

Transporteigenschaften und spinabhängige Leitfähigkeit in organischen/anorganischen Halbleiterschichtsystemen: GaAs/PTCDA

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

vorgelegt von
Thomas Jürgen Rais
aus Marbach am Neckar

Hauptberichter:	Prof. Dr. G. Denninger
Mitberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der mündlichen Prüfung:	18.12.2001

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2001

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	3
2.1	Kriterien für die Materialauswahl	3
2.2	Spinpolarisation in GaAs.....	5
2.3	Der organische Halbleiter PTCDA.....	10
2.4	Wichtige Materialdaten.....	16
2.4.1	Materialdaten PTCDA.....	16
2.4.2	Materialdaten GaAs.....	17
3	Probenherstellung	18
3.1	Probenaufbau.....	18
3.2	Vorbereitungsschritte für PTCDA	19
3.3	Vorbereitungsschritte für GaAs	20
3.4	Aufdampfvorgang.....	23
3.5	Probenkontaktierung.....	26
3.6	Kapselung der Proben	28
4	Strom-Spannungskennlinien	30
4.1	Systematik der Strom-Spannungscharakteristik.....	30
4.2	Grundlagen für die Behandlung der Kennlinienproblematik.....	34
4.3	I(U)-Kennlinie für den fallfreien Isolator	39
4.3.1	I(U)-Kennlinie des idealen Isolators	39
4.3.2	I(U)-Kennlinie des Isolators mit freien Ladungsträgern.....	40
4.4	I(U)-Kennlinie des Isolators mit Fallen	43
4.4.1	Modelle für ein einzelnes Fallenniveau	45
4.4.1.1	Kennlinie für flache Fallen	45
4.4.1.2	Kennlinie für tiefe Fallen.....	48
4.4.2	Energetische Verteilung von Fallenzuständen.....	50
4.4.2.1	Exponentielle Fallenverteilung.....	53
4.4.2.2	Gleichförmige Fallenverteilung	56
4.4.2.3	Vergleich der Kennlinien für Isolatoren mit Fallenzuständen	58

4.5	Auswertung gemessener $I(U)$ -Kennlinien.....	59
4.5.1	Allgemeine Eigenschaften der Kennlinien von GaAs/PTCDA/Au-Proben.....	59
4.5.2	Numerische Berechnung und Anpassung von $I(U)$ -Kennlinien	61
4.5.3	Betrachtung für den räumlich inhomogenen Fall	68
4.5.4	$I(U)$ -Kennlinie bei Beleuchtung	76
4.5.5	Einfluß der Elektroden auf die $I(U)$ -Kennlinie.....	77
4.6	Zusammenfassung.....	79
5	Photovoltaische Eigenschaften	82
5.1	Grundlagen der Ladungsträgergeneration durch Licht	82
5.2	Photospannungseffekte bei GaAs/PTCDA/Au-Proben	85
5.3	Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes	90
5.4	Exzitonendiffusion in PTCDA.....	96
5.5	Zusammenfassung	104
6	Kapazitätsmessungen	107
6.1	Vorspannungsabhängige Kapazitätsmessungen	107
6.1.1	Schottkymodell der Kapazität	107
6.1.2	Erweitertes Schottky-Modell.....	111
6.1.3	Diskussion der $C(U)$ -Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben	113
6.2	Frequenzabhängige Impedanzmessungen	118
6.2.1	Meßverfahren.....	118
6.2.2	Impedanzmessungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben	120
6.3	Zusammenfassung der Kapazitätsmessungen.....	126
7	Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz	128
7.1	Grundlagen der ESR.....	128
7.2	Besonderheiten der EDESR	133
7.3	Experimenteller Aufbau.....	136

7.4	EDESR-Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben ohne Beleuchtung.....	139
7.4.1	Eigenschaften der Dunkelsignale.....	140
7.4.2	Stromabhängigkeit des Dunkelsignals.....	146
7.4.3	Leistungsabhängigkeit der EDESR-Messungen	150
7.4.4	Temperaturabhängigkeit der EDESR-Signale	152
7.5	EDESR-Messungen bei Beleuchtung	157
7.5.1	Beleuchtung mit breitbandiger Lichtquelle	157
7.5.2	Beleuchtung mit Laserlicht.....	162
7.5.2.1	Apparative Voraussetzungen.....	162
7.5.2.2	Messungen bei unpolarisierter Laserbeleuchtung.....	170
7.5.2.3	Messungen mit zirkularpolarisierter Laserbeleuchtung ..	176
7.6	Diskussion der EDESR-Messungen	177
7.6.1	Einordnung der Ergebnisse in bekannte EDESR-Mechanismen...	177
7.6.2	Beurteilung der EDESR-Messungen bei Beleuchtung.....	181
7.6.3	Beurteilung des ausbleibenden Effekts der zirkularpolarisierten Laserbeleuchtung.....	185
7.7	Einfluß der Probedegradation.....	187
7.8	Zusammenfassung der EDESR-Ergebnisse	189
8	Magnetfeldabhängige Leitfähigkeit.....	192
9	Zusammenfassung.....	198
10	Abstract.....	202
10.1	Introduction.....	202
10.2	Material aspects	203
10.3	Current-voltage characteristics.....	205
10.4	Photovoltaic properties	207
10.5	Capacity measurements.....	208
10.6	Electrically detected electron spin resonance	210
10.7	Magnetic field dependent conductivity.....	213
10.8	Concluding remarks	213
	Literaturverzeichnis	215

Kapitel 1

Einleitung

In den vergangenen Jahren haben organische Materialien zunehmend an Bedeutung gewonnen, wenn es um deren Anwendung in elektronischen Bauteilen geht. Während heutzutage Bauelemente wie Dioden, Transistoren und integrierte Schaltungen beinahe ausnahmslos aus anorganischen Halbleitermaterialien aufgebaut sind, ist es das Ziel der molekularen Elektronik, solche Funktionseinheiten aus halbleitenden, organischen Stoffen zu realisieren. Unter dem Begriff "molekulare Elektronik" ist dabei die Umsetzung der gewünschten Funktionalität sowohl auf Molekülebene als auch in dünnen organischen Schichten zu verstehen [Pet96]. In diesem Sinne ist die weit verbreitete Flüssigkristall-Anzeige ein Beispiel für Molekularelektronik.

In verschiedenen Forschungsarbeiten wurden bereits viele Anwendungen von organischen Halbleitern aufgezeigt. So wurden zum Beispiel Dioden [For89] [Lon97], Feldeffekt-Transistoren [Gar94], Solarzellen [Gho78] [Sch00] und Leuchtdioden aus organischen Materialien hergestellt [Lei93]. Besonders die Entdeckung der Elektrolumineszenz am konjugierten Polymer PPV durch Burroughes 1990 initiierte zahlreiche Forschungen auf diesem Gebiet [Bur90].

Aus den bisherigen Entwicklungen ist zu erkennen, daß organische Materialien wohl dort ihren Einzug in die technische Anwendung finden werden, wo sie den anorganischen Halbleitern bezüglich ihrer Eigenschaften überlegen sind oder einen Kostenvorteil bieten. Dies bedeutet aber auch, daß auf absehbare Zeit hin ein wesentlicher Teil der Elektronik aus anorganischen Materialien aufgebaut sein wird. Der selektive Einsatz von organischen Materialien in anorganischen Halbleiterschaltungen setzt voraus, daß das Zusammenspiel der beiden Materialkomponenten bekannt ist. Somit ist das Verständnis der Grenzschicht- und Transporteigenschaften in einem kombinierten Materialsystem ein wichtiges Untersuchungsfeld.

Ein solches Heterosystem bestehend aus einem organischen und einem anorganischen Halbleiter ist Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit. Die Zielsetzung dabei ist, die Transporteigenschaften dieses Systems mit optischen und elektrischen Methoden zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf den spinabhängigen Transport von Ladungsträgern gerichtet werden. Das dafür verwendete Meßverfahren der elektrisch detektierten ESR (EDESr) stellt eine spezielle Detektionsmethode der konventionellen ESR dar und ist nur wenig verbreitet. Die Mehrzahl der spinabhängigen Transportuntersuchungen wurden an anorganischen Halbleitern durchgeführt, nur sehr wenige an organischen Materialien. Daher ist es ein Ziel der Arbeit festzustellen, ob in dem verwendeten organischen Material ein spinabhängiger Transportmechanismus vorliegt und welche Ursachen dafür verantwortlich sind.

Da der spinabhängige Transport von der Spinausrichtung der Ladungsträger abhängt, soll unter anderem untersucht werden, inwiefern eine Injektion spinpolarisierter Elektronen in das organische Material möglich ist und dies eine Änderung des EDESr-Signals zur Folge hat. Zu erwarten ist eine Erhöhung der Signalamplitude aufgrund des gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erheblich höheren Polarisationsgrads.

Als organische Komponente des Materialsystems wurde der organische Farbstoff PTCDA (Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid) gewählt. PTCDA ist schon seit längerer Zeit als organischer Halbleiter bekannt und in seinen Eigenschaften verhältnismäßig gut erforscht. Dünne Schichten aus PTCDA können relativ einfach durch Vakuumsublimation hergestellt werden und sind aufgrund des geringen Dampfdrucks unter Atmosphärenbedingungen langzeitstabil. Neben dem Einsatz als intensiver roter Farbstoff in der Lackindustrie findet PTCDA auch Anwendung im Bereich der Molekularelektronik. Hier wird es zum Beispiel als Löchertransport-schicht in organischen Leuchtdioden eingesetzt, um Energiebarrieren für den Ladungsträgertransport in der Diode gezielt zu beeinflussen [Bur94] [Chk00]. Auch Gleichrichterioden [For84b], Photozellen [Kar94] sowie Mischer- und Detektorioden für Mikrowellenanwendungen [Urb98] wurden mit PTCDA realisiert.

Trotz der sehr weiten Verbreitung von Silizium in der Elektronik wurde nicht dieses Material als anorganische Halbleiterkomponente im vorliegenden Probensystem verwendet sondern Galliumarsenid. GaAs bietet als III/V-Halbleiter den Vorteil, daß durch geeignete optische Anregung spinpolarisierte Elektronen im Leitungsband erzeugt werden können. Diese sollen dann unterstützt durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld in die aufgedampfte PTCDA-Schicht injiziert werden.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen

2.1 Kriterien für die Materialauswahl

Die Zielsetzung dieser Arbeit wurde bereits im vorigen Kapitel aufgezeigt. Aus diesen Zielen müssen nun Kriterien abgeleitet werden, die von Seiten der Materialeigenschaften die notwendige Voraussetzung zur Realisierung des Vorhabens schaffen. Dabei gibt es Forderungen, die an ein beteiligtes Material gestellt werden müssen, aber auch Vorgaben, die vom Gesamtsystem als Kombination aller beteiligter Materialien zu erfüllen sind. Daß besonders auf die Eigenschaften des Gesamtsystems geachtet werden muß, zeigt eine Diplomarbeit, die sich mit dem Materialsystem GaAs/PPV (poly para-Phenylen-Vinyl) befaßte [Rai96]. Obwohl die beiden Materialien jeweils einzeln betrachtet sehr interessante Eigenschaften besitzen (GaAs: Spinpolarisation, PPV: Elektrolumineszenz), konnten diese im Gesamtsystem nicht genutzt werden. An der GaAs/PPV-Proben konnte weder die Elektrolumineszenz von PPV beobachtet werden, noch ergaben sich Hinweise auf eine Injektion spinpolarisierter Elektronen von GaAs in das PPV. Der Grund hierfür lag in den zu großen Energiebarrieren für den Ladungsträgertransport an der GaAs/PPV-Grenzschicht.

Für die Einzelmaterialien und das Gesamtsystem kann folgender Forderungskatalog aufgestellt werden:

1. Möglichkeit der Spinpolarisation durch optische Anregung im anorganischen Halbleiter
2. Optische Transparenz des organischen Halbleiters im Bereich der Fundamentalabsorption des anorganischen Halbleitermaterials
3. Ausreichende elektrische Leitfähigkeit des organischen Materials
4. Physikalische und chemische Beständigkeit des organischen Materials
5. Organisches Material mit schon zum Teil bekannten Eigenschaften
6. Geringe Energiebarrieren an den Grenzschichten für Ladungstransport
7. Metallelektrode des organischen Materials mit hoher Leitfähigkeit, guten Schichtbildungseigenschaften und ausreichender Transparenz für Anregungslicht

In der Forderung 1 wird bereits festgelegt, daß die Erzeugung spinpolarisierter Elektronen durch optische Anregung eines anorganischen Halbleiters erfolgen soll. Als Quelle spinpolarisierter Elektronen sind zwar auch ferromagnetische Materialien geeignet, jedoch sind diese in der EDESR nicht einsetzbar. Das Magnetfeld der ferromagnetischen Schicht würde das äußere B_0 -Feld zu stark stören, so daß die zu erwartenden Magnetfeldinhomogenitäten und Hystereseeffekte zu unreproduzierbaren EDESR-Signalen führen würden. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer optischen Erzeugung der spinpolarisierten Elektronen, die bei der Klasse der III-V-Halbleiter möglich ist. Da GaAs eine bekannte und gängige Quelle für optisch generierte, spinpolarisierten Elektronen ist, wird als anorganisches Halbleitermaterial GaAs gewählt. Der Effekt der Spinpolarisation durch optische Anregung in GaAs wird in Kapitel 2.2 ausführlicher dargestellt.

Durch die Festlegung des anorganischen Halbleiters sind von dem organischen Material sehr viele der noch offenen Anforderungen zu erfüllen. So ergibt sich aus der Energie des Leitungsbandes von GaAs ($E_{LB}=4,1$ eV), daß das organische Material ein starker Akzeptor mit einer hohen Elektronenaffinität sein muß, wenn eine geringe Energiebarriere für Elektronen zwischen den beiden Materialien erreicht werden soll. Hier bereits bietet sich PTCDA an, das als starker Akzeptor bekannt ist und dessen elektrische Eigenschaften sowie dessen Schichtwachstumsverhalten schon seit einiger Zeit erforscht werden. Es ist chemisch und physikalisch ausreichend stabil und zeigt bei der gewählten Anregungswellenlänge von GaAs (785 nm) keine Absorption. Die Eigenschaften von PTCDA werden in Kapitel 2.3 vorgestellt.

