo68]. In den zitierten Arbeiten wurden ausschließlich Materialien verwendet, die sich auch für die klassische Bridgman-Methode eignen (unter anderem Anthracen). In dieser Arbeit wurde erstmals die Gasphasen-Bridgman-Methode auf Tetracen angewandt.

Die verwendete Kristallzuchtapparatur ist schematisch in Abb. 3.6 gezeigt. Sie bestand aus einem vertikalen Glasrohr, um das ein Heizdraht mit konstantem Windungsabstand gewickelt war. Um ein Temperaturprofil in dem Rohr zu erzeugen, wurde ein zentrierter, von außen beweglicher Reflektor verwendet. Der Reflektor bestand aus einem Glasrohr, das an seinen Enden konisch zusammenlief und auf der Innenseite mit Gold bedampft war. Durch seine Goldschicht wurde die vom Heizrohr ausgehende Wärmestrahlung zurückreflektiert und im Bereich des Reflektors eine heißere Zone erzeugt. Indem der Reflektor hoch und runter gefahren wurde, konnte die heiße Zone entlang des Innenrohres verschoben werden. Während der Gasphasen-Bridgman-Zucht betrug die Temperatur im Innenrohr etwa  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  und im Bereich des Reflektors etwa  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tetracen (Fluka) wurde vor der eigentlichen Kristallzucht in zwei aufeinander folgenden Schritten sublimiert. Das gereinigte Material wurde in die Zuchtampulle (Länge 10 cm, Innendurchmesser 10 mm) gefüllt. Die obere Spitze der Ampulle war in eine dünne Kapillare (Durchmesser 3 mm) ausgezogen und endete in einem Haken. Die Zeit,

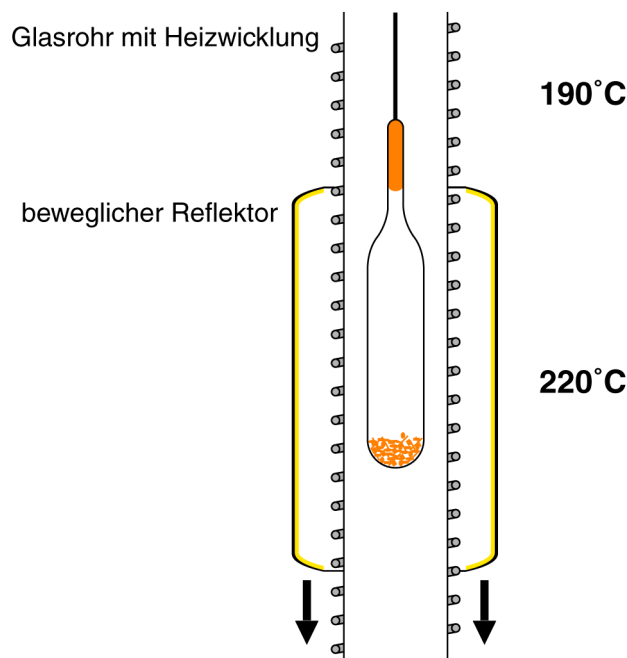


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Bridgman-Kristallzucht-Apparatur

die das Material zwischen seinem Transfer von der Sublimationsanlage in die Ampulle den Umgebungsbedingungen (Luft, Licht) ausgesetzt war, wurde mit ca. 5 min möglichst kurz gehalten. Die Ampulle wurde evakuiert ( $p = 10^{-6}$  mbar) und an ihrem unteren Ende zugeschmolzen. Der vertikale Bridgman-Ofen wurde vorgeheizt. Die Ampulle wurde mit dem Haken voran von unten in das Innenrohr eingeführt und an einen dünnen Faden gehängt. Die Position der Ampulle blieb während der gesamten Zucht unverändert. Dies reduzierte die Wahrscheinlichkeit für den Einbau von Strukturdefekten in Folge von mechanischen Erschütterungen. Der Reflektor wurde zuerst so positioniert, dass nur das obere Ende der Ampulle in die heiße Zone ragte. Dadurch wurde Tetracen, das nach dem Befüllen in der Kapillare hängen geblieben war, aus dem Bereich, in dem später der Kristall wachsen sollte, verdampft. Nach ein paar Stunden wurde der Reflektor dann nach unten bewegt und die gesamte Ampulle in die heiße Zone gebracht. Aus dieser Startposition wurde der Reflektor mit einer Geschwindigkeit von 0.42 mm/h abgesenkt. Nachdem die Kapillare den kälteren Bereich über dem Reflektor erreicht hatte, fand an ihrem oberen Ende Nukleation statt. Von dort ausgehend, bewegte sich die Wachstumsfront mit dem Reflektor bis das Ausgangsmaterial vollständig sublimiert war. Die gesamte Wachstumszeit betrug etwa vier Tage. Anschließend wurde der Kristall langsam innerhalb von zwei Tagen auf Raumtemperatur abgekühlt, um thermische Verspannungen innerhalb des Kristalls zu minimieren. Für Kristalle, die nach dem Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezogen werden, ist bekannt, dass eine schnelle Abkühlung zu starken Verspannungen des in der Ampulle eingeschlossenen Kristalls und damit zur Entstehung von Versetzungslinien führt [Co67]. Der Tetracen-Kristall aus der Gasphasen-Bridgman-Zucht ist in Abb. 3.7 zu sehen.

Um den Kristall aus der Ampulle zu holen, wurde diese aufgebrochen und der Kristall mit Ethanol herausgespült. Der Teil des Kristalls, der unterhalb der Kapillare gewachsen war, hatte eine Kegelform mit einer Höhe von etwa 2 cm. Die Rotationsachse (entspricht der Wachstumsrichtung) wurde durch Laue-Messungen bestimmt. Sie entsprach in etwa der kristallographischen  $a$ -Richtung.



Abb. 3.7: Mit der Gasphasen-Bridgman-Methode gezogener Tetracen-Kristall

### 3.3 Strukturelle Analyse

Jeder Realkristall ist durch Kristallstrukturdefekte gekennzeichnet. Klassifiziert werden diese Defekte nach ihrer räumlichen Ausdehnung. Man unterscheidet 0-, 1-, 2- und 3-dimensionale Defekte. Beispiele für 0-dimensionale Defekte sind Fehlstellen und Zwischengittermoleküle. Bei 1-dimensionalen Defekten handelt es sich generell um Versetzungen. Korngrenzen und Oberflächen bilden die Gruppe der 2-dimensionalen Defekte. Ausscheidungen von Fremdmaterial werden als 3-dimensionale Defekte bezeichnet. Alle diese Arten von Defekten können einen Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben (siehe Kap. 2.3.3). In dieser Arbeit wurden zwei Arten von strukturellen Defekten untersucht: Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen. Um Versetzungen sichtbar zu machen, wurden die Kristalle mit Ätzlösungen behandelt. Dadurch werden die Endpunkte der Versetzungen auf der Oberfläche sichtbar. Die Existenz von Kleinwinkelkorngrenzen ließ sich durch eine Messung der Mosaizität nachweisen.

#### 3.3.1 Oberflächenätzen

Das Spannungsfeld um eine Versetzung führt zu einer Erhöhung der Gitterenergie in ihrer unmittelbaren Umgebung. Kommt ein Kristall mit einer Säure in Berührung, dann wird die Oberfläche zuerst an den Punkten geschädigt, wo Versetzungen austreten. Dieses Prinzip kann genutzt werden, um Versetzungen direkt sichtbar zu machen. Für Anthracen haben sich zwei verschiedene Ätzlösungen bewährt: Oleum und eine Salpetersäure/Essigsäure-Mischung. In dieser Arbeit wurde überprüft, ob sich die Lösungen auch im Fall von Tetracen anwenden lassen.

Oleum ist die am häufigsten eingesetzte Ätzlösung für Anthracen [Mc66][Co67]. Es handelt sich dabei um mit Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3(\text{g})$  übersättigte Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  mit der chemischen Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{l})$ . Bei der Durchführung der Ätzversuche wird wie folgt vorgegangen: Ein Kristall wird mit Paraffinwachs an die Spitze einer Pipette geklebt und für etwa 3 s in eine Lösung aus vier Teilen konz. Schwefelsäure (96 %ig) und einem Teil Oleum (etwa 65 %  $\text{SO}_3$ ) getaucht. Die Reaktion der Säure mit der Oberfläche eines Kristalls verläuft sehr heftig. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind zu Beginn gelblich. Ihre Farbe schlägt dann innerhalb weniger Sekunden über braun in schwarz um. Entscheidend ist es den Kristall möglichst intensiv in der Lösung zu bewegen, da ansonsten Reaktionsprodukte auf der Oberfläche zurückbleiben und die entstandenen Ätzgruben verdecken [Ro67/1]. Anschließend wird der Kristall schnell in konzentrierte Schwefelsäure gebracht und dort ebenfalls intensiv für 5 s geschwenkt. Es zeigte sich, dass dieser Zwischenschritt notwendig ist, um zurückgebliebene Reaktionsprodukte vollständig von der Oberfläche der Kristalle zu entfernen. Dieser Schritt stellt eine Verbesserung der in der Literatur [Mc66][Co67] angegebenen Vorgehensweise dar. Zum Abschluss wird der Kristall in destilliertem Wasser geschwenkt, um die Schwefelsäure abzuspülen. Der Kristall kann anschließend mit einem Lichtmikroskop

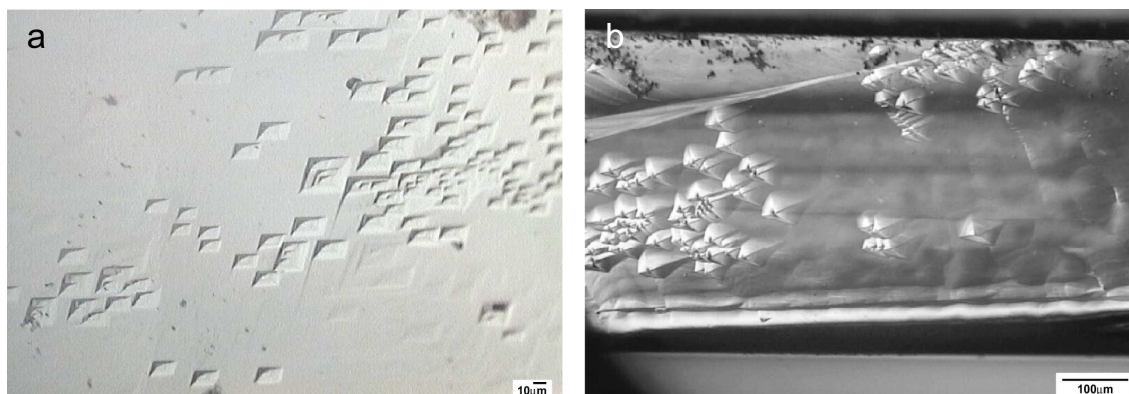


Abb. 3.8: Ätzgruben auf der (001)-Oberfläche bei Verwendung von a) Oleum und b) Salpetersäure/Essigsäure

oder einem Rasterkraftmikroskop untersucht werden. Ein Beispiel für eine mit Oleum angeätzte (001)-Oberfläche eines Tetracen-Kristalls ist in Abb. 3.8a gezeigt.

Die Verwendung der zweiten Ätzlösung geht auf Robinson und Scott zurück [Ro67/1]. In diesem Fall wird eine Lösung aus zwei Teilen Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 65 % ig), zwei Teilen konzentrierter Essigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) und einem Teil destilliertem Wasser ange-setzt. Der Vorteil gegenüber Oleum liegt darin, dass die Reaktion erheblich langsamer verläuft (ca. 45 sec). Während dieser Zeit sollte der Kristall in der Ätzlösung ebenfalls intensiv bewegt werden. Ein Nachteil ist, dass die Ätzgruben eine weniger ausgeprägte Struktur haben. Das Ergebnis der Anwendung dieser Ätzlösung ist in Abb. 3.8b zu sehen.

### 3.3.2 Messung der Mosaizität

Kleinwinkelkorngrenzen, die durch eine Stapelung von Stufenversetzungen entstehen, führen zu einer leichten Verkippung verschiedener kristalliner Bereiche eines Kristalls gegeneinander. Diese Verkippung wird als Mosaizität bezeichnet. Das Maß der Mosaizität ist die Halbwertsbreite der entsprechenden Rockingkurve.

Das Verfahren soll anhand von Abb. 3.9 beschrieben werden. Vor der eigentlichen Rockingmessung wird zuerst ein Röntgendiffraktogramm der Probe in *Bragg-Bretano-Geometrie* aufgenommen. In dieser Geometrie fällt ein Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor  $k_0$  im Winkel  $\alpha = \theta$  auf die Probe. Relativ zum einfallenden Strahl dreht sich der Detektor in einem Winkel von  $\beta = 2\theta$  mit. Für Netzebenen mit Abständen  $d$ , die die *Bragg-Bedingung*  $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$  erfüllen, kommt es zur Reflexion des Röntgenstrahls (Wellenlänge  $\lambda$ ). Je nach Qualität der Probe werden auch Reflexe höherer Ordnung ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) beobachtet.

Für die Rockingmessung wird in der gleichen Geometrie gemessen. Dabei wird der Reflex erster Ordnung ausgewählt und der Detektor auf dem zugehörigen Winkel  $2\theta$  fest-

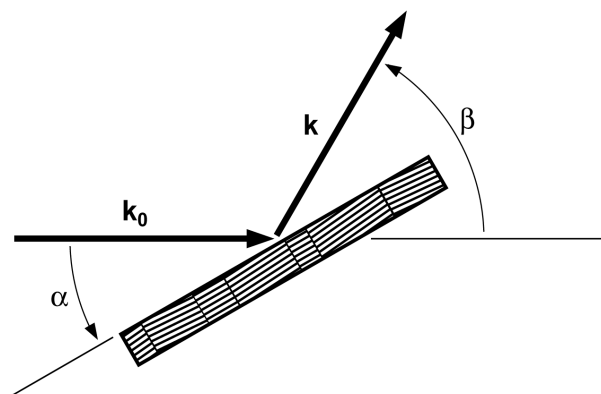


Abb. 3.9: Geometrie bei der röntgenographischen Messung der Mosaizität. Die Probe besteht aus mehreren kristallinen Bereichen, die um kleine Winkel gegeneinander verkippt sind.

gehalten. Die Probe wird dann ausschließlich um den Winkel  $\alpha$  gekippt („rocking“). Da nicht alle Bereiche in der Probe die gleiche Orientierung haben, kommt es auch für Winkel  $\theta \pm \delta$  zur Reflexion. Der Winkel  $\delta$  ist dabei ein direktes Maß für die Mosaizität.

Die Rockingmessung wurde mit einem Röntgendiffraktometer D-500 von Siemens durchgeführt. Das Gerät besitzt einen Diffraktometerradius von 20.1 cm und arbeitet mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) [Mö92].

### 3.4 Chemische Analyse

Die chemische Analyse stellt bei organischen Halbleitern ein besonderes Problem dar. Bis heute ist keine Technik bekannt, die standardmäßig zur Bestimmung der Art und der Menge von chemischen Verunreinigungen in einem Kristall eingesetzt werden kann. Die Methoden der Elementaranalyse, wie sie für klassische Halbleiter wie Silizium eingesetzt werden, sind im Fall der Kohlenwasserstoffe nicht anwendbar. Oft handelt es sich bei den Verunreinigungen ebenfalls um aromatische Moleküle, die ein ähnliches C zu H Verhältnis aufweisen, wie die Wirtsmoleküle [Ka80]. In dieser Arbeit wurde untersucht, in wiefern die Gaschromatographie (GC) [Do02] zur chemischen Analyse von Tetracen-Einkristallen einsetzen werden kann.

Der Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abb. 3.10 schematisch gezeigt. Sein zentrales Bauteile bildet die Kapillarsäule. Dabei handelt es sich um eine mehrere Meter lange, dünne Metallröhre, die auf der Innenseite mit einem Adsorptionsmittel belegt ist. Das Adsorptionsmittel kann durch die geeignete Wahl seiner chemischen Zusammensetzung hinsichtlich seiner Polarität eingestellt werden. Das zu untersuchende Material wird in gelöster Form in den Injektor am Anfang der Säule eingebracht. Im Injektor



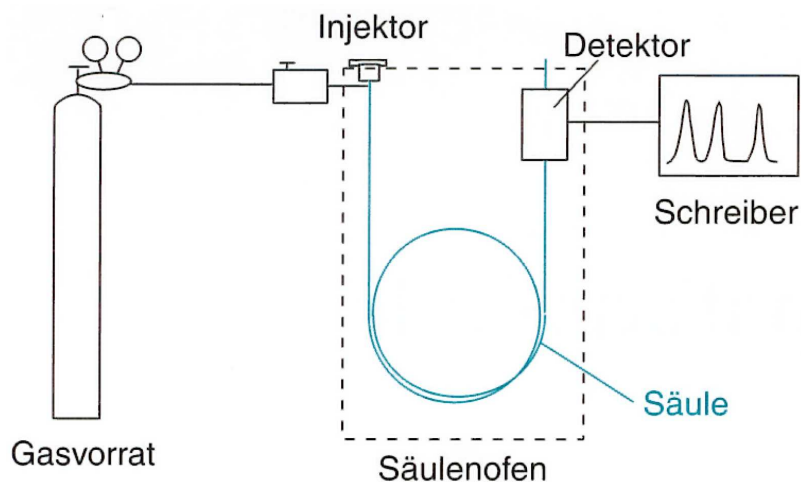


Abb. 3.10: Aufbau eines Gaschromatographen (verändert nach [Do02])

wird das Material verdampft und anschließend von einem kontinuierlich strömenden Trägergas durch die Säule transportiert. Dabei wechselwirken die Moleküle mit dem Adsorptionsmittel. Es kommt zu einer Reihe von Adsorptions- und Desorptionsereignissen. Die Anzahl und die Dauer der Adsorption an der Säulenwand hängt von der Stärke der Wechselwirkung und damit von der Art der Verbindung ab. Daher kommt es zu einer Auftrennung des Gasgemisches in seine einzelnen Komponenten. Komponenten, die eine geringe Wechselwirkung mit dem Adsorptionsmittel zeigen, erreichen das Ende der Säule früher als solche mit einer starken Wechselwirkung. Die mittlere Verweildauer der Komponenten auf der Säule wird als *Retentionszeit* bezeichnet. Für einen festen Satz von Parametern (Säulenlänge, Art und Menge des Adsorptionsmittels, Temperatur, Art und Strom des Trägergases) hat jede chemische Komponente eine charakteristische Retentionszeit. Am Ende der Säule befindet sich ein Detektor, der die Menge des aus der Säule austretenden Materials misst. Meist kommt ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz, der die Substanzen mit einem explosiven Gas, z. B. Wasserstoff, vermischt und in einer Flamme verbrannt. Die Flamme brennt dabei zwischen zwei Elektroden, an denen eine Spannung anliegt. Die bei der Verbrennung entstehenden Ionen erhöhen den Stromfluss zwischen den Elektroden und erzeugen ein Signal, dessen Intensität ein Maß für die verbrannte Stoffmenge ist.

In dieser Arbeit wurde ein Gaschromatograph vom Typ HRGC Fractovap 4160 der Firma Carlo Erba verwendet. Die eingesetzte Säule hatte eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser von 0.32 mm. Beschichtet war die Säule mit einer 0.25  $\mu\text{m}$  dicken Schicht bestehend aus 95 % Dimethylpolysiloxan (unpolar) und 5 % Diphenylpolysiloxan (polar). Dieser Säulentyp zeigte gegenüber einer entsprechend dimensionierten Säule mit einem Diphenylpolysiloxan-Anteil von 35 % eine bessere Trennleistung. Als Injektionsmethode wurde die „On-Column-Injektion“ verwendet. Dabei wird die Lösung direkt auf den Säuleneingang injiziert. Als Lösungsmittel wurde Toluol einge-

setzt, in dem Tetracen bei Raumtemperatur eine Sättigungskonzentration von etwa 2 mg/ml hat. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus verschiedenen GC-Messungen zu gewährleisten, wurde immer mit einer Konzentration von 150 µg/ml gearbeitet. Die Säule wurde ausgehend von 100 °C mit einer Rate von 3 °C/min in 60 min auf 310 °C geheizt. Als Trägergas wurde Wasserstoff benutzt (3 ml/min).

Da sich herausstellte, dass Tetracen in der Lösung oxidiert (siehe Kap. 4.4.2), wurde ein experimentelles Vorgehen entwickelt, das diesen Effekt minimiert. In der konkreten Durchführung wurden 0.9 mg Tetracen in 5 ml Toluol gelöst. Der Löseprozess fand unter Stickstoffatmosphäre und Gelblicht statt. Um ein vollständiges Lösen zu erreichen, wurde die Lösung für etwa 3 min auf ca. 110 °C erwärmt („Heißextraktion“). Nach Abkühlung der Lösung wurde 1 µl mit einer Mikroliterspritze abgenommen und in den Gaschromatograph injiziert. Insgesamt wurden somit 150 ng auf die Säule gebracht.

Mit Hilfe der Gaschromatographie kann eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden [Je68]. Im linearen Arbeitsbereich der GC-Säule ist die Stoffmenge  $m$  proportional zu der Fläche ihres Signals  $A$  im Chromatogramm,  $m = f \cdot A$ . Die zugehörige Proportionalitätskonstante wird als Korrekturfaktor  $f$  bezeichnet. Durch den Einsatz eines FIDs wurde sichergestellt, dass dieser Faktor für alle Kohlenwasserstoffe gleich war. Um den Korrekturfaktor zu bestimmen wurde eine Serie von aufeinander folgenden Injektionen mit ansteigender Tetracen-Menge durchgeführt. In Abb. 3.11 ist der Zusammenhang der Signalfäche zur injizierten Menge dargestellt. Man sieht, dass in dem gesamten Bereich ein linearer Zusammenhang besteht. Der Korrekturfaktor bestimmt sich aus der Steigung der Kurve zu  $f = 0.77(4) \cdot 10^{-3}$  ng. Die Nachweisgrenze für Tetra-

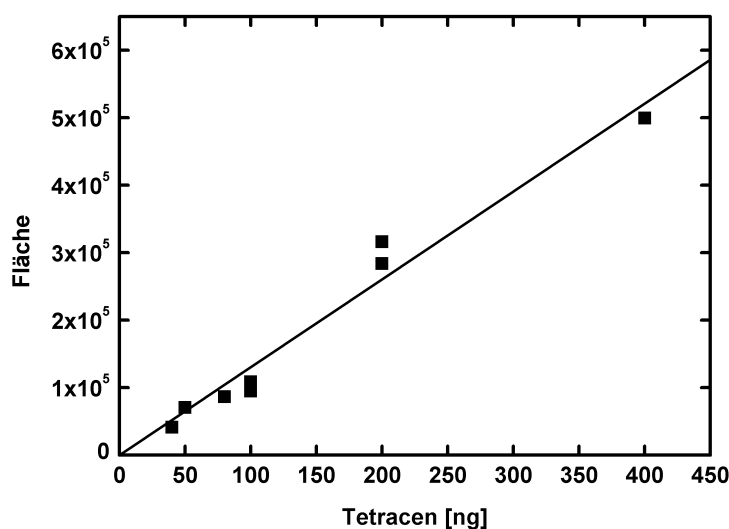


Abb. 3.11: Nachweis der Linearität der verwendeten Kapillarsäule bis zu einer Injektionsmenge von 400 ng Tetracen.

cen wurde zu 0.04 ng bestimmt. Da mit einem FID gearbeitet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Wert auch für andere aromatische Verbindungen gilt. Bei einer injizierten Tetracen-Menge von 150 ng können daher Verunreinigungen oberhalb von 270 ppm nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze kann durch die Injektion von größeren Mengen bis auf ca. 50 ppm gesenkt werden. Allerdings wird die Säule durch die Injektion größerer Mengen zunehmend geschädigt.

Da ein Gaschromatograph keine Informationen zur chemischen Struktur der detektierten Verbindungen geben kann, wurde zusätzlich die kombinierte GC-Massenspektrometrie eingesetzt. Hierfür stand ein Varian Saturn 4D GC/MS zur Verfügung. Das Gerät hatte eine vergleichbare Kapillarsäule wie der Gaschromatograph von Fractovap. Es wurde allerdings mit einem etwas anderen Temperaturprogramm gearbeitet, wodurch sich andere Retentionszeiten ergaben. Zur Detektion war dem Gerät ein Ionenfallen-Massenspektrometer nachgeschaltet.

## 3.5 Flugzeitmethode

### 3.5.1 Prinzip der Flugzeitmethode

Nach ihrer Definition (Gl. 2.3) verknüpft die Beweglichkeit die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger mit dem angelegten elektrischen Feld,  $v = \mu E$ . Durch Messung der Zeit  $\tau$ , welche die Ladungsträger für das Zurücklegen einer festgelegten Strecke  $d$  brauchen, kann bei gleichzeitiger Kenntnis der elektrischen Feldstärke  $E$  also die Beweglichkeit berechnet werden. Auf diesem Prinzip basiert die Flugzeitmethode (time-of-flight, TOF) [Ke60][Le60].

In Abb. 3.12 ist schematisch der Aufbau einer TOF-Messung gezeigt. Ein planparalleler Kristall der Dicke  $d$  wird auf der Vorder- und Rückseite mit einer Metallelektrode bedampft. Die Frontelektrode ist semi-transparent für UV-Licht. Zwischen den beiden Elektroden wird eine Spannung  $U_0$  angelegt. Aufgrund seiner großen Bandlücke verhält sich der organische Kristall wie ein Isolator und es fließt kein Strom. Von der Vorderseite wird der Kristall mit einem kurzzeitigen Laserpuls bestrahlt. Die Wellenlänge ist so gewählt, dass der Puls in einem sehr schmalen Bereich an der Oberfläche vollständig absorbiert wird. Durch die Bestrahlung kommt es zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Je nach Polung der Spannung rekombiniert eine Ladungsträgerart, z. B. die Elektronen, an der angrenzenden Frontelektrode. Die zurückbleibenden Löcher bewegen sich in die entgegengesetzte Richtung durch den Kristall. Nach einer Transitzeit  $\tau$  erreichen sie die Rückseite und rekombinieren dort. Während ihres Transits induzieren die Löcher eine Ladungsänderung auf den Metallelektroden (Verschiebungsstrom). Diese Ladungsänderung ist gekoppelt an einen Strom  $I$  im äußeren Stromkreis. In den Stromkreis ist ein Messwiderstand  $R$  in Reihe mit der Probe geschaltet. Die an diesem

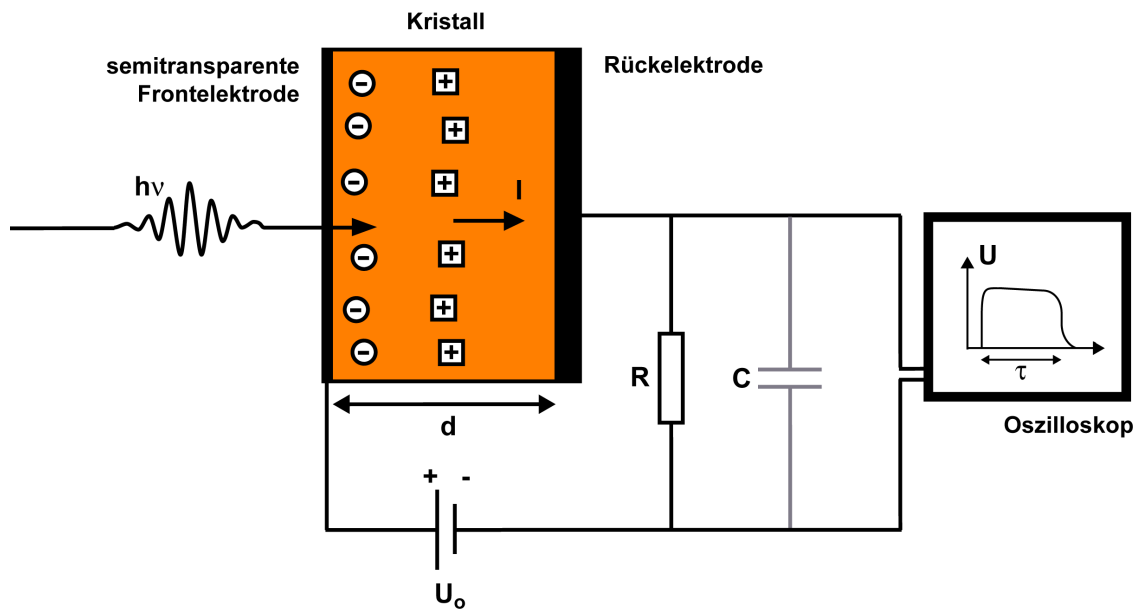


Abb. 3.12: Prinzip der Flugzeitmethode

Widerstand abfallende Spannung  $U$  wird mit einem Oszilloskop gemessen. Da die Spannung nur während des Transits der Löcher besteht, entspricht die zeitliche Differenz zwischen dem Anstieg und dem Abfalls des Signals der Transitzeit. Damit lässt sich die Beweglichkeit berechnen:

$$\mu = \frac{d^2}{U_0 \tau}. \quad (3.1)$$

Bei der Messung ist darauf zu achten, dass die durch den Laser erzeugte Ladung nicht zu hoch ist. Ansonsten beeinflusst das elektrische Feld der Ladungsträger das äußere Feld. Die Intensität des Lasers sollte daher so niedrig wie möglich sein. Je geringer die erzeugte Ladung ist, desto geringer ist aber der Strom  $I$ . Um eine Abnahme der am Oszilloskop gemessenden Spannung  $U$  zu verhindern, kann der Widerstand  $R$  vergrößert werden ( $U = R I$ ). Dabei ist aber zu beachten, dass parallel zu dem Widerstand eine parasitäre Kapazität  $C$  liegt. Diese wird unter anderem durch die Messleitungen und den Probenhalter bedingt. Wird der Widerstand zu groß gewählt, dann lädt sich die Kapazität auf und am Oszilloskop wird die zeitlich Integration von  $I$  gemessen. Das Kriterium für die Wahl des Widerstandes ist  $RC \ll \tau$ . Dabei entspricht das Produkt  $RC$  der für die Entladung der Kapazität über den Widerstand charakteristischen Zeitkonstante.

Die TOF-Methode weist gegenüber anderen Methoden der Beweglichkeitsmessung zwei entscheidende Vorteile auf. Zum einen haben die Elektroden, solange sie so gewählt werden, dass keine Injektion stattfindet, keinen Einfluss auf die Messung. Die Mechanismen der Ladungsträgerinjektion von metallischen Kontakten in organische Halbleiter sind bislang noch nicht vollständig verstanden [Ca03]. Im Gegensatz zu an-

deren Methoden muss man in der TOF keine Annahmen über das Verhalten der Elektroden machen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Beweglichkeiten beider Ladungsträgerarten separat durch Änderung der Spannungspolung gemessen werden können.

In Abb. 3.13 wird die Form a) eines idealen Transitsignals mit b) einem realen Transitsignal verglichen. Beim idealen Transit werden die Überschussladungsträger in einer infinitesimal dünnen Schicht erzeugt. Diese Schicht bewegt sich dann ohne signifikante Aufweitung durch den Kristall. Während des Transits wird eine konstante Spannung gemessen. Nach der Transitzeit  $\tau_0$  erreichen die Ladungsträger die Rückelektrode und die Spannung fällt abrupt auf Null ab. Der „Knick“ in der Kurve kennzeichnet das Ende des Transits. Bei einer realen Transitskurve findet die Ladungsträgererzeugung in einem endlichen Bereich nahe der Probenoberfläche statt. Das Signal fällt zu Anfang erst exponentiell ab, da ein Teil der Überschussladungsträger in tiefen und flachen Haftstellen gefangen wird. Erst wenn ein Gleichgewicht zwischen dem Einfang und der Wiederbefreiung erreicht ist, bleibt das Signal konstant. Auf ihrem Weg durch den Kristall kommt es vor allem infolge des Ladungsträgereinfangs zu einer fortschreitenden Aufweitung der Ladungsträgerschicht. Das Signal fällt daher nach der Transitzeit  $\tau$  nicht sofort auf Null ab. Der Abfall nach dem Knick wird auch als *dispersiv* bezeichnet [Pf78]. Die Transitzeit muss in diesem Fall unter Annahme eines entsprechenden Fehlers aus der Position des Spannungsabfalls ermittelt werden [Wa85/2].

Das Blockschaltbild des verwendeten TOF-Aufbaus ist in Abb. 3.14 dargestellt. Für die Anregung der Ladungsträger wurde ein Stickstoff-Laser verwendet (Eigenbau von Karl und Valera [Va79] nach dem Superstrahler-Prinzip [Go74], Wellenlänge 337.1 nm, Pulsdauer 0.76 ns). Die Intensität des Lasers konnte durch Metallschichtgraufilter unterschiedlicher Transmission variiert werden. Der Kristall war auf einem Probenträger aus Kupfer montiert und befand sich in einer geerdeten Messkammer. Die Messkammer konnte nach Bedarf evakuiert oder mit Inertgas gefüllt werden. Der Laserstrahl gelangte

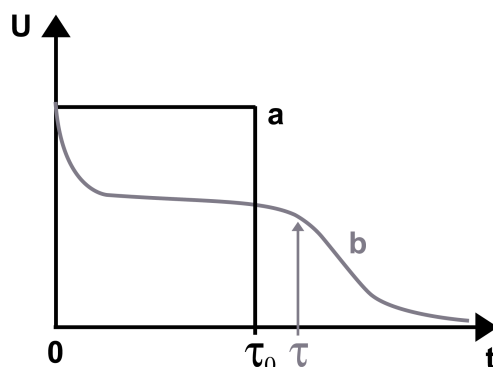


Abb. 3.13: a) Ideales Transitsignal einer TOF-Messung.  
b) Reales Transitsignal in Folge von Haftstellenbeeinflussung

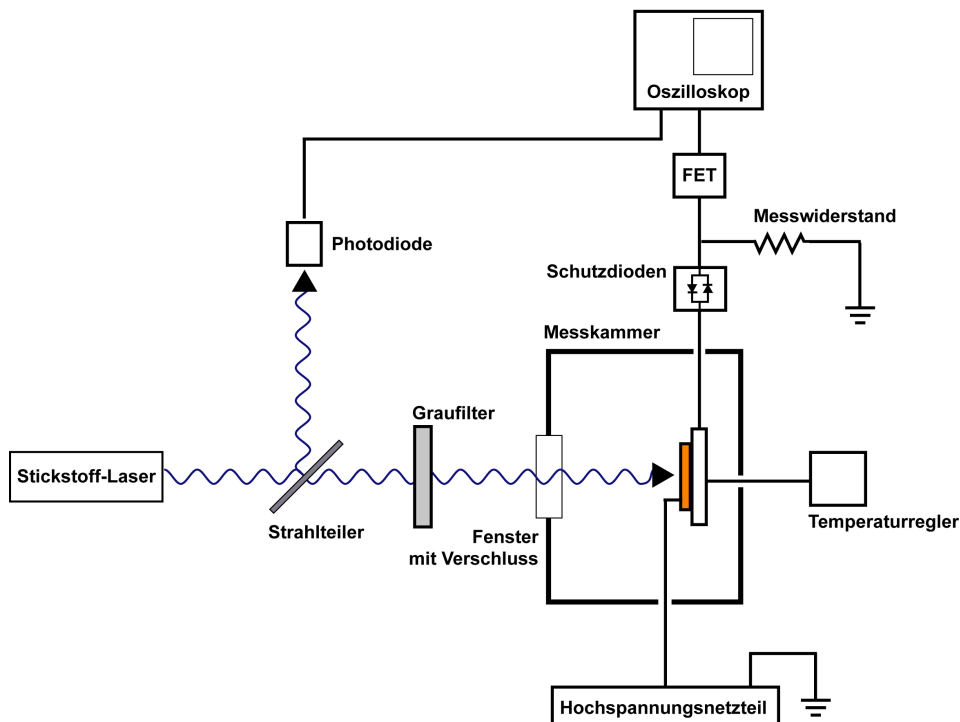


Abb. 3.14: Blockschaltbild des verwendeten TOF-Aufbaus

durch ein Quarzglasfenster mit einem Fotoverschluss in die Kammer. Die Spannung wurde durch ein bipolares Hochspannungsnetzteil (Keithley 246) geliefert. Zwei antiparallel geschaltete Schutzdioden wurden verwendet, um die Elektronik im Falle eines Durchbruchs der Probe vor einem Spannungsschock zu schützen. Der Messwiderstand konnte im Bereich von  $10\ \Omega$ - $10\ \text{M}\Omega$  variiert werden. Um die volle Bandbreite des Oszilloskops (Tektronix TDS3032) zu nutzen, wurde dieses mit einem Eingangswiderstand von  $50\ \Omega$  betrieben. Eine Beeinflussung der RC-Zeit des Messkreises durch den niedrigen Eingangswiderstand wurde ausgeschlossen, indem ein aktiver FET-Tastkopf großer Eingangsimpedanz (Tektronix P6201, Bandbreite 900 MHz, Eingangsimpedanz  $100\ \text{k}\Omega$ ) verwendet wurde. Das Oszilloskop wurde durch das Signal einer schnellen Photodiode getriggert, die vom Laser zeitgleich mit der Probe über einen Strahlteiler beleuchtet wurde. Um die Temperatur der Probe variieren zu können, war in dem Probenhalter eine Heizung integriert, die von einem Temperaturregler gesteuert wurde. Mit diesem Aufbau waren Messungen in einem Temperaturbereich von  $20$ - $200\ ^\circ\text{C}$  möglich.

### 3.5.2 Schichtdickenmessung

Für die Berechnung der Beweglichkeit ist eine genau Kenntnis der Kristalldicke nötig. In dieser Arbeit wurden drei verschiedenen Möglichkeiten die Dicke zu messen verwendet.

Bei der Dickenbestimmung mit einem Lichtmikroskop wird der Kristall von der Seite betrachtet und seine Dicke mit einem geeichten Okular-Mikrometer gemessen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, dass der Kristall eine gleichmäßige Dicke hat. Das kann überprüft werden, indem der Kristall mit monochromatischem Licht vor einem Polarisator betrachtet wird. Durch Fabry-Perot-Interferenz kommt es je nach der lokalen Dicke des Kristalls zu einer Variation in der Intensität des transmittierten Lichts. Werden abwechselnde helle und dunkle Bereiche auf der Probe beobachtet, dann variiert ihre Dicke. Die Genauigkeit der Methode ist durch das Auflösungsvermögen des Mikroskops auf etwa  $\pm 1 \mu\text{m}$  beschränkt.

Eine weitere Methode die Dicke zu bestimmen besteht durch Wiegen des Kristalls. Zusätzlich zu der Masse des Kristalls  $M$  muss noch seine Fläche  $A$  bestimmt werden. Zusammen mit der Dichte des Kristalls  $\rho$ , bei Tetracen ist dies  $1.24 \text{ g/cm}^3$  [Ka85], kann man die Dicke  $d = M/\rho A$  berechnen. Auch bei dieser Methode muss vorher überprüft werden, ob der Kristall eine einheitliche Dicke hat. Bei rauen oder keilförmigen Kristallen ist diese Methode nicht anwendbar. Sofern der Kristall planparallel ist, wird die Genauigkeit nur durch den Messfehler bei der Bestimmung der Fläche und der Masse festgelegt. Der Fehler beträgt bei Verwendung einer Ultramikrowaage etwa  $\pm 1 \mu\text{m}$ .

Eine weitere Methode die Dicke eines Kristalls zu messen, ergibt sich durch die Ausmessung von *Fabry-Perot-Oszillationen* in einem UV-vis-Absorptionsspektrum. Die Ursache für das Auftreten von Fabry-Perot-Oszillationen soll anhand von Abb. 3.15 erläutert werden. Fällt monochromatisches Licht der Intensität  $I_0$  orthogonal auf die Oberfläche eines transparenten Kristalls der Dicke  $d$ , dann wird je nach Absorptionskoeffizient ein Teil der Strahlung den Kristall auf der Rückseite wieder verlassen. Die Intensität der transmittierten Strahlung sei  $I$ . Ein Teil der Strahlung wird aber auch mehrfach zwischen den Oberflächen des Kristalls hin und her reflektiert. Bei jeder Reflektion tritt dabei ein Teil der Strahlung aus. Die auf der Rückseite des Kristalls austretende Strahlung ( $I_1, I_2, \dots$ ) interferiert mit dem zu Anfang transmittierten Anteil  $I$ . Hat der

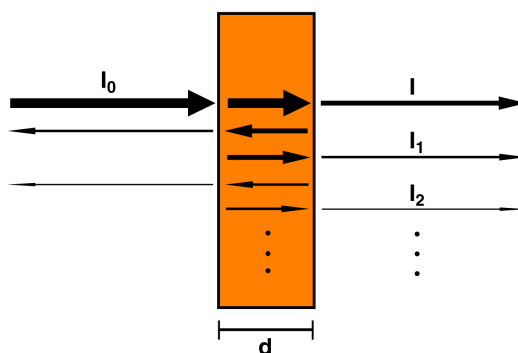


Abb. 3.15: Transmittierte und reflektierte Strahlen bei der Fabry-Perot-Interferenz

Kristall den Brechungsindex  $n$ , beträgt seine optische Dicke  $nd$ . Damit es zur konstruktiven Interferenz kommt, muss die zweifache optische Dicke,  $2nd$ , einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entsprechen,

$$2nd = m\lambda, \text{ mit } m = 1, 2, 3 \dots \quad (3.2)$$

Bei einer kontinuierlichen Veränderung der Wellenlänge kommt es abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz (*Fabry-Perot-Oszillationen*). Die Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden Intensitätsmaxima ist gegeben durch

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2nd}. \quad (3.3)$$

Ist der Brechungsindex bekannt, kann aus den Oszillationen der Intensität in einem Absorptionsspektrum die Schichtdicke bestimmt werden. Der relative Fehler hängt von der Genauigkeit des Brechungsindex ab. Die nachfolgend angegebenen Brechungsindizes haben einen Fehler von 5 %.

Die Anwendung dieser Methode auf Tetracen wird dadurch erschwert, dass Polyacene doppelbrechend sind. Für einen Schnitt parallel zur (001)-Ebene durch die Indikatrix werden die beiden Hauptachsen durch die Brechungsindizes  $n_Y$  und  $n_R$  gebildet. Daher muss mit monochromatischem Licht gearbeitet und parallel zu einer der Hauptachsen eingestrahlt werden. In Abb. 3.16 sind die UV-vis-Spektren, die an einem Tetracen-

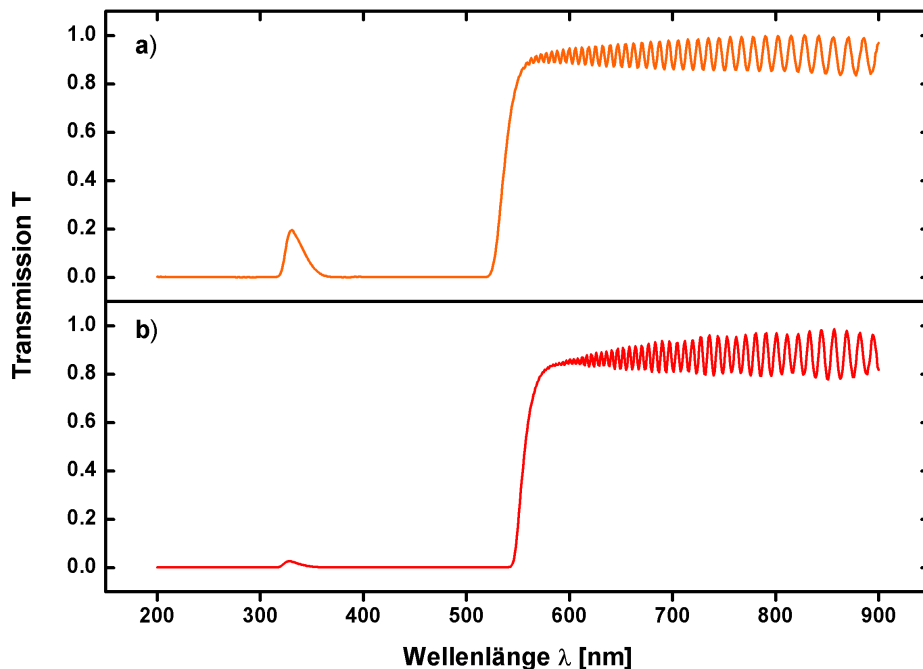


Abb. 3.16: Transmission bei einer Polarisierung der Strahlung entlang der beiden Hauptachsen a)  $n_Y$  und b)  $n_R$ . Die Fabry-Perot-Oszillationen sind in beiden Kurven zu sehen. Des Weiteren hat Tetracen ein Absorptionsminimum bei etwa 330 nm.



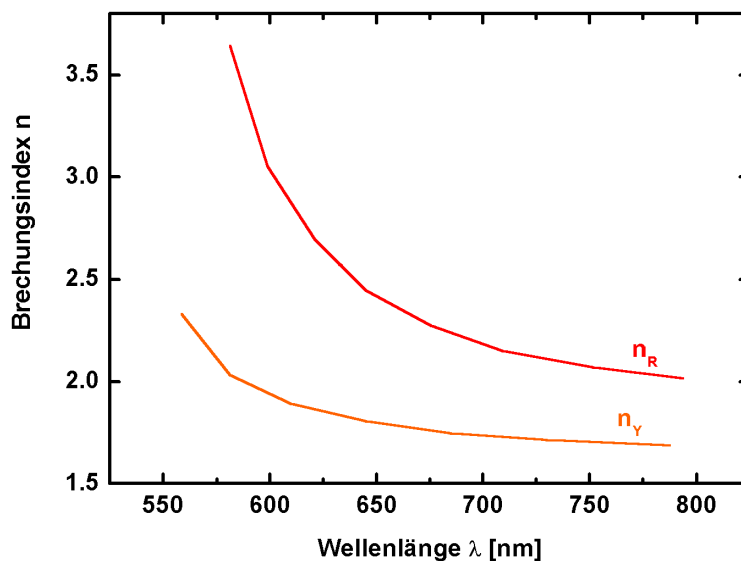


Abb. 3.17: Dispersionsrelationen der Brechungsindizes entlang der beiden Hauptachsen in der (001)-Ebene von Tetracen

Kristall für die Ausrichtung von polarisiertem Licht entlang der beiden Hauptachsen gemessen wurden, dargestellt. Tetracen absorbiert Licht unterhalb einer Wellenlänge von etwa 550 nm hat ein schwaches Absorptionsminimum bei etwa 330 nm. Beide Kurven zeigen im Bereich hoher Transmission Fabry-Perot-Oszillationen. Bevor aus diesen Oszillationen die Schichtdicke ermittelt werden kann, müssen an einem Kristall bekannter Dicke die Brechungsindizes ermittelt werden. In Abb. 3.17 sind die ermittelten Dispersionsrelationen entlang der beiden Tetracen-Hauptachsen dargestellt.

Zusätzlich wurden die Orientierungen der beiden Hauptachsen relativ zu den Vektoren der Einheitszelle bestimmt, indem ein Einkristall mit bekannter Orientierung zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet wurde. Der Kristall wurde so gedreht, dass eine vollständige Auslöschung stattfand. In dieser Stellung liegen die beiden Hauptachsen parallel zu den Richtungen der Polarisatoren. Anschließend wurde einer der beiden Polarisatoren entfernt. Die Farbe des Kristalls und seine Orientierung wurden notiert. Dann wurde der Kristall um  $90^\circ$  gedreht, sodass die andere Hauptachse mit der Polarisationsrichtung des verbleibenden Polarisators zusammenfiel. Wieder wurden die Farbe und die Orientierung notiert. Die ermittelten Orientierungen der Hauptachsen sind in Abb. 3.18 gezeigt. Die Indizes geben die Farben wieder: „R“ für Rot und „Y“ für Gelb. Die dargestellte Ellipse entspricht einem Schnitt durch die Indikatrix von Tetracen entlang der (001)-Ebene bei 589 nm (Natrium D-Linie).

### 3.5.3 Bestimmung der Orientierung

Um die Orientierung für einen beliebigen Kristall zu ermitteln, wurde die *Laue-Technik* verwendet. Bei dieser Technik wird das weiße Bremsspektrum einer Röntgen-Röhre durch einen Kollimator auf den Kristall fokussiert. Durch die Beugung an den unter-

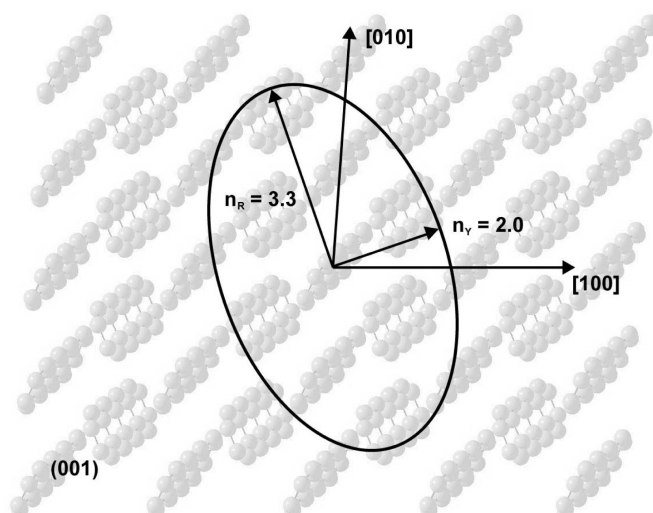


Abb. 3.18: Orientierung des Indikatrixschnittes in der (001)-Ebene von Tetracen

schiedlichen Netzebenenscharen (*Bragg-Bedingung*) treten auf der Rückseite des Kristalls gebeugte Strahlen entlang ausgezeichneter Richtungen aus. Die Strahlen werden auf einer hinter dem Kristall angebrachten Photoplatte aufgezeichnet. Aus dieser Laue-Aufnahme kann die Orientierung des Kristalls bestimmt werden. Die Laue-Apparatur wurde mit einer Wolfram-Röhre (Spannung 30 kV, Kathodenstrom 27 mA) betrieben. Der Kristall war auf einem 2-Kreis-Goniometer-Kopf angebracht, der zusätzlich noch um die eigene Achse rotiert werden konnte. Für die Aufzeichnung der Reflexe wurde eine Polaroid Laue-Kamera verwendet.

Die Bestimmung der Orientierung eines Tetracen-Kristalls aus einer Laue-Aufnahme ist aufgrund seiner triklinen Kristallstruktur nicht trivial [Ka81]. Die Laue-Aufnahme eines Sublimationskristalls ist in Abb. 3.19a gezeigt. Der zentrale helle Punkt wird durch den ungebeugten Primärstrahl verursacht. Daneben sind mehrere Reflexe unterschiedlicher Intensität zu sehen. Einige der Reflexe liegen auf Zonenkreisen. Um die Orientierung zu bestimmen, wurde das Computerprogramm *OrientExpress* [La03] verwendet. Zuerst wurde die Intensität der Laue-Aufnahme invertiert, um die Reflexe besser erkennen zu können. Das Bild wurde zusammen mit den Daten der Kristallstruktur [So85] in das Programm eingelesen. Zusätzlich mussten die Positionen von mindestens drei Reflexen (nur die Positionen, nicht die Indizes) vorgegeben werden. Das Programm berechnet alle möglichen Orientierungen, die zu Reflexen auf den angegebenen Positionen führen. Die Übereinstimmung einer berechneten Orientierung mit der gesuchten zeigt sich daran, dass auch die anderen Reflexe auf der Aufnahme reproduziert werden können. Bei der Wahl der vorgegebenen Positionen sollten grundsätzlich Reflexe verwendet werden, die auf einem Schnittpunkt zweier Zonenkreise liegen. Es handelt sich dabei um Reflexe mit niedrigen Indizes [Pr74/1]. In Abb. 3.19b wird die Laue Aufnahme aus Abb. 3.19a in invertierter Form zusammen mit den von *OrientExpress* berechneten Reflexen

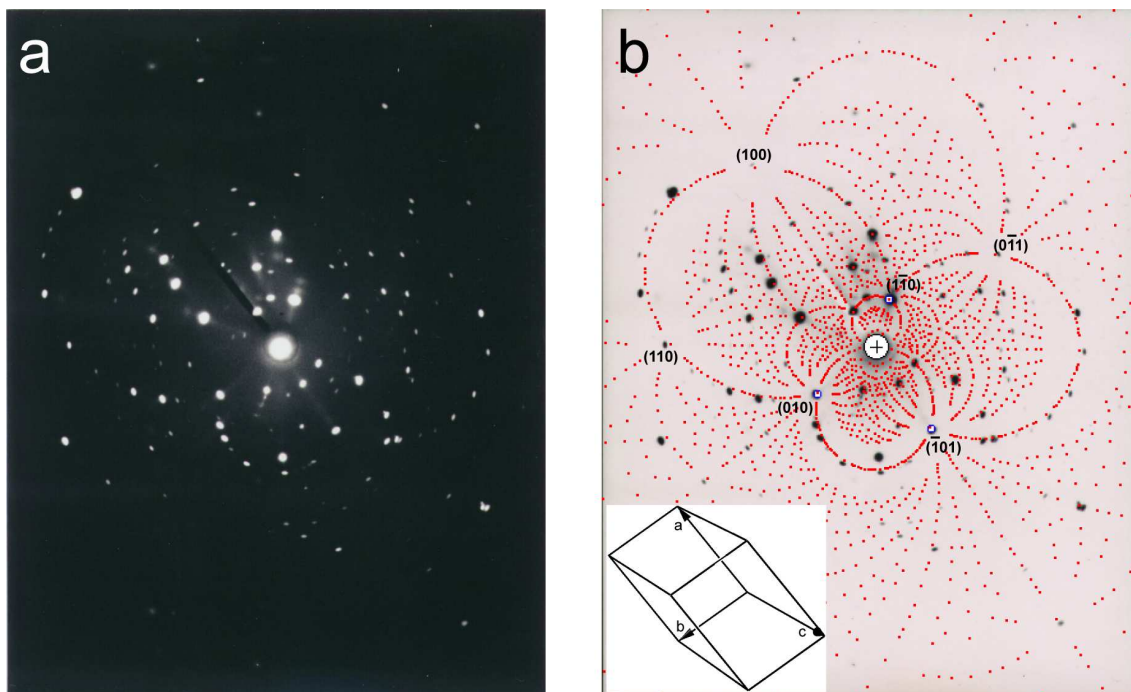


Abb. 3.19: a) Laue-Aufnahme eines Tetracen-Einkristalls, b) Ergebnis des Fits mit Hilfe des Computerprogramms OrientExpress [La03]. Die eingefügte Einheitszelle zeigt die Orientierung des Kristalls während der Messung.

gezeigt. Die Reflexe mit Indizes  $h,k,l = \pm 1$  sind gekennzeichnet. Aus der Anpassung lässt sich die gezeigte Orientierung der Einheitszelle ableiten. In diesem Fall war der Kristall mit seiner (001)-Oberfläche orthogonal zum Röntgenstrahl orientiert. Die kristallographische Orientierung kann auf diese Weise bis auf etwa  $1^\circ$  genau gestimmt werden.

### 3.5.4 Probenpräparation

Für die TOF-Messungen werden dünne Kristalle (100-200  $\mu\text{m}$ ) mit planparallelen Oberflächen gebraucht. Um entsprechende Proben aus dem Gasphasen-Bridgman-Kristall herzustellen, wurden aus diesem zuerst Scheiben mit Dicken von etwa 1 mm mit Hilfe einer Fadensäge herausgesägt. Bei der Fadensäge wird ein laufender Baumwollfaden (Dicke 0.3 mm) mit einem Lösungsmittel getränkt (hier Xylol) und der Kristall mit niedrigem Druck auf den Faden aufgesetzt. Infolge des Lösens von Material wird der Faden mit langsamer Geschwindigkeit durch den Kristall gedrückt. Um die Dicke der erhaltenen Scheiben weiter zu reduzieren, wurden diese zwischen zwei mit Lösungsmittel getränkten Linsenputzpapieren poliert. Die durch die Sublimationszucht erhaltenen Kristalle wurden so ausgesucht, dass sie den durch die TOF gestellten Bedingungen entsprachen.

Die Kristalle wurden auf der Vorder- und Rückseite im Vakuum ( $p = 10^{-5}$ - $10^{-6}$  mbar) mit Silber bedampft. Während die Rückseite vollständig metallisiert wurde, hatte die

Frontelektrode eine Kreisform mit einer Fläche von etwa  $1.2 \text{ mm}^2$ . Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Frontelektrode nicht zu dick war, um eine ausreichende Transmission der Strahlung des Stickstofflasers zu gewährleisten. Die Elektrode war etwa 20-30 nm dick. Der Kristall wurde auf seiner Rückseite mit Leitsilber kontaktiert und auf einen Probenhalter aus Kupfer geklebt, um den Kontakt zur nachfolgenden Elektronik herzustellen (Abb. 3.14). Die Frontelektrode wurde mit einem Ring aus Leitsilber umrahmt. Dieser Ring wurde durch einen Kupferdraht mit der Zuleitung zur Hochspannungsversorgung verbunden.

### 3.6 Organische Feldeffekt-Transistoren basierend auf Einkristallen

Durch ein senkrecht auf einem leitfähigen Medium stehendes elektrisches Feld werden Ladungsträger an dessen Oberfläche angereichert. Die Änderung der Leitfähigkeit im Bereich der Oberfläche in Folge der erhöhten Ladungsträgerkonzentration wird als *Feldeffekt* bezeichnet. Dieser Effekt ist um so größer, je niedriger die Grundleitfähigkeit des Mediums ist. In einem Feldeffekt-Transistor [Li30][Kh60] wird der Effekt ausgenutzt, um die Leitfähigkeit zwischen zwei Elektroden dynamisch zu ändern.

#### 3.6.1 Prinzip der Feldeffekt-Transistor-Methode

Wegen ihrer sehr niedrigen Grundleitfähigkeit<sup>5</sup> ( $< 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für Anthracen [Ka85]) werden Transistoren aus organischen Halbleitern allgemein nach dem Prinzip eines Dünnschicht-Feldeffekt-Transistors [We62] aufgebaut. Dieses Prinzip wird in Abb. 3.20a veranschaulicht. Ein organischer Feldeffekt-Transistor (OFET) ist wie ein Plattenkondensator aufgebaut. Die eine Platte wird durch den Halbleiter gebildet, die andere Platte bildet eine metallische Elektrode (Gate). Die beiden Platten sind durch den Gate-Isolator getrennt. Der Halbleiter verbindet zwei weitere metallische Elektroden (Source und Drain). Aufgrund der geringen intrinsischen Leitfähigkeit des Halbleiters kann kein Strom zwischen Source und Drain fließen. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate und Halbleiter werden Ladungsträger in einem schmalen Bereich an der Grenzschicht Halbleiter/Isolator akkumuliert. In diesem Leitungskanal erhöht sich folglich die Leitfähigkeit und ermöglicht den Stromfluss zwischen Source und Drain. Viele organische Halbleiter zeigen p-Leitung [Di02], d. h. Löcher stellen in ihnen die Majoritätsladungsträger da. Der physikalische Grund hierfür liegt in der asymmetrischen Verteilung der Fallenzustände in der Bandlücke [Sh89]. Die im folgenden dargestellte Theorie des OFET behandelt daher den Fall eines p-Leiters.

Das typische Kennlinienfeld eines OFETs ist in Abb. 3.21 dargestellt. In einem Kennlinienfeld wird der Drain-Strom  $I_D$  als Funktion der Drain-Spannung  $U_D$  für verschiedene

---

<sup>5</sup> Die Grundleitfähigkeit wird auch als „Dunkelleitfähigkeit“ bezeichnet.