Als letzter Punkt muß noch ein geeignetes Elektrodenmaterial für die PTCDA-Schicht gefunden werden, das leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich (semi-)transparent ist. Häufig wird als transparente Elektrode eine Schicht aus ITO (Indium-Zinn-Oxid: In_2O_3 dotiert mit Sn) verwendet, die meist in einem Sputterprozeß hergestellt wird [Fan77] [Cho83]. Da die ITO-Schicht nach der Herstellung der organischen Schicht aufgebracht würde, ist durch das Sputtern mit einer hohen Schädigung der PTCDA-Schicht zu rechnen. Somit können ITO oder ähnliche transparente Leiterschichten nicht als Elektrodenmaterial für PTCDA verwendet werden. Von den Metallen besitzt Gold die gewünschte Eigenschaft, bei thermischer Verdampfung ab einer Schichtdicke von etwa 12 nm einen zusammenhängenden, elektrisch leitfähigen Metallfilm zu bilden, der noch eine ausreichend hohe optische Transparenz zeigt. Darüber hinaus ist bekannt, daß Gold nicht wie andere Metalle mit PTCDA chemisch reagiert [Hir96] [Hir97] und daher auch aus dieser Sicht ein geeignetes Elektrodenmaterial darstellt.

Somit sollten nach diesen Betrachtungen von dem Materialsystem GaAs/PTCDA/Au alle aufgestellten Forderungen erfüllt werden.

2.2 Spinpolarisation in GaAs

Für die Erzeugung spinpolarisierter Elektronen zur anschließenden Verwendung in speziellen Experimenten finden sich in der Literatur verschiedene Methoden. So wurde in der spinpolarisierten Tunnelmikroskopie gezeigt, daß die Spinpolarisation der aus einer ferromagnetischen Metallspitze emittierten Elektronen auch beim Tunnelprozeß durch das Vakuum erhalten bleibt und somit spinpolarisierte Elektronen in Proben injiziert werden können [Wie92] [LaB01]. Andere Autoren verwenden die durch zirkular-polarisiertes Licht emittierten Photoelektronen aus Goldschichten, um die spinabhängigen Streuprozesse der darauf aufgetragenen organischen Moleküle zu untersuchen [Ray99]. Schon seit längerer Zeit ist die Möglichkeit zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen in III-V-Halbleitern bekannt [Par69]. So wird mit CsO beschichtetes p-dotiertes GaAs als sogenannte "negative electron affinity"-Quelle (NEA-GaAs) benutzt, um spinpolarisierte Elektronen ins Vakuum zu emittieren [Pie76] [Pie80].

Da in der hier vorliegenden Arbeit unter anderem auch untersucht werden sollte, ob die Injektion spinpolarisierter Elektronen einen Einfluß auf den elektrischen Transport in organischen Materialien hat, wurde GaAs als Quelle für polarisierte Elektronen verwendet. Dabei werden durch Beleuchtung mit Laserlicht spinpolarisierte Elektronen im GaAs erzeugt, die dann unterstützt durch ein äußeres elektrisches Feld in die PTCDA-Schicht injiziert werden sollen. Mit Hilfe dieses

Prinzips der feldunterstützten Injektion ist es vor kurzem gelungen, einen kontinuierlichen Spintransfer von GaAs in eine ZnSe-Schicht zu erreichen und mit dem elektrooptischen Kerr-Effekt nachzuweisen [Mal01]. Davor war die Injektion von spinpolarisierten Elektronen in ein anderes Material nur gelungen, wenn als Elektronenquelle ferromagnetische Materialien verwendet wurden [Ohn99] [Fie99] oder das GaAs mit sehr kurzen Laserpulsen angeregt wurde.

Der Mechanismus der Spinpolarisation von Elektronen in III-V-Halbleitern ergibt sich aus deren spezieller Bandstruktur. So liegt bei diesen Verbindungshalbleitern eine direkte Bandstruktur mit p-artigem Valenz- und s-artigem Leitungsband vor. Die Bandstruktur von GaAs mit den Bezeichnungen der Subbänder ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Energieniveaus des leichten und des schweren Lochbandes sind am Γ -Punkt entartet, während das split-off-Band um die Spin-Bahn-Aufspaltungsenergie $\Delta=0,34$ eV abgesenkt ist. Zur Erklärung des Spinpolarisationseffekts in GaAs müssen nun die durch optische Anregung möglichen Übergänge betrachtet werden; diese sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Entsprechend den Auswahlregeln für optische elektrische Dipolübergänge $\Delta l=1$ und $\Delta m_j=0,\pm 1$ sind bei ausreichender Anregungsenergie insgesamt 10 Übergänge von den einzelnen Valenzsubbändern in das Leitungsband möglich. Bei Beleuchtung mit zirkular-polarisiertem σ^+ -Licht (σ^-) werden nur die Übergänge mit $\Delta m_j=+1$ ($\Delta m_j=-1$) angeregt, von denen jeweils drei existieren. Bei der Betrachtung der sich einstellenden Spinpolarisation müssen die Oszillatorstärken der entsprechenden Übergänge mit berücksichtigt werden, die für den Fall der zirkularen Anregung in Abbildung 2.2 ebenfalls eingetragen sind.

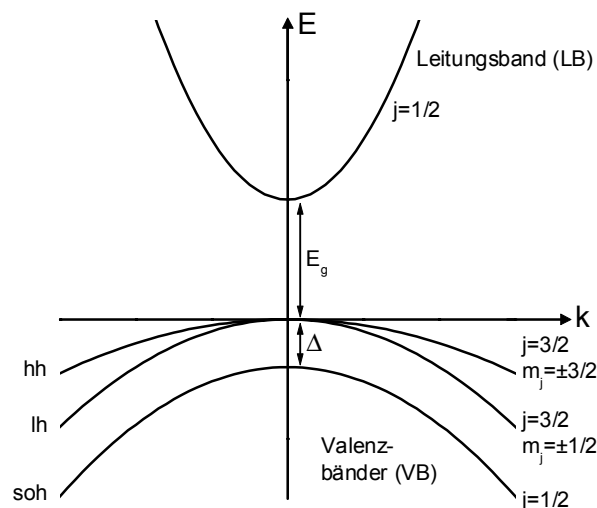


Abbildung 2.1 Bandstruktur von GaAs um $k=0$. Das Valenzband ist in die Subbänder hh (heavy holes), lh (light holes) und soh (split-off holes) aufgespalten. Die Energien der Bandlücke E_g und der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ sind nicht maßstäblich dargestellt.

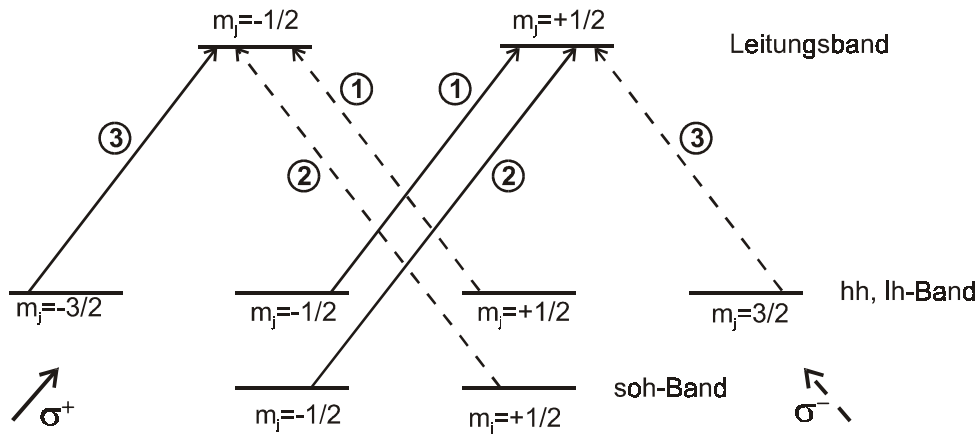


Abbildung 2.2 Mögliche optische Übergänge zwischen den Subbändern in GaAs bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht. Die eingekreisten Zahlen geben die relativen Übergangsstärken wieder [Dya84].

Eine resultierende Spinpolarisation der Elektronen im Leitungsband ergibt sich, wenn die Leitungsbandsubniveaus $m_j = \pm 1/2$ unterschiedlich stark besetzt sind. Aus der Betrachtung der Übergangsstärken ergibt sich, daß bei Beleuchtung mit unpolarisiertem oder linear-polarisiertem Licht die beiden Unterniveaus des Leitungsbandes mit $m_j = \pm 1/2$ gleich stark besetzt werden. Damit stellt sich unter diesen Anregungsbedingungen keine resultierende Spinpolarisation der Elektronen im Leitungsband ein. Erfolgt die Anregung hingegen zum Beispiel mit σ^+ -Licht ($\Delta m_j = +1$) der Energie $E_g \leq \hbar\omega < E_g + \Delta$, so werden die Übergänge $lh(m_j = -1/2) \rightarrow LB(m_j = +1/2)$ und $hh(m_j = -3/2) \rightarrow LB(m_j = -1/2)$ mit den entsprechenden Übergangsstärken erzeugt. Durch die unterschiedlichen Übergangsstärken werden die beiden $m_j = \pm 1/2$ -Subniveaus des Leitungsbandes nun unterschiedlich stark besetzt, so daß sich eine Spinpolarisation der Elektronen einstellt.

Aus den Besetzungszahlen der Leitungsbandniveaus $n_{1/2}$ und $n_{-1/2}$ ergibt sich ein maximaler Polarisationsgrad P_0 von:

$$P_0 = \frac{|n_{1/2} - n_{-1/2}|}{|n_{1/2} + n_{-1/2}|} = \frac{|1 - 3|}{|1 + 3|} = 0,5 \quad (2.1)$$

Dieser Wert von 50% gilt ebenfalls bei Anregung mit σ^- -Licht.

Steigt die Anregungsenergie über den Wert $\hbar\omega = E_g + \Delta$, so werden nun zusätzlich Übergänge vom split-off-Band in das Leitungsband möglich. Dadurch kommt es wiederum zu einer Gleichbesetzung der beiden Leitungsbandsubniveaus und somit zu keiner Polarisation der Elektronenspins.

Um Spinpolarisation im Leitungsband zu erhalten, muß also die Anregungsenergie E_A die Bedingung erfüllen:

$$E_g \leq E_A < E_g + \Delta \quad (2.2)$$

Das heißt, sie muß einen Valenzband-Leitungsband-Übergang ermöglichen, ohne jedoch das split-off-Band hinzuzunehmen.

Eine Anregung direkt an der Bandkante führt zwar zu einem hohen Polarisationsgrad, jedoch aufgrund der niedrigen kombinierten Zustandsdichte von Leitungs- und Valenzband nur zu einer geringen Anzahl polarisierter Elektronen. Für eine große Elektronendichte im Leitungsband und einer starken Polarisation hat sich eine Anregungsenergie von $\hbar\omega = E_g + \Delta/2$ als günstig erwiesen [Dya84]. Mit einer Energielücke von $E_g = 1,42$ eV bei $T = 300$ K und der Spin-Bahn-Aufstaltung $\Delta = 0,34$ eV ergibt sich eine optimale Anregungswellenlänge von 780 nm. Bei der Wahl der Anregungsenergie muß allerdings auch die Temperaturabhängigkeit des Bandlücke beachtet werden, damit die Bedingung $E_g \leq \hbar\omega < E_g + \Delta$ über einen größeren Temperaturbereich erfüllt werden kann.

Für die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in GaAs gilt [Lan82]:

$$E_g(T) = 1,522 \text{ eV} - \frac{T^2}{T + 300 \text{ K}} 5,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \quad (2.3)$$

Der Temperaturverlauf des zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen nutzbaren Energiebereichs ist in Abbildung 2.3 zusammen mit der optimalen und der verwendeten Anregungsenergie gezeigt.

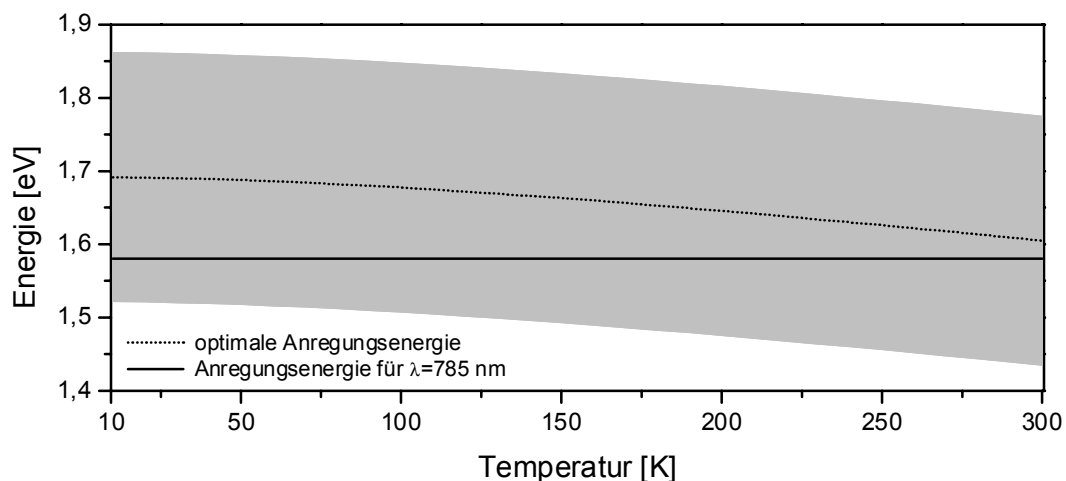


Abbildung 2.3 Für die Erzeugung von spinpolarisierten Elektronen in GaAs nutzbarer Anregungsenergiebereich $E_g \leq E_A < E_g + \Delta$ mit der optimalen Anregungsenergie $E_A = E_g + \Delta/2$ und der Energie des verwendeten Laserlichts mit $\lambda = 785$ nm.

Um sowohl die Bedingung (2.2) erfüllen zu können, als auch eine möglichst große Anzahl an spinpolarisierten Elektronen zu erhalten, ist die Verwendung einer sehr schmalbandigen und intensiven Lichtquelle notwendig. Diese beiden Forderungen werden sehr gut von Laserlicht erfüllt, das zudem noch den Vorteil besitzt, daß es linear polarisiert ist. Dadurch kann es mit einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte oder ähnlichen optischen Komponenten leicht in zirkular polarisiertes Licht überführt werden.