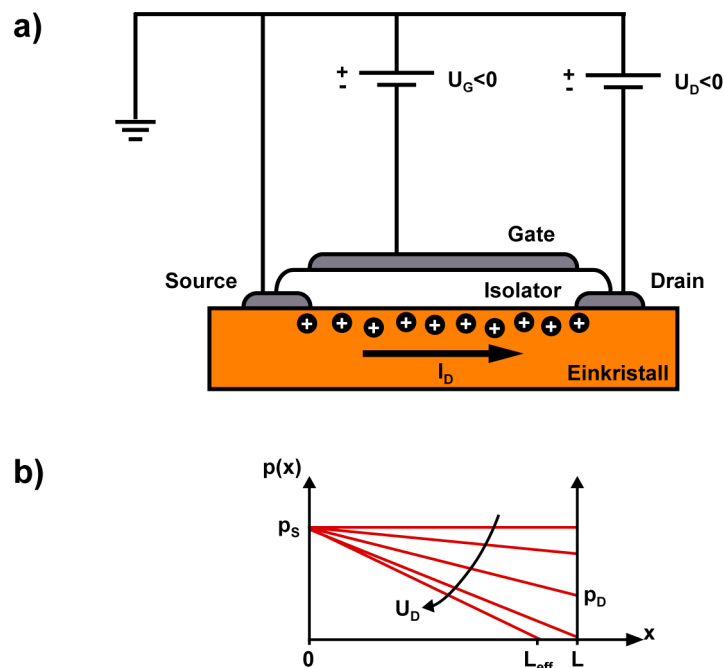


Abb. 3.20: a) Prinzipieller Aufbau eines organischen Feldeffekt-Transistors. b) Ortsabhängigkeit der Flächenladung entlang des Kanals bei verschiedenen Drain-Spannungen.

Gate-Spannungen  $U_G$  dargestellt. Für kleine Drain-Spannungen<sup>6</sup> ( $|U_D| \ll |U_G|$ ) steigt  $I_D$  linear mit  $U_D$  an. Wird  $U_D$  weiter erhöht, so weicht die Kennlinie immer stärker von dem linearen Verlauf ab. Für große Drain-Spannungen ( $|U_D| > |U_G|$ , Sättigungsbereich) ist  $I_D$  praktisch konstant und unabhängig von  $U_D$ .

Die  $I_D$ - $V_D$ -Kennlinie lässt sich aus der Verteilung der induzierten Ladungsträgerdichte im Kanal  $p(x)$  [ $C/cm^2$ ] (Abb. 3.20b) herleiten. In der Nähe des Source-Kontakts ist die Ladungsträgerdichte gegeben durch

$$qp_s = C_i(-U_G) \quad (3.4)$$

mit der Elementarladung  $q$  und der Kapazität des Isolators pro Einheitsfläche  $C_i$  [ $F/cm^2$ ]. Durch die Drain-Spannung ist die Ladungsträgerkonzentration an der Drain-Elektrode dagegen auf

$$qp_D = C_i(-U_G + U_D) \quad (3.5)$$

vermindert. Nach der *gradual channel approximation* nimmt  $p(x)$  von der Source- zur Drain-Elektrode linear mit dem Ort  $x$  ab [Sh89]. Im Folgenden soll davon ausgegangen werden, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte des Halbleiters  $p_0$  gegenüber der durch den Feldeffekt induzierten Ladungsträgerdichte  $p(x)$  vernachlässigbar ist. Diese Annahme ist sinnvoll, da in organischen Halbleitern die freie Ladungsträgerdichte auf-

<sup>6</sup> Hier und im Folgenden beziehen sich die Ausdrücke „klein“, „groß“, „ansteigend“ und „abfallend“ auf die Beträge der Spannungen und Ströme.

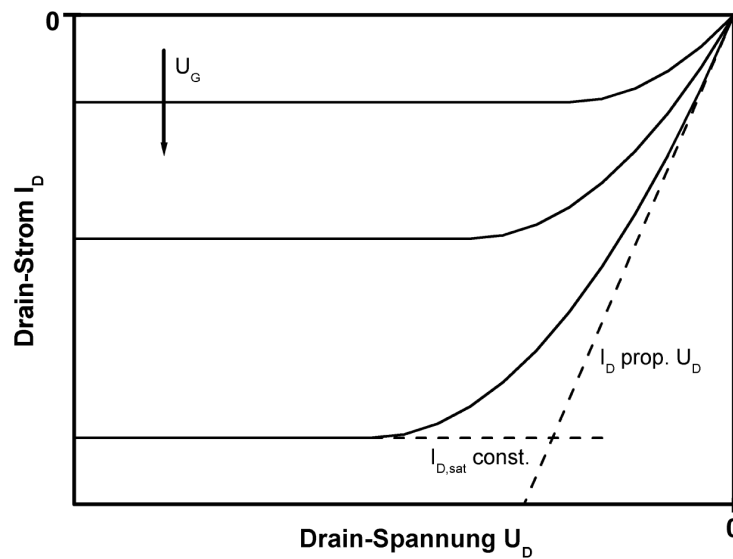


Abb. 3.21: Kennlinie eines Feldeffekt-Transistors. Für kleine Drain-Spannungen steigt der Drain-Strom linear an und sättigt dann für hohe Spannungen. Der Sättigungsstrom steigt mit zunehmender Gate-Spannung.

grund der großen Bandlücke praktisch null ist. Des Weiteren wird angenommen, dass die Source und Drain-Kontakte ein ohmsches Verhalten haben. Ihr Widerstand sei gegenüber dem Widerstand des Kanals vernachlässigbar.

#### a) Linearer Bereich:

Da in diesem Bereich  $|U_G| \gg |U_D|$  gilt, ist die Ladungsträgerdichte  $p(x)$  in erster Näherung ortsunabhängig (siehe Abb. 3.20b), d. h.  $p(x) = p_s$ . Nicht jedes Loch trägt jedoch zum Strom bei. Nur Löcher, die Zustände im Valenzband des Halbleiters besetzen, sind frei beweglich. Durch das Anlegen einer Gate-Spannung werden zuerst alle Fallenzustände innerhalb der Bandlücke gefüllt (gilt für  $T = 0$ ). Löcher in diesen Zuständen sind unbeweglich und tragen nicht zum Strom bei.

Der Drain-Strom  $I_D$  ergibt sich aus der Zeit  $\tau$ , in der die komplette im Kanal akkumulierte, frei bewegliche Ladung  $Q_f$  diesen durchfließt,

$$I_D = \frac{Q_f}{\tau} = \frac{qp_f LW}{\tau} \quad (3.6)$$

mit der Kanallänge  $L$  und der Kanalbreite  $W$ . Die Dichte der beweglichen Ladungsträger  $p_f$  ist die Differenz zwischen der Dichte der gefangenen Ladungsträger  $p_t$  und der gesamten induzierten Ladungsträgerdichte  $p_s$ . Die freie Ladungsträgerdichte lässt sich ausdrücken durch

$$p_f = p_s - p_t = \frac{-C_i U_G}{q} - p_t = \frac{-C_i}{q} (U_G - U_T). \quad (3.7)$$

$U_T$  wird als Schwellspannung (engl. threshold voltage) bezeichnet und entspricht der Gate-Spannung, die angelegt werden muss, um alle Fallenzustände im Kanal zu füllen<sup>7</sup>.

Die Transitzeit  $\tau$  der Löcher durch den Kanal berechnet sich aus ihrer Geschwindigkeit  $v$  und der Kanallänge  $L$ . Die Berechnung der Geschwindigkeit wird erleichtert, wenn angenommen wird, dass die elektrische Feldstärke im Kanal  $E_D$  konstant ist. Diese Annahme kann gemacht werden, da die im Kanal akkumulierten Löcher mit den Elektronen auf der Gate-Elektrode neutrale Ladungsträgerpaare bilden und daher nicht in die Poisson-Gleichung eingehen. Entsprechend ist auch die Geschwindigkeit der Löcher  $v$  konstant,

$$v = \mu E_D = \mu \frac{-U_D}{L}. \quad (3.8)$$

Für die Transitzeit gilt

$$\tau = \frac{L}{v}. \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen von Gl. (3.7), (3.8) und (3.9) in (3.6) ergibt sich der Drain-Strom  $I_D$  zu

$$I_D = \frac{\mu C_i W}{L} U_D (U_G - U_T). \quad (3.10)$$

In der Halbleitertechnik wird als Kenngröße eines Feldeffekt-Transistors die Steilheit  $g_m$  definiert,

$$g_m \equiv \frac{\mu C_i W}{L} U_D. \quad (3.11)$$

In Gl. (3.10) eingesetzt ergibt sich damit

$$I_D = g_m U_G - g_m U_T. \quad (3.12)$$

Aus der Messung des Drain-Stroms als Funktion der Gate-Spannung kann aus der linearen Steigung der Kurve die Beweglichkeit der Löcher bestimmen werden. Aus dem y-Achsenabschnitt lassen sich die Schwellspannung und damit die Fallendichte abschätzen.

### b) Sättigungsbereich

Eine Erhöhung der Drain-Spannung führt nach Gl. (3.5) zu einer Abnahme der Ladungsträgerdichte am Drain-Kontakt. Bei Erreichen der Sättigungsspannung

---

<sup>7</sup> Das Konzept der Schwellspannung für einen OFET unterscheidet sich von dem für einen MOSFET. Beim MOSFET entspricht die Schwellspannung der Gate-Spannung, die angelegt werden muss, um das Fermi-Niveau in die Mitte der Bandlücke zu verschieben. In einem OFET wird das Fermi-Niveau durch die Schwellspannung bis zur energetischen Lage der Fallenzustände verschoben [Ho98].

$$U_{D,\text{sat}} = U_G - U_T \quad (3.13)$$

sinkt die freie Ladungsträgerdichte am Drain auf null („pinch off“). Wird die Spannung weiter erhöht, so verschiebt sich der Ort, an dem  $p(x)$  auf null gefallen ist, in den Kanal. Dieser Ort ist in Abb. 3.20b mit  $L_{\text{eff}}$  gekennzeichnet.  $L_{\text{eff}}$  definiert eine effektive Kanal-länge. Das elektrische Potential an diesem Punkt ist  $U_{D,\text{sat}}$ . In dem Bereich zwischen  $L_{\text{eff}}$  und der Drain-Elektrode wird der Strom raumladungsbeschränkt [Sh89] und durch die Spannung  $\Delta U = U_D - U_{D,\text{sat}}$  getrieben.

Der Drain-Stroms berechnet sich aus dem gleichen Ansatz wie für den linearen Bereich,

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{Q_f}{\tau}. \quad (3.14)$$

Die Flächendichte der freien Ladungsträger  $p_f(x)$  nimmt entlang des Kanals linear ab (siehe Abb. 3.20b). Die frei bewegliche Ladung  $Q_f$  kann beschrieben werden durch

$$Q_f = q \frac{p_s}{2} L_{\text{eff}} W = \frac{-C_i}{2} (U_G - U_T) L_{\text{eff}} W. \quad (3.15)$$

Da die elektrische Feldstärke  $E_D$  im Kanal bis  $L_{\text{eff}}$  konstant ist folgt die Transitzeit aus

$$\tau = \frac{L_{\text{eff}}}{v} = - \frac{L_{\text{eff}}^2}{\mu U_{D,\text{sat}}}. \quad (3.16)$$

Einsetzen von Gl. (3.15) und (3.16) in (3.14) führt zu einer Gleichung für den Sättigungsstrom. Da sich  $L_{\text{eff}}$  als Funktion der Drain-Spannung nur sehr langsam in den Kanal verschiebt, kann in guter Näherung  $L_{\text{eff}} \approx L$  gesetzt werden. Damit ist

$$I_{D,\text{sat}} = \frac{\mu C_i W}{2L} U_{D,\text{sat}} (U_G - U_T) \quad (3.17)$$

$$\sqrt{I_{D,\text{sat}}} = \sqrt{\frac{\mu C_i W}{2L}} (U_G - U_T). \quad (3.18)$$

Aus der Auftragung von  $\sqrt{I_{D,\text{sat}}}$  über  $U_G$  kann also ebenfalls eine Abschätzung der Beweglichkeit durchgeführt werden.

Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abb. 3.22 zu sehen. Gemessen wurde in einer elektrostatisch abgeschirmten Messkammer. Der zu messende OFET wurde mit Leitsilber auf einem heizbaren Kupferblock befestigt, dessen Temperatur mit einem Thermoelement kontrolliert wurde. Die gesamte Kammer konnte mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck von  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar abgepumpt werden. Der Drain-Strom wurde mit einem Elektrometer (Keithley 6517A) gemessen. Die Drain-Spannung wurde mit der in das Gerät integrierten Spannungsquelle (bis  $\pm 1000$  V) angelegt. Der Gate-Strom wurde mit einer Source-Measurement-Unit (SMU; Keithley 236) gemessen. Durch die



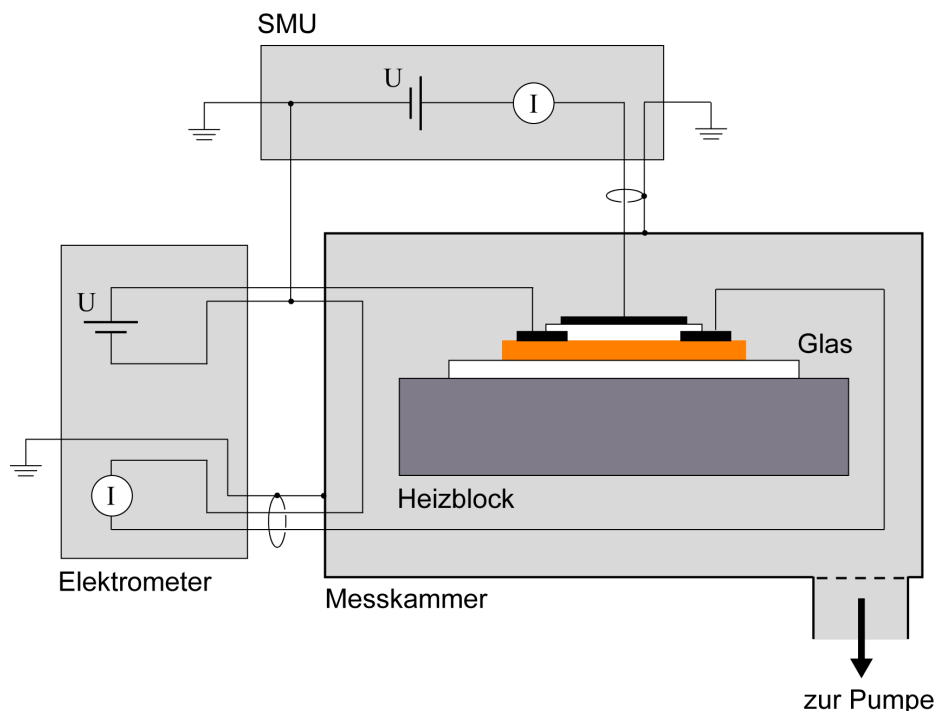


Abb. 3.22: Blockschaltbild des verwendeten OFET-Messaufbaus

Durch die Spannungsquelle (bis  $\pm 110$  V), die in dem Gerät in Serie mit dem Amperemeter liegt, wurde die Gate-Spannung angelegt. In Folge der guten Abschirmung der Messkammer und der Zuleitungen [Ke98] lag das Rauschen für Messungen mit dem Elektrometer bei etwa 1 fA. Für die SMU betrug das Rauschen etwa 5 pA.

### 3.6.2 Präparation von Source- und Drain-Kontakten

Bei der theoretischen Ableitung des Zusammenhangs zwischen Drain-Strom und Drain-Spannung bzw. Gate-Spannung (vorheriges Kapitel) wurde die Annahme gemacht, dass Source- und Drain-Elektrode mit dem Halbleiter einen ohmschen Kontakt bilden. In der Praxis ist es im Allgemeinen sehr schwer für einen Halbleiter ein passendes Elektrodenmaterial zu finden, dass diese Annahme erfüllt. Bislang existiert noch keine umfassende Theorie, die das zu erwartende Injektionsverhalten eines Kontaktmaterials für ein organisches Material beschreibt [Ca03]. Die Schwierigkeit bei der Entwicklung einer solchen Theorie liegt in den vielen chemischen, strukturellen und morphologischen Parametern, welche reale Grenzflächen beeinflussen. Bei den meisten Metallen kommt es an der Grenzfläche zum Halbleiter zur Ausbildung einer Potentialbarriere [Ca03]. Diese energetische Barriere kann mehrere Ursachen haben, z. B. Unterschiede in den Austrittsarbeiten, Oberflächendipole oder neue energetische Zustände in Folge einer chemischen Reaktion zwischen Metall und Organik. Eine Potentialbarriere behindert die Injektion von Ladungsträgern und für sehr hohe Barrieren kann die Injektion sogar vollständig unterdrückt werden.

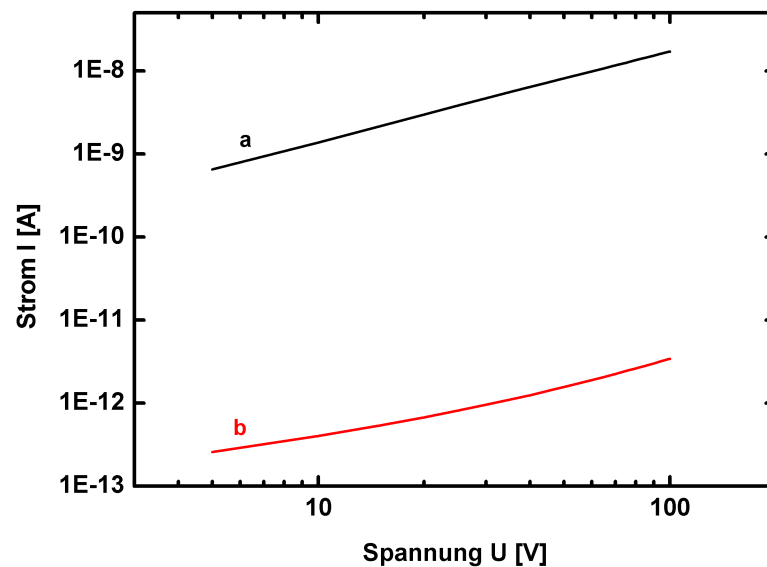


Abb. 3.23: Vergleich des Injektionsverhaltens von a) Leitsilberkontakten und b) aufgedampften Silberelektroden

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene Kontaktmaterialien für Tetracen ausprobiert: aufgedampfte Gold- bzw. Silberkontakte, Kontakte aus kolloidalem Graphit (Plano Carbo N650) und Leitsilberkontakte (Plano G3303A). Um das Injektionsverhalten der Materialien zu untersuchen, wurden jeweils zwei nah beieinander liegende Kontakte (50-500  $\mu\text{m}$ ) auf einen Tetracen-Kristall aufgebracht und anschließend Strom-Spannungskurven aufgenommen. In Abb. 3.23 werden typische Kurven für aufgedampfte Silberkontakte und für Leitsilberkontakte verglichen. Es zeigte sich, dass aufgedampftes Silber (Kurve b) praktisch keine Ladungen injiziert. Der Strom betrug bei 100 V nur einige Picoampere. Gleiches gilt für aufgedampftes Gold. Leitsilberkontakte (Kurve a) zeigen dagegen ein sehr gutes Injektionsverhalten. Der Strom stieg in diesem Fall auf einige zehn Nanoampere. Kolloidales Graphit liegt mit seinen Eigenschaften zwischen diesen beiden Extremen. Für kleine Spannungen zeigen Kontakte aus Graphit eine geringe Injektion. Für höhere Spannungen steigt der Strom aber stark an. Allerdings zeigt dieses Verhalten keine gute Reproduzierbarkeit. Aus diesem Grund wurde der Großteil der Feldeffekt-Transistoren mit Kontakten aus Leitsilber hergestellt. Da die Kontakte aufgemalt wurden, bestand nur eine eingeschränkte Möglichkeit ihre Kanten zu kontrollieren. Damit laterale Kontaktspitzen nicht zu starken Variationen der elektrischen Feldstärke im Kanal führten, wurden die Elektroden in einem Abstand von mehr als 400  $\mu\text{m}$  aufgemalt.

### 3.6.3 Herstellung des Gate-Isolators

Für den Aufbau der OFETs wurden zwei verschiedene Konzepte verfolgt, die sich durch die Art des Gate-Isolators unterscheiden: der PET-FET und der PPX-FET.

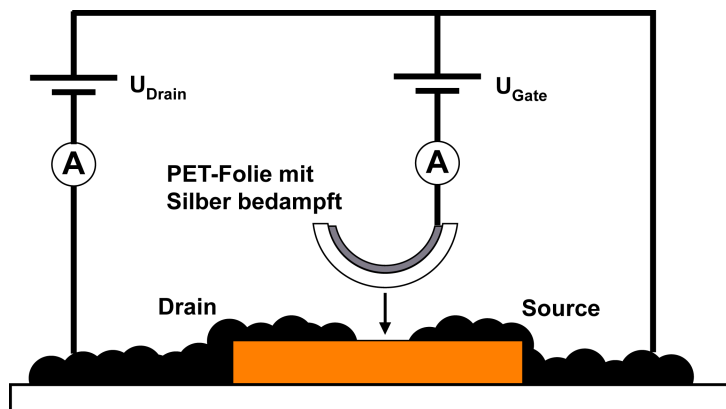


Abb. 3.24: Aufbau eines PET-FETs

Das Prinzip des PET-FETs ist in Abb. 3.24 dargestellt. Eine  $0.9\ \mu\text{m}$  dicke Polyethylenterephthalat-Folie (PET<sup>8</sup>) wird auf der Rückseite mit Silber bedampft. Die Folie wird zu einer Schlaufe gebogen und mechanisch auf die Probe gedrückt. Der vollständige Kontakt zwischen der Folie und dem Kristall wird elektrostatisch durch Anlegen der Gate-Spannung erreicht. Die dielektrische Konstante von PET beträgt  $\epsilon = 3.3$  [Du04].

Bei einem PPX-FET wird der Isolator direkt auf den Kristall aufgedampft [Po03]. Dabei wird poly-(para-Xylylen) (PPX) verwendet. Für das Aufbringen des Isolators wurde die in Abb. 3.25 schematisch dargestellte Beschichtungsanlage aufgebaut. Sie bestand aus einem zylindrischen Quarzrohr (Durchmesser 17 mm, Länge ca. 60 cm). Das Rohr war einseitig geschlossen und wurde an der anderen Seite über eine Kühlfalle mit einer Rotationspumpe verbunden. Mit einem Heizdraht konnten im Rohr zwei verschiedene Temperaturzonen eingestellt werden. Für die Beschichtung wurde das Ausgangsmaterial 2,2-para-Xylen (Parylene Coating Services, Inc.) an das geschlossene Ende des Rohres gebracht und die zu beschichtenden Proben hinter der Heizung platziert. Anschlie-

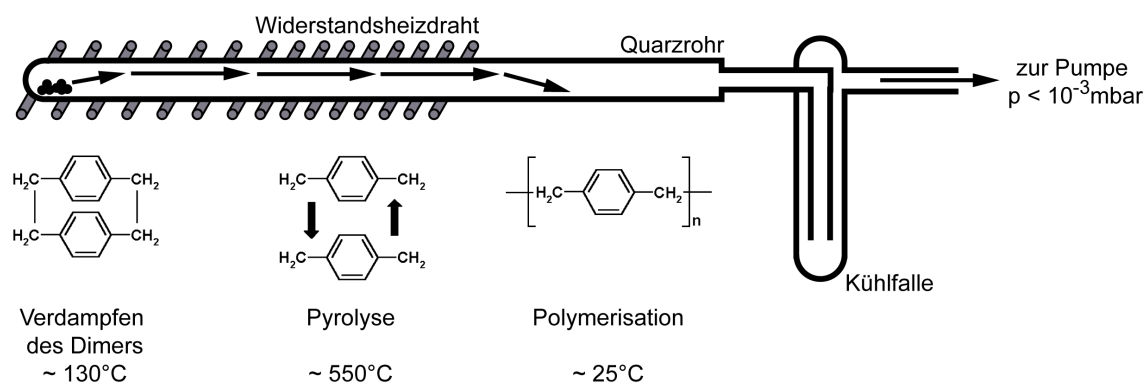


Abb. 3.25: Schematischer Aufbau der Anlage zur Abscheidung des PPX-Isolators

<sup>8</sup> PET ist auch unter den Markennamen Mylar<sup>®</sup> (Du Pont) und Hostaphan<sup>®</sup> (Mitsubishi) bekannt.

ßend wurde die Anlage auf  $10^{-3}$  mbar abgepumpt und die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Die Temperaturen in den zwei Zonen wurde auf etwa  $135\text{ °C}$  im Bereich des Ausgangsmaterials und auf  $570\text{ °C}$  im Mittelbereich des Rohrs eingestellt. Das Dimer des Ausgangsmaterials verdampfte und wurde bei seinem Durchgang durch die heiße Zone thermisch dissoziiert. Das entstandene Monomer schied sich auf den Proben ab und polymerisierte. Die hergestellten Schichten hatten Dicken von etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ . Nach dem Herausnehmen der Proben wurde Gate-Elektroden aus Gold aufgedampft. Die dielektrische Konstante von PPX beträgt  $\epsilon = 2.65$  [Li80].

Zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchfeldstärke der beiden Isolatoren wurden Strom-Spannungskurven in „Sandwich-Geometrie“ aufgenommen, d. h. auf beiden Seiten wurden Elektroden aus Silber aufgedampft. Die mit einem Keithley 6517A Elektrometer gemessenen Kurven werden in Abb. 3.26 verglichen. Es zeigte sich, dass beide Isolatoren ähnliche Durchbruchfeldstärken haben und dass diese von der Geschwindigkeit der Spannungserhöhung abhängt. Im Fall der gezeigten Kurven wurde die Spannung in Schritten von  $10\text{ V}$  alle  $5\text{ s}$  erhöht. Auf diese Weise konnten kurzzeitig Feldstärken von  $3\text{ MV/cm}$  angelegt werden. Damit es über eine längere Zeit nicht zum Durchbruch kommt, sollte die Feldstärke aber nicht über  $2.6\text{ MV/cm}$  erhöht werden.

Aus der unteren Grenze der Durchbruchfeldstärke kann die akkumulierbare Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden. Bei einem Feld von  $2.6\text{ MV/cm}$  beträgt die am Isolator in Folge des Feldeffektes induzierte Ladungsträgerdichte  $4.16 \cdot 10^{12}$  Ladungen/ $\text{cm}^2$ . Die Moleküldichte der (001)-Ebene in Tetracen beträgt  $4.2 \cdot 10^{14}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$ , d. h. mit PPX auf Tetracen kann demnach etwa 1 Loch/100 Moleküle akkumuliert werden, bevor

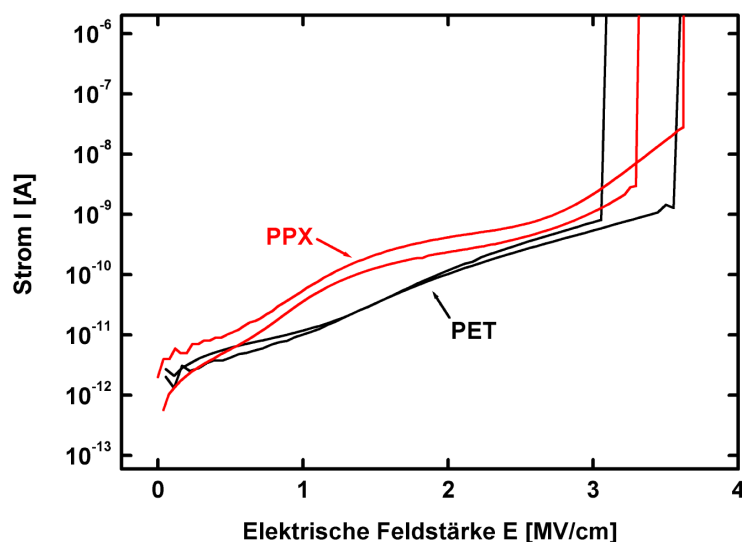


Abb. 3.26: Strom-Spannungskurven für Plattenkondensatoren mit PPX bzw. PET als Dielektrikum. Der rapide Anstieg des Stroms bei hohen Feldstärken ist auf den elektrischen Durchbruch der Isolatoren zurückzuführen.

der Isolator durchschlägt.

## 4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit in Tetracen-Einkristallen vorgestellt. Es wurden zwei verschiedene Methoden angewendet: die Flugzeitmethode (time-of-flight, TOF) und die Feldeffekt-Transistor-Methode (organic field-effect transistor, OFET). Es wird gezeigt, dass der Ladungsträgertransport in Tetracen stark von Fallenzuständen beeinflusst wird. Um die Ursache der Fallenzustände zu ermitteln, wurden die Kristalle strukturell und chemisch charakterisiert.

### 4.1 Messung der Beweglichkeit mit der Flugzeitmethode

Für die Erzeugung der Überschussladungsträger wurde ein gepulster Stickstofflaser (Wellenlänge 337 nm, Pulsdauer 0.76 ps) benutzt. Bei dessen Anwendung in TOF-Experimenten mit Tetracen ist zu beachten, dass Tetracen für diese Wellenlänge einen relativ kleinen Absorptionskoeffizienten besitzt (siehe Abb. 3.16). Die Eindringtiefe des Lasers beträgt etwa 10  $\mu\text{m}$ . In der theoretischen Behandlung von TOF-Signalen wird dagegen davon ausgegangen, dass die Überschussladungsträger in einer unendlich dünnen Fläche an der Frontelektrode erzeugt werden. Damit diese Annahme gerechtfertigt ist, mussten die Tetracen-Kristalle daher viel dicker als die Eindringtiefe des Stickstofflasers sein.

#### 4.1.1 Sublimationskristalle

Die Messungen wurden an Sublimationskristallen von R. deBoer (TU Delft) durchgeführt (siehe auch [Th03]), da diese ausreichende Abmessungen für die TOF-Versuche besaßen. Um einen Kristall in der TOF-Methode einsetzen zu können, müssen die folgenden Kriterien erfüllt sein: Die Vorder- und Rückseite müssen planparallel und größer als etwa 1  $\text{mm}^2$  sein. Zusätzlich muss die Dicke zwischen 80 und 300 nm liegen. Diese Anforderungen führen dazu, dass zahlreiche Kristalle aus einer Sublimationszucht nicht verwendet werden können. Die Kristalle hatten folgende Bezeichnungen und Dicken: DB1 90(3)  $\mu\text{m}$ , DB2 115(4)  $\mu\text{m}$  und DB6a 190(7)  $\mu\text{m}$ . Alle Kristalle hatten eine für Sublimationskristalle charakteristische Morphologie, d. h. ihre Oberfläche wurde durch (001)-Flächen dominiert. Aus diesem Grund wurden alle Messungen in  $c'$ -Richtung durchgeführt.