Aus Abbildung 2.3 geht hervor, daß das in dieser Arbeit verwendete Laserlicht mit einer Wellenlänge von 785 nm über den gesamten gezeigten Temperaturbereich die Bedingung (2.2) erfüllt. Bei $T=300$ K liegt die Anregungsenergie noch nahe beim optimalen Wert, von dem sie sich mit abnehmender Temperatur entfernt. Dies verringert zwar die Effizienz der spinpolarisierten Elektronenerzeugung, beeinflusst jedoch nicht den Polarisationsgrad [Dya84].

Experimentell kann die im Leitungsband erzeugte elektronische Spinpolarisation über die Polarisation der Lumineszenzstrahlung nachgewiesen werden. Da hierfür die gleichen Übergangsmatrixelemente wie für die Anregung gelten, beträgt die maximale Polarisierung des Lumineszenzlichts 25%. Die tatsächlich gemessenen Werte liegen mit etwa 22% unter dem maximal möglichen Wert, da innerhalb der strahlenden Rekombinationszeit τ eine Depolarisation der Elektronenspins stattfindet [Dya84]. Kristalldefekte, Verunreinigungen und die Temperatur beeinflussen die Spinlebensdauer τ_s , die die maximal mögliche Polarisation P_0 auf den beobachtbaren Wert P reduziert.

Für die Polarisation P zum Zeitpunkt der strahlenden Rekombination gilt:

$$P = \frac{P_0}{1 + \tau/\tau_s} \quad (2.4)$$

Aufgrund der Drehimpulserhaltung bei der Lichtabsorption entstehen bei der Erzeugung der spinpolarisierten Elektronen ebenfalls spinpolarisierte Löcher im Valenzband. Da deren Spinlebensdauer τ_s allerdings durch die starke Spin-Bahn-Kopplung im Valenzband nur sehr kurz ist, erfolgt die strahlende Rekombination von polarisierten Elektronen mit depolarisierten Löchern. Durch die kurze Spinlebensdauer der Löcher ist auch nicht mit einem spinabhängigen Transporteffekt zu rechnen, der von spinpolarisierten Löchern verursacht wird. Der Einfluß polarisierter Löcher wird nur in uniaxial verspannten Systemen beobachtet, in denen die Spinlebensdauer der Löcher länger ist als in unverspannten Proben [Pik84].

2.3 Der organische Halbleiter PTCDA

Der organische Farbstoff PTCDA (Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid), der sich durch seine intensive Rotfärbung auszeichnet, wird schon seit vielen Jahren als Modellsubstanz zur Untersuchung von elektrisch halbleitenden organischen Schichtstrukturen und deren Aufwachsen auf verschiedenen Substratmaterialien verwendet. Die chemische Strukturformel dieses polyzyklischen aromatischen Moleküls ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

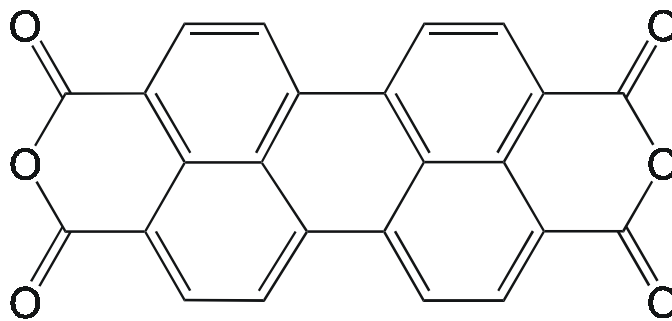


Abbildung 2.4 Chemische Struktur des PTCDA-Moleküls

Die sp^2 -Hybridisierung der Ring-Kohlenstoffatome erzeugt eine ebene Bindungsstruktur, so daß das PTCDA-Molekül planar ist. Ein Valenzelektron pro Ring-C-Atom besetzt das p_z -Orbital, das senkrecht zur Molekülebene orientiert ist. Diese besetzten p_z -Orbitale bilden ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das für aromatische Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist.

Durch die sechs stark elektronegativen Sauerstoffatome im Molekül besitzt PTCDA eine hohe Ionisierungsenergie beziehungsweise eine große Elektronenaffinität und wirkt daher als starker Akzeptor. Für die chemische Stabilität ist zu beachten, daß PTCDA bei Kontakt mit Wasser zu Perylen-Tetracarbonsäure reagiert. Dabei werden die Anhydrid-Gruppen durch die H_2O -Moleküle wieder in die hydrierte Form, also die Carbonsäure, überführt.

Zur Untersuchung der Festkörpereigenschaften von PTCDA ist es notwendig Kristalle oder dünne Schichten aus diesem Material herzustellen. Da es nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, können keine Schichten oder Kristalle durch Lösung und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden. PTCDA eignet sich jedoch gut zur Vakuumsublimation, da die Sublimationstemperatur im Bereich von 350 °C bis 420 °C noch deutlich unter der Zersetzungstemperatur von etwa 516 °C liegt. Die so hergestellten Schichten sind aufgrund des nur sehr geringen Dampfdrucks auch über lange Zeiten bei Raumtemperatur und

Atmosphärendruck stabil. Werden große PTCDA-Mengen sublimiert, wie dies bei der Gradientensublimation zu Reinigungszwecken geschieht, so entstehen auf diese Weise auch kleine PTCDA-Kristallite.

Da PTCDA schon seit mehreren Jahren erforscht wird, ist dieses Material mit seinen Eigenschaften bereits relativ gut bekannt. Sehr intensive Aktivitäten gab es bei der Untersuchung des Aufwachsverhaltens von PTCDA auf verschiedenen Substratmaterialien. Dabei wurden Graphit [Bur92] [For94] [Has92], Alkali-Halogenide [Lov84] [Möb92], verschiedene Metalle und Halbleiter [Möb92a] [Mor00] [Umb91] [Hir94] als Substrate verwendet.

Auch wenn auf manchen Substratmaterialien ein sehr hoher Ordnungsgrad der PTCDA-Moleküle im Monolagenbereich beobachtet werden kann [Lud94], wird diese Wachstumsart als Quasiepitaxie bezeichnet, da eine starke Gitterfehlanpassung von Substrat- und PTCDA-Kristallstruktur vorliegt. Trotz der starken Fehlanpassung ist ein geordnetes Wachstum möglich, da die Wechselwirkung zum Substrat durch die van-der-Waals-Kräfte nur schwach ist. Dadurch wird das Wachstum nicht mehr durch das Substrat bestimmt, sondern durch das organische Material selbst. Treten starke Substratwechselwirkungen zum Beispiel durch Chemisorption auf, so führen die unterschiedlichen Gitterkonstanten zu einer starken Verspannung innerhalb der Schicht oder zu ungeordnetem Schichtwachstum. Daß trotz einer stärkeren Substratwechselwirkung bei Gitteranpassung ein epitaktisches Wachstum von PTCDA erreicht werden kann, zeigen erfolgreiche Versuche [Umb96] [Umb98].

Bei den Untersuchungen der Kristallstruktur zeigte sich, daß die PTCDA-Moleküle Stapel bilden, bei denen die Stapelachse um circa 31° gegen die Molekülnormale geneigt ist. Abbildungen der Kristallstruktur in verschiedenen Projektionen sind in Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6 gezeigt. Die PTCDA-Moleküle liegen bei dem dargestellten Wachstumstyp annähernd flach auf den Substratmaterialien auf mit einem geringen Kippwinkel von 10° - 15° [Lov84].

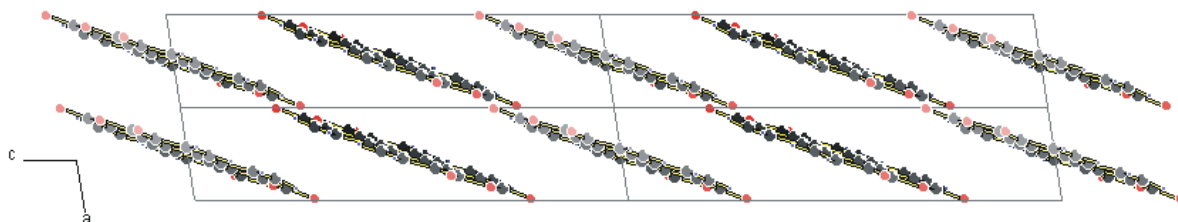


Abbildung 2.5 Darstellung der Kristallstruktur von α -PTCDA bei Projektion auf die a-c-Ebene. Es sind vier Einheitszellen gezeigt.

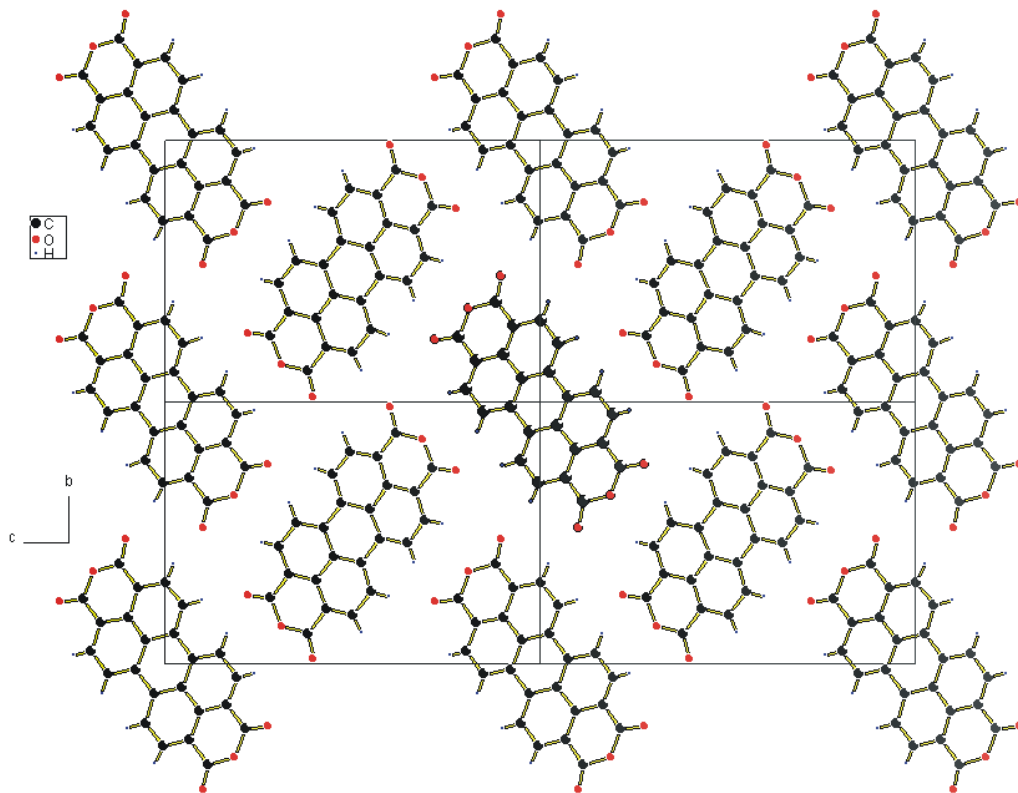


Abbildung 2.6 Darstellung der Kristallstruktur von α -PTCDA bei Projektion auf die b - c -Ebene. Es sind vier Einheitszellen gezeigt.

Weiterhin wurden für PTCDA zwei verschiedene Kristallstrukturen identifiziert, die α - und die β -Modifikation. Da beide Formen nur geringfügig in ihren Kristallparametern differieren, ergeben sich in Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6 kaum Unterschiede bei der Darstellung der β -Phase [Möb92]. Trotz ihrer geringen Abweichungen in der Kristallstruktur unterschieden sie sich in ihren optischen Eigenschaften deutlich, was sich in ihren unterschiedlichen Absorptions- und Emissionsspektren zeigt [Leo99] [Leo].

Das Stapelwachstum hat weitreichende Auswirkungen auf elektrische und optische Eigenschaften von PTCDA. Bei der Stapelung der Moleküle ergibt sich ein geringer Netzebenenabstand von $3,22 \text{ \AA}$ für die α -Phase ($3,25 \text{ \AA}$ β -Phase), so daß die π -Elektronensysteme benachbarter Moleküle im Stapel stark überlappen. Innerhalb einer Netzebene sind benachbarte Stapel um etwa 90° gegeneinander verdreht, so daß die in Abbildung 2.6 gezeigte Struktur auch Fischgräten-Struktur genannt wird. Während die elektronische Kopplung zweier benachbarter Moleküle innerhalb der Netzebene nur gering ist, ist sie in Stapelrichtung jedoch sehr groß. Dadurch ergeben sich stark anisotrope optische und elektrische Eigenschaften. So ist die Dielektrizitätskonstante parallel zur Substratoberfläche $\epsilon_{\parallel}=4,5$ und senkrecht dazu $\epsilon_{\perp}=1,9$ [Zan91]. Eine sehr starke Anisotropie ergibt sich auch für die Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$, für die Forrest Werte von 100 bis 1000 angibt [For84b].

Andere Autoren schließen sogar, daß in Stapelrichtung der Löchertransport dominiert, während in der Netzebene nur Elektronen transportiert werden [Ost97].

Zur Vervollständigung des Wachstumsverhaltens sein noch angemerkt, daß neben dem flachen Aufliegen der PTCDA-Moleküle (P-Typ) auch noch ein Wachstumstyp beobachtet wurde, bei dem die Moleküle senkrecht auf der Substratoberfläche stehen (S-Typ) [Möb92]. Dieses S-Wachstum stellt sich bei hohen Aufdampfzeiten und hohen Substrattemperaturen ein und wird dadurch erklärt, daß die genannten Wachstumsbedingungen die Bildung von PTCDA-Clustern in Nadelform verursachen, die dann an der Oberfläche angelagert werden. Hierbei liegen die Nadeln mit ihrer Längsachse parallel zur Oberfläche, so daß die PTCDA-Moleküle nun senkrecht zu ihr stehen.

Besonders im Hinblick auf die Transporteigenschaften der PTCDA-Schicht sind die Untersuchungen interessant, die eine Verknüpfung zwischen der strukturellen Ordnung und der Ladungsträgerbeweglichkeit aufzeigen [Kar98] [Kar99] [For84a] [Mar95]. Darin wird gezeigt, daß eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger nur in PTCDA-Schichten mit einem hohen Maß an kristalliner Ordnung erreicht werden kann. Eine starke Unordnung führt demnach zu vielen Stapelfehlern, wodurch der Überlapp der π -Elektronensysteme reduziert wird und sich folglich die Beweglichkeit in Stapelrichtung ebenfalls verringert. Hohe Ordnungsgrade und Beweglichkeiten bis $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$ können durch hohe Aufdampfzeiten ($>50 \text{ \AA/s}$) bei niedrigen Substrattemperaturen erreicht werden [For94]. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse über PTCDA gibt der Review-Artikel von Forrest [For97].

Die durch die Vakuumsublimation hergestellten PTCDA-Schichten sind nicht einkristallin, sondern bestehen aus vielen kleinen Kristalliten, die die Substratoberfläche bedecken. In diese organischen Molekülkristallen sind die Moleküle nicht wie in anorganischen Kristallen durch starke kovalente Bindungen aneinander gekoppelt, sondern durch schwache van-der-Waals-Kräfte. Daher bleiben im wesentlichen die molekularen Eigenschaften erhalten, müssen aber um die Effekte korrigiert werden, die durch die enge Nachbarschaft anderer Moleküle entstehen.

Durch den Überlapp der Molekülwellenfunktionen bilden sich bei periodischer Molekülanordnung im Kristallgitter sogenannte Blochwellen aus, die zu einer Delokalisierung der Wellenfunktion und damit der Ladungsträger führen. Diese Blochwellen sind von den anorganischen Halbleiterkristallen bekannt und dort für die hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten infolge einer starken Delokalisierung verantwortlich. Bei Molekülkristallen ist die elektronische Wechselwirkung zwischen den Molekülen nur schwach, so daß die Ladungsträger stark lokalisiert bleiben, jedoch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit zum Nachbarmolekül gelangen können. Das Transportverhalten in organischen Molekülkristallen wird daher häufig besser durch einen Hüpfprozeß zwischen lokalisierten Zuständen als durch einen Bandtransport in weit ausgedehnten Energieniveaus beschrieben.

Durch die Lokalisierung ist die Zeit zwischen zwei Hüpfprozessen des Ladungsträgers τ_h (10^{-12} s bis 10^{-14} s) deutlich größer als die elektronische Relaxationszeit τ_e (10^{-15} s bis 10^{-16} s) [Sil80]. Für einen bewegten Ladungsträger bedeutet dies, daß die elektronische Umgebung nach jedem Hüpfprozeß ausreichend Zeit hat, eine Polarisationswolke um den Ladungsträger herum aufzubauen. Dieser Polarisations-effekt verschiebt die Energien des positiven beziehungsweise negativ geladenen Moleküls im Kristall erheblich gegenüber den Werten des freien, ionisierten Einzelmoleküls. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

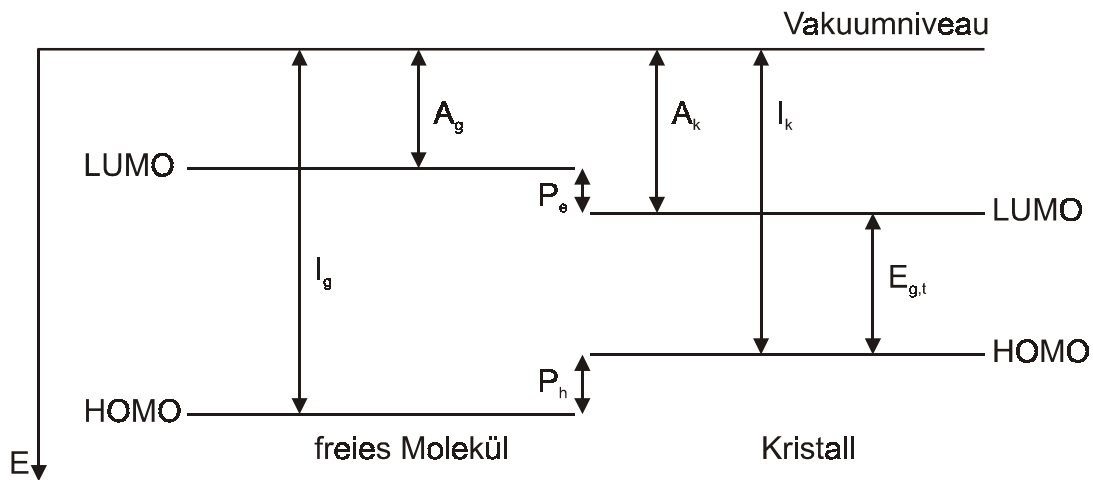


Abbildung 2.7 Änderungen der molekularen Energieniveaus durch Polarisations-effekte im Molekülkristall.

Die in Abbildung 2.7 verwendeten Indizes g und k beziehen sich auf die Energiewerte für den gasförmigen (freies Einzelmolekül) und den kristallinen Zustand. Die Ionisierungsenergie I muß aufgebracht werden, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Valenzniveau (HOMO: highest occupied molecular orbital) eines neutralen Moleküls unendlich weit zu entfernen; zurück bleibt ein einfach positiv geladenes Molekülion. Die elektronische Polarisation im Kristall bewirkt nun, daß das entstehende Loch abgeschirmt wird und vermindert auf diese Weise die Ionisierungsenergie um die Polarisationsenergie P_h , so daß gilt:

$$I_k = I_g - P_h \quad (2.5)$$

Liegt ein Molekül im einfach negativ geladenem Zustand vor, indem sich ein zusätzliches Elektron im untersten unbesetzten Energieniveau (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital) befindet, so muß zu dessen Entfernung auf unendliche Distanz die Elektronenaffinität A aufgewendet werden. Durch die Polarisation wurde die Elektronendichte um den zusätzlichen Ladungsträger herum reduziert, so daß bei

dessen Entfernung eine positive Ladungswolke zurückbleibt, die die Elektronenaffinität des Kristalls gegenüber dem Wert des freien Moleküls um P_e erhöht:

$$A_k = A_g + P_e \quad (2.6)$$

Für die Betrachtung der Ladungstransportvorgänge stellen diese Energien der positiv beziehungsweise negativ geladenen Molekülonen die relevanten Transportenergieniveaus dar. Damit hat der Polarisationseffekt auch einen starken Einfluß auf die Transporteigenschaften der Molekülkristalle. Als wesentlicher Unterschied zum Bänderkonzept der anorganischen Halbleiterkristalle, bei dem eine Einteilchennäherung verwendet wird, ist festzustellen, daß der Polarisationseffekt in Molekülkristallen eindeutig eine Vielteilchen-Wechselwirkung darstellt. Daher ist das Bändermodell zur Beschreibung der Transportvorgänge in organischen Materialien mit einer großen Polarisationsenergie beziehungsweise mit einer starken Lokalisierung der Ladungsträger nicht geeignet.

Aufgrund der starken Polarisationswirkung einer zusätzlichen Ladung auf einem Kristallmolekül kann dieser Ladungsträger nicht mehr als frei angesehen werden, sondern er bleibt immer mit seiner Polarisationswolke verbunden, die sich zusammen mit ihm fortbewegt. Da die Polarisationsenergien bei organischen Molekülkristallen im wesentlichen im Bereich von 1,5 eV bis 2,5 eV liegen [Pop99d], kann die Polarisation nicht mehr als kleine Störung des freien Ladungsträgers behandelt werden. Es wird daher ein neues Quasiteilchen eingeführt, das sogenannte Polaron, das die Einheit von Ladungsträger und Polarisationswolke beschreibt. Sämtliche Transportprozesse in organischen Molekülkristallen werden somit nicht durch freie Elektronen und Löcher beschrieben, sondern durch negative und positive Polaronen. Als wesentlichster Unterschied ergibt sich, daß die Polaronen im Vergleich zu den freien Ladungsträgern eine größere effektive Masse und damit eine geringere Beweglichkeit besitzen. Da sich für die Behandlung der Transporteigenschaften sonst keine wesentlichen Unterschiede ergeben, werden in dieser Arbeit zur Vereinfachung weiterhin die Bezeichnungen Ladungsträger, Elektron und Loch verwendet.

Die Energien des HOMO- und LUMO-Niveaus im Kristall sind so definiert, daß der entnommene Ladungsträger sich in unendlicher Entfernung befindet. Da bei einer optischen Absorption das erzeugte Loch und das erzeugte Elektron noch sehr dicht beieinander sind, muß deren starke Bindung aneinander berücksichtigt werden. Durch die hohe Bindungsenergie des Elektron-Loch-Paares (in PTCDA 0,6 bis 1 eV [Hi00] [Hir94a] [Wu97]) kann ein optischer Übergang nicht wie im Bändermodell als direkter Übergang zwischen HOMO- und LUMO-Niveau mit der Erzeugung freier Ladungsträger betrachtet werden. Es werden bei der Absorption zunächst stark gebundene Exzitonen gebildet, die dann in weiteren Folgeprozessen freie Ladungsträger erzeugen können. Erst diese ungebundenen Ladungsträger besetzen

dann die HOMO- und LUMO-Niveaus und können dann am Transport teilnehmen. Da diese beiden Energien die Transportniveaus für den Elektronenbeziehungsweise Löchertransport darstellen, wird ihre Energiedifferenz $E_{g,t}$ folglich als Transportenergielücke oder Transportgap bezeichnet. Die Energie, bei der die optische Absorption einsetzt, wird optische Energielücke $E_{g,opt}$ genannt und ist um die Elektron-Loch-Korrelationsenergie E_{korr} (oder Exzitonenbindungsenergie) geringer als die Transportenergielücke $E_{g,t}$.

2.4 Wichtige Materialdaten

Da in dieser Arbeit immer wieder Materialdaten von PTCDA und GaAs verwendet werden, sind diese hier in Tabellenform zusammengestellt.

2.4.1 Materialdaten PTCDA

Bezeichnung	Größe	Wert	Quelle
Dielektrizitätskonstante senkrecht zu Substrat (p-Typ Wachstum)	ϵ_{\perp}	1,9	[Zan91]
Dielektrizitätskonstante parallel zu Substrat (p-Typ Wachstum)	ϵ_{\parallel}	4,5	[Zan91]
Ionisierungsenergie [eV]	I_k	6,15-6,8	[Kar92][Hir94a] [Hil98][Raj98]
optische Energielücke [eV]	$E_{g,opt}$	2,2	Abb. 5.2
Elektron-Loch-Korrelationsenergie [eV]	E_{korr}	0,6-1	[Hil00] [Hir94a] [Wu97]
Transportenergielücke / HOMO-LUMO-Abstand [eV]	$E_{g,t}$	2,8-3,2	$E_{g,opt} + E_{korr}$
Elektronenaffinität [eV]	A_k	3-4 4,26	$I_k - E_{g,t}$ [Sch99]

2.4.2 Materialdaten GaAs

Bezeichnung	Größe	Wert	Quelle
Dielektrizitätskonstante	ϵ_r	13,1	[Sze81]
Leitungsbandenergie [eV]	E_{LB}	4,07	[Sze81]
Bandlücke bei $T=300$ K [eV]	E_g	1,42	[Sze81]
Valenzbandenergie [eV]	E_{VB}	5,5	$E_{LB} + E_g$
Spin-Bahn-Aufspaltung bei $T=300$ K [eV]	Δ	0,34	[Lan82]
Elektronenbeweglichkeit bei $T=300$ K [m^2/Vs]	μ_e	0,85	[Sze81]
Minoritätsträgerlebensdauer [s]	τ_{Min}	$\sim 10^{-8}$	[Sze81]
Spinlebensdauer bei $T=1,6$ K [s]	τ_S	$29 \cdot 10^{-9}$	[Kik99]
spezielle Daten des verwendeten GaAs-Materials			
Leitungstyp		p	[Fre96]
Dotierelement		Zn	[Fre96]
Löcherkonzentration [$1/m^3$]	p	$3-8 \cdot 10^{24}$	[Fre96]
Fermienergie bezüglich Vakuumniveau [eV]	E_F	5,48	berechnet
Substratdicke [m]	d	$5 \cdot 10^{-4}$	[Fre96]
Oberflächenorientierung		(100)	[Fre96]

Kapitel 3

Probenherstellung

3.1 Probenaufbau

Die in dieser Arbeit hergestellten und vermessenen Proben sind alle als Schichtproben aufgebaut, bei denen der Stromfluß senkrecht zur Schichtungsrichtung erfolgt. Ein detaillierter Probenaufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

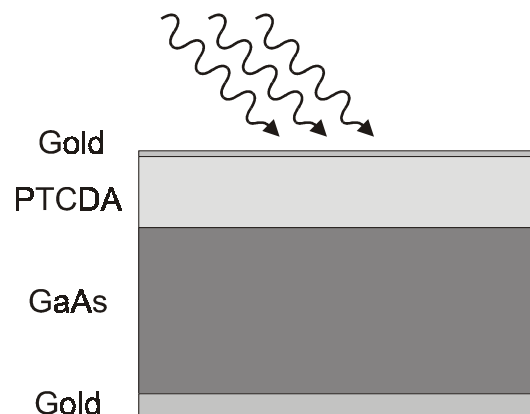


Abbildung 3.1 Aufbau der verwendeten GaAs/PTCDA/Au-Proben

Um einen annähernd ohmschen Kontakt zum p-dotierten GaAs zu erzeugen, wurde eine Au-Rückelektrode mit einer Dicke von einigen 100 nm auf die unpolierte Rückseite des GaAs-Wafers aufgedampft. Auf die polierte Vorderseite des GaAs-Substrats wird dann die PTCDA-Schicht aufgedampft, die üblicherweise eine Dicke um 350 nm besitzt. Sofort anschließend wird dann eine semitransparente Au-Elektrode aufgedampft, ohne die Probe aus dem Vakuum zu nehmen. Die Schicht-

dicke der Au-Frontelektrode wurde so gewählt, daß eine geschlossene, flächige Metallschicht entsteht, die noch hinreichend transparent ist, um optische Anregung von PTCDA und GaAs zu ermöglichen. Die Frontelektrode wurde dementsprechend mit einer Dicke zwischen 13 nm und 15 nm hergestellt.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die einzelnen Schritte der Probenherstellung kurz vorgestellt werden.

3.2 Vorbereitungsschritte für PTCDA

Da das kommerziell erhältliche PTCDA noch einige Verunreinigungen aus der chemischen Synthese enthält, ist eine Reinigung von PTCDA notwendig, um ein möglichst reines PTCDA-Ausgangsmaterial für die Probenherstellung zu erhalten. Bei den organischen Materialien, die keine flüssige Phase zeigen und daher nicht mit dem Zonenschmelzverfahren gereinigt werden können, kann eine Reinigung bei ausreichender thermischer Stabilität durch einen Sublimationsvorgang erreicht werden.