In Abb. 4.1 ist ein typischer Elektronentransit dargestellt. Der Strompuls fiel nach der Anregung durch den Laser innerhalb von 100 ns auf Null ab. An keiner der Proben konnte ein definierter Transit beobachtet werden. Eine Bestimmung der Beweglichkeit der Elektronen war somit nicht möglich. Der stark dispersive Transport deutet auf eine

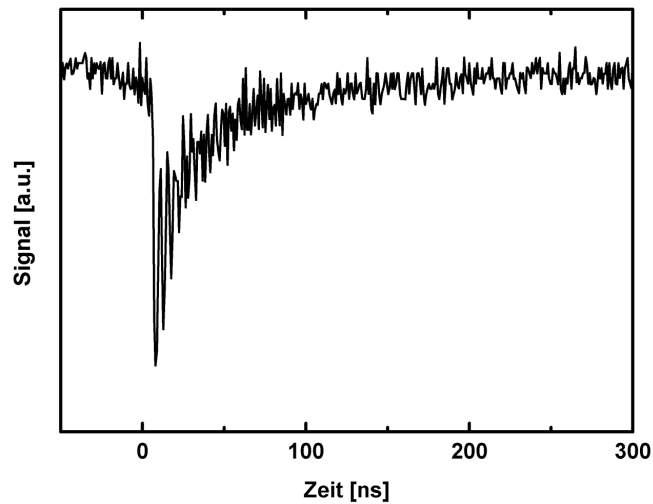


Abb. 4.1: Typischer Elektronentransit bei der TOF-Messung am Sublimationskristall DB1 ( $U = +100$  V,  $T = 80$  °C)

hohe Konzentration von Elektronenfallen hin, deren Ursprung in Kap. 4.4.1 untersucht wird.

Für Löcher konnten dagegen auswertbare Transitkurven gemessen werden. In Abb. 4.2 werden Signale verglichen, die bei unterschiedlichen Temperaturen an der Probe DB2 gemessen wurden. Die Kurven wurden zur besseren Darstellung gegeneinander verschoben. Die gestichelte Linie entlang der Transitknicke der Kurven macht die Temperaturabhängigkeit der Transitzeit deutlich. Die Transitzeit erhöht sich mit steigender Temperatur. Auch im Fall der Löcher zeigen die Kurven einen dispersiven Abfall des Signals nach dem Transit. Dadurch wurde die Bestimmung der Transitzeiten erschwert und ein Fehler von etwa 10 % bedingt.

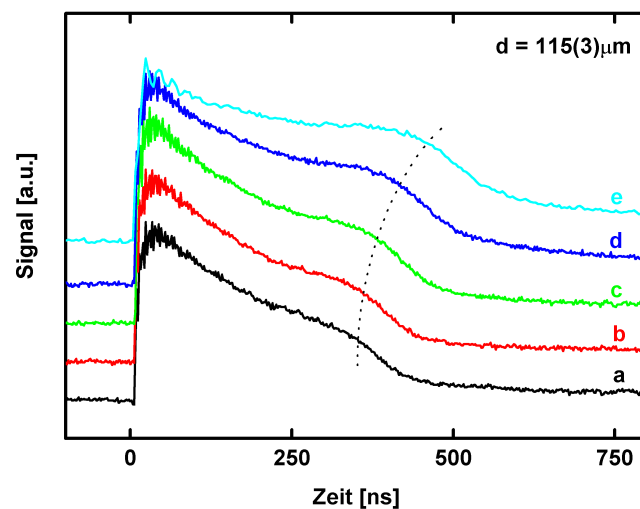


Abb. 4.2: Transitsignale für Löcher bei Temperaturen von a) 150 °C, b) 125 °C, c) 100 °C, d) 75 °C und e) 50 °C

Dass der Strom nach dem Transit nicht unmittelbar auf den Wert vor der Messung abfällt, kann durch Nachinjektion erklärt werden [Wa85/2]. Dabei werden die kurz nach der Anregung in der Oberflächenschicht eingefangenen Ladungsträger langsam wieder befreit. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Entladung zu und der Strom fällt schneller ab, wie die Kurven in Abb. 4.2 bestätigen.

Die Messungen wurden bei Temperaturen im Bereich von 295 bis 423 K durchgeführt. Für niedrigere Temperaturen wurde der Einfluss der Fallen so stark, dass keine Transitsignale mehr erkennbar waren. Zu höheren Temperaturen war der Messbereich durch den steigenden Dampfdruck des Tetracens (siehe Abb. 2.9) begrenzt.

Die Messungen wurden bei Spannungen bis 1000 V durchgeführt. Transits war in den Proben erst ab etwa 300 V deutlich zu erkennen. Für höhere Spannungen wurden die Transitzeiten so kurz, dass die Knicke mit dem anfänglichen Abfall der Signale zusammenfielen und nicht mehr eindeutig auswertbar waren.

Die effektive Beweglichkeit der Löcher in  $c'$ -Richtung als Funktion der Temperatur ist in Abb. 4.3 dargestellt. Für Temperaturen über 320 K nahm die Beweglichkeit mit steigender Temperatur ab. Unterhalb dieser Temperatur ist die Beweglichkeit in etwa konstant oder, wie in DB1, die Beweglichkeit sinkt bei einer Abkühlung der Probe. Der Verlauf folgt dem Hoestery-Letson-Modell. Aus den Kurven kann unter Verwendung von Gl. 2.20 eine Abschätzung der Haftstellenkonzentration durchgeführt werden. Die gestrichelte Linie in Abb. 4.3 zeigt den errechneten Verlauf der Beweglichkeit für die folgenden Parameter:  $\mu_{h,0}(300\text{K}) = 1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $n = 2$ ,  $E_a = 130\text{meV}$  und  $N_T/N_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ . Die Kurve beschreibt den Verlauf und die Größenordnung der Daten gut. Die Werte sollten allerdings kritisch betrachtet werden. Aufgrund des schmalen Temperaturfensters muss insbesondere bei der relativen Haftstellenkonzentration mit einem Fehler von bis zu einer Größenordnung gerechnet werden. Es zeigt sich aber, dass die Kristalle eine sehr hohe Konzentration an Defekten aufwiesen.

#### 4.1.2 Gasphasen-Bridgman-Kristall

Für ihre Verwendbarkeit in der TOF-Methode haben Bridgman-Kristalle gegenüber Sublimationskristallen einen entscheidenden Vorteil: Die Kristalle erlauben die Präparation von dünnen Scheiben mit beliebigen kristallographischen Orientierungen der Oberfläche. Es stellte sich aber heraus, dass dieser Vorteil für den gezogenen Gasphasen-Bridgman-Kristall nicht bestand. Dickere Scheiben mit anderen Orientierungen als (001) konnten zwar aus dem Kristall herausgesägt werden, während der anschließenden Politur brachen diese Scheiben aber sobald ihre Dicke auf etwa 0.5 mm reduziert wurde. Es wurden insgesamt drei Proben mit Oberflächennormalen parallel zur  $c'$ -Richtung präpariert. Die Bezeichnungen der Proben und ihre Dicken waren: TcBG1 120(6)  $\mu\text{m}$ , TcBG2 135(6)  $\mu\text{m}$  und TcBG3 112(6)  $\mu\text{m}$ .



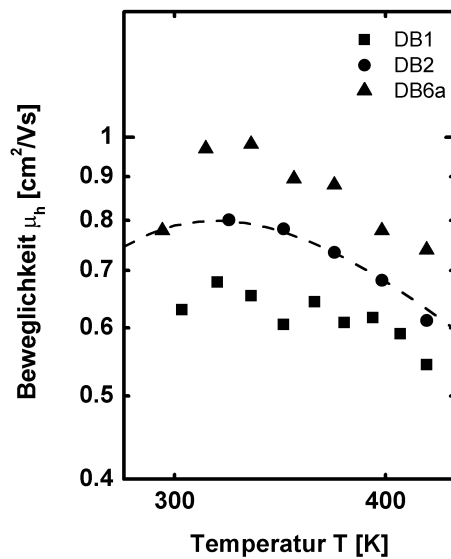


Abb. 4.3: Effektive Beweglichkeit der Löcher als Funktion der Temperatur in  $c'$ -Richtung für drei Tetracen-Sublimationskristalle

Wie schon bei den Sublimationskristallen blieb eine Messung der Beweglichkeit der Elektronen erfolglos. Der Strom fiel nach der Anregung sehr schnell ab und zeigte keinen definierten Transit. Der Gasphasen-Bridgman-Kristall wies demnach ebenfalls eine sehr hohe Konzentration von Elektronenfallen auf.

Ein typisches Transitsignal für Löcher ist in Abb. 4.4 dargestellt. Im Vergleich zu den Transitsignalen, die an den Sublimationskristallen gemessen wurden, fallen zwei Unterschiede auf. Zum einen fällt der Strom direkt nach der Anregung innerhalb von etwa  $1 \mu\text{s}$  um fast 80 % ab. Außerdem zeigt das Signal, dass der Strom nach dem Transit noch langsamer wieder auf Null abfiel. Beide Beobachtungen weisen daraufhin, dass

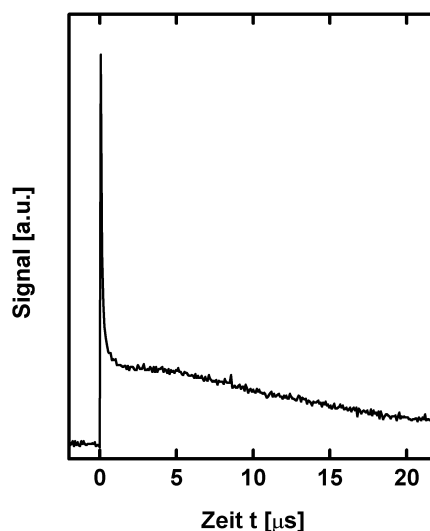


Abb. 4.4: Typisches Signal für den Löchertransit in Proben aus dem Gasphasen-Bridgman-Kristall ( $U = +500 \text{ V}$ ,  $T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ )

die Gesamtkonzentration an Fallenzuständen im Gasphasen-Bridgman-Kristall höher war als in den Sublimationskristallen. Der dispersive Transport führte dazu, dass der Transitknick stärker verbreitet war. Der relative Fehler der Transitzeit beträgt daher bis zu 50 %. Auswertbare Transits konnte in einem Temperaturbereich von 30-150 °C gemessen werden. Die verwendeten Spannungen an den Proben lagen zwischen 500 V und 900 V.

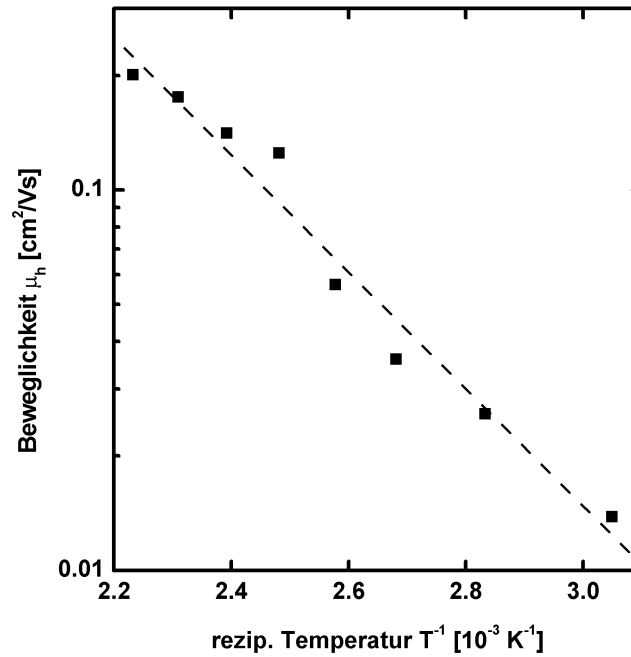


Abb. 4.5: Löcherbeweglichkeit als Funktion der reziproken Temperatur für den Gasphasen-Bridgman-Kristall. Die gestrichelte Kurve entspricht dem Fit nach Gl. (4.1).

Die aus den Transitzeiten errechnete Beweglichkeit der Löcher ist in Abb. 4.5 als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Die Beweglichkeit steigt als Funktion der Temperatur im gesamten Messbereich an und belegt, dass der Transport thermisch aktiviert war. Eine Umformung von Gl. 2.20 für den Fall hoher Fallenkonzentration führt zu

$$\log(\mu_{\text{eff}}) = \log\left(\mu_0 \frac{N_T}{N_0}\right) - \frac{\Delta E_a}{kT}. \quad (4.1)$$

Aus der Steigung der angepassten linearen Kurve in Abb. 4.5 kann die Fallentiefe  $\Delta E_a$  zu etwa 130 meV abgeschätzt werden.

## 4.2 Messung der Beweglichkeit mit der Feldeffekt-Transistor-Methode

Für die Messung der Beweglichkeit mit der Feldeffekt-Transistor-Methode wurden ausschließlich Sublimationskristalle verwendet, da deren natürlichen (001)-Wachstumsflächen ideal für die Präparation der Transistoren sind.

### 4.2.1 PET-Transistoren

Vor der FET-Messung wurde das Verhalten des Gate-Isolators in Folge einer Erhöhung der Gate-Spannung mit einem Lichtmikroskop beobachtet. Es zeigte sich, dass die Folie meist erst für höhere Spannungen elektrostatisch an den Kristall angezogen wurde. Eine vollständige Überbrückung des Kanals zwischen Source und Drain wurde oft erst für eine Spannung von etwa  $-60\text{ V}$  erreicht. Die Folie konnte als Funktion der Gate-Spannung reversibel an den Kristall angezogen und wieder entfernt werden.

Die Kennlinie eines PET-FETs, für den die Folie schon bei einer Gate-Spannung von  $-10\text{ V}$  vollständigen Kontakt mit dem Kanal hatte, ist in Abb. 4.6 dargestellt. Bei dieser Probe wurden die Source- und Drain-Elektroden mit kolloidalem Graphit hergestellt (Kanallänge  $L = 0.13\text{ mm}$ , Kanalbreite  $W = 0.78\text{ mm}$ ). Die Erhöhung des Drain-Stroms mit steigender Gate-Spannung zeigt, dass ein Feldeffekt auftrat. Die Ströme sind aber im Vergleich zu den an PPX-OFETs (siehe Kap. 4.2.2) gemessenen Strömen sehr klein. Des Weiteren zeigen die Kurven keine Sättigung des Drain-Stroms für große Drain-Spannungen ( $U_D > U_G$ ). Der Drain-Strom steigt als Funktion der Drain-Spannung im gesamten Messbereich überlinear an. Die Kennlinien lassen damit vermuten, dass in dem PET-FET größere Bereiche bestanden, in denen der Strom durch Raumladungen

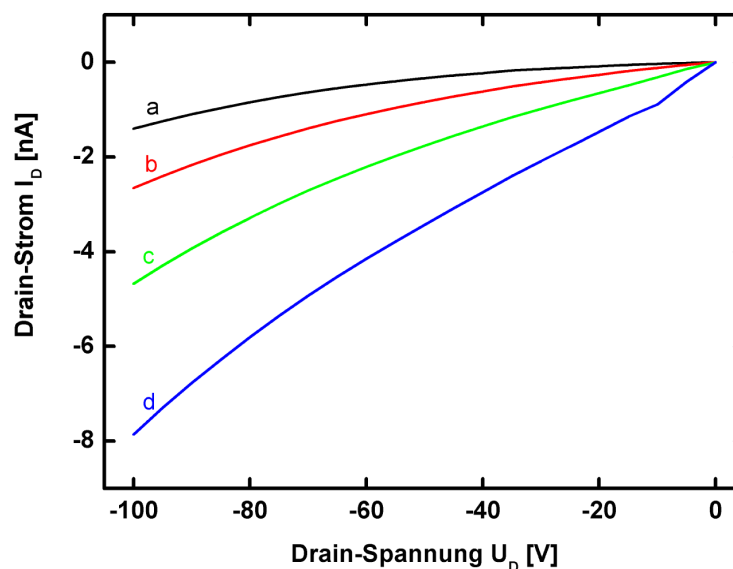


Abb. 4.6: Kennlinie eines PET-Transistors für Gate-Spannungen von a)  $-40\text{ V}$ , b)  $-60\text{ V}$ , c)  $-80\text{ V}$  und d)  $-100\text{ V}$

getragen wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der PET-FET nicht für reproduzierbare Messungen der elektronischen Eigenschaften eines organischen Kristalls eignet. Um zu prüfen, ob prinzipiell ein Feldeffekt in einer Probe messbar ist, kann aber eine Messung mit der wieder entfernbaren PET-Folie durchgeführt werden, bevor im Anschluss ein Gate-Isolator, z. B. PPX, auf den Kristall abgeschieden wird.

#### 4.2.2 PPX-Transistoren

In Abb. 4.7 ist ein typisches Beispiel für das Kennlinienfeld eines PPX-FETs auf Tetracen gezeigt. Die Kurven wurden für einen FET mit Elektroden aus Leitsilber bei verschiedenen Gate-Spannungen gemessen ( $L = 0.47(2)$  mm,  $W = 3.0(2)$  mm). Der Drain-Strom  $I_D$  stieg bei fester Gate-Spannung  $U_G$  erst linear mit der Drain-Spannung  $U_D$  an. Im Gegensatz zu den PET-FETs sättigte der Strom für größere Drain-Spannungen. Wie die Kennlinien zeigen, nahm der Sättigungsstrom als Funktion der Gate-Spannung zu. Der Feldeffekt erwies sich bei einer Änderung der Gate-Spannung als reproduzierbar.

Eine charakteristische Transfercharakteristik für einen PPX-FET ist in Abb. 4.8 dargestellt. Die Kurve wurde bei einer Drain-Spannung von  $U_D = -1$  V aufgenommen. Der Drain-Strom stieg als Funktion der Gate-Spannung für diesen OFET erst ab einer Schwellspannung von  $U_T = -41.5$  V deutlich an. Für hohe Gate-Spannungen ( $U_G \gg U_D$ ) war die Steigung linear. In der Abbildung werden zwei Kurven mit unterschiedlichen Richtungen der Spannungsänderung gezeigt (durch die Pfeile gekennzeichnet). Bei einer Messung wurde die Gate-Spannung ausgehend von  $U_G = 0$  V erhöht bis ein linea-

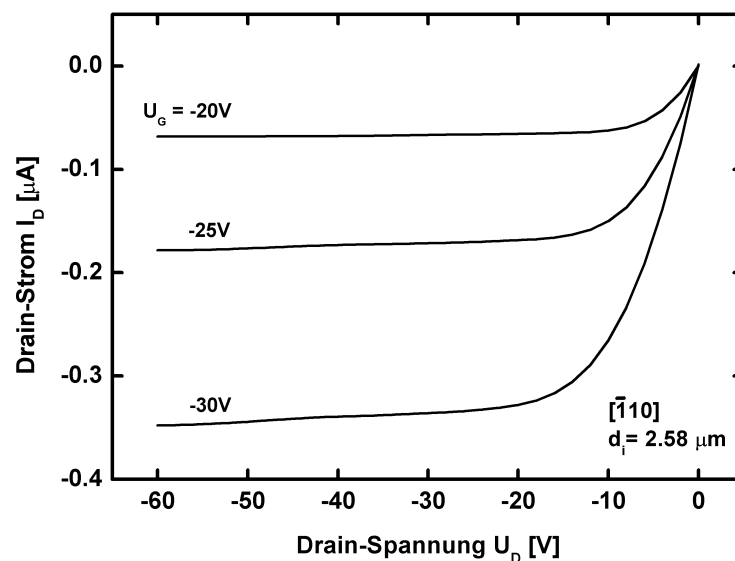


Abb. 4.7: Kennlinien eines PPX-Transistors für verschiedene Gate-Spannungen

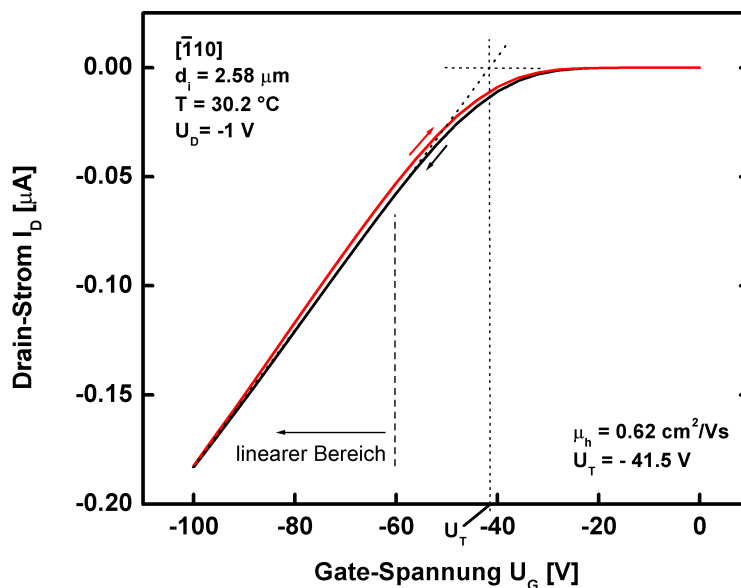


Abb. 4.8: Transfercharakteristik eines PPX-FETs. Die Pfeile an den Kurven bezeichnen die Richtungen der Spannungsänderung. Ab etwa  $-60$  V steigt der Drain-Strom linear mit der Gate-Spannung. Aus der Steigung kann die Beweglichkeit ermittelt werden; aus einer Extrapolation auf  $I_D = 0$  ergibt sich die Schwellspannung.

rer Anstieg des Drain-Stroms zu beobachten war. Zur Kontrolle hysteretischer Effekte (s. u.) wurde anschließend die Richtung der Spannungsänderung umgekehrt und die Spannung wieder auf Null zurückgefahren. Aus dem linearen Bereich der Transfercharakteristik können nach Gl. 3.10 die Beweglichkeit der Löcher und die Schwellspannung berechnet werden (siehe Abb. 4.8). Dabei wurden für die Auswertung nur die beim Hochfahren der Gate-Spannung gemessenen Kurven benutzt [Mü02].

Um sicher zu gehen, dass der Stromanstieg wirklich aus einem Feldeffekt resultierte und nicht durch einen undichten Isolator bedingt wurde, wurde simultan mit dem Drain-Strom auch der Gate-Strom gemessen (Abb. 4.9). In der Abbildung geben die Pfeile die Richtung der Spannungsänderung an. Der Gate-Strom lag während der Messung unter  $20$  pA, der tatsächliche Leckstrom sogar noch weit unter diesem Wert. Letzteres lässt sich aus der Symmetrie der Kurven bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Spannung erkennen. Die Symmetrie zeigt, dass es sich bei dem Strom nur um den Aufladestrom des Kondensators, der aus dem Gate, dem Isolator und dem Kanal gebildet wird, handelt.

Die beobachtete Hysterese (Abb. 4.8) vergrößert sich bei höheren Temperaturen. In Abb. 4.10 werden die Transfercharakteristika bei a) Raumtemperatur, b)  $120$  °C und c)  $150$  °C gezeigt. Während die Charakteristik bei Raumtemperatur praktisch unabhängig von der Richtung der Spannungsänderung ist, tritt bei  $120$  °C eine ausgeprägte Hysterese auf. Zusätzlich steigt die Kurve nicht mehr linear mit der Gate-Spannung an,

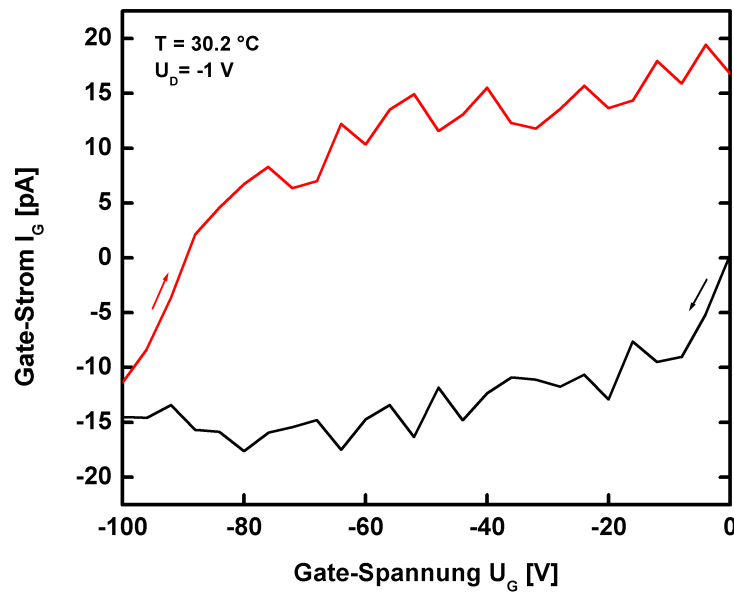


Abb. 4.9: Änderung des Gate-Stroms während der Messung der Transfercharakteristik in Abb. 1.8.

sondern sättigt für hohe Spannungen. Dieser Trend setzt sich zu noch höheren Temperaturen fort. Die Sättigung setzt bei 150 °C sogar noch früher ein. Aufgrund der starken Deformation der Charakteristika konnten über 100 °C keine zuverlässigen Beweglichkeiten bestimmt werden.

Der Grund für das Auftreten der Hysterese und der Sättigung des Drain-Stroms ist nicht eindeutig. In [Br97] wird ein Modell diskutiert demzufolge die Hysterese auf der verzögerten Entladung von tiefen Fallenzuständen basiert. Durch die Erhöhung der Gate-

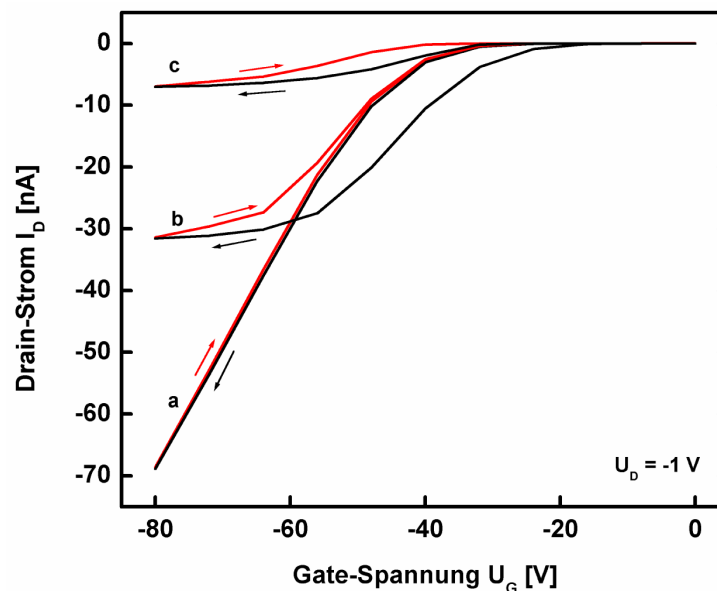


Abb. 4.10: Änderung der Transfercharakteristik durch eine Erhöhung der Temperatur. a) Raumtemperatur, b) 120°C und c) 150°C.

Spannung werden durch die Kontakte Löcher in den Kanal injiziert, die sich gemäß der Fermi-Verteilung auf die vorhandenen Zustände im Band und in den Fallen verteilen. Dieser Prozess ist bereits abgeschlossen, bevor der Drain-Strom gemessen wird. Bei einer Reduktion der Gate-Spannung müssen hingegen Löcher aus dem Kanal entfernt werden. Während Löcher im Valenzband die Probe schnell verlassen können, kann die Entleerung von tiefen Fallen je nach Aktivierungsenergie mehrere Sekunden dauern. Zum Zeitpunkt der Aufnahme eines Messwertes ist daher ein erhöhter Anteil der akkumulierten Löcher nicht mobil und es wird ein niedrigerer Drain-Strom gemessen. Dieses Modell ist zwar plausibel, doch kann es die zunehmende Hysterese in Abb. 4.10 bei höheren Temperaturen nicht erklären. Durch eine Temperaturerhöhung sollte die Fallenentleerung beschleunigt werden und die Hysterese abnehmen. Eine weitere Ursache für die Hysterese könnte in einer Veränderung des Injektionsverhaltens der Kontakte liegen. Diese könnte z. B. durch eine Diffusion von Silberatomen in den organischen Kristall gedingt sein. Von Goldschichten auf Diindenoperylen ist bekannt, dass es bei 150 °C zu einer Diffusion der Goldatome in die Schicht kommt [Dü02/1][Dü02/2].

In Abb. 4.11 werden zwei Gate-Sweeps nach einer Temperaturerhöhung von 90 °C auf 100 °C dargestellt. Zuerst wurde Kurve a und direkt anschließend Kurve b aufgenommen. Der Vergleich zeigt, dass eine Verschiebung der Kurve zu höheren Gate-Spannungen stattgefunden und die Hysterese abgenommen hat. Die Verschiebung der Kurve entspricht einer Erhöhung der Schwellspannung. Zusätzlich nimmt die Steigung im linearen Bereich der Kurve zu, was einer höheren Beweglichkeit entspricht. Die Änderung der Kurven bei einer Wiederholung der Messungen deutet ebenfalls auf eine Änderung der Elektrodeneigenschaften hin. Eine Diffusion von Silberatomen in den Kanal und eine damit verbundene Clusterbildung würde den Ladungsträgertransport beeinflussen.