Dazu wird das Material in einem Glasschiffchen in ein Glasrohr eingebracht, das von außen geheizt werden kann (Abbildung 3.2). Die Heizung ist dabei so gestaltet, daß am Ort des Glasschiffchens die höchste Temperatur herrscht und diese entlang des Rohres abnimmt. Während der Reinigungsprozedur wird das zu reinigende Material durch die Heizung so stark erwärmt, daß die Sublimation einsetzt. Durch die Einleitung von hochreinem Stickstoff wird ein Gasstrom erzeugt, der das sublimierte Material entlang des Rohres transportiert. Ist die Rohrwandung aufgrund des Temperaturgradienten unter die Resublimationstemperatur einer bestimmten Materialkomponente abgekühlt, so bildet sich an dieser Stelle ein Niederschlag, der einer bestimmten Stoffzusammensetzung entspricht. Somit ist das ursprüngliche Stoffgemisch durch seine unterschiedlichen Resublimationstemperaturen in räumlich getrennte Fraktionen aufgeteilt worden. Die Hauptfraktion etwa in der Mitte der Resublimationszone wird von kleine PTCDA-Kristalliten gebildet, die möglichst vorsichtig aus dem Rohr gekratzt werden ohne die Verunreinigungen der anderen Zonen wieder beizumischen. Um den Reinheitsgrad weiter zu erhöhen, wird das gewonnene PTCDA nochmals diesem Sublimationsprozeß unterworfen. Der Erfolg der Reinigung wird dadurch deutlich, daß nach dem zweiten Sublimationsprozeß deutlich weniger Verunreinigungen im Rohr erkennbar sind als nach dem ersten Durchgang. Das zur Probenherstellung verwendete PTCDA wurde auf die beschriebene Weise gereinigt.

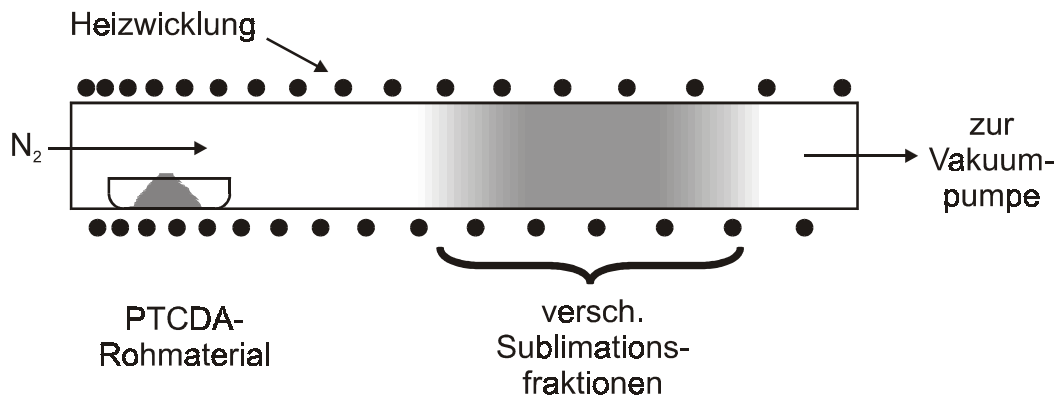


Abbildung 3.2 Aufbau zur Reinigung organischer Materialien mit dem Gradientensublimationsverfahren.

Bis zur weiteren Verwendung wurde das PTCDA unter Vakuum oder N_2 -Atmosphäre gelagert, um einen Schutz vor Sauerstoff und besonders Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Direkt vor dem Aufdampfvorgang wird das PTCDA in der gewünschten Menge aus dem Lagerbehälter entnommen und mit einem Achat-Mörser zu einem feinen Pulver zermahlen. Das Pulver wird dann in den Aufdampfofen gefüllt und mit einem Stempel fest verpreßt, um einen guten Wärmeübergang innerhalb des PTCDA-Pulvers und somit eine möglichst gleichmäßige Sublimation zu erreichen. Nach dem anschließenden Einbau des Ofens in die Aufdampfanlage und der Evakuierung wird das PTCDA über mehrere Stunden (meist über Nacht) bei 200°C bis 250°C ausgeheizt, wobei das GaAs-Substrat durch einen Shutter abgedeckt ist.

3.3 Vorbereitungsschritte für GaAs

Für die gesamte Probenherstellung ist es sehr wichtig, daß bei den einzelnen Arbeitsschritten, besonders nach der Bedampfung, keine Proben durch Beschädigungen unbrauchbar werden. Ein hohes Beschädigungsrisiko besteht bei der Spaltung der Proben nach dem Aufdampfvorgang. Diese Spaltung des GaAs-Substrats in die Einzelproben nach dem Aufdampfen von PTCDA ist notwendig, da in einem Aufdampfvorgang mehrere Proben auf einem Substratstück hergestellt werden sollen. Weil die semitransparente Au-Frontelektrode sehr kratzempfindlich ist, kann die Gesamtprobe zur Spaltung nicht auf diese Seite gelegt werden. Die Probe muß also auf der Rückseite liegend von der Vorderseite her gespalten werden. Dazu wird auf der Probenvorderseite an einer Substratkante eine Skalpellklinge

angelegt und die Anpreßkraft so lange erhöht, bis das GaAs entlang einer Kristallachse bricht. Ein Abrutschen oder ein falsches Ansetzen des Skalpell kann die PTCDA-Schicht zerkratzen oder zu einem unkontrollierten Zerschneiden der Probe führen und diese damit zerstören. Selbst wenn die Spaltung ohne Beschädigungen gelingt, sind die Probenstücke bei dieser Freihand-Spaltung oft sehr unterschiedlich groß. Diese bereitet Probleme, da zu kleine Stücke nur schwer zu kontaktieren sind, während große Stücke nicht mehr in die EDESR-Glasröhrchen passen. Es ist daher wünschenswert, möglichst gleich große Proben zu erhalten, die sich einfach spalten lassen.

Eine definierte und sichere Spaltung kann dadurch erreicht werden, daß das GaAs-Substrat auf der Rückseite in einem sinnvollen Rastermaß vorgeritzt wird, wobei die Ritzung parallel zu den Kristallachsen orientiert ist. Die Spaltung erfolgt dann wieder von der Vorderseite mit dem Skalpell, mit dem Vorteil, daß nun die Spaltlinien durch die Ritzung vorgegeben sind. Eine manuelle Ritzung von GaAs mit einem Diamantstift ist nur schwer möglich, da die glatte Oberfläche des GaAs-Wafers kein zuverlässiges Anlegen eines Lineals gestattet. Dies ist jedoch zwingend notwendig, da die Ritzlinien entlang der Kristallachsen verlaufen müssen. Der aufwendige und kritische Ritzvorgang wurde in dieser Arbeit automatisiert, indem der Diamantstift in die Stiftaufnahme eines x-y-Plotters montiert und das GaAs-Stück auf der Plotterfläche fixiert wurde. Über ein PC-gestütztes Steuerprogramm wurden mit einem Netzgerät die Spannungen auf den Plotter ausgegeben, die notwendig waren, um ein Gitter mit den gewünschten Zeilen- und Spaltenabständen zu ritzen. Um eine ausreichende Ritztiefe zu erreichen, wurde jede Linie zwanzig mal mit dem Diamantstift abgefahren, der zusätzlich noch mit einem kleinen Gewicht beschwert war. Auf diese Weise wurde ein Raster erstellt, das zu Einzelproben mit einer Kantenlänge von 2,5 mm auf 3,5 mm führte.

Nach dem Ritzvorgang wurde das GaAs im Ultraschallbad zunächst mit Aceton, dann mit Ethanol gereinigt. Danach wurde mit einem fünfminütigen Bad in kochender 37%-iger HCl die Oxidschicht abgebaut, worauf Spülgänge mit destilliertem Wasser und Isopropanol PA folgten.

Sofort nach dieser Reinigungsbehandlung wurde das Substrat in eine Hochvakuumkammer eingebaut, in der dann durch Verdampfen die Au-Rückelektrode hergestellt wurde (einige 100 nm). Mit diesem Schritt ist die erste Stufe der GaAs-Vorbehandlung abgeschlossen; das Material wird bis zur weiteren Verwendung in diesem Bearbeitungszustand gelagert.

Unmittelbar vor dem Aufbringen der PTCDA-Schicht muß nochmals eine Reinigung der GaAs-Oberfläche erfolgen, um Verunreinigungen und auch die Oxidschicht zu entfernen. Zur vollständigen Reinigung und Oxidentfernung sind Prozesse notwendig, die direkt in der Vakuumkammer durchgeführt werden müssen und vor der Bedampfung mit PTCDA kein Verlassen der Vakuumumgebung erfordern. Die

dafür notwendigen apparativen Bedingungen waren an den verwendeten Aufdampfständen nicht gegeben, so daß die Reinigung von GaAs nach der oben beschriebenen naßchemischen Methode erfolgte. Nach der Reinigung wurde das GaAs in entgastem Wasser zur Aufdampfanlage transportiert und dort möglichst schnell eingebaut. Im Vakuum wurde das GaAs bei Temperaturen zwischen 100°C und 120°C für etwa eine Stunde abgeheizt, um adsorbiertes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte mit dem Aufdampfen der PTCDA-Schicht begonnen werden.

Durch die freundliche Unterstützung von Frau G. Salvan und Herr T. Kampen (Professur für Halbleiterphysik, Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz) konnten im Rahmen von zwei Besuchen drei Probenchargen hergestellt werden, bei denen die Reinigung der GaAs-Oberfläche im UHV erfolgte. Bei einem Reinigungsverfahren wurde das GaAs auf 400°C erhitzt und dabei für 30 Minuten einem Wasserstoffplasma ausgesetzt. Mit diesem Ätzprozeß wird das Oxid vom GaAs entfernt und es entsteht eine saubere und geordnete Oberfläche [Cha82] [Lu91].

Mit einem anderen Verfahren wurde in einem naßchemischen Prozeß zuerst das Oxid entfernt. Danach werden die freien Bindungen der GaAs-Oberfläche durch ein kurzes Bad in $S_2Cl_2:CCl_4$ (2:1) in definierter Weise mit Schwefel wieder abgesättigt; dieses Verfahren wird Schwefelpassivierung genannt. Da durch diese Behandlung eine dicke Schwefelschicht auf dem GaAs entstanden ist, muß diese im Vakuum bei etwa 350°C für 10 Minuten wieder abgeheizt werden. Nach diesem Abheizen bleibt nur noch eine Monolage Schwefel übrig, die weiterhin die Absättigung der freien Oberflächenbindungen von GaAs gewährleistet. Für GaAs mit einer (100)-Oberfläche stellt sich durch die Schwefelpassivierung eine (2x1) rekonstruierte Oberfläche ein [Ke98]; sehr ähnliche Ergebnisse werden mit einer Se-Passivierung erreicht [Par00]. Da die nichtabgesättigten Oberflächenbindungen eine sehr starke Wechselwirkung mit den PTCDA-Molekülen eingehen, ist auf diesen Oberflächen kein gut geordnetes Wachstum zu erwarten. Bei passivierten Oberflächen ist diese Wechselwirkung erheblich schwächer, so daß hier ein deutlich besseres, quasiepitaktisches Wachstum zu beobachten ist [Hir95] [Hir95a] [Ken98]. Da der Abheizprozeß zur Entfernung der Schwefelschicht im Hochvakuum unmittelbar vor der Bedampfung mit PTCDA stattfindet, ist davon auszugehen, daß die GaAs-Oberfläche frei von Sauerstoff ist.

3.4 Aufdampfvorgang

Die Herstellung der GaAs/PTCDA/Au-Proben erfolgte in insgesamt vier verschiedenen Aufdampfanlagen. Direkt im Hause war zunächst eine Hochvakuumanlage mit einem Druck von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mbar verfügbar, später dann eine etwas bessere Anlage mit einem Druck von etwa 10^{-7} mbar; an diesen beiden Anlagen wurde der größte Teil der PTCDA-Schichten hergestellt. Bei den Anlagen in Braunschweig und Chemnitz wurde ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf das Vorgehen bei der Probenherstellung im Hause, die Verfahren in Braunschweig und Chemnitz unterscheiden sich geringfügig davon.

Sind alle in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschriebenen Vorbereitungen abgeschlossen, so kann mit dem eigentlichen Aufdampfvorgang begonnen werden. Dazu wird ausgehend von der Ausheiztemperatur die Temperatur des PTCDA-Ofens so weit erhöht, bis die Sublimation von PTCDA einsetzt. Das Einsetzen der Sublimation äußert sich in einer merklichen Aufdampfrate, die mit einer Schwingquarzwaage gemessen wird. Diese Schwingquarzwaage protokolliert während des gesamten Aufdampfvorgangs die aktuelle Dicke der PTCDA-Schicht und die Aufdampfrate.

Beim Aufdampfvorgang ist zu beachten, daß die Sublimation von PTCDA nicht bei einer genau definierten Temperatur einsetzt, sondern zwischen verschiedenen Aufdampfgängen stark variiert. So wurden für Temperaturen von 390°C bis 450°C bei vergleichbarem Druck in der Aufdampfkammer ähnliche Aufdampfraten erreicht. Die Sublimationstemperatur hängt stark vom Grad der Mörserung und von der Stärke der Verpressung bei der PTCDA-Befüllung des Ofens ab. Beim Aufdampfvorgang wurde daher nicht eine bestimmte Temperatur angefahren, sondern die Temperatur wurde so lange erhöht, bis sich eine ausreichend hohe Rate einstellte; angestrebt wurden hier Werte zwischen 1 nm/min bis 5 nm/min. Hier ist es sehr wichtig die Temperatur sukzessive in kleinen Schritten zu erhöhen, da die genaue Sublimationstemperatur unbekannt ist. Eine sprunghafte Änderung der Temperatur über den Sublimationspunkt hinaus kann zu einer schlagartigen, unkontrollierten Sublimation des Tiegelinhalts oder einer Überhitzung und Zerstörung von PTCDA führen. Bei einer unkontrollierten Sublimation kann durch die hohe Moleküldichte im Aufdampfstrahl nicht mehr davon ausgegangen werden, daß nur Einzelmoleküle am GaAs-Substrat ankommen. Dadurch können sich bereits im Strahl Molekülcluster gebildet haben, die zu einem anderen Schichtwachstum führen [Möb92]. Daraus wird deutlich, daß eine Temperaturrampe mit gleichzeitiger Ratenkontrolle für den Aufdampfprozeß verwendet werden muß; außerdem erfordert das oft beobachtete Absinken der Rate während des Aufdampfens eine sukzessive Erhöhung der Temperatur. Weiterhin darf in der Anheizphase die Temperaturänderung auch nicht zu langsam erfolgen, da sonst eine Resublimation

von PTCDA am Tiegelrand stattfindet. Dadurch verschleißt sich mit der Zeit die Ofenöffnung und die PTCDA-Moleküle können nicht mehr zur eigentlichen Probe gelangen.

Die Forderungen nach reproduzierbaren Herstellungsparametern, definierten Temperaturrampen sowie Temperatur- und Ratenkontrolle während des Aufdampfvorgangs machen eine PC-gestützte Steuerung und Überwachung des Prozesses notwendig. Um diese Funktionalität verfügbar zu machen, wurde in dieser Arbeit sowohl die notwendige Hardware (PC, AD/DA-Wandlerkarte) beschafft und angepaßt als auch ein entsprechendes PC-Programm entwickelt. Dieses Programm bietet die gewünschten Steuer- und Überwachungsfunktionen, um den Aufdampfvorgang weitgehend automatisiert durchführen zu können und eine Dokumentation über die relevanten Parameter (Temperatur, Druck, Rate, Schichtdicke) zu erhalten. Ein Beispiel für ein solches Aufdampfprotokoll zeigt die Abbildung 3.3 .

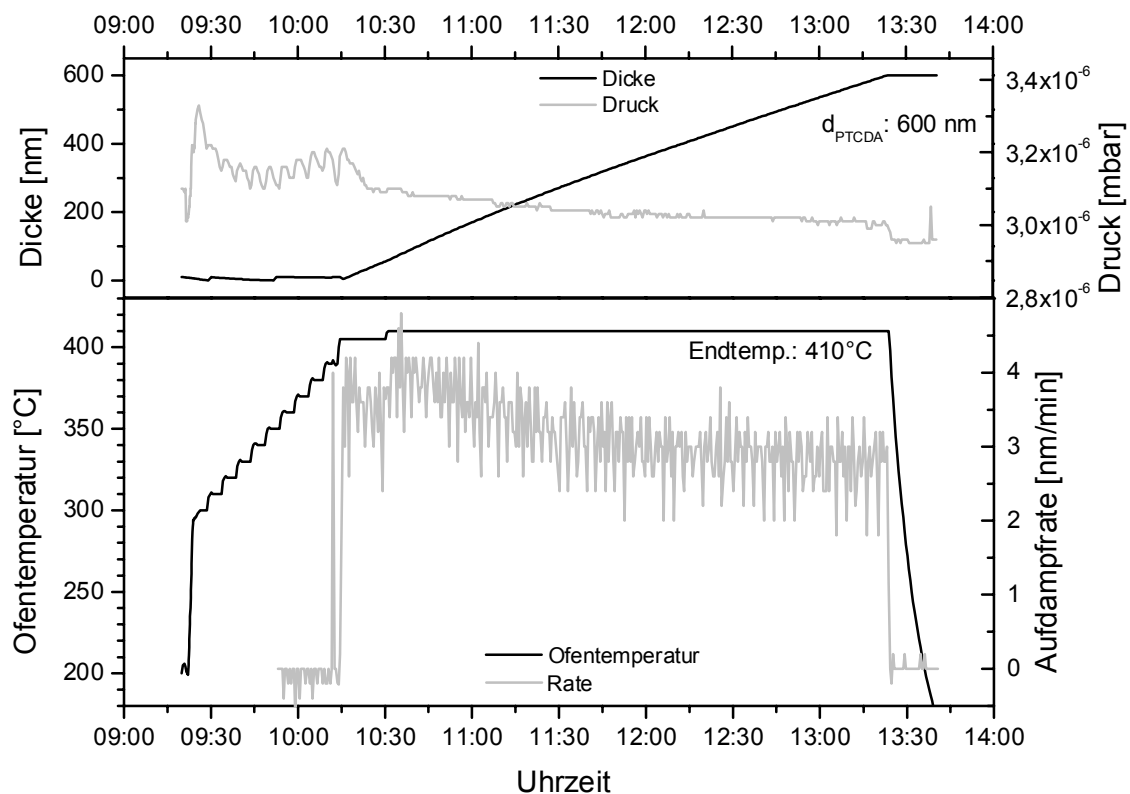


Abbildung 3.3 Beispiel für ein Protokoll eines Aufdampfgangs mit den relevanten Prozeßparametern. Die realen Schichtdicken und Raten ergeben sich aus den angegebenen Werten durch Division mit dem Faktor 1,66.

Insgesamt bietet die PC-Steuerung des Aufdampfstands folgende Funktionen:

- Vorgabe der Solltemperatur von bis zu zwei Temperaturreglern für Aufdampföfen über DA-Wandler
- Vorgabe beliebiger Solltemperaturrampen für bis zu zwei Temperaturregler
- Erfassung der Isttemperatur von bis zu zwei Temperaturreglern über AD-Wandler oder RS-232
- Überwachung des Funktionszustands von bis zu zwei Temperaturreglern durch Vergleich Soll-/Isttemperatur
- Zwangsabschaltung der Öfen bei Erkennung einer sicherheitskritischen Fehlfunktion
- Protokollierung des Kammerdrucks über AD-Wandler mit verschiedenen Druckmeßgeräten
- Protokollierung der Schichtdicke über AD-Wandler mit Schwingquarzwaage
- Protokollierung der Aufdampfrate über Umrechnung der Schichtdicke
- automatische Temperaturerhöhung in frei definierbaren Schritten bei Unterschreitung einer Mindestaufdampfrate

Nachdem die angestrebte PTCDA-Schichtdicke erreicht wurde, wird die Ofenheizung abgeschaltet. Bezüglich der Schichtdickenmessung mit der Schwingquarzwaage ist anzumerken, daß diese durch Vergleichsmessungen mit einem Oberflächenprofilmeßgerät (Sloan DEKTAK II) und optischen Absorptionsmessungen kalibriert wurde. Als Ergebnis daraus ergab sich, daß der Ablesewert der Schwingquarzwaage durch 1,66 dividiert werden muß, um die wahre Schichtdicke beziehungsweise Rate zu erhalten. Dieser Umrechnungsfaktor kommt der PTCDA-Dichte von $\rho=1,7 \text{ g/cm}^3$ sehr nahe und entspricht der Erwartung, da der Anzeigewert der Schwingquarzwaage auf die Belegung mit einem Stoff der Dichte $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ bezogen ist. Unmittelbar danach wird die semitransparente Au-Elektrode aufgedampft, deren Schichtdicke ebenfalls mit der Schwingquarzwaage überwacht wird. Ist die Gold-Verdampfeinheit abgekühlt, wird die Anlage langsam mit N_2 belüftet und anschließend geöffnet. Die entnommene Gesamtprobe wird sofort in einen Exsikkator gelegt und dort unter N_2 -Atmosphäre oder Vakuum bis zur Kontaktierung aufbewahrt.

Die einzelnen Prozeßschritte sind im folgenden nochmals aufgelistet:

1. Befüllung des Aufdampfofens mit PTCDA
2. Einbau des Ofens in Aufdampfanlage
3. Reinigung GaAs-Substrat
4. Einbau GaAs
5. Evakuierung
6. Abheizen GaAs bei 100°C bis 120°C für 1 h bei abgedecktem PTCDA-Ofen
7. Ausheizen PTCDA-Ofen bei 200°C bis 250°C für mehr als 12 h bei abgedecktem GaAs-Substrat
8. Temperaturrampe bis zum Erreichen der Sublimationstemperatur
9. Öffnen des Shutters: Beginn der PTCDA-Bedampfung
10. Bei Erreichen der gewünschten PTCDA-Schichtdicke schließen des Shutters
11. Abschalten der Ofenheizung
12. Öffnen des Shutters und aufdampfen der Au-Frontelektrode
13. Nach Abkühlung der Metall-Verdampfeinheit Öffnung der Anlage und Entnahme der GaAs/PTCDA/Au-Proben

3.5 Probenkontaktierung

Die Probenkontaktierung und Verkapselung wird am Tag nach der Probenbedampfung durchgeführt. Da das PTCDA empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist, wird während des kompletten Probenherstellungsprozesses ein Kontakt mit Raumluft weitgehend vermieden. Um auch die weiteren zeitintensiven Schritte der Probenherstellung wie Probenspaltung, Kontaktierung und Verkapselung unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausführen zu können, wurde eine ausreichend große Handschuhbox geplant und von der mechanischen Werkstatt gebaut. Damit erfolgte der weitere Probenbau in dieser Box unter N₂-Atmosphäre und bei einem Versuch auch mit He-Durchspülung.

In einem ersten Schritt muß die vorgeritzte Probe mit dem Skalpell in die kleinen Einzelproben gespalten werden. Um ein Wegspringen der Einzelproben bei der Spaltung zu verhindern, wurde die Probe auf einem Haftnotizzettel (Post-it-Notiz)

mit der Rückseite fixiert. Dabei wurde die Haftnotiz auf einen Taschenspiegel geklebt und nur circa 2/3 der Probe auf den Haftstreifen gelegt. Der Spiegel stellt eine harte Unterlage dar und erleichtert damit den Spaltvorgang; außerdem bietet er den Vorteil, daß auf diese Weise die rückseitige Ritzung sichtbar ist und somit die Skalpellklinge gut auf die Ritzlinien positioniert werden kann. Durch einen mehr oder weniger starken Druck der Skalpellklinge auf die Probenkante an einer Ritzmarke spaltet die Probe entlang der gewünschten Richtung.

Nachdem alle Einzelproben durch Spaltung erzeugt wurden, folgt das Aufkleben der Proben auf die Probenhalter. Da in der Arbeit mehr als 200 Proben hergestellt und kontaktiert wurden, mußte ein Probenhalterkonzept gefunden werden, das möglichst schnell und einfach herzustellen ist und dabei aber auch die Anforderungen der EDESR erfüllt (geringe Störung des Resonators, thermische und mechanische Stabilität). Weil Teflon sehr günstige ESR-Eigenschaften besitzt, wurde die erste Probenhaltergeneration aus diesem Material in Handarbeit gefertigt. Da die Herstellung eines Halters jedoch bis zu einer Stunde dauerte, mußte ein anderes System gefunden werden. Nach mehreren Versuchen stellte sich die Verwendung eines auf beiden Seiten mit Kupfer kaschierten Platinenmaterials als optimale Lösung dar. Die verwendeten Platinen bestehen aus einem 0,5 mm dicken Epoxid-Material mit einer beidseitigen Kupferauflage von 35 µm.

Durch einen Belichtungsvorgang und anschließenden Ätzprozeß können in einem Schritt aus einem Platinenstreifen circa 40 Probenhalter hergestellt werden. Die einzelnen Probenhalter werden dann noch mit einer Schlagschere vom Platinenstreifen abgetrennt. Ein Einzelhalter mit einer Breite von etwa 2,5 mm bis 3 mm und einer Länge von 45 mm ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

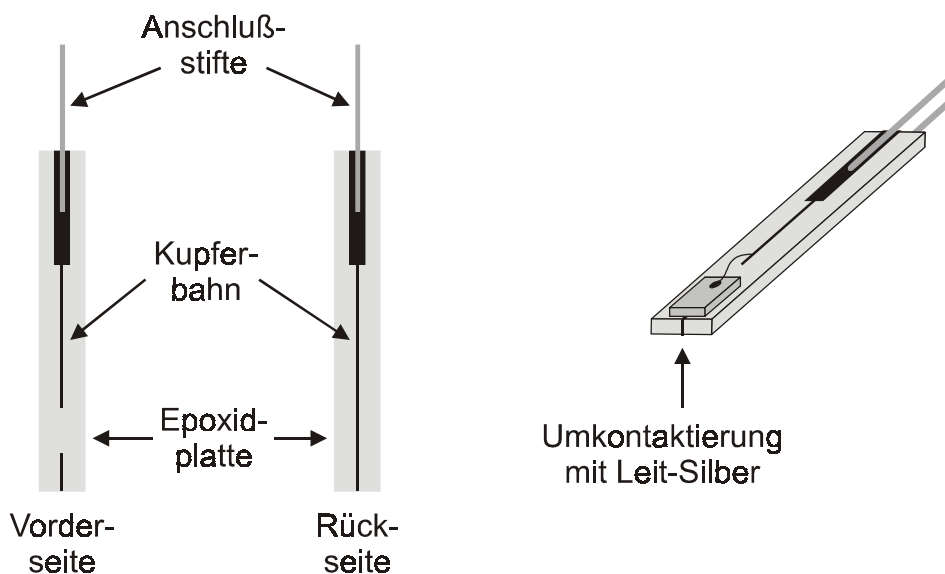


Abbildung 3.4 Verwendete Probenhalter aus beidseitig kupferkaschiertem Platinenmaterial mit Anschlußstiften, die auf den Halter gelötet sind.

Durch die Auftragung von Leitsilber an der Stirnfläche der Platine wird das kurze Kupferstück auf der Vorderseite leitend mit der Kupferbahn der Rückseite verbunden. Zum Anschluß an Meßkabel oder EDESR-Probenstab werden zwei Drahtstifte auf die Kupferflächen am Probenhalter gelötet. Bei elektrischen Messungen werden die Meßkabel mit einer passenden Buchse angeschlossen, für EDESR-Messungen ist eine Lötverbindung zwischen Probenhalter und Probenstab notwendig, um bei den Temperaturwechseln eine stabile elektrische Verbindung zu gewährleisten. Abschließend wird noch ein 0,04 mm dünner Kupferdraht auf die lange Leiterbahn der Vorderseite gelötet, mit dem später die Frontelektrode der Proben kontaktiert wird.

Die beschriebenen Probenhalter sind auch in größeren Stückzahlen schnell und zuverlässig herstellbar und besitzen den Vorteil, daß der Resonator durch die geringe Kupfermenge nur wenig beeinflusst wird.