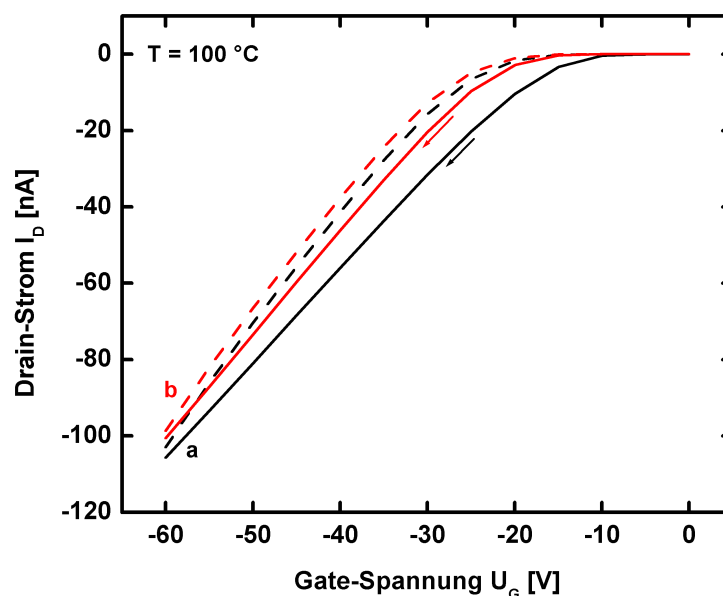


Abb. 4.11: Änderung der Transfercharakteristik in Folge der Wiederholung der Messung bei hohen Temperaturen. a) erste Messung, b) zweite Messung

In Abb. 4.12a und b werden die Schwellspannung bzw. die Löcherbeweglichkeit in  $[110]$ -Richtung als Funktion der Temperatur gezeigt. Bei jeder Temperatur wurde die Messung der Transfercharakteristik wiederholt, bis sich die Schwellspannung und die Beweglichkeit nicht mehr änderten. Die gepunkteten Linien deuten die Entwicklung der jeweiligen Sättigungswerte als Funktion der Temperatur an. Die Schwellspannung stieg im gesamten Temperaturbereich. Die Beweglichkeit nahm dagegen bis 320 K erst zu und fiel dann bei höheren Temperaturen wieder ab.

Bei den hergestellten OFETs wurde festgestellt, dass sie nicht langzeitstabil waren. In Abb. 4.13 wird anhand von Kennlinien gezeigt, wie ein OFET mit der Zeit degradierte (Drain-Strom in logarithmischer Darstellung). Die Kurve a wurde an einem neu präparierten OFET bei  $U_G = -60$  V und Raumtemperatur gemessen. Der Sättigungsstrom lag bei etwa 10 nA. Nach der Messung wurde die Probe unter Lichtausschluss, aber an Luft gelagert. Nach neun Monaten wurde die Messung wiederholt und die Kurve b aufgenommen. Der Sättigungsstrom im Fall der gealterten Probe war um etwa drei Größenordnungen gesunken. Diese starke Abnahme des Drain-Stroms kann zwei mögliche Ursachen haben: Eine Änderung des Injektionsverhaltens der Kontakte und mögliche Oxidationsprozesse an der Kristalloberfläche im Kanal.

### 4.3 Strukturelle Defekte

Die Messungen der Beweglichkeit haben gezeigt, dass der Ladungsträgertransport in den Tetracen-Einkristallen entscheidend durch elektronisch aktive Fallenzustände be-

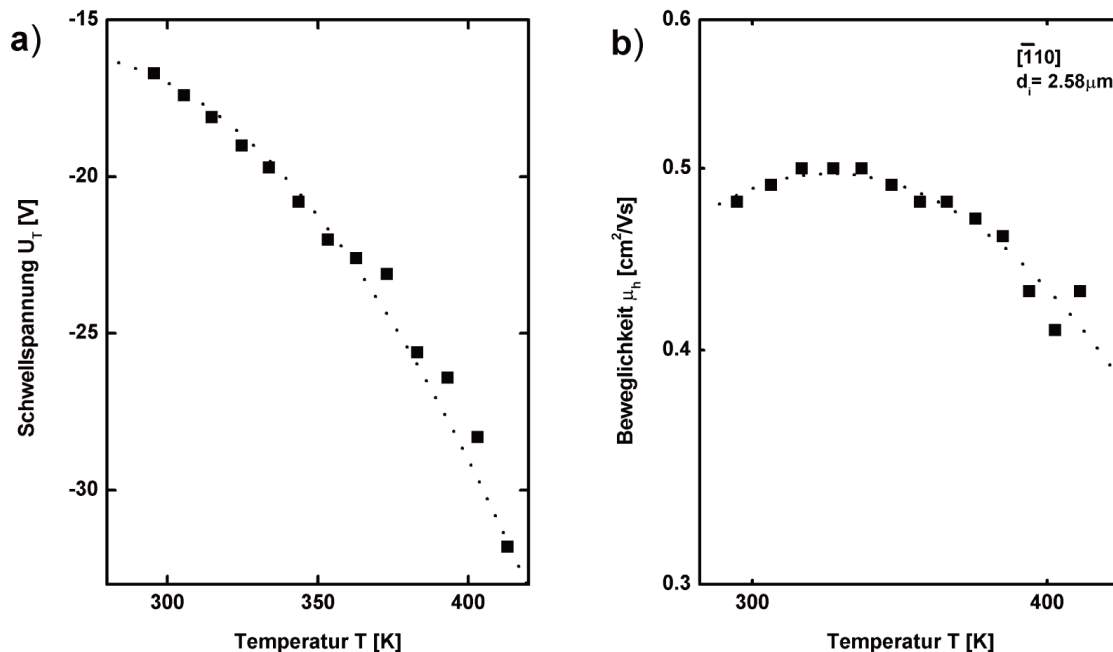


Abb. 4.12: a) Schwellspannung und b) Löcherbeweglichkeit eines PPX-FETs als Funktion der Temperatur.



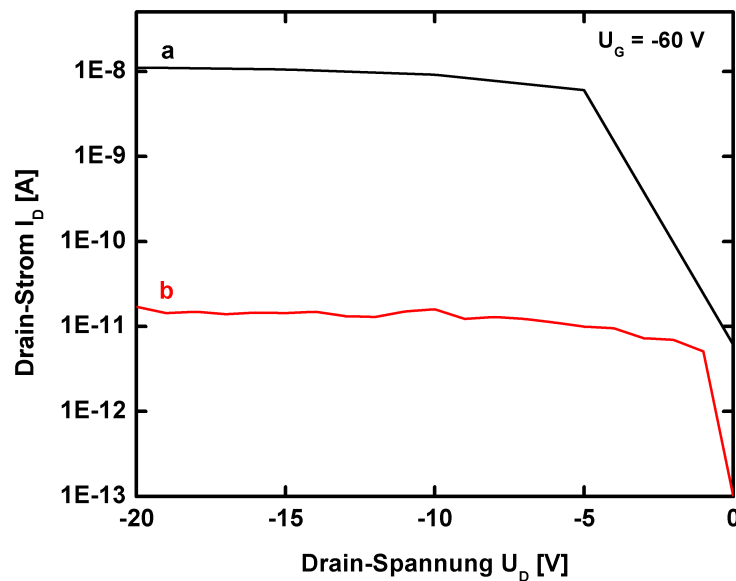


Abb. 4.13: Vergleich der Kennlinien eines a) neu präparierten und b) neun Monate gelagerten OFETs.

einflusst wird. Eine mögliche Quelle dieser Fallenzustände sind Kristallbaufehler. Um eine Aussage über die Dichte dieser Fehler in den Kristallen machen zu können, wurden die Kristalle strukturell charakterisiert.

#### 4.3.1 Versetzungen

In Abb. 4.14 sind die  $(00\bar{1})$ -Oberfläche eines mit Oleum angeätzten Sublimationskristalls und die Orientierung der Einheitszelle gezeigt. Die Ätzgruben markieren die Durchstoßpunkte von Versetzungslinien an der Oberfläche. Aus der nachfolgenden Betrachtung kann geschlossen werden, dass es sich um Stufen- und nicht um Schraubenversetzungen handelt. Im Fall einer Schraubenversetzung läge der Burgersvektor parallel zur Versetzungslinie. Da die Versetzungen die  $(00\bar{1})$ -Fläche durchstoßen, müsste der Burgersvektor eine Komponente in c-Richtung haben. Da die Linienenergie einer Versetzung näherungsweise proportional zum Quadrat des Burgersvektors [We67] ist und die c-Seite der Elementarzelle eine Länge von 1.3445 nm hat, ist eine solche Versetzung energetisch ungünstig.

Zwischen den mit A und B markierten Punkten sind Versetzungen entlang der b-Richtung aufgereiht. Aus dieser Aufreihung kann auf das Gleitsystem (Gleitebene und Burgersvektor) der Stufenversetzungen geschlossen werden [Th69]. Stufenversetzungen gleiten immer in Richtung ihres Burgersvektors. Der Burgersvektor der beobachteten Versetzungen hat demnach keine Komponente in a-Richtung. Er kann aber aus energetischen Gründen auch keine Komponente entlang der c-Richtung haben (s.o.). Der Burgersvektor hat daher die Form  $[0k0]$ . Da die Energie einer Versetzung quadratisch mit der Länge des Burgersvektors anwächst, liegt es nahe, dass  $[010]$  selber der Burgers-



Abb. 4.14: Oberfläche eines mit Oleum angeätzten Sublimationskristalls. Die Einheitszelle zeigt die Orientierung des Kristalls.

vektor ist. Seine Länge beträgt 0.6096 nm. Die Aufreihung der Versetzungen entlang  $[010]$  zeigt außerdem, dass die Gleitebene die  $(001)$ -Fläche parallel zur  $b$ -Richtung schneidet. Da Gleitebenen immer Flächen mit einer niedrigen Peierlsspannung [We67], d. h. einem kleinen Abstand zwischen nächsten Nachbarn und schwacher Bindung zwischen Atomen auf benachbarten Ebenen, sind, können Flächen mit hohen Indizes als mögliche Gleitebenen ausgeschlossen werden. Aus der Tatsache, dass die  $(20\bar{1})$ -Ebene eine natürliche Wachstumsfläche ist, kann vermuten werden, dass diese Ebene auch die Gleitebene darstellt. Damit wären die Stufenversetzungen vom Typ  $(20\bar{1})[010]$ . Eine alternative Gleitebene wäre die  $(100)$ -Fläche. Abb. 4.15 zeigt schematisch, wie die Kristallstruktur auf der  $(001)$ -Oberfläche im Bereich einer solchen Versetzung aussehen könnte.

In Abb. 4.14 sind Bereiche mit unterschiedlich hohen Versetzungsdichten zu unterscheiden. Im oberen Bereich der Abbildung beträgt die Versetzungsdichte etwa  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-2}$ , im unteren Bereich ist sie dagegen um etwa eine Größenordnung höher, also  $10^5$ - $10^6$   $\text{cm}^{-2}$ .

Die Ätzgruben wurde mit einem atomaren Rasterkraftmikroskop (Digital Instruments NanoScope III) genauer untersucht. In Abb. 4.16 ist die Struktur der Ätzgruben auf der  $(00\bar{1})$ -Oberfläche gezeigt. Ihre Tiefe betrug etwa  $1 \mu\text{m}$  und ihre Ränder hatten die Form eines Parallelogramms. Die Orientierung der Kanten wurde anhand einer Laue-Aufnahme röntgenographisch ermittelt. Die lange Seite liegt parallel zu  $[\bar{1}10]$ , die kurze Seite parallel zu  $[110]$ . Die Form der Ätzgruben zeigt, dass die Stufenversetzungen

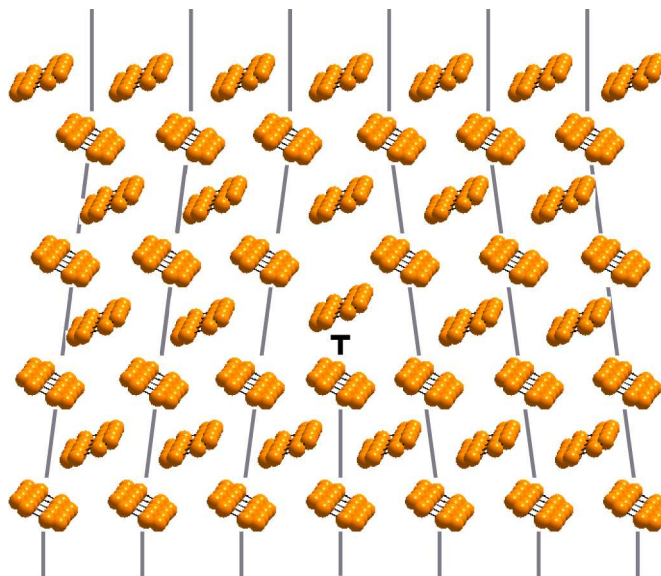


Abb. 4.15: Mögliche Struktur der (001)-Oberfläche im Bereich einer Stufenversetzung mit dem Burgers-Vektor  $[010]$ .

nicht orthogonal auf der Basalfläche stehen, da die Spitze einer Ätzgrube gegenüber dem Mittelpunkt des Parallelogramms verschoben ist. Aus der AFM-Aufnahme kann eine Verkipfung der Versetzungslinie gegenüber der Oberflächennormalen von  $38(5)^\circ$  ermittelt werden.

Es wurde versucht neben der (001)-Oberfläche noch andere Oberflächen anzuätzen. Das stellt experimentell eine besondere Schwierigkeit dar [Co67]. Während es für Anthracen eine große Anzahl von Veröffentlichungen über die Anwendung von Ätztechniken auf die (001)-Oberfläche gibt, existiert nur eine Veröffentlichung, die sich mit anderen Oberflächen beschäftigt [SI75]. Das Hauptproblem beim Ätzen von nicht-Basalflächen besteht darin, dass die während des Ätzvorganges entstehenden Reaktionsprodukte nicht ausreichend von der Oberfläche entfernt werden können. Durch die vorgenommenen Modifikationen der Ätztechnik (Kap. 3.3.1) war es jedoch möglich auch Ätzgruben auf anderen Tetracen-Oberflächen zu sehen. In Abb. 4.17 werden die Ätzgruben auf einer anderen Oberfläche als der Basalebene, wahrscheinlich  $(110)$  oder  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , gezeigt. Ätzgruben auf dieser Oberfläche sind kleiner als Gruben auf der (001)-Oberfläche und haben eine ovale Struktur. Außerdem sind sie sehr klein und schwer mit einem optischen Mikroskop aufzulösen. Die Versetzungen sind auch in diesem Fall aufgereiht. Die auf der Abbildung waagrecht verlaufende, obere Kante ist die Schnittkante der Oberfläche mit der (001)-Fläche. Die Richtung, in der die Versetzung aufgereiht sind, liegt parallel zu dieser Kante. Die Versetzungen gleiten also wahrscheinlich in (001)-Ebenen. Der Burgersvektor muss vom Typ  $[hk0]$  sein. Wie für Anthracen und Naphthalin stellt die Basalebene in Tetracen die wichtigste Gleitebene dar [SI75][Ko37]. Williams und Thomas [Wi72] haben diese Versetzungen in Anthracen mit einem Transmissionselektronenmikroskop sichtbar gemacht. Sie stellten dabei fest, dass  $[010]$  der Burgersvektor

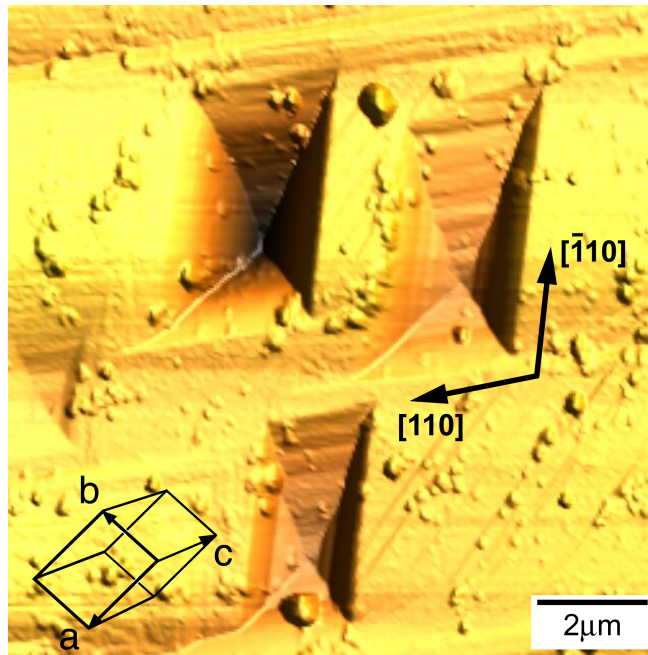


Abb. 4.16: AFM-Aufnahme der durch Oleum verursachten Ätzgruben. Die Orientierung der Einheitszelle wurde mit der Laue-Technik bestimmt.

dieser Versetzungen ist, d. h. es handelt sich um Versetzungen vom Typ  $(001)[010]$ . Da die Kristallstruktur von Tetracen der von Naphthalin und Anthracen ähnelt, sind die sichtbaren Versetzungen wahrscheinlich auch vom Typ  $(001)[010]$ .

### 4.3.2 Kleinwinkelkorngrenzen

Wie schon in Kap. 4.1.2 erwähnt, war der Gasphasen-Bridgman-Kristall sehr spröde.

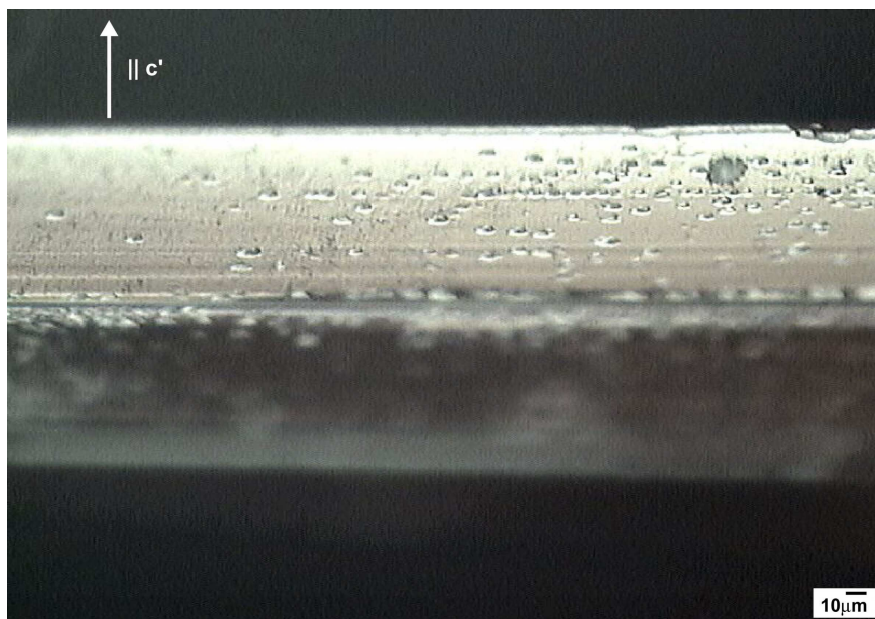


Abb. 4.17: Ätzgruben auf einer nicht-Basalebene

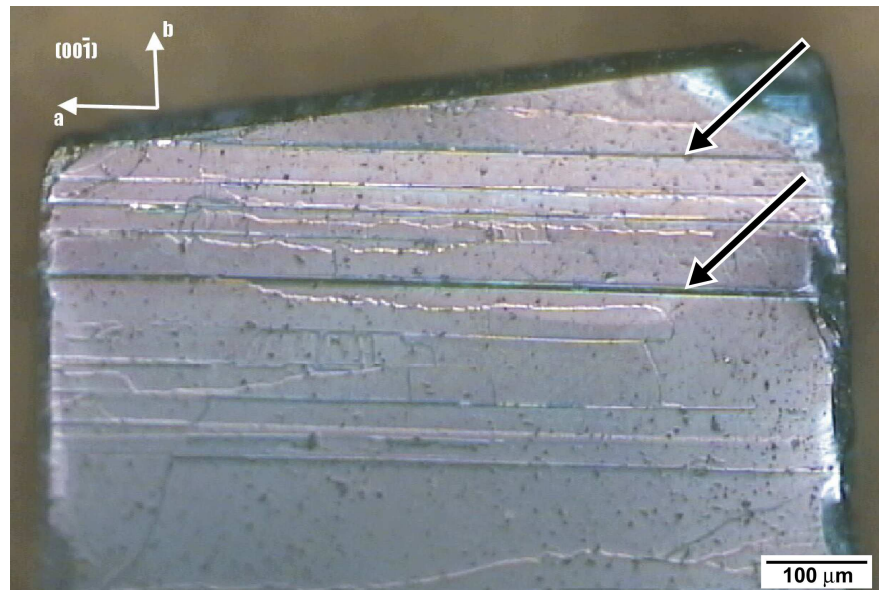


Abb. 4.18: Fragment aus einer während des Polierens gebrochenen Scheibe des Gasphasen-Bridgman-Kristalls. Die Pfeile kennzeichnen sichtbare Kleinwinkelkorn Grenzen.

Scheiben, die mit einer Oberflächennormale parallel zur a-Richtung aus dem Kristall herausgesägt wurden, zerbrachen bereits bei einer geringfügigen mechanischen Verspannung beim Polieren. Die späteren Bruchflächen waren schon vorher als Linien auf den Oberflächen der Scheiben sichtbar. Abb. 4.18 zeigt die Bruchfläche eines Fragmentes aus einer gebrochenen Scheibe.

Um die Ursachen für die speziellen mechanischen Eigenschaften des Gasphasen-Bridgman-Kristalls zu klären, wurde das Fragment röntgenkristallographisch untersucht. Von dem in Abb. 4.18 gezeigten Fragment wurde eine Laue-Aufnahme gemacht (Abb. 4.19a). Im Vergleich zu der Laue-Aufnahme eines Sublimationskristalls (Abb. 3.19) bestehen in dieser Aufnahme die einzelnen Reflexe aus diffusen, radial nach außen laufenden Streifen. Sieht man genauer hin, dann zeigt sich, dass jeder Reflex aus mehreren Reflexen gebildet wird. Dieser Effekt wird als *Pseudoasterismus*<sup>9</sup> bezeichnet [Ha37]. Er tritt auf, wenn ein untersuchter Kristall aus mehreren verkippten Bereichen besteht. Trotz der Aufspaltung der Reflexe lässt sich aus der Laue-Aufnahme auf die Orientierung des Fragments schließen. Die Bruchfläche liegt parallel zur  $(00\bar{1})$ -Ebene.

Auf der Bruchfläche (Abb. 4.18) sind mehrere parallel verlaufende Linien entlang der a-Richtung zu sehen (siehe Pfeile). Es wurde vermutet, dass es sich dabei um die

<sup>9</sup> *Asterismus* bezeichnet das Auftreten von radial nach außen laufenden Streifen in einer Laue-Aufnahme. Sie entstehen z. B. in Folge der Deformation eines Einkristalls. Beim *Pseudoasterismus* besteht der Kristall hingegen aus mehreren spannungsfreien Bereichen, die gegeneinander verkippt sind.

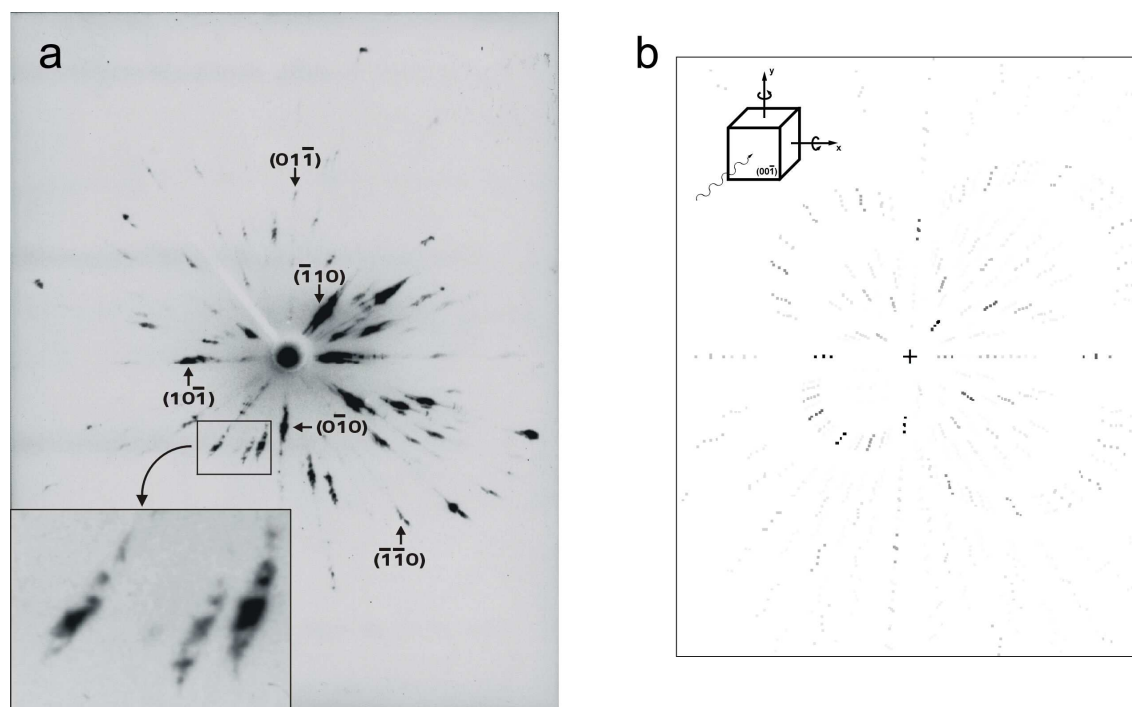


Abb. 4.19: a) Laue-Aufnahme des Fragments aus Abb. 4.18 und b) Simulation dieser Aufnahme.

Kleinwinkelkorngrenzen zwischen den verkippten Bereichen handelt. Die Aufspaltung der Reflexe lässt sich mit Hilfe des Computerprogramms *Lauept* [Hu03] simuliert (Abb. 4.19b). In der Simulation wurde von einem 30 kV Bremsspektrum ausgegangen. Zuerst wurde die Laue-Aufnahme eines Kristalls, dessen  $(001)$ -Fläche orthogonal auf der Ausbreitungsrichtung der Röntgenstrahlen stand, berechnet. Ausgehend von dieser Orientierung wurde der Kristall um jeweils  $\pm 1^\circ$  um die Horizontale bzw. die Vertikale gedreht. Alle simulierten Aufnahmen wurden anschließend überlagert. Ein Vergleich der Simulation mit der Laue-Aufnahme zeigt, dass sich die beobachtete Aufspaltung der Reflexe durch eine Reihe von gegeneinander verkippten Bereichen erklären lässt. Der Unterschied zwischen den Intensitäten der gemessenen und der simulierten Reflexe lässt sich dadurch erklären, dass in der Simulation jedes Tetracen-Molekül durch ein einzelnes Kohlenstoffatom beschrieben wurde. Daher wurde in der Simulation mit falschen Strukturformeln gerechnet.

Kleinwinkelkorngrenzen werden durch eine Stapelung von Stufenversetzungen gebildet [We67]. In Tetracen stellt  $(001)[010]$  das wichtigste Versetzungssystem dar (Kap. 4.3.1). Auf der Grundlage dieses Versetzungstyps wurde ein Modell aufgestellt, um die beobachteten Kleinwinkelkorngrenzen zu erklären. Nach diesem Modell sieht die Struktur der Korngrenze wie schematisch in Abb. 4.20 gezeigt aus. Es wird angenommen, dass die Versetzungen in der  $(010)$ -Ebene übereinander gestapelt sind. Durch die Stapelung wird der linke Bereich gegenüber dem rechten um einen kleinen Winkel  $\alpha$  gekippt. Die Kippung findet dabei ausschließlich um eine Achse parallel zur  $a$ -Richtung statt.

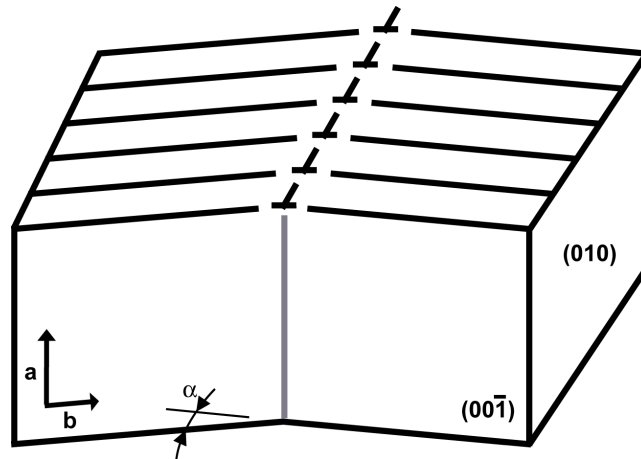


Abb. 4.20: Modell für die Struktur der Kleinwinkelkorngrenzen

Die vorhergesagte Verkipfung um die a-Richtung stellt eine Möglichkeit dar, um das Modell zu überprüfen. Durch eine Rockingmessung um die a- und um die b-Achse kann verglichen werden, ob die Verkipfung um beide Achsen unterschiedlich ist. Hierfür wurde ein Fragment zuerst quadratisch zugeschnitten. Die Seiten des Quadrats waren in etwa parallel zu a und b. Durch den Zuschnitt wurde ausgeschlossen, dass ein Intensitätsunterschied bei den Messungen durch die unterschiedlichen Dimensionen der Probe bedingt wurde. Zuerst wurde die Lage der Reflexe durch eine Röntgenmessung in Bragg-Bretano-Geometrie bestimmt (Abb. 4.21). Das Ergebnis der Rockingmessung um den (006)-Reflex ist in Abb. 4.22 dargestellt. Es wurde ein Reflex höherer Ordnung gewählt, um das Spektrum möglichst stark zu spreizen. Beim Drehen der Probe um die

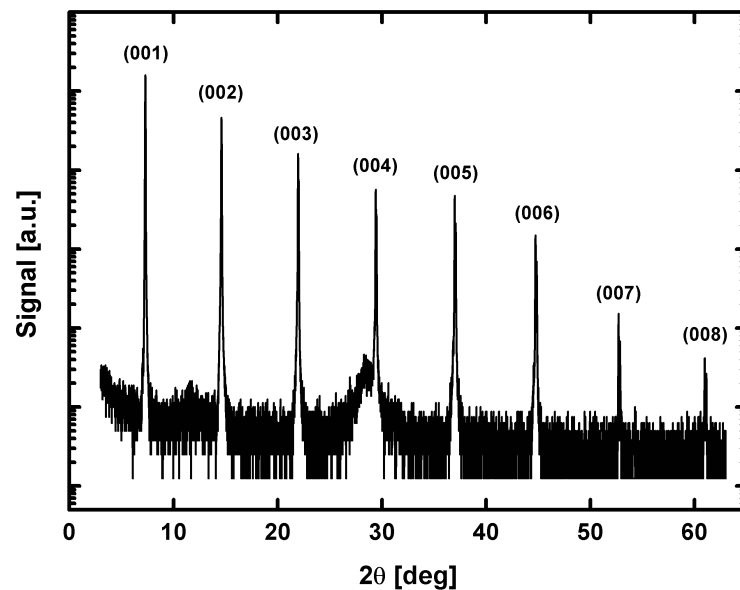


Abb. 4.21: Röntgenspektrum eines Fragments aus dem Gasphasen-Bridgman-Kristall gemessen in Bragg-Bretano-Geometrie

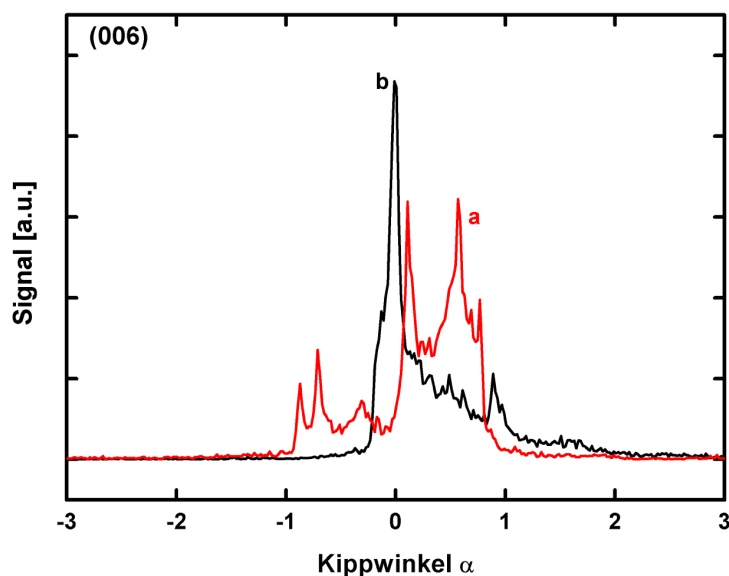


Abb. 4.22: Rockingkurven von einem Fragment. Verkippung um a) die a-Richtung und b) die b-Richtung

a-Achse werden mehrere Reflexe gemessen, die auf die einzelnen Bereiche der Probe zurückzuführen sind. Die Reflexe liegen bis zu  $2^\circ$  auseinander, was auf eine maximale Verkippung der Bereiche von  $0.34^\circ$  schließen lässt. Dreht man die Probe hingegen um die b-Achse, dann wird vor allem ein starker Reflex gemessen. Die Bereiche sind also um die b-Achse weniger verkippt als um die a-Achse. Diese Beobachtung bestätigt das aufgestellte Modell.

## 4.4 Chemische Verunreinigungen

Neben strukturellen Defekten stellen chemische Verunreinigungen eine zweite Ursache für elektronisch aktive Fehlstellen in organischen Einkristallen dar. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen vorgestellt. Während den Messungen wurde festgestellt, dass Tetracen stark zu Photoreaktionen neigt. Der Prozess der Photoreaktion wurde am Modellsystem von in Toluol gelöstem Tetracen untersucht. Es wird gezeigt, in wiefern sich die gewonnenen Erkenntnisse auf die Verhältnisse an der Oberfläche von Tetracen-Einkristallen übertragen lassen.

### 4.4.1 Gaschromatographie

Die chemische Zusammensetzung der Tetracen-Kristalle wurde mit der Gaschromatographie (GC) untersucht. In Abb. 4.23 werden die Spektrum a) für das Ausgangsmaterial, b) nach einer Stufensublimation, c) nach zweifacher Sublimation im Wasserstoffstrom und d) nach der Gasphasen-Bridgman-Zucht verglichen. Die Spektren werden um einen konstanten Betrag gegeneinander verschoben dargestellt. Tetracen kann als Hauptfraktion mit einer Retentionszeit von 43.62 min identifiziert werden. Daneben sind mehrere chemische Verunreinigungen zu erkennen. Eine Bestimmung dieser Ver-



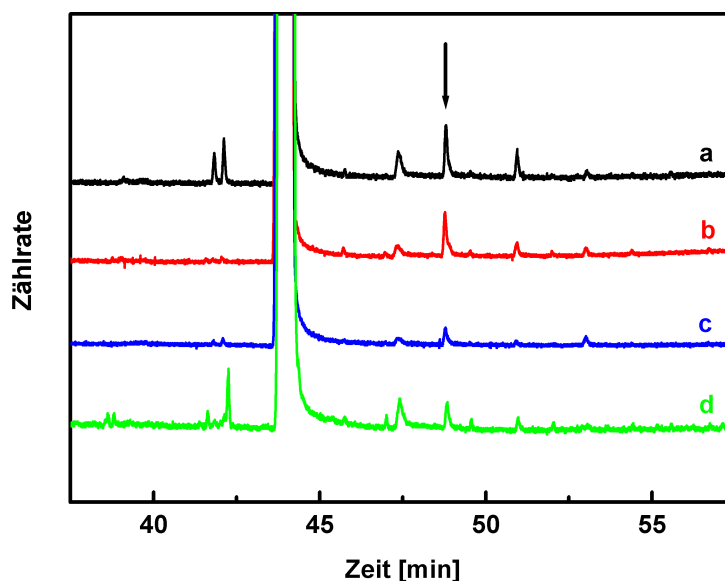


Abb. 4.23: Vergleich der Gaschromatogramme für a) das Ausgangsmaterial, b) einmal stufensublimiertes, c) zweimal im Wasserstoff sublimiertes Material und d) nach der Gasphasen-Bridgman-Zucht.

unreinigungen wird in Kap. 4.4.2 vorgenommen. Dem vorweggreifend soll an dieser Stelle gesagt werden, dass es sich bei der mit einem Pfeil gekennzeichneten Verbindung um 5,12-Tetracenchinon handelt. Aus dem Verhältnis der Fläche einer Verunreinigung zur Fläche des Tetracen-Hauptpeaks kann die relative Konzentration der Verunreinigung bestimmt werden. Der relative Fehler beträgt etwa 0.1 %.

Im Ausgangsmaterial beträgt die relative Konzentration der Verunreinigungen mit einer Retentionszeit zwischen 40 und 55 min etwa 0.74 %, der Anteil von 5,12-Tetracenchinon 0.23 %. Durch eine Stufensublimation werden primär Verunreinigungen mit einem von Tetracen stark abweichenden Dampfdruck abgetrennt. Verunreinigungen mit vergleichbarem Dampfdruck werden dagegen nur mäßig entfernt. Sofern es sich um Verbindungen mit zum Tetracen ähnlicher Polarität handelt, haben diese in der GC eine vergleichbare Retentionszeit. Wie das Spektrum des stufensublimierten Materials zeigt, wird die Konzentration dieser Verunreinigungen durch die Sublimation lediglich auf 0.47 % gesenkt. Die Menge des im Ausgangsmaterial enthaltenen 5,12-Tetracenchinons bleibt sogar nahezu unverändert. Eine etwas bessere Reinigung lässt sich durch eine weitere zweifache Sublimation des Materials im Wasserstoffstrom erreichen. Die relative Konzentration der Verunreinigungen sinkt auf 0.21 % (5,12-Tetracenchinon 0,08 %). Das die Chinon-Konzentration nicht stärker sinkt, zeigt, dass der Reinigungseffekt nur durch die Sublimation, nicht aber durch eine Reduktion in Folge des Wasserstoffs erfolgt. Für den Gasphasen-Bridgman-Kristall ist vor allem ein Vergleich mit dem stufensublimierten Material interessant, weil der Kristall aus diesem Material hergestellt wurde. Der Vergleich zeigt, dass durch die Kristallzucht die Gesamtkonzentration der Verunreinigungen leicht erhöht wurde (auf 0.65 %). Ob sich die 5,12-Tetracenchinon-

Konzentration (0.11 %) durch die Kristallzucht erhöht hat, lässt sich aufgrund des relativen Messfehlers nicht mit Sicherheit sagen.

Bei den GC-Messungen wurde beobachtet, dass in Toluol gelöstes Tetracen nicht langzeitstabil ist. In Abb. 4.24 werden die Spektren a) einer frisch angesetzten Lösung und b) einer Lösung nach fünf Stunden an Raumlicht verglichen. Nach dieser Zeitspanne hatte die Gesamtkonzentration der Verunreinigungen von 0.36 % auf 0.63 % zugenommen (5,12-Tetracenchinon von 0.2 % auf 0.45 %). Tetracen wurde somit vorrangig zu 5,12-Tetracenchinon oxidiert. Daher war es bei der quantitative Bestimmungen von Verunreinigungskonzentrationen in kristallinem Tetracen mit der Gaschromatographie unbedingt erforderlich die folgenden Versuchsbedingungen einzuhalten: Tetracen wurde unter Gelblight gelöst und umgehend nach dem Lösen in den Gaschromatograph injiziert.

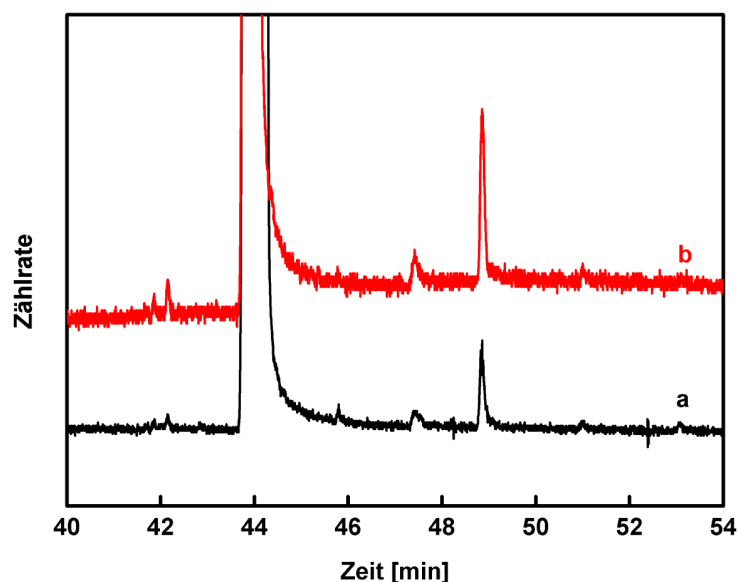


Abb. 4.24: Vergleich der GC-Spektren a) einer frisch angesetzten Tetracen-Lösung und b) der gleichen Lösung nach fünf Stunden unter Raumlicht.

#### 4.4.2 Photoreaktionen von gelöstem Tetracen

Durch Sublimation gereinigtes Tetracen wurde in Toluol gelöst und in eine Küvette aus Quarzglas gefüllt. Die gesättigte Lösung zeigte eine intensive gelbe Färbung (Abb. 4.25, linke Küvette). Die Küvette wurde dann für 24 Stunden unter Lichtausschluss aufbewahrt. Nach dieser Zeit war keine Farbänderung festzustellen. Anschließend wurde die Lösung unterschiedlich lang (10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h, 96 h) mit einer UV-Lampe (4 W Leistung, 366 nm) bestrahlt. Schon nach einer Bestrahlung von 30 min war eine deutliche Entfärbung der Lösung zu beobachten. Die mittlere Küvette in Abb. 4.25 zeigt die Lösung nach einer Bestrahlung von 2 Stunden. Durch eine Fortsetzung der

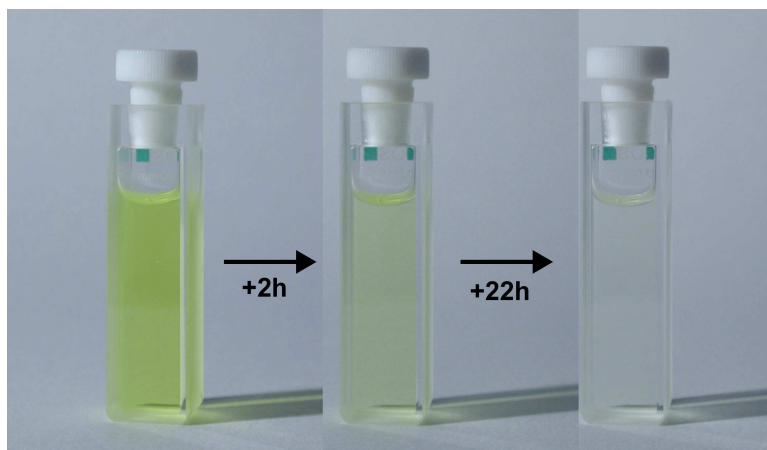


Abb. 4.25: Entfärbung einer Tetracen-Lösung in Folge der Bestrahlung mit einer UV-Lampe über mehrere Stunden.

Bestrahlung klarte die Lösung völlig auf (im Bild rechts). Die Entfärbung der Lösung zeigt, dass Tetracen sehr photoreaktiv ist.

Die visuelle Untersuchung wurde durch UV-vis-Absorptionsspektren der Lösung ergänzt (Spectrometer Lambda 16, Perkin Elmer). In Abb. 4.26 sind die Spektren der Lösung a) unmittelbar nach ihrer Herstellung, b) nach 30 min, c) nach 2 Stunden und d) nach 24 Stunden zu sehen. Bei den Absorptionsbanden handelt es sich nach der Klassifikation von Clar [Cl64] um die so genannten „p-Banden“. Sie entstehen durch den Singulett-Übergang  $S_0-S_1$ . Da es sich um einen vibronischen Übergang handelt, werden mehrere Peaks mit zu kürzeren Wellenlängen abfallenden Intensitäten gemessen. Die

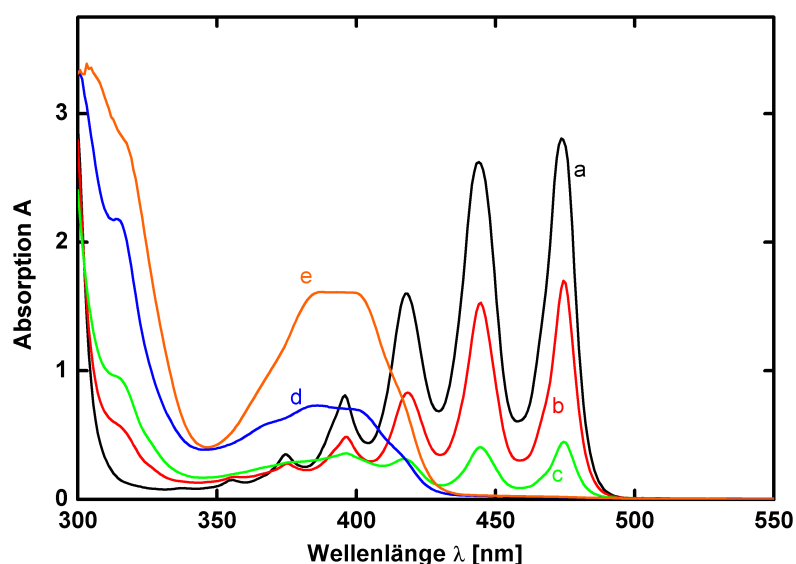


Abb. 4.26: UV-vis-Absorptionsspektren einer Tetracen-Lösung nach unterschiedlich langer UV-Bestrahlung (a-frisch, b-30 min, c-2h, d-24h) und einer äquimolaren Tetracenchinon-Lösung (e)

Spektren zeigen, dass die UV-Bestrahlung zu einer Abnahme der Tetracen-Konzentration führt. Nach 30 min ist die Absorption des stärksten Übergangs bei 474.5 nm um etwa 50 % gesunken, nach 2 Stunden um etwa 84 %. Zusätzlich entwickelt sich ein breiter Peak im Bereich um 400 nm. Nach 24 Stunden befindet sich praktisch kein Tetracen mehr in der Lösung. Das Maximum um 400 nm ist hingegen weiter gewachsen. Um zu zeigen, dass sich Tetracen in 5,12-Tetracenchinon umwandelt, wurde das Absorptionsspektrum einer Lösung des Oxids in Toluol aufgenommen (Kurve e in Abb. 4.26). Einer gesättigten Tetracen-Lösung entsprechend wurden 2 mg/ml 5,12-Tetracenchinon gelöst. Ein Vergleich der reinen 5,12-Tetracenchinon-Lösung mit der 24 Stunden bestrahlten Tetracen-Lösung bestätigt, dass sich das Chinon gebildet hatte. Allerdings zeigt der Vergleich auch, dass die Umsetzung nicht vollständig war. Neben 5,12-Tetracenchinon wurden noch andere Produkte gebildet.

Um eine quantitative Aussage über die Konzentrationsabnahme machen zu können, wurde die Intensität des stärksten Peaks bei 474.5 nm als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Aus der Absorption einer bestrahlten Lösung  $A$  und der Absorption der frischen Lösung  $A_0$  kann das Verhältnis der Konzentrationen berechnet werden,  $A/A_0 = c/c_0$ . Die Abnahme der relativen Tetracen-Konzentration  $c/c_0$  ist in Abb. 4.27 dargestellt. Der Verlauf lässt sich durch eine exponentielle Abnahme mit einer Reaktionskonstanten  $k = 0.375 \text{ h}^{-1}$  beschreiben.

Um festzustellen, welche Reaktionsprodukte sich durch die Bestrahlung von gelöstem Tetracen bilden, wurde die kombinierte GC-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt. Da in diesem Gerät mit einer anderen Kapillarsäule gearbeitet wurden, ergaben sich für

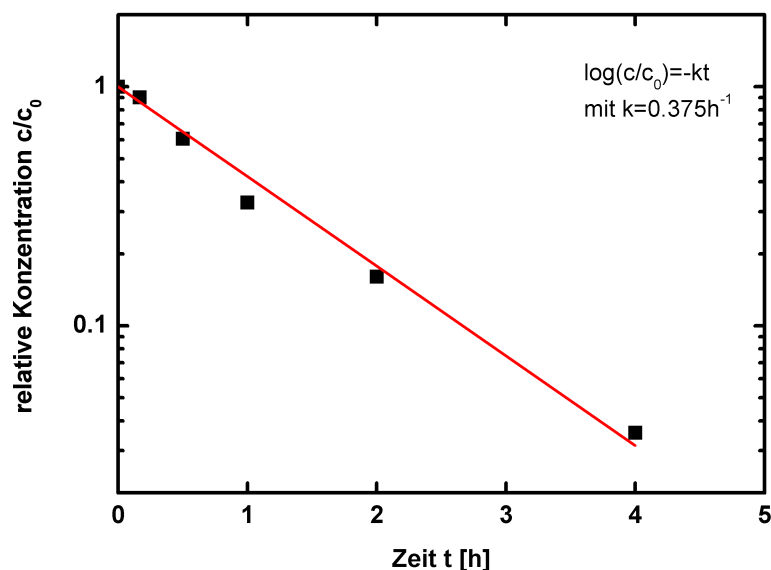


Abb. 4.27: Abnahme der relativen Tetracen-Konzentration in einer Toluol-Lösung in Folge von UV-Bestrahlung

die einzelnen Komponenten andere Retentionszeiten. Abb. 4.28 zeigt das GC-Spektrum einer gesättigten Lösung nach einer UV-Bestrahlung für 10 min. Neben der Hauptfraktion bei einer Retentionszeit von 36.6 min wurden noch vier weitere Verbindungen (a) bis (d) festgestellt. Die Massenspektren dieser Verbindungen sind in Abb. 4.29 zu sehen, die Auflösung beträgt eine Massenzahl. Aus den Massenspektren lassen sich Rückschlüsse auf die wahrscheinliche Struktur der Moleküle ziehen [Do02]. Unter der Annahme, dass es sich um ein einfach ionisiertes Molekül handelt, wurden Hypothesen für die jeweiligen Strukturen aufgestellt. Dabei wurde berücksichtigt, dass bei einer chemischen Reaktion von Tetracen das aromatische System üblicherweise erhalten bleibt, d. h. es werden keine C-C-Bindungen gebrochen [Ch70]. Es kommt vorrangig zu einem Austausch eines oder mehrerer Wasserstoffatome gegen andere Substituenten [Sc04].

Für die jeweiligen Spektren ergeben sich folgende Rückschlüsse:

(a): Es treten zwei intensive Peaks auf, die auch im Spektrum (b) zu erkennen sind. Das Auftreten der Peaks in beiden Spektren zeigt, dass die im GC-Spektrum nahe beieinander liegenden Komponenten nicht vollständig getrennt wurden. Die Massenzahl der Hauptfraktion entspricht 231 und lässt sich 5,12-Dihydrotetracen (Molmasse 230.31) zuordnen.

(b): Wie bereits erwähnt, wird in diesem Spektrum auch der Peak von 5,12-Dihydrotetracen beobachtet. Der intensivste Peak mit einer Massenzahl von 260 korrespondiert aber mit 5,12-Dihydroxytetracen (Molmasse 260.30). Der dritte Peak (Massenzahl 201) konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Eventuell resultiert er aus der Fragmentierung des Moleküls im Massenspektrometer. Eine Abspaltung von zwei -C-OH Bruchstücken (Massenzahl 29.01) würde die Massenzahl erklären.

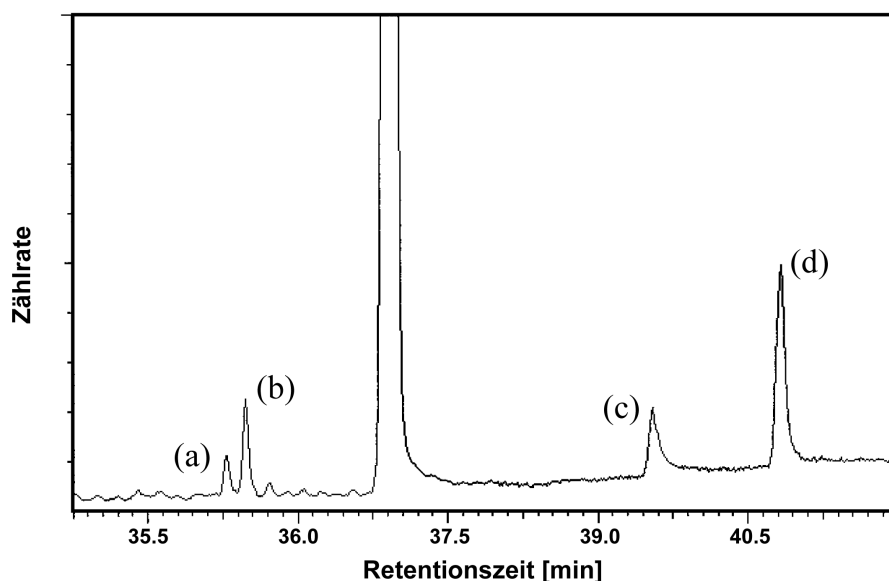


Abb. 4.28: GC-Spektrum einer UV-bestrahlten Tetracen-Lösung. Die Massenspektren der einzelnen Peaks werden in Abb. 4.29 gezeigt.

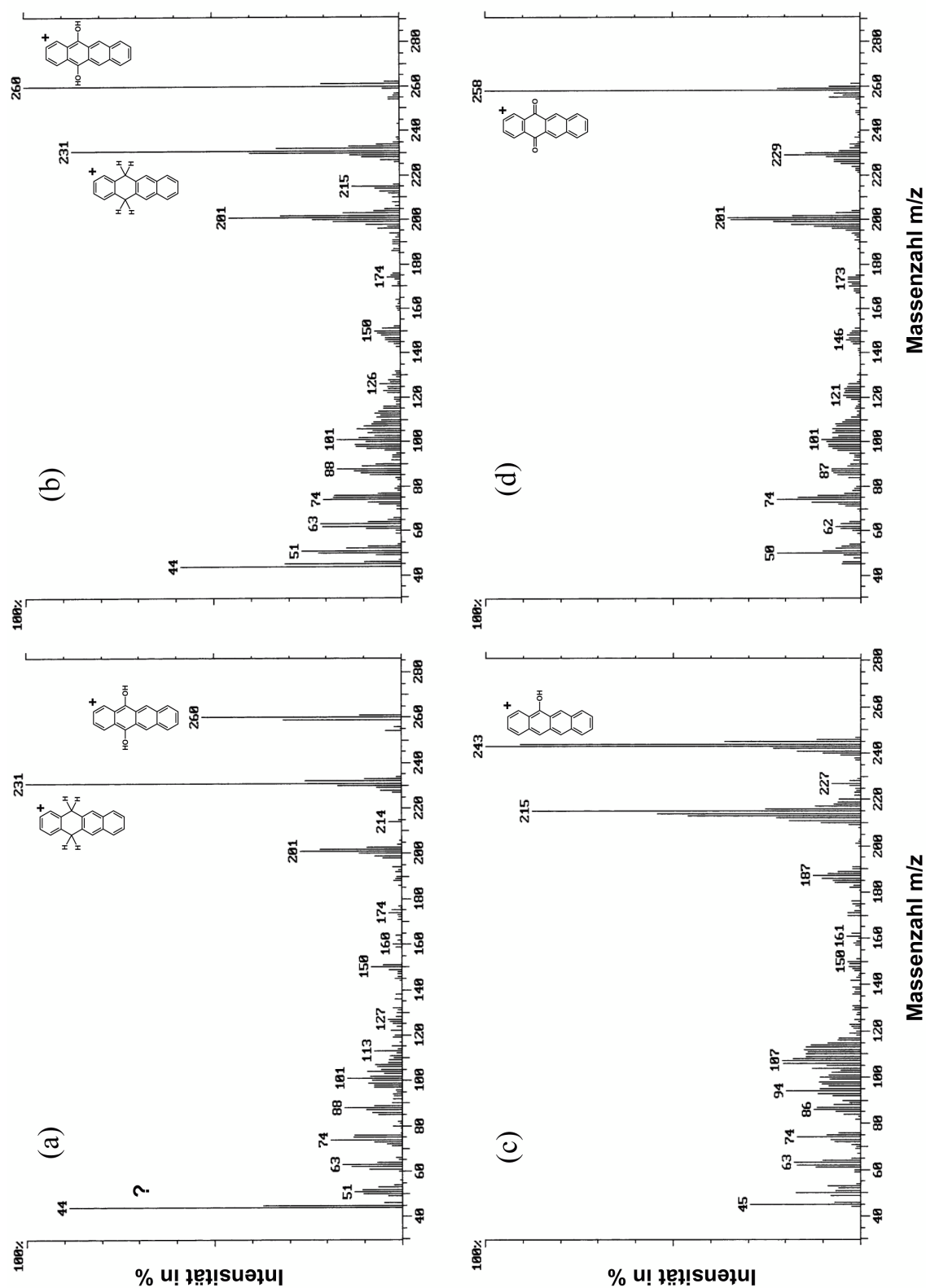


Abb. 4.29: Massenspektren der mit der GC gefundenen Verbindungen (Abb. 4.28)

(c): Das Spektrum zeigt einen Hauptpeak bei 243, der sich 5-Hydroxytetracen (Massenzahl 244.3) zuordnen lässt. Auch in diesem Fall ließe sich der zweite Peak (Massenzahl 215) durch die Abspaltung eines -C-OH Bruchstückes erklären.

(d): Es tritt nur ein starker Peak bei einer Massenzahl von 258 auf. Dieser kann eindeutig 5,12-Tetracenchinon zugeordnet werden. Das wurde zusätzlich bestätigt, indem reines 5,12-Tetracenchinon in den Gaschromatographen injiziert wurde.

Die Ergebnisse der GC-MS-Analyse der bestrahlten Tetracen-Lösung sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Verbindungen, die in Folge der Photoreaktion von Tetracen in Toluol entstehen

	Retentionszeit [min]	Massenzahl m/z	Molekül	Chemische Formel	Molmasse m
	36.80	228	Tetracen <sup>+</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29
(a)	35.23	231	5,12-Dihydrotetracen <sup>+</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230.31
(b)	35.41	260	5,12-Dihydroxytetracen <sup>+</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	260.30
(c)	39.49	243	5-Hydroxytetracen <sup>+</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O	244.30
(d)	40.75	258	5,12-Tetracenchinon <sup>+</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	258.28

Da die im Gaschromatogramm auftretenden Verbindungen somit bekannt waren, konnte der Verlauf der Photoreaktion von Tetracen in Toluol im Detail untersucht werden. Hierfür wurde eine Lösung bestrahlt und nach verschiedenen Zeiten mit der Gaschromatographie untersucht. In Abb. 4.30 werden vier GC-Spektren gegenübergestellt. Abb. 4.30a zeigt das Spektrum 40 min nach dem Lösen des Tetracens unter Gelblicht. Als Verunreinigungen wurden 5,12-Dihydrotetracen, 5,12-Dihydroxytetracen und 5,12-Tetracenchinon in geringen Mengen (insgesamt 0.09 %) gefunden. In Abb. 4.30b ist das Spektrum der Lösung nach Aufbewahrung für 24 Stunden unter Lichtausschluss zu sehen. Die Zunahme der 5,12-Tetracenchinon-Konzentration (0.5 %) zeigt, dass die Umwandlung von Tetracen auch thermisch bedingt ablaufen kann. Das Spektrum in Abb. 4.30c zeigt die Lösung nach einer UV-Bestrahlung (366 nm, 4 W) von 15 min. Alle in Tab. 4.1 aufgelisteten Verunreinigungen lassen sich in hoher Konzentration nachweisen. Verunreinigung (5), die in der GC-MS nicht gefunden wurde, konnte keine spezielle Molekülgestalt zugeordnet werden. Nach einer weiteren Bestrahlung für 20 Stunden befand sich fast kein Tetracen (1.2 %) mehr in der Lösung. Wie schon aus den Messungen der UV-vis-Absorption vermutet wurde, hatte sich das Ausgangsmaterial zum größten Teil in 5,12-Tetracenchinon (78.1 %) umgewandelt.