Die GaAs/PTCDA/Au-Proben werden nun mit Leitcarbon (Leit-C) auf das kurze Leiterstück der Haltervorderseite geklebt, indem eine kleine Menge Leit-C auf das Kupferstück gegeben wird und dann die Probe darauf gedrückt wird. Dabei ist genauestens darauf zu achten, daß die Probe nur an den Spaltflächen mit der Pinzette berührt wird; ein Kontakt mit der PTCDA-Seite führt meist zu Kratzern und somit zur Zerstörung der Probe. Nach einer kurzen Trocknungszeit wird nun die Au-Elektrode der PTCDA-Schicht kontaktiert. Dazu wird der am Probenhalter vorhandene dünne Kupferdraht in einer speziell entworfenen, mechanischen Justiereinheit positioniert und dann in sehr definierter Weise auf die Probenoberfläche abgesenkt. Der Draht sollte die Oberfläche in einem sehr flachen Winkel nur leicht berühren, um eine Beschädigung der PTCDA-Schicht zu vermeiden. Nach der Positionierung des Drahts an der Oberfläche wird er mit einem Tropfen Leit-C an der Au-Elektrode elektrisch leitend angeklebt. Wieder nach einer kurzen Trocknungszeit ist die Probe fertig kontaktiert und kann aus der Vorrichtung entnommen werden; eine Detailansicht einer solchen kontaktierten Probe ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

3.6 Kapselung der Proben

Wie bereits erwähnt, ist die PTCDA-Schicht der Proben empfindlich gegen Wasser und damit auch gegen Luftfeuchtigkeit. Durch die Aufbewahrung der Proben im evakuierten oder stickstoffgefüllten Exsikkator können sie zwar während der Lagerung vor diesem Einfluß geschützt werden, bei vielen Messungen (Strom-Spannungskennlinie, optische Messungen) sind sie jedoch der Raumluft ausgesetzt.

Ein besonderes Problem stellen dabei die EDESR-Messungen dar, in denen bei tiefen Temperaturen gemessen wird. Wird eine Probe aus dem Kryostat ausgebaut, die noch nicht die Raumtemperatur angenommen hat, so kondensiert an ihr die Luftfeuchtigkeit aus. Dies ist sicherlich eine sehr ungünstige Bedingung für die Proben und sollte daher dringend vermieden werden. Für die Messungen bedeutet dies allerdings, daß nach Beendigung der EDESR-Messung mehrere Stunden gewartet werden muß, bis die Probe wieder auf Raumtemperatur ist und dann gewechselt werden kann. Diese Meßbedingungen sind nicht akzeptabel, so daß die Proben einzeln in einer dauerhaften, luftdichten Kapselung verbaut sein müssen. Weiterhin bietet eine Kapselung den Vorteil, daß die Proben nun auch mechanisch besser geschützt sind.

Als Schutz wurden sehr dünnwandige Glasröhrchen von der glastechnischen Werkstatt angefertigt, die einen Außendurchmesser von circa 4 mm und eine Wandstärke von etwa 0,2 mm haben und nur an einer Seite offen sind. Die fertig kontaktierten Proben wurden in die Glasröhrchen geschoben und dann unter N₂- oder He-Atmosphäre in der Handschuhbox mit einem tieftemperaturgeeigneten Zweikomponenten-Klebstoff verschlossen. Mit dieser Methode, die keines der angewandten Meßverfahren beeinträchtigt, sind die Proben während der gesamten Untersuchungsdauer einer definierten Schutzgasatmosphäre ausgesetzt. In der Abbildung 3.5 ist eine Detailansicht einer kontaktierten Probe sowie eine verkapselte Probe zu sehen.

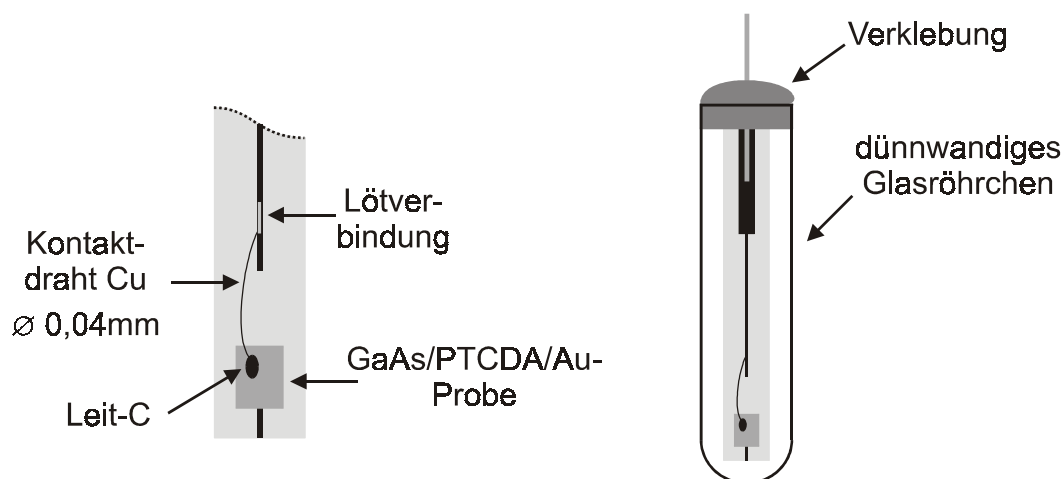


Abbildung 3.5 Detaildarstellung des Probenhalters mit einer kontaktierten GaAs/PTCDA/Au-Probe und verkapselte Probe in der Gesamtansicht.

Kapitel 4

Strom-Spannungskennlinien

4.1 Systematik der Strom-Spannungscharakteristik

Ein Ziel der Arbeit ist es, wie bereits erwähnt, die spinabhängigen Transportprozesse in den GaAs/PTCDA/Au-Proben mit Hilfe der EDESR zu untersuchen. Um die zu erwartenden EDESR-Ergebnisse einordnen und den Einfluß bestimmter EDESR-Parameter (z.B. Meßstrom) verstehen zu können, ist es notwendig auch die Transporteigenschaften der GaAs/PTCDA/Au-Proben zu untersuchen. Einen guten Zugang dazu bieten die Messungen der Strom-Spannungskennlinien.

Eine Deutung der $I(U)$ -Kennlinien der Proben wird vereinfacht, wenn die Zuordnung des Kennlinienverhaltens zu einem bekannten Kennlinienmodell möglich ist. Daher sollen im folgenden die wichtigsten Kennlinienmodelle vorgestellt werden.

Die zunächst etwas verwirrende Vielfalt der Modelle zur Erklärung eines bestimmten $I(U)$ -Kennlinienverhaltens soll anhand von Diagramm 4.1 systematisch dargestellt werden.

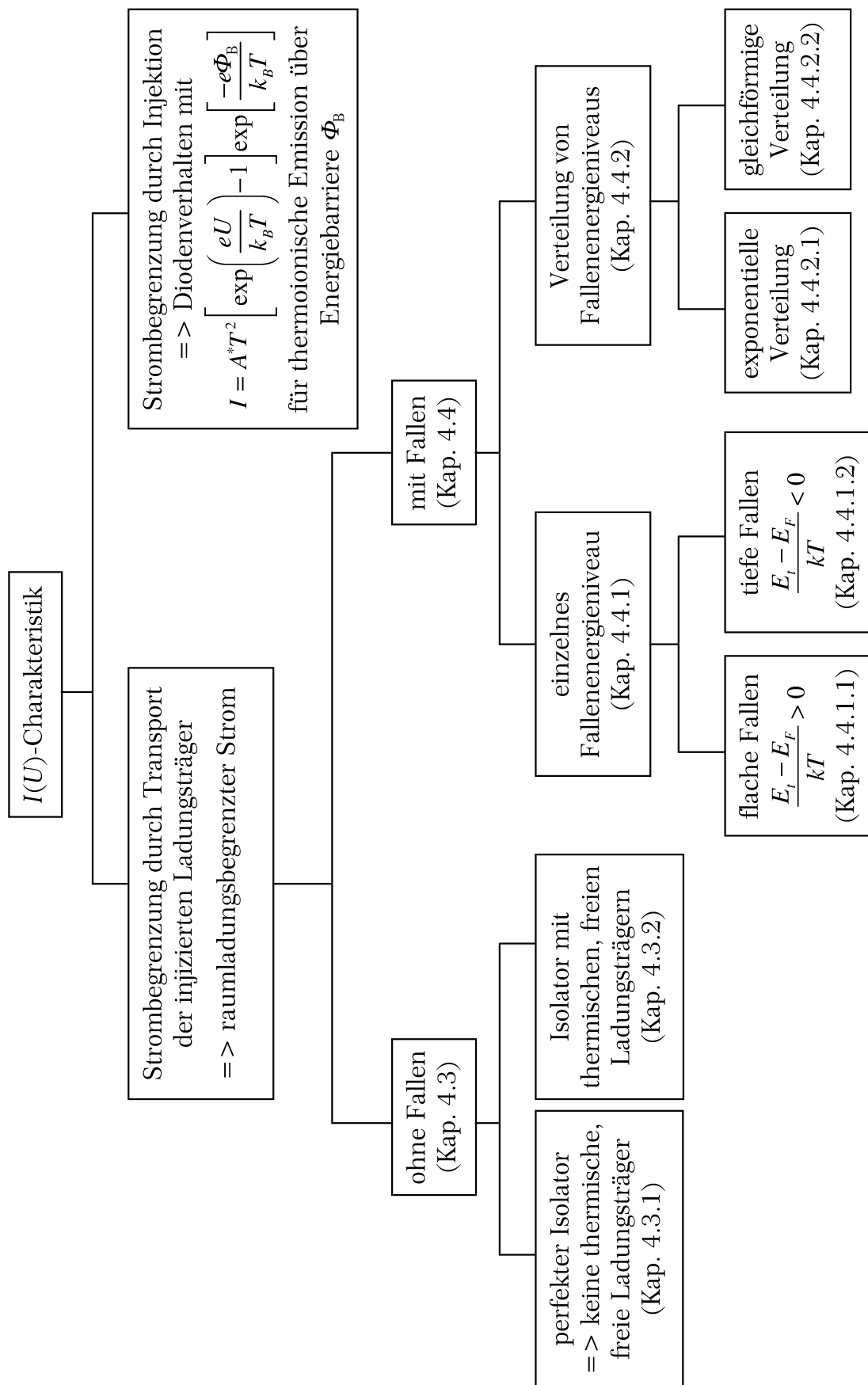


Diagramm 4.1 Systematische Darstellung der Kennlinienmodelle. Bei den Modellen die eingehender dargestellt werden, sind die Kapitelnummern angegeben.

Bei der Behandlung von $I(U)$ -Kennlinien sind zunächst zwei Grenzfälle voneinander zu unterscheiden. Zum einen kann der Stromtransport durch die Injektion von Ladungsträgern aus einer Elektrode in das zu untersuchende Material bestimmt sein. Hierbei sind die energetischen Verhältnisse an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Material in Form einer von den Ladungsträgern zu überwindenden Energiebarriere Φ_B von entscheidender Bedeutung. Solche Verhältnisse liegen häufig bei Metall/Halbleiterkontakten vor und führen zu dem bekannten Diodenverhalten, bei dem die Stromdichte J exponentiell mit der angelegten Durchlaßspannung U ansteigt und ebenfalls exponentiell mit zunehmender Barrierenhöhe Φ_B abfällt. In Sperrichtung ergibt sich nur eine kleine Sperrstromdichte J_s , die spannungsunabhängig ist. Der Stromdichte/Spannungszusammenhang lautet nach der thermoionischen Emissionstheorie [Sze81]:

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{eU}{kT} \right) - 1 \right] \quad \text{mit} \quad J_s = A^* T^2 \exp \left[-\frac{e\Phi_B}{kT} \right] \quad (4.1)$$

mit der Temperatur T , der Boltzmann-Konstanten k und der effektiven Richardson-Konstante A^* . Sie ist definiert als:

$$A^* = \frac{m^*}{m_0} A \quad (4.2)$$

mit der freien Elektronenmasse m_0 , der effektiven Elektronenmasse m^* und der Richardson-Konstante A für freie Elektronen:

$$A = \frac{4\pi e m_0 k^2}{h^3} = 1,2 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}^2 \text{K}^2} \quad (4.3)$$

Kennzeichnend für diesen Typus ist ein hohes Gleichrichtungsverhältnis zwischen den Stromdichten in Durchlaß- und Sperrichtung von bis zu 10^9 . Da die in dieser Arbeit auftretenden Kennlinien nicht von dieser Art sind, wird hier auf eine detailliertere Behandlung verzichtet.

Eine völlig anderer Kennlinientyp tritt auf, wenn die Injektionsfähigkeit der Elektrode aufgrund einer geringen Energiebarriere Φ_B sehr groß ist, jedoch der Stromfluß durch den Transport der Ladungsträger innerhalb des Isolator- oder Halbleitervolumens begrenzt ist. Dieser Fall wird als raumladungsbegrenzter Stromtransport oder auch SCLC (space charge limited current) bezeichnet. Durch die geringe Leitfähigkeit von Isolatoren oder Semiisolatoren bauen die injizierten Ladungsträger im Bereich der Elektrode eine Raumladungszone auf und begrenzen dadurch die Injektionsrate des Kontakts.

Innerhalb dieser Klasse treten nun verschiedene Fälle des raumladungsbegrenzten Transports auf, die sich jeweils in den Eigenschaften des stromtransportierenden Materials unterscheiden. Wie in Diagramm 4.1 dargestellt, kann eine erste Differenzierung nach Isolatoren mit beziehungsweise ohne Fallenzustände für Ladungsträger getroffen werden. Materialien ohne Fallen können dabei entweder keinerlei freie Ladungsträger besitzen, und somit als ideale Isolatoren bezeichnet werden, oder bereits ohne Injektion bewegliche Ladungsträger aufweisen. Der nächste Schritt beinhaltet die Hinzunahme von Fallenzuständen innerhalb der Bandlücke mit der Unterscheidung in Fallen mit einer genau definierten energetischen Lage oder einer energetischen Verteilung der Fallenniveaus. Für die Energieverteilungen seien hier exemplarisch zwei Fälle herausgegriffen: die gleichförmige Energieverteilung mit konstanter Fallenzustandsdichte \mathcal{N}_T und die exponentielle Verteilung, bei der die Zustandsdichte exponentiell mit dem Energieabstand von der Bandkante abnimmt.