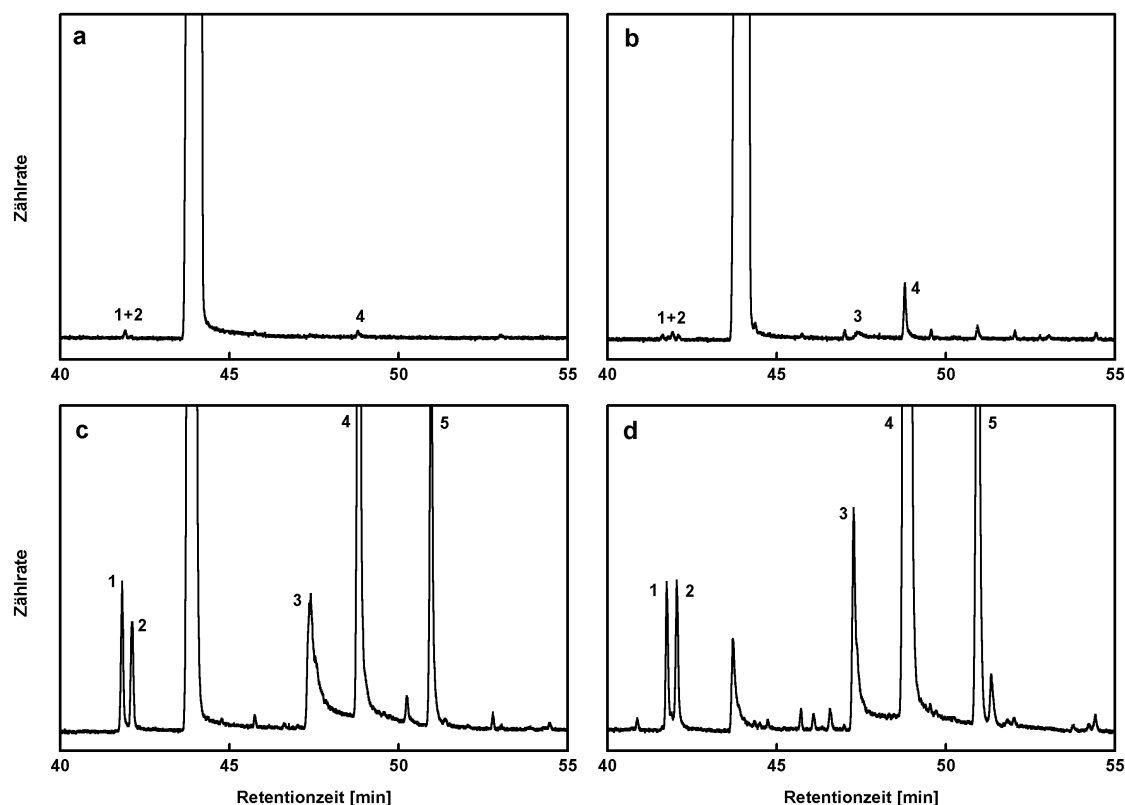


Abb. 4.30: GC-Spektren von Tetracen-Lösungen a) nach der Herstellung, b) nach 24 Stunden im Dunkeln, c) nach 10 min UV-Bestrahlung und d) nach 20 Stunden UV-Bestrahlung.

Eine quantitative Auswertung der GC-Spektren wird in Abb. 4.31 gegeben. Hier bezeichnen die einzelnen Injektionen: 1) 40 min im Dunkeln, 2) 5 Stunden im Dunkeln, 3) ca. 24 Stunden im Dunkeln, 4) 15 min UV, 5) 1 h 15 min UV, 6) ca. 20 Stunden UV und 7) ca. 30 Stunden UV. Die einzelnen Kurven sind a) Tetracen, b) 5,12-Tetracenchinon und c) Summe der anderen Verunreinigungen. Die Abbildung zeigt, dass die Konzentrationen aller Reaktionsprodukte nach einer UV-Bestrahlung zu Beginn ansteigen. Bei längerer Bestrahlung nimmt ihre Konzentration aber zugunsten der 5,12-Tetracenchinon-Konzentration wieder ab. 5,12-Tetracenchinon ist das stabilste Produkt der Photoreaktion von Tetracen.

#### 4.4.3 Analyse der Oberfläche von Tetracen

Die Untersuchungen der Photoreaktion von Tetracen in Toluol lassen vermuten, dass dieser Prozess auch an der Oberfläche eines Tetracen-Einkristalls stattfindet. In diesem Fall wäre jeder Kristall mit einer dünnen 5,12-Tetracenchinon-Schicht bedeckt. Diese Schicht könnte sich auf den Ladungsträgertransport in einem Feldeffekttransistor auswirken, z. B. durch Fallenzustände oder eine Injektionsbarriere.



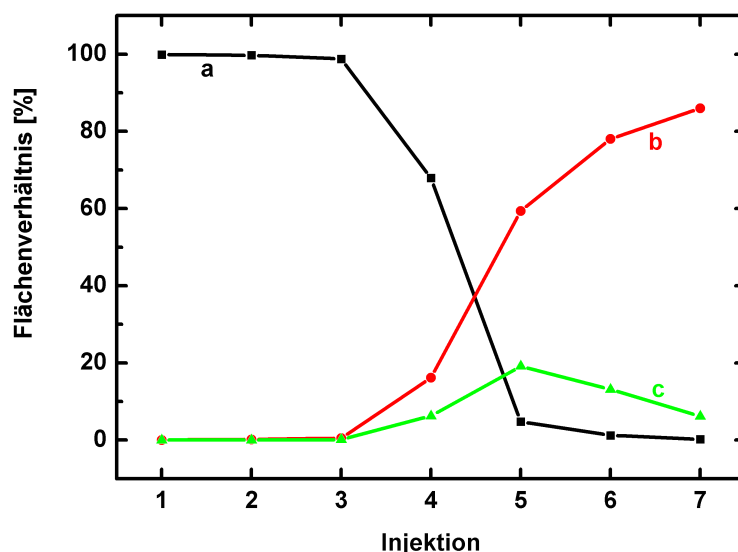


Abb. 4.31: Entwicklung der Konzentrationen von a) Tetracen, b) 5,12-Tetracenchinon und c) anderer Photoreaktionsprodukte bei der UV-Bestrahlung einer Tetracen-Lösung

Es wurde daher in einem Versuch analysiert, ob die Oberfläche von Tetracen-Einkristallen oxidiert ist. Dazu wurde die Oberfläche von kristallinem Tetracen selektiv mit Toluol abgespült und diese Lösung mit der Gaschromatographie untersucht. Anschließend wurde die Oberfläche vollständig entfernt und nur die Volumenphase gaschromatographisch analysiert. Sofern die Oberfläche tatsächlich oxidiert ist, müsste das Spektrum der Oberfläche eine höhere Konzentration an 5,12-Tetracenchinon aufweisen als das Spektrum des Volumens. Da keine Kontrolle über den Anteil der mit der Oberfläche zusammen abgespülten Volumenphase besteht, lässt sich nur eine qualitative Aussage über die Dicke der Oxidschicht machen. Für den Versuch wurde mit über Nacht UV-bestrahltem Tetracen-Pulver gearbeitet. Der Versuch wurde unter Rotlicht durchgeführt.

Die beiden aufgenommenen Spektren sind in Abb. 4.32 gezeigt. Dabei bezeichnet a) das Spektrum der Oberflächenphase und b) das Spektrum der Volumenphase. Der Vergleich zeigt, dass die Lösung der Oberflächenphase eine etwa zehn mal höhere Konzentration an 5,12-Tetracenchinon enthielt als die Lösung der Volumenphase. Zudem wurden auch die anderen Photoreaktionsprodukte detektiert. An dieser Stelle wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Unterschied nicht durch eine unterschiedlich starke Oxidation des Tetracens während des Lösevorgangs erklärt werden kann. Die Vorgehensweise beim Lösen war bei beiden Spektren exakt gleich. Eventuell in der Lösung gebildete Reaktionsprodukte wären in gleichem Maße in beiden Spektren zu beobachten. Der Versuch zeigt eindeutig, dass die Oberfläche von kristallinem Tetracen einen höheren Anteil an 5,12-Tetracenchinon aufweist als das Volumen. Diese Verunreinigung der Oberfläche mit Chinon ist insbesondere von großer Relevanz für FET-Messungen unter Anwendung der „flip-crystal“-Technik [Bo03][Go04]. Bei dieser Technik wird der Einkristall auf ein mit Source- und Drain-Elektroden vorpräpariertes Substrat gelegt und

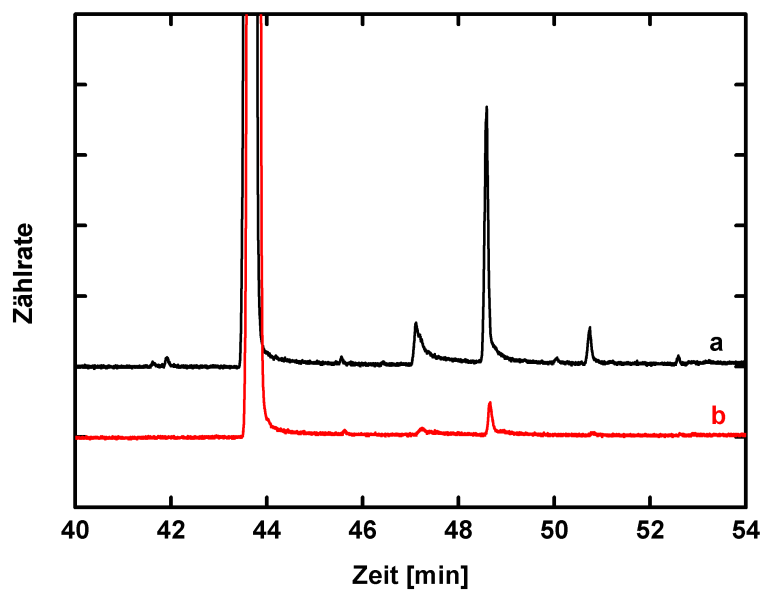


Abb. 4.32: GC-Spektren a) der Oberflächenphase und b) der Volumenphase von kristallinem Tetracen

von diesem angezogen. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass der Kristall entfernt und in einer anderen Orientierung wieder positioniert werden kann. Da die Oberfläche durch das Entfernen des Kristalls wiederholt Luftsauerstoff ausgesetzt ist, kommt es aber zu einer zunehmenden Oxidation der Oberfläche. Ein Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Ladungsträgertransport und das Injektionsverhalten kann nicht ausgeschlossen werden.

## 5 Diskussion

In Abb. 5.1 sind die an den Sublimationskristallen und an dem Gasphasen-Bridgman-Kristall gemessenen Beweglichkeiten der Löcher in  $c'$ -Richtung zusammengefasst. Zusätzlich ist das Verhalten der intrinsischen Beweglichkeit nach Berrehar wiedergegeben [Be76][Be79]. Für höhere Temperaturen wurde eine Abnahme der Löcher-Beweglichkeit als Funktion der Temperatur gemessen. Dieser Verlauf zeigt, dass der Transport der Löcher in  $c'$ -Richtung in Tetracen durch das Bändermodell beschrieben werden kann. Bei einem thermisch aktivierten Verhalten müsste die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur steigen.

Berrehar et al. [Be76] haben ebenfalls festgestellt, dass die intrinsische Beweglichkeit der Löcher in  $c'$ -Richtung einem  $T^{-n}$ -Verhalten folgt. Ihrer Arbeit folgend ist die Be-

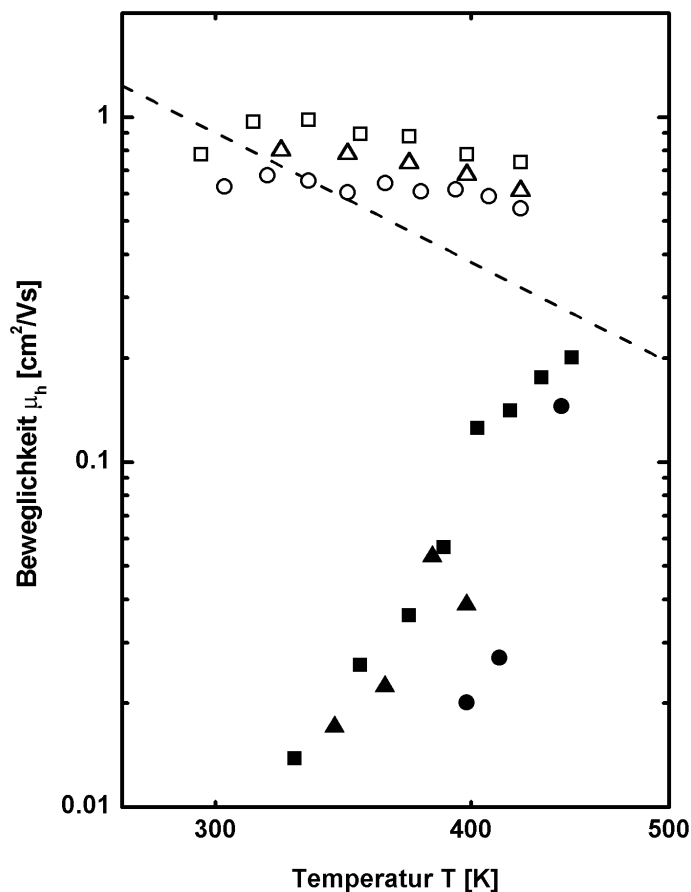


Abb. 5.1: Vergleich der an den Sublimationskristallen (offene Symbole) und an dem Gasphasen-Bridgman-Kristall (geschlossene Symbole) gemessenen Löcher-Beweglichkeiten. Die gestrichelte Kurve entspricht der intrinsischen Beweglichkeit nach Berrehar [Be76].

weglichkeit durch

$$\mu_h = 0.9(1) \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \cdot \left( \frac{298\text{K}}{T} \right)^3 \quad (5.1)$$

gegeben (Abb. 5.1, gestrichelte Kurve). Die in dieser Arbeit an Sublimationskristallen gemessenen Beweglichkeiten liegen insbesondere bei hohen Temperaturen über dem durch Gl. (5.1) gegebenen Zusammenhang. Nach Gl. (2.20) sollten die Werte der effektiven Beweglichkeit aber immer kleiner oder gleich der intrinsischen Beweglichkeit sein. Eine Ursache für diese Abweichung könnte in der unterschiedlichen Dickenbestimmung liegen. Diese wurde in [Be79] mittels der Wiegemethode (Kap. 3.5.2) ermittelt, die erfahrungsgemäß mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist sofern nicht absolut planparallele Einkristalle vorliegen. Da die durch Sublimationszucht hergestellten Kristalle häufig eine uneinheitliche Dicke aufweisen, die gemäß Gl. (3.1) quadratisch in die Beweglichkeit eingeht, ist ein Fehler in der Dickenbestimmung die wahrscheinlichste Ursache für die Abweichung.

Die Tatsache, dass die Beweglichkeit nicht im gesamten Temperaturbereich einem  $T^{-n}$ -Verlauf folgt, sondern zu tieferen Temperaturen abnimmt, zeigt, dass der Ladungsträgertransport durch Fallen beeinflusst war. Die Abschätzung der relativen Fallendichte mit der Hoesterey-Letson-Formel ergab einen Wert von etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  und eine Fallentiefe von etwa 130 meV. Die Fallenzustände können durch strukturelle Defekte, z. B. Versetzungen, oder elektrisch aktive chemische Verunreinigungen bedingt sein.

Um zu beurteilen, ob die Fallen durch Versetzungen verursacht werden, kann die folgende Abschätzung gemacht werden: Im Bereich einer Stufenversetzung ist das Kristallgitter verspannt. In Abb. 5.2 ist schematisch eine einzelne Versetzungslinie in einem quaderförmigen Kristall dargestellt. In einem Radius von mehreren Molekülabständen entlang dieser Versetzung ist das Gitter so stark verspannt, dass es zu einer Änderung

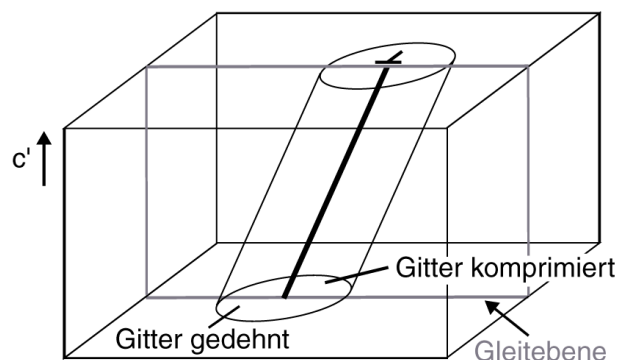


Abb. 5.2: Schematische Darstellung einer einzelnen Versetzung in einem Tetracen-Kristall. In einem radialen Bereich um die Versetzung ist die Polarisationsenergie der Moleküle um mehr als  $kT$  geändert.

der Polarisationsenergie der Moleküle kommt. Auf der einen Seite der Gleitebene einer Stufenversetzung ist das Gitter komprimiert und auf der anderen Seite ist es gedehnt. Wo das Gitter aufgeweitet ist, ist die Polarisationsenergie der Moleküle erniedrigt, wo das Gitter komprimiert ist, ist sie erhöht. Wenn die Polarisationsenergie eines Moleküls im komprimierten Bereich um mehr als  $kT \approx 25 \text{ meV}$  erhöht ist, stellen diese Moleküle bei Raumtemperatur Fallen dar. Berechnungen [Mo82] zeigen, dass die Polarisationsenergie von etwa 100 Molekülen in der (001)-Ebene, die von einer Versetzung durchstoßen wird, um diesen Betrag geändert wird. Die Hälfte dieser Moleküle führen zu Zuständen in der Bandlücke. Die strukturellen Untersuchungen mit Hilfe der Ätzversuche ergaben, dass die Dichte von Versetzungen orthogonal zur (001)-Ebene etwa  $10^4\text{-}10^6 \text{ cm}^{-2}$  beträgt. Die Dichte der Fallenzustände in der Ebene beträgt demnach höchstens  $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Da die Moleküldichte der (001)-Flächen von Tetracen etwa  $4.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  beträgt, kann die relative Fallendichte aufgrund von Versetzungen, welche die Basalebene durchstoßen, maximal einen Wert von etwa  $10^{-7}$  haben. Dieser Wert liegt mehr als vier Größenordnungen unter dem aus den TOF-Messungen abgeschätzten Wert. In dieser Abschätzung ist nur der Einfluss von Versetzungen berücksichtigt, die die ab-Ebene durchstoßen. Versetzungen, die in der (001)-Ebene gleiten sind nicht erfasst. Ein Vergleich von Abb. 4.14 und Abb. 4.18 zeigt aber, dass die Dichte der Versetzungen in der Basalebene nicht wesentlich über der Dichte von Versetzungen senkrecht zur Basalebene liegen kann. Daher können Versetzungen als Ursache für die aus TOF bestimmten Fallenzustände ausgeschlossen werden.

Als zweite Ursache der Fallenzustände kommen chemische Verunreinigungen in Betracht. Die GC-Messungen haben gezeigt, dass die Konzentration aller chemischen Verunreinigungen in dreifach sublimiertem Tetracen etwa 0.21 % beträgt. Wären alle gefundenen Verunreinigungen elektrisch aktiv, würde dies zu einer relativen Fallenkonzentration von  $2.1 \cdot 10^{-3}$  führen. Dieser Wert entspricht etwa dem mit TOF gefundenen Wert von  $5 \cdot 10^{-3}$  und legt nahe, dass chemische Verunreinigungen die Ursache der Fallen sind. Beim Vergleich der Konzentrationen sollte bedacht werden, dass der Fehler der aus der Hoesterey-Letson-Formel abgeleiteten Fallenkonzentration durchaus eine Größenordnung betragen kann. Des Weiteren ist ein absoluter Vergleich der Werte nicht sinnvoll, da nicht alle in der GC gefundenen chemischen Verunreinigungen zu Fallenzuständen führen.

Die GC-MS-Messungen zeigen, dass vor allem 5,12-Tetracenion gefunden wurden. Von 9,10-Anthrachinon in Anthracen ist bekannt (Abb. 2.5), dass es zu Elektronen- aber nicht zu Löcherfallen führt. Wenn sich diese Beobachtung auf Tetracen übertragen lässt, behindert die hohe Konzentration an 5,12-Tetracenion zwar die Elektronenleitung, nicht aber die Löcherleitung. Die Verunreinigung mit 5,12-Tetracenion wäre in diesem Fall auch ein Grund, warum zwar Löchertransits, aber keine Elektronentransits gemessen werden konnten. Aus den GC-Spektren kann abgeleitet werden, dass die Sub-

limation im Fall von Tetracen nur eine bedingt effiziente Reinigungsmethode darstellt. Verunreinigungen mit ähnlichem Dampfdruck wie Tetracen werden nur unzureichend entfernt. Eine dreifache Sublimation des Ausgangsmaterials führte lediglich zu einer Reduktion der Verunreinigungen von 0.74 % auf 0.21 %. Dies legt nahe, dass auch chemische Verbindungen, die zu Löcherfallen führen, nicht ausreichend entfernt werden können.

Der Vergleich der gemessenen Beweglichkeiten für die Sublimationskristalle und für den Gasphasen-Bridgman-Kristall (Abb. 5.1) zeigt, dass die Beweglichkeit in dem Gasphasen-Bridgman-Kristall über den untersuchten Temperaturbereich von 295 bis 423 K etwa eine bis zwei Größenordnungen niedriger war. Die Fallkonzentration in diesem Kristall war demnach erheblich höher als in den Sublimationskristallen. Die Abschätzung der Falltiefe ergab eine mittlere Aktivierungsenergie von etwa 130 meV. Das stimmt erstaunlich gut mit der für Sublimationskristalle abgeschätzten Falltiefe überein. Die Tatsache, dass die Werte vergleichbar sind, gibt einen Hinweis darauf, dass die dominierenden Fallzustände in beiden Kristallarten durch die gleichen chemischen Verunreinigungen verursacht werden. Dies entspricht zudem der Beobachtung, dass mit der GC für den Gasphasen-Bridgman-Kristall eine dreifach höhere Gesamtkonzentration an chemischen Verunreinigungen gemessen wurde.

Die strukturellen Untersuchungen an den Fragmenten des Gasphasen-Bridgman-Kristalls deuten auf viele Kleinwinkelkorngrenzen hin. Diese Kleinwinkelkorngrenzen sind auch für die Sprödigkeit des Kristalls verantwortlich. Die Korngrenzen werden durch eine Stapelung von Stufenversetzungen vom Typ (001)[010] gebildet. In Abb. 5.3 ist schematisch eine solche Stapelung auf der (100)-Oberfläche gezeigt. Reicht eine Korngrenze nicht durch den ganzen Kristall, sondern endet innerhalb des Volumens, entsteht an ihrem Ende ein Spannungsfeld  $\sigma$ . Wie erstmals von Orowan [Or54] gezeigt wurde, führt dieses Spannungsfeld ab einer gewissen Stärke zur Rissbildung. Diese Rissbildung ist in Tetracen begünstigt, da sich die Risse entlang von (001)-Ebenen bilden können, also entlang der natürlichen Spaltebenen. In Folge einer mechanischen Be-

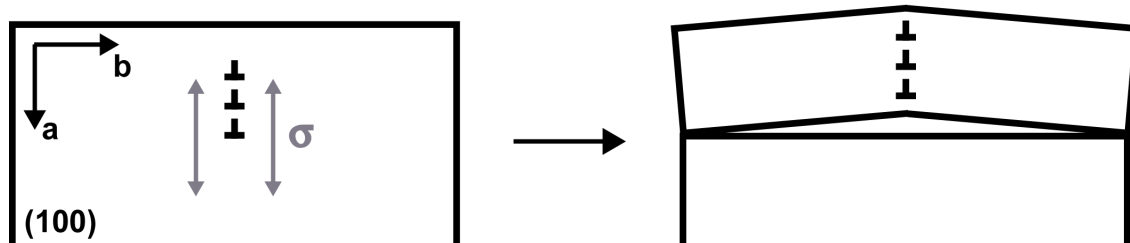


Abb. 5.3: Spannungsfeld in Folge einer im Volumen endenden Kleinwinkelkorngrenze. Das Spannungsfeld führt zur Rissbildung.

anspruchung, z. B. während des Polierens, kommt es zu einer Rissausbreitung und damit zum Bruch der Kristallscheiben. Dieses Modell wird durch Beobachtungen an anderen Polyacenen gestützt [Ro67/2] [Ka01]. Robinson und Scott [Ro67/2] haben Risse, wie sie nach Abb. 5.3 (rechte Seite) zu erwarten wären, optisch in Anthracen-Einkristallen nachgewiesen. Sie stellten fest, dass diese Risse in Bereichen gebildet werden, in denen Kleinwinkelkorngrenzen im Volumen des Kristalls enden. Allerdings sind diese beiden Autoren davon ausgegangen, dass die Korngrenzen durch Stufenversetzungen vom Typ  $(001)1/2[110]$  gebildet werden. Da dieses Gleitsystem in Anthracen aber keine Rolle spielt, sondern Versetzungen in der Basalebene vom Typ  $(001)[010]$  sind, wurde in späteren elektronenmikroskopische Untersuchungen von Williams und Thomas gezeigt [Wi72]. Die Versetzungen im Gasphasen-Bridgman-Kristall entstehen während der Kristallzucht in Folge von Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Tetracen-Kristalls und der ihn einfassenden Glasampulle hervorgerufen werden [Co68].

Die in dieser Arbeit mit der FET-Methode gemessenen Löcherbeweglichkeiten sind die höchsten bisher publizierten Werte für Tetracen. In Abb. 5.4 ist die Beweglichkeit in  $[010]$ -Richtung als Funktion der Temperatur für den besten Transistor dargestellt. Die

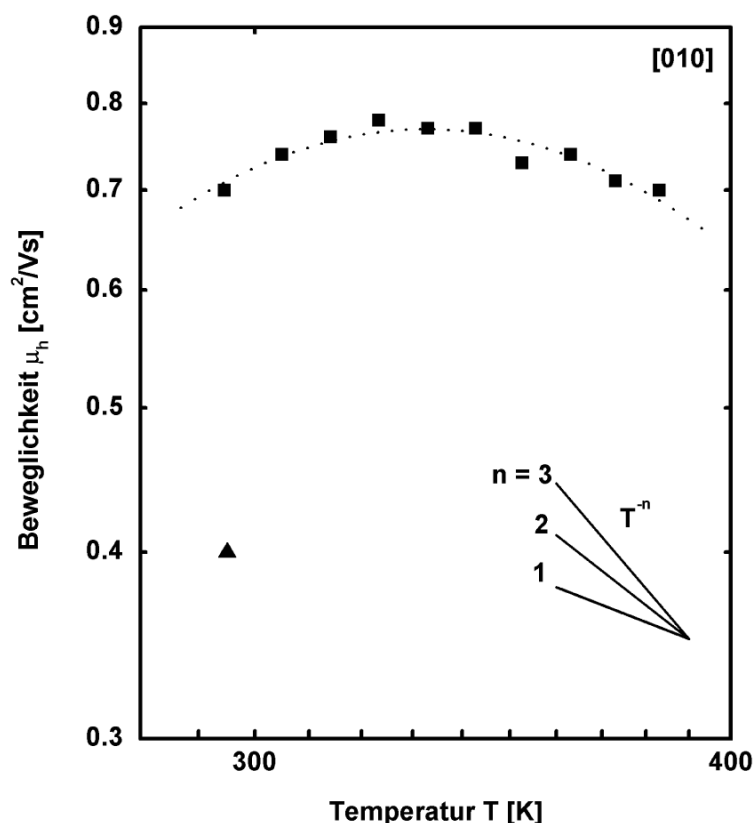


Abb. 5.4: Beweglichkeit der Löcher entlang der  $[010]$ -Richtung (■). Zum Vergleich ist die besten bisher publizierte Beweglichkeit [Bo03] gezeigt (▲).

Beweglichkeit hat mit  $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei etwa 330 K ein Maximum. Die Kurve folgt nicht einem  $T^{-n}$  Verlauf. Die gemessenen Werte sind demnach Effektivwerte unterhalb der intrinsischen Beweglichkeit. Zum Vergleich ist der bislang höchste an Tetracen gemessene Wert von  $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gezeigt [Bo03]. Dieser Wert wurde ebenfalls an einem Sublimationskristall gemessen, allerdings durch Anwendung der „flip-crystal“-Technik [Go04][Bo03]. Bei dieser Technik werden dünne Einkristalle auf vorstrukturierte Silizium-Substrate mit einem thermisch gewachsenen Oxid gelegt. Dabei kommt es zu einer Adhäsion, sobald der Kristall mit dem Substrat in Berührung kommt. Der genaue Mechanismus ist noch nicht verstanden. Wahrscheinlich kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung. Newman et al. [Ne04] haben versucht die Ergebnisse von de Boer et al. zu reproduzieren, konnten aber lediglich eine maximale Beweglichkeit von  $\mu_h \approx 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichen. In beiden Arbeiten wird nicht angegeben, in welche kristallographische Richtung die Beweglichkeit gemessen wurde. Als Ursache für die beobachteten Unterschiede in den gemessenen Beweglichkeiten kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht.

Zum einen beeinflusst die Kontaktbeschaffenheit das Injektionsverhalten an der Metall-Organik-Grenzfläche. Verhalten sich die Kontakte nicht ohmsch, dann verringern sie den Strom. Ein weiterer Unterschied besteht in der chemischen Reinheit der Tetracen-Kristalle. In allen Studien wurde das Ausgangsmaterial durch mehrfache Sublimation in einem Gasstrom hergestellt. Wie gezeigt wurde (Kap. 2.4), hängt die Reinheit der gewachsenen Kristalle bei dieser Technik entscheidend von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab. Eine höhere Reinheit des in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsmaterials könnte also ebenfalls den Unterschied erklären. Eine dritte Ursache ergibt sich aus der Probenpräparation, die in dieser Arbeit stets unter Gelblicht erfolgte. Damit wurde eine Photooxidation der Oberfläche verhindert. Es ist daher wahrscheinlich, dass die hier präsentierten Tetracen-Transistoren eine signifikant geringere Konzentration an Photooxidationsprodukten und damit möglicher Fallen im Leitungskanal aufwiesen. Die gemessene Beweglichkeit bei 330 K von  $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegt auch über dem bislang höchsten für dünne Schichten gemessenen Wert von  $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [Gu02]. In diesem Fall beruht der Unterschied eindeutig auf der polykristallinen Morphologie der Dünnschicht, wie Gundlach et al. durch Rasterkraftmikroskopieaufnahmen festgestellt haben. Bei einem Source-Drain-Abstand von  $10 \mu\text{m}$  betrug die mittlere Korngröße auf dem mit einer selbstorganisierenden Schicht belegten Silizium-Substrat  $2\text{-}3 \mu\text{m}$ .

Ein zentraler Aspekt in Abb. 5.4 ist die Funktionsfähigkeit der PPX-FETs bei hohen Temperaturen. In einigen Transistoren wurde noch bei  $150^\circ\text{C}$  ein Feldeffekt beobachtet, obwohl bei dieser Temperatur der Dampfdruck von Tetracen etwa  $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  beträgt (Abb. 2.9). Der Dampfdruck lag somit um drei Größenordnungen über dem Druck in der Messkammer ( $p = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) und ließe eine unmittelbare Sublimation der Tetracen-Kristalle während der Messung erwarten. Das die Probe trotzdem stabil blieb und ein Feldeffekt gemessen werden konnte, ist auf die Einkapselung mit PPX zurückzuführen.



ren. Dieser Effekt wurde auch an dünnen organischen Schichten aus Diindenoperylen und Pentacen beobachtet, die durch aufgesputterte Aluminiumoxidschichten abgedeckt waren [Se04].

Die Oberfläche von Tetracen-Kristallen ist nach einer UV-Bestrahlung mit Photoreaktionsprodukten belegt. In Abb. 5.5 ist der gefundene Verlauf der Reaktionen dargestellt. Unter der Anwesenheit von Sauerstoff kann Tetracen sich irreversibel in 5-Hydroxytetracen, 5,12-Dihydroxytetracen, 5,12-Dihydrotetracen oder 5,12-Tetracenchinon umwandeln. Die ersten drei Verbindungen wandeln sich in einem zweiten Schritt in das Chinon um. Phänomenologisch lässt sich die Umwandlung des Tetracens auf der Grundlage der Sextett-Regel beschreiben [Cl72]. In Kap. 2.1 wurde erklärt, dass die Existenz eines geschlossenen Ringes aus sechs Elektronen einem Molekül eine besondere Stabilität verleiht. Tetracen mit seinen vier anellierten Benzolringen kann nur ein vollständiges Sextett ausbilden (Abb. 5.5). Dieses Sextett ist nicht auf einem Benzolring lokalisiert, sondern bewegt sich über die vier Ringe (*Resonanz*) [Ch70]. Durch die Substitution der Wasserstoffatome durch Sauerstoff an einem der beiden mittleren Benzolringe (para-Positionen) und die damit verbundene Ausbildung von Doppelbindungen wird das aromatische System des Tetracens in zwei aromatische Systeme geteilt. Auf dem einen Molekülabschnitt bildet sich ein Benzol-, auf dem anderen ein Naphthalin-

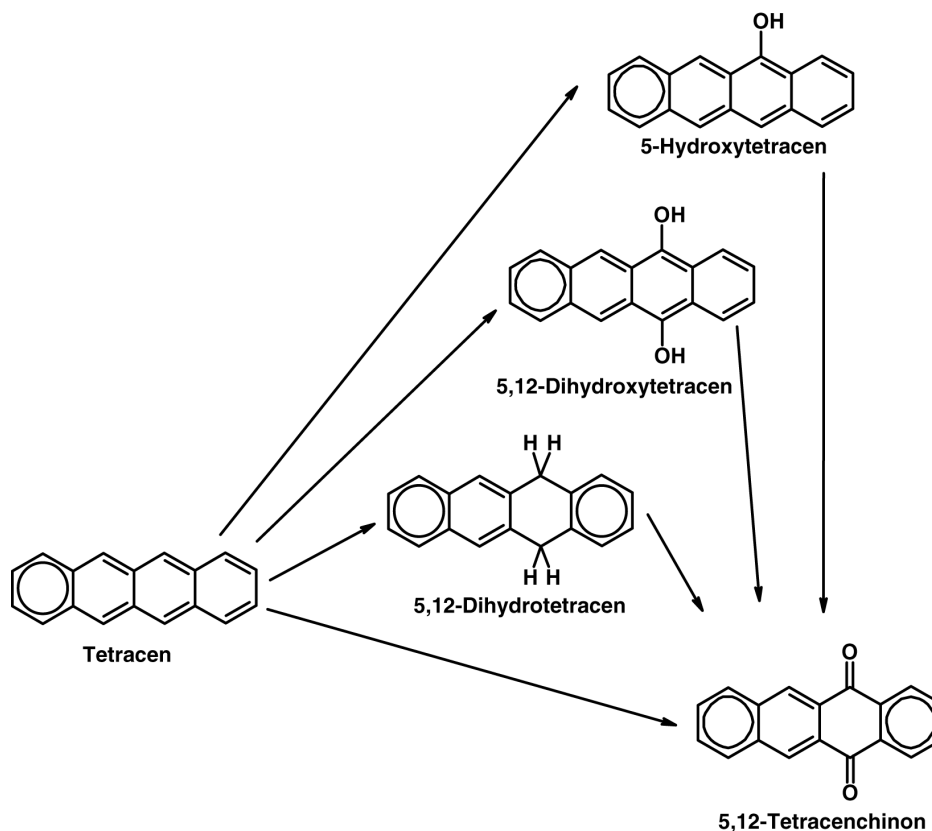


Abb. 5.5: Verlauf der Photoreaktionen von Tetracen. 5,12-Tetracenchinon ist das stabile Endprodukt.

artiges Elektronensystem. Beide Untereinheiten können jeweils ein eigenes Sextett aufbauen. Durch die Photooxidation gewinnt das Molekül demnach ein zweites Sextett hinzu. Aus diesem Grund ist 5,12-Tetracenchinon stabiler als Tetracen, 5-Hydroxytetracen und 5,12-Dihydroxytetracen. Warum das Chinon stabiler ist als das 5,12-Dihydroxytetracen kann durch diese Regel nicht geklärt werden. Der Grund hierfür ist in der größeren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber des Wasserstoffs zu finden.

Bei der Erklärung der Reaktionsschritte auf der Grundlage der Sextett-Regel handelt es sich um rein phänomenologische Überlegungen. Um diese qualitativ zu überprüfen, wurden die Molekülorbitale von Tetracen und 5,12-Tetracenchinon mit Hilfe des Programms *Hyperchem* der Firma Hypercube berechnet. Es handelt sich um semiempirische Rechnungen unter Verwendung des PM3-Algorithmuses [St89]. In Abb. 5.6 ist auf der linken Seite die berechnete Elektronenverteilung des höchsten besetzten Molekülorbitals (highest occupied molecular orbital, HOMO) von Tetracen gezeigt. Die Elektronenverteilung deckt sich mit dem Ergebnis einer Abschätzung nach dem einfachen *perimeter free-electron orbital* Modell [Bi70]. Da es sich um ein bindendes Orbital handelt, zeigt sich qualitativ daran, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen erhöht ist. Durch die Absorption eines Photons kann ein Elektron in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) abgeregt werden (Abb. 5.6, rechte Seite). In diesem Orbital ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf den Kohlenstoffatomen in den para-Positionen erhöht [Cl72]. Aus diesem Grund findet eine Substitution bevorzugt an diesen para-Positionen statt. Das gilt besonders für Substituenten, die elektrophiler sind als Wasserstoff, also für die Hydroxy-Gruppe oder für Sauerstoff (*elektrophile Substitution* [Ch70]).

Um die Bildung von zwei aromatischen Untersystemen in Folge der Oxidation nachzu-

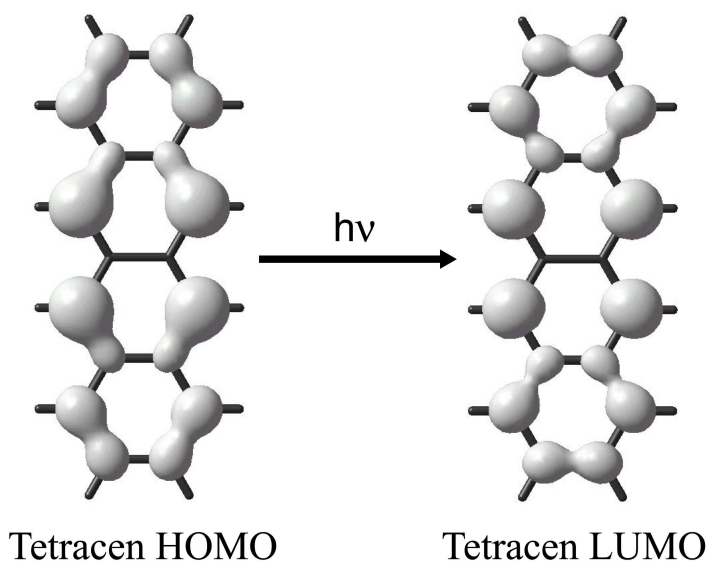


Abb. 5.6: HOMO und LUMO von Tetracen

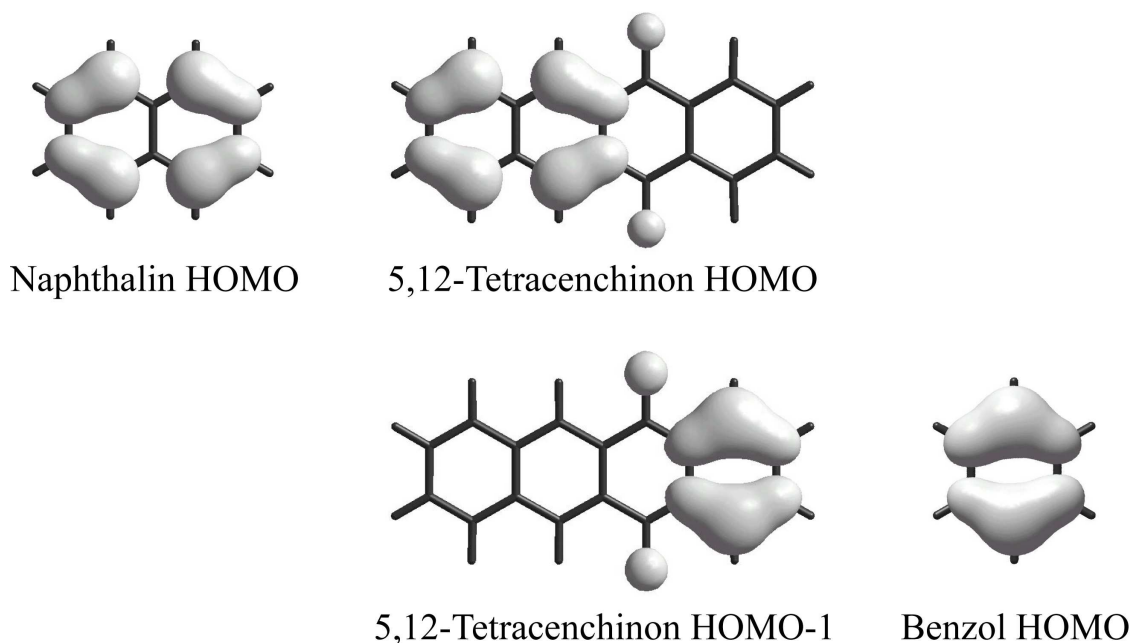


Abb. 5.7: Vergleich der beiden höchsten besetzten Molekülorbitale von 5,12-Tetracenchinon mit den HOMOs von Naphthalin und Benzol.

vollziehen, wurden Berechnungen der Molekülorbitale von 5,12-Tetracenchinon durchgeführt. In Abb. 5.7 sind in der Mitte das HOMO und das energetisch darunter liegende Molekülorbital HOMO-1 dargestellt. Die Visualisierung zeigt, dass sich die Elektronen im HOMO auf die beiden linken Benzolringe konzentrieren und sich auf dem Chinon ein Naphthalin-artiges Untersystem gebildet. Entsprechendes gilt für den Benzolring am rechten Ende des Moleküls, dessen HOMO-1 dem HOMO des Benzols entspricht.

Die Beobachtungen im Experiment zeigen, dass Tetracen stark zur Oxidation neigt. Phänomenologisch lässt sich die Reaktivität durch die Sextett-Regel erklären. Da diese Photoreaktionen auch an der Oberfläche eines Einkristalls stattfindet, ist bei der Interpretation von an OFETs gewonnenen Daten Vorsicht geboten. Um eine Aussage über den Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Ladungsträgertransport machen zu können, sollte in einem nächsten Schritt die Feldeffekt-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Oberfläche untersucht werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Materialeigenschaften des organischen Halbleiters Tetracen untersucht. Tetracen steht in der Reihe der Polyacene zwischen Anthracen und Pentacen und ist ein mögliches Molekül für den industriellen Einsatz im Bereich der organischen Elektronik. Um den Effekt struktureller und chemischer Effekte zu minimieren, wurden die Untersuchungen an aufgereinigten Einkristallen durchgeführt.

Für die Zucht von Tetracen-Einkristallen wurden zwei verschiedene Techniken entwickelt. Mit Hilfe der Sublimation im Wasserstoffstrom konnten plattenförmige Kristalle mit Flächen von bis  $1 \text{ cm}^2$  gewonnen werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Verwendung von Wasserstoff nicht zu einer maßgeblichen Reduktion von Tetracen-Oxidationsprodukten führt. Um größere Kristalle zu erhalten, wurde erstmals die Gasphasen-Bridgman-Technik auf Tetracen angewandt. Mit Hilfe dieser Technik gelang es, einen Tetracen-Kristall mit einer außergewöhnlichen Größe von mehreren Kubikmillimetern zu ziehen. Bei der Präparation von Proben aus dem Kristall für weiterführende Untersuchungen zeigte sich, dass er sehr spröde war. Seine nachteiligen mechanischen Eigenschaften waren auf Risse zurückzuführen, die durch Kleinwinkelkorngrenzen hervorgerufen wurden.

Die Beweglichkeit der Löcher in  $c'$ -Richtung wurde mit Hilfe der Flugzeitmethode in einem Temperaturbereich von etwa 300 bis 420 K bestimmt. Eine Messung der Elektronen-Beweglichkeit war aufgrund der hohen Fallkonzentration nicht möglich. Die Löcher-Beweglichkeit wurde sowohl an sublimationsgezogenen Kristallen als auch an dem durch die Gasphasen-Bridgman-Technik gezogenen Kristall durchgeführt. Es wurde eine maximale Beweglichkeit von  $0.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die Sublimationskristalle gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zeigte, dass die intrinsische Beweglichkeit in dieser Richtung einem  $T^{-n}$ -Verhalten folgt und somit im Rahmen des Bändermodells beschrieben werden kann. Der Ladungsträgertransport wird aber entscheidend durch Fallenzustände beeinflusst. Diese Fallen sind auf chemische Verunreinigungen zurückzuführen. Die chemischen Fremdstoffe und ihrer Konzentrationen wurden in den Kristallen mit der kombinierten Gaschromatographie-Massenspektrometrie bestimmt. Gefunden wurden dabei insbesondere 5-Hydroxytetracen, 5,12-Dihydroxytetracen, 5,12-Dihydroxytetracen und 5,12-Tetracenchinon. 5,12-Tetracenchinon stellt die Hauptverunreinigung dar. Strukturelle Defekte, deren Konzentration durch Anwendung einer Ätztechnik bestimmt wurde, spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle.

In der (001)-Ebene wurde die Löcher-Beweglichkeit mit der Feldeffekt-Transistor-Methode gemessen. Für die Präparation des Gate-Isolators wurde eine Technik eingesetzt, bei der eine Schicht des Polymers poly-(para-Xylylen) auf die Oberfläche des Einkristalls aufgedampft wird [Po03]. Die Durchbruchfeldstärke dieses Isolators beträgt bis zu 3 MV/cm. Für die Löcher-Beweglichkeit wurde ein maximaler Wert von  $0.79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen. Dieser Wert liegt über den höchsten bislang publizierten Werten für Tetracen [Bo03]. Diese Verbesserung lässt sich auf eine reduzierte Konzentration an chemischen Defekten an der Oberfläche zurückführen. Zudem führte die Einkapselung der Transistoren in das Polymer zu einer besonders hohen Temperaturstabilität. Bei den in einem Vakuum von  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar durchgeführten Messungen waren die Transistoren auch bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  noch funktionsfähig, obwohl Tetracen bei dieser Temperatur schon einen Dampfdruck von etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar hat und ohne die Einkapselung während der Messung vollständig sublimiert wäre.

Auch die Beweglichkeit im Kanal der Feldeffekt-Transistoren wird stark durch Fallenzustände beeinflusst. Durch eine selektive Analyse der Oberfläche mit der Gaschromatographie wurde festgestellt, dass an der Oberfläche von Tetracen-Kristallen eine erhöhte Konzentration an Photoreaktionsprodukten besteht. Diese entstehen in Folge der Anregung der Moleküle durch den UV-Anteil des Lichts und den anschließenden Austausch von Wasserstoffatomen in den angeregten Molekülen durch elektrophilere Substituenten. Das stabilste Endprodukt dieser Reaktionen ist 5,12-Tetracenchinon.

Aufgrund ihrer starken Neigung zu Photoreaktionen ist es fraglich, ob Polyacene wie Tetracen oder Pentacen für die industrielle Anwendung tatsächlich geeignet sind. Bei einem Einsatz in Feldeffekt-Transistoren ist deren Langzeitstabilität durch den Einfluss von Luftsauerstoff und den UV-Anteil des Lichts gefährdet. Um dennoch eine gewisse Stabilität zu erreichen, müssten die Bauelemente durch Einkapselung effektiv vor äußeren Einflüssen geschützt werden. Ob eine Schutzschicht die gewünschte langfristige Stabilität bringt, muss noch detailliert untersucht werden. Unabhängig davon sollte nach stabileren Molekülen gesucht werden. Hier kommen Perylen und seine Derivate in Frage. Erste Untersuchungen, die in unserer Arbeitsgruppe an Diindenoperylene durchgeführt worden sind, scheinen erfolversprechend zu sein. Eine abschließende Bewertung kann zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht gegeben werden.

## Literaturverzeichnis

- [Ba03] P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D.V. Muires, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3964 (2003)
- [Be76] J. Berrehar, P. Delannoy, M. Schott, *phys. stat. sol. b* **77**, K119 (1976)
- [Be79] J. Berrehar, Dissertation, L'Université de Paris VII (1979)
- [Bi70] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London (1970)
- [Bo03] R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4345 (2003)
- [Bo04] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi, J. Pflaum, *J. Appl. Phys.* **95**, 1196 (2004)
- [Br25] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **60**, 305 (1925)
- [Br52] M. Brandstätter, *Z. Elektrochem.* **56**, 968 (1952)
- [Br97] A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **88**, 37 (1997)
- [Bu51] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* **243**, 299 (1951)
- [Ca62] R. B. Campbell, J. M. Robertson, *Acta Cryst.* **15**, 289 (1962)
- [Ca03] J. Campbell Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 521 (2003)
- [Ch70] H. R. Christen, *Grundlagen der organischen Chemie*, Sauerländer, Frankfurt/Main (1970)
- [Cl64] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons* Vol. 1 + 2, Academic Press, London (1964)
- [Cl72] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London (1972)
- [Co67] N. T. Corke, A. A. Kawada, J. N. Sherwood, *Nature* **213**, 62 (1967)
- [Co68] N. T. Corke, J. N. Sherwood, R. C. Jarnigan, *J. Cryst. Growth* **3**, 766 (1968)
- [Cz18] J. Czochralski, *Z. phys. Chemie* **92**, 219 (1918)
- [Da51] I. M. Dawson, V. Vand, *Proc. Roy. Soc. A* **206**, 555 (1951)
- [Di02] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
- [Do02] A. Dominik, D. Steinhilber, *Instrumentelle Analytik*, Dt. Apotheker-Verl., Stuttgart (2002)
- [Du04] DuPont, *Mylar<sup>®</sup> Technical Data*, <http://www.dupont.com> (2004)

- [Dü02/1] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen, H. Dosch, *Adv. Mater.* **14**, 961 (2002)
- [Dü02/2] A. C. Dürr, Dissertation, Universität Stuttgart (2002)
- [Ei83] I. Einstein, R. W. Munn, *Chem. Phys.* **77**, 47 (1983)
- [Go74] B. Godard, *IEEE J. of Quant. Elect.* **10** (2), 147 (1974)
- [Go02] B. Gompf, pers. Mitteilung (2002)
- [Go04] C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **96**, 2080 (2004)
- [Gu67] F. Gutmann, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, New York (1967)
- [Gu02] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2925 (2002)
- [Ha37] F. Halla, H. Mark, *Leitfaden für die Röntgenographische Untersuchung von Kristallen*, Joh. Ambr. Barth, Leipzig (1937)
- [Ha04] K. Hannewald, P. A. Bobbert, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1535 (2004)
- [He31] W. Heisenberg, *Ann. Phys.* **10**, 888 (1931)
- [Ho59] T. Holstein, *Ann. Phys. (NY)* **8**, 325 und 343 (1959)
- [Ho63] D. C. Hoesterey, G. M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1609 (1963)
- [Ho96] G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Adv. Mater.* **8**, 52 (1996)
- [Ho98] G. Horowitz, R. Hajlaoui, H. Bouchriha, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Adv. Mater.* **10**, 923 (1998)
- [Hu94] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **106**, 151 (1994)
- [Hu03] X. R. Huang, *Lauept 2.1*, <http://ccp14.minerals.csiro.au/> (2003)
- [In61] H. Inokuchi, H. Akamatu, *Sol. Stat. Phys.* **12**, 93 (1961)
- [In04] International Union of Pure and Applied Chemistry, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/> (2004)
- [Je68] D. Jentzsch, *Gas-Chromatographie*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1968)
- [Jo68] K. H. Jones, *Mol. Cryst.* **3**, 393 (1968)
- [Ka74/1] E. Kaldis, in *Crystal Growth, Theory and Techniques*, (Editor: C. H. L. Goodman), Plenum Press, London (1974), 49-185
- [Ka74/2] N. Karl, in *Festkörperprobleme XIV*, (Editor: H. J. Queisser), Pergamon/Vieweg, Braunschweig (1974), 261-290

- [Ka75] N. Karl, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart (1975)
- [Ka80] N. Karl, in *Crystals – Growth, Properties and Applications*, (Editor: H. C. Freyhardt), Springer, Berlin-Heidelberg (1980), 1-100
- [Ka81] N. Karl, H. Port, W. Schrof, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 55 (1981)
- [Ka85] N. Karl, in *Landolt-Börnstein (New Series)*, Group III, Vol. 17, Semiconductors, Subvol. 17i, (Editoren: O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss), Springer, Berlin-Heidelberg (1985), 106-218
- [Ka01] N. Karl, in *Organic Electronic Materials*, (Editoren: R. Farchioni, G. Grosso), Springer, Berlin (2001), 283-324
- [Ke60] R. G. Kepler, *Phys. Rev.* **119**, 1229 (1960)
- [Ke98] Keithley Instruments, *Low Level Measurements*, 5th Edition, (1998)
- [Ke01] T. W. Kelley, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4538 (2001)
- [Kh60] D. Khang, M. M. Atalla, IRE Solid-State Device Research Conference, Pittsburgh, Penn. (1960)
- [Ki03] M. Kiy, *Physik in unserer Zeit* **1**, 31 (2003)
- [Kl73] K. Klosse, P. Ullersma, *J. Cryst. Growth* **18**, 167 (1973)
- [Kl02] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **92**, 5259 (2002)
- [Ko37] A. Kocherdorfer, *Z. Krist.* **97**, 263 (1937)
- [La03] J. Laugier, B. Bochu, *OrientExpress* 3.4, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/orientexpress.htm>, (2003)
- [Le60] O. H. LeBlanc, *J. Chem. Phys.* **33**, 626 (1960)
- [Li30] J. E. Lilienfeld, U.S. Patent No.1, 745, 175 (1930)
- [Li80] L. Libera, L. Baldauf, in *Wertekatalog dünner Schichten*, (Editoren: C. Hamann, M. Starke) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (1980), 159-163
- [Ma02] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, G. T. Oestergetel, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra, *Synth. Met.* **138**, 475 (2002)
- [Mc66] A. R. McGhie, P. J. Reucroft, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **45**, 3163 (1966)
- [Mc86] B. J. McArdle, J. N. Sherwood, in *Advanced Crystal Growth*, (Editoren: P. M. Dryburgh, B. Cockayne, K. G. Barraclough), Prentice Hall, London (1986), 179-215
- [Me01] F. J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, R. M. Troump, *Nature* **412**, 517 (2001)



- [Mo92] N. N. Mokichev, L. G. Pakhomov, *Sov. Phys. Solid State* **24**, 1925 (1982)
- [Mo03] A. F. Morpurgo, pers. Mitteilung (2003)
- [Mö92] M. Möbus, Dissertation, Universität Stuttgart (1992)
- [Mü01] M. Münch, Dissertation, Universität Stuttgart (2001)
- [Ne02] J. Neus, *Aromatizität: Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs*, HYLE Publications, <http://www.hyle.org/> (2002)
- [Ne04] C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. A. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 422 (2004)
- [Or54] E. Orowan, in *Dislocations in Metals*, (Editor: M. Cohen), AIME, New York (1954)
- [Pf78] G. Pfister, C. H. Griffith, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 659 (1978)
- [Pi54] F. Pizarello, *J. Appl. Phys.* **25**, 804 (1954)
- [PI04] <http://www.plextronics.com/>
- [Po99] M. Pope, Ch. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Univ. Press, Oxford (1999)
- [Po03] V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1739 (2003)
- [Pr74/1] E. Preuss, B. Krahl-Urban, R. Butz, *Laue-Atlas*, Bertelsmann, Düsseldorf (1974)
- [Pr74/2] K.-H. Probst, Dissertation, Universität Stuttgart (1974)
- [Pr75] K.-H. Probst, N. Karl, *phys. stat. sol. a* **27**, 499 (1975)
- [Ro67/1] P. M. Robinson, H. G. Scott, *J. Cryst. Growth* **1**, 187 (1967)
- [Ro67/2] P. M. Robinson, H. G. Scott, *phys. stat. sol.* **20**, 461 (1967)
- [Ru04] R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A. C. Mayer, P. Clancy, J. M. Blakely, R. L. Headrick, S. Iannotta, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **16**, 4497 (2004)
- [Sa78] W. R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 60 (1978)
- [Sc04] W. Schmitt, pers. Mitteilung (2003)
- [Se75] J. Y. W. Seto, *J. App. Phys.* **46**, 5247 (1975)
- [Se04] S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kasper, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer, Gompf, *Adv. Mater.* **16**, 1750 (2004)
- [Sh89] M. Shur, M. Hack, J. G. Shaw, *J. Appl. Phys.* **66**, 3371 (1989)

- [Si94] E. A. Silinsh and V. Čápek, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, New York (1994)
- [Sl67] J. Sloan, *Mol. Cryst.* **2**, 323 (1967)
- [Sl75] G. J. Sloan, J. M. Thomas, J. O. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **30**, 167 (1975)
- [So85] U. Sondermann, A. Kutoglu, H. Bässler, *J. Phys. Chem.* **89**, 1735 (1985)
- [St84] R. Stehle, Dissertation, Universität Stuttgart (1984)
- [St89] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989)
- [Sz81] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., Wiley, New York, (1981)
- [Th69] J. M. Thomas, J. O. Williams, *Mol. Cryst.* **9**, 59 (1969)
- [Th03] A. K. Thripathi, Master Thesis, Universität Stuttgart (2003)
- [Ul02] G. Ulbricht, pers. Mitteilung (2002)
- [Va79] A. Valera, Dissertation, Universität Stuttgart, (1979)
- [Vi68] B. V. Vitovskii, G. F. Dobrzhanskii, G. B. Netesov, K. S. Chernyshev, *Sov. Phys. – Crystallogr.* **13**, 481 (1968)
- [Wa85/1] W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* **32**, 1172 (1985)
- [Wa85/2] W. Warta, Dissertation, Universität Stuttgart (1985)
- [We62] P. K. Weimer, *Proc. IRE* **50**, 1462 (1962)
- [We67] J. Weertman, J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, Mcmillan, New York (1967)
- [Wi72] J. O. Williams, J. M. Thomas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 223 (1972)
- [Wi88] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main (1988)
- [Wo89] C. M. Wolfe, N. Holonyak Jr., G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors*, Prentice Hall, Englewood Cliffs NJ (1989)

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart verfasst. Herrn Prof. J. Wrachtrup möchte ich für die Aufnahme in sein Institut danken.

Herrn Prof. H. Dosch danke ich für die Übernahme des Mitberichtes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Pflaum, der durch seine stete Hilfs- und Gesprächsbereitschaft wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Meinen Kollegen A. K. Tripathi, S. Meyer, P. Neumann, D. Kurrle und B. Grotz danke ich für die gute Zusammenarbeit und eine freundschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe.

Bei den Mitarbeitern des Kristall-Labors, namentlich C. Ender-Voegele, C. M. Herb, S. Hirschmann, A. Fuoss und E. Kohler möchte ich mich für ihre Hilfe bei der Lösung vieler technischer Probleme bedanken.

M. Fischer (1. Phys. Institut. Uni Stuttgart) möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit bei den Feldeffekt-Transistoren danken. R. W. I. deBoer (TUDelft) und G. Ulbricht (MPI Festkörperforschung) danke ich für anregende wissenschaftliche Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich zudem bei J. Quack und R. August von der Glastechnik, bei Ch. Müller und W. Strohmaier vom Fotolabor und bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt.

Herrn Dr. habil. W. Schmidt danke ich für die Prüfung meiner Interpretation der massenspektroskopischen Daten.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch das Schwerpunktprogramm 1121 „Organische Feldeffekt-Transistoren: strukturelle und dynamische Eigenschaften“ finanziell gefördert.