Bei einem einzelnen Fallenniveau sind zwei Typen von Fallenzuständen zu unterscheiden. Zum einen sind dies flache Fallen, die oberhalb der Energie des chemischen Potentials liegen und daher weitgehend unbesetzt sind, zum anderen tiefe Fallen, deren Energie kleiner ist als das chemische Potential. Diese sind daher vornehmlich mit Ladungsträgern gefüllt. Die $I(U)$ -Charakteristika dieser beiden Fallentypen unterscheiden sich sehr deutlich voneinander.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend das chemische Potential künftig als Fermienergie E_F bezeichnet wird.

In den folgenden Abschnitten werden die erwähnten Fälle etwas ausführlicher behandelt, um so einen Einblick in die Eigenschaften von Materialien und deren Auswirkung auf die Strom/Spannungskennlinie zu erhalten.

Der raumladungsbegrenzte Stromtransport tritt bei Materialien mit einer geringen Leitfähigkeit auf. Für solche Materialien werden im folgenden die Begriffe Isolator, Semiisolator oder Halbleiter gleichwertig benutzt.

4.2 Grundlagen für die Behandlung der Kennlinienproblematik

Die Theorie der Ladungsträgerinjektion in Isolatoren und des damit verbundenen raumladungsbegrenzten Stromtransports wurde im wesentlichen von Rose [Ros55] und Lampert [Lam56] entwickelt. Die Ausführungen in der vorliegenden Arbeit zu dieser Thematik orientieren sich an der sehr guten und übersichtlichen Darstellung im Buch von Lampert und Mark [Lam70].

Da im SCLC-Modell der Stromfluß ausschließlich volumenbestimmt ist und die Kontakteigenschaften vernachlässigt werden, sind an die Kontakte bestimmte Bedingungen zu stellen. Gute Darstellungen und Definitionen der notwendigen Kontakteigenschaften finden sich in [Mar62], [Hel67] und [Kao81]. Die Forderung nach einer hohen Injektionsfähigkeit wird von Elektroden erfüllt, bei denen die Angleichung der Fermienergien von Elektrode und Isolator eine Ladungsträgeranreicherung im Bereich der Kontaktfläche des Isolatorvolumens erzeugt. Diese Trägeranreicherung führt bei Stromfluß dazu, daß der Spannungsabfall über der Grenzschicht im Vergleich zum Spannungsabfall über der Isolatorschicht zu vernachlässigen ist.

Die Bezeichnungen ohmscher Kontakt, Injektionskontakt oder auch Anreicherungskontakt werden gleichwertig für Kontakte verwendet, die idealerweise eine beliebig hohe Injektionsfähigkeit besitzen und die obigen Bedingungen erfüllen. Die ohmsche Eigenschaft des Kontaktes bedeutet in diesem Zusammenhang jedoch nicht, daß die $I(U)$ -Kennlinie der Anordnung ohmsches Verhalten zeigen muß. Wie später noch gezeigt wird, hängt es der Stromdichte und den Eigenschaften des Isolatormaterials ab, ob ein ohmscher Kontakt zu einer Kennlinie führt, die zumindest einen ohmschen Bereich besitzt.

Somit ist der ohmsche deutlich vom neutralen Kontakt abzugrenzen. Beim Letztgenannten kommt es zu keinerlei Ladungsträgeraustausch zwischen den Materialien, so daß es auf beiden Seiten der Kontaktfläche zu keinen Verbiegungen der Energieniveaus kommt. Im Gegensatz dazu sind die Energieniveaus beim ohmschen Kontakt an der Grenzfläche durch die Raumladungszonen verbogen.

In Abbildung 4.1 sind die Energieverläufe dieser Kontaktart für Elektronen und Löcher dargestellt; zur deutlichen Unterscheidung ist in Abbildung 4.1c ein Verarmungskontakt für Elektronen skizziert. Entscheidend für die Bezeichnungen Anreicherung oder Verarmung ist dabei die Konzentration der Majoritätsladungsträger $n(0)$ an der Kontaktfläche im Verhältnis zur Gleichgewichtskonzentration n_0 im Volumen.

Für einen elektroneninjizierenden Kontakt an der Stelle $x=0$ bedeutet dies :

$$n(x=0) > n_0 \quad (4.4)$$

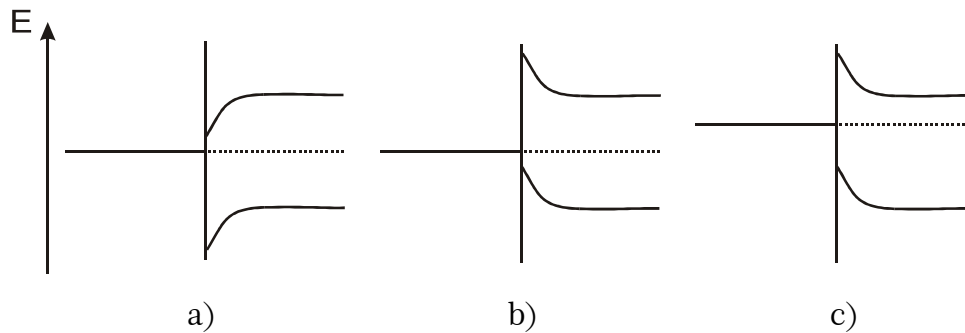


Abbildung 4.1 a) Anreicherungskontakt für Elektronen b) Anreicherung von Löchern c) Verarmung von Elektronen; a) und b) sind Injektionskontakte, c) ist ein Sperrkontakt.

Wird nun durch eine angelegte Spannung ein Stromfluß durch die Probe erzeugt, so ändert sich der Energieverlauf $E(x)$ innerhalb des Isolators und es tritt bei höheren Stromdichten das für den raumladungsbegrenzten Transport so charakteristische Energieextremum nahe des injizierenden Kontakts auf (Maximum für e^- , Minimum für h^+). Die energetischen Verhältnisse für Elektronen sind in Abbildung 4.2 gezeigt.

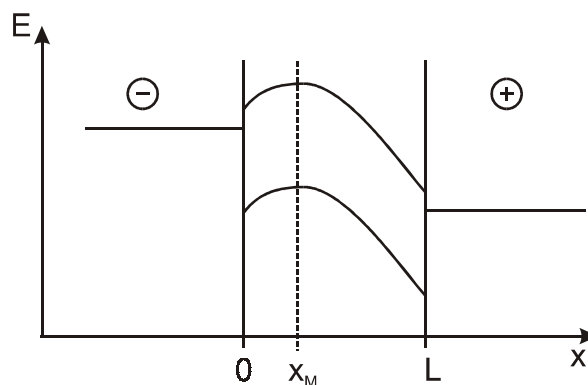


Abbildung 4.2 Auftreten eines Energiemaximums für Elektronen vor der Kathode bei Stromfluß.

Dem Extremum bei $x=x_M$ kommt besondere Bedeutung zu, da an dieser Stelle nach

$$\mathcal{E}(x) = \frac{dE(x)}{e dx} \quad \text{mit} \quad E(x) = -e\varphi(x) \quad \text{und} \quad \mathcal{E}(x) = -\frac{d\varphi(x)}{dx} \quad (4.5)$$

die elektrische Feldstärke $\mathcal{E}(x_M)=0$ ist und somit $x=x_M$ als virtuelle Kathode angesehen werden kann. Im Bereich $0 < x < x_M$ herrscht durch die aufgebaute Raumladung ein elektrisches Feld, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist.

Dadurch ergibt sich ein elektronischer Driftstrom hin zu $x=0$, der aber wegen der relativ geringen Potentialänderung zwischen x_M und $x=0$ nur klein ist. Diesem Driftstrom ist ein starker Diffusionsstrom entgegengerichtet, der durch die Tatsache $n(0) \gg n(x_M)$ bewirkt wird. Die Diffusionszone vor der virtuellen Kathode sorgt dafür, daß an $x=x_M$ ein wesentlicher Überschuß an Ladungsträgern $n(x_M) \gg n_0$ existiert. Solange diese Bedingung erfüllt ist, bestimmt alleine die Driftzone $x_M < x < L$ das Kennlinienverhalten und der raumladungsbegrenzte Stromtransport tritt auf. Bei kleinen Strömen wird $n(x_M) \approx n_0$, so daß die virtuelle Kathode nicht mehr als Ladungsträgerreservoir dient und ein ohmscher Transport der vorhandenen Gleichgewichtsladungsträger erfolgt.

Bei wachsender Stromdichte rückt das Energiemaximum näher zu $x=0$, so daß die Näherung $\mathcal{E}(x_M)=0=\mathcal{E}(0)$ sinnvoll ist. Dadurch wird die Driftzone auf die gesamte Probenlänge von $x=0$ bis $x=L$ ausgedehnt. Für die weitere Kennlinienbehandlung wird die Diffusionszone vernachlässigt und nur die Driftzone betrachtet.

Eine weitere sehr wichtige Näherung ist die Vernachlässigung des Diffusionsbeitrages in der Driftzone. Eine Rechtfertigung dieser Behauptung liefern zum Beispiel Mark [Mar62] und Schilling [Sch67]. Diese soll hier kurz dargestellt werden.

Es gelten folgende Zusammenhänge für die Feldstromdichte J_F

$$J_F = -e\mu n(x)\mathcal{E}(x) \quad (4.6)$$

und die Diffusionsstromdichte J_D :

$$J_D = eD \frac{dn(x)}{dx} \quad (4.7)$$

Mit der Einsteinbeziehung für die Diffusionskonstante $D = \mu kT / e$ lautet das Verhältnis der Stromdichten:

$$\frac{J_D}{J_F} = -\frac{kT}{e\mathcal{E}(x)n(x)} \frac{dn(x)}{dx} \quad (4.8)$$

Wesentlich in (4.8) ist die Variation der Ladungsträgerdichte $n(x)$ innerhalb der Probe. Bei der Untersuchung verschiedener Modelle aus Abbildung 4.1 zeigt sich, daß $n(x)$ sich mit einer Potenz a von x ändert:

$$n(x) \propto x^{-a} \quad (4.9)$$

Für den idealen Isolator ist $a=1/2$, für eine exponentielle Fallenverteilung gilt $a=l/(l+1)$ mit $l>1$. Damit ist $1/2 \leq a < 1$, so daß hier im Vergleich zu einer exponentiellen Abhängigkeit nur eine schwache Ortsabhängigkeit von $n(x)$ vorliegt.

Somit ergibt sich aus (4.8) mit (4.9):

$$\frac{J_D}{J_F} = \frac{kTa}{ex\mathcal{E}(x)} \quad (4.10)$$

Für $a=1$, bei Ersetzung von x durch die Probendicke L und mit der angelegten Spannung $U = L\mathcal{E}(L)$ wird bei Raumtemperatur ab einer Spannung von $U=0,025$ V der Feldstrom größer als der Diffusionsstrom. Bei Spannung deutlich oberhalb dieser Grenze ist damit die Vernachlässigung des Diffusionsanteils am raumladungsbegrenzten Strom gerechtfertigt.

Werden sehr hohe Stromdichten erreicht, so kann für reale Proben die begrenzte Injektionsfähigkeit des Kontakts deutlich werden, wodurch sich der Kontakt dann nicht mehr ohmsch verhält. Die bislang nicht relevanten Grenzflächenmechanismen zeigen sich dann dadurch, daß der Anstieg des Stromes nicht mehr so steil erfolgt wie erwartet oder sich eine Sättigung des Stromes einstellt.

Zusammenfassend sind hier nochmals die Bedingungen dargestellt, unter denen die nun folgenden Modelle entwickelt werden:

- A) Der Stromfluß wird nur von einer Ladungsträgersorte getragen.
- B) Freie Ladungsträger und Ladungsträger in Fallen befinden sich im thermischen Gleichgewicht.
- C) Räumlich homogene Fallenverteilung in der Probe.
- D) Eindimensionale Betrachtung (gültig für planparallele Elektroden)
- E) Ladungsträgerbeweglichkeit μ ist unabhängig von elektrischer Feldstärke \mathcal{E} .
- F) Unbegrenzte Injektionsfähigkeit des Kontakts, d.h.
 - Randbedingung für $n(x)$: $n(0)=\infty$
 - Randbedingung für $\mathcal{E}(x)$: $\mathcal{E}(0)=0$

Die letzte Bedingung führt zwar an der Kathode zu einer unphysikalischen Ladungsträgerdichte, liefert jedoch in der theoretischen Beschreibung das richtige Ergebnis. Bis auf extrem dünne Proben ist gewöhnlich das Transportgebiet ausreichend lang, so daß die Eigenschaften ohnehin durch das angesprochene Driftgebiet bestimmt werden und daher die Verhältnisse nahe bei der Elektrode keinen Einfluß haben. Welche Auswirkungen die Einbeziehung des Diffusionsstromes und der begrenzten Injektionsfähigkeit des Kontakts haben, zeigt Pope [Pop99a].

Für die nun folgende mathematische Beschreibung der Kennlinienmodelle sind einige Grundgleichungen notwendig, die hier zusammengestellt sind. Da die Kennlinienproblematik als eindimensionaler Fall behandelt wird, sind die Größen J und U Skalare. Zur Vereinfachung soll im folgenden eine Vorzeichenkonvention verwendet werden, bei der eine positive Feldstärke zu einer positiven Stromdichte

führt. Dies entspricht einer Verwendung der technischen Stromrichtung für den Feldstrom, der aufgrund der Vernachlässigung des Diffusionsstroms die einzige Stromkomponente darstellt. Der Gebrauch der technischen Stromrichtung führt für die Kennlinienmodelle zu keinerlei Einschränkung.

Kontinuitätsgleichung für die Stromdichte:

$$J = e\mu n(x)\mathcal{E}(x) = \text{konst} \quad (4.11)$$

Hierbei wurde bereits berücksichtigt, daß der Gesamtstrom ein reiner Feldstrom ist.

Eindimensionale Poisson-Gleichung:

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = (n(x) - n_0) + \sum_j (n_{vj}(x) - n_{vj,0}) \quad (4.12)$$

mit der ortsabhängigen Gesamtkonzentration an freien Elektronen $n(x)$. $n(x)$ ist dabei die Summe der konstanten Gleichgewichtskonzentration n_0 von Elektronen im Volumen und der Dichte der injizierten Elektronen $n_i(x)$. Die Größen $n_{vj}(x)$ und $n_{vj,0}$ bezeichnen dementsprechend die ortsabhängige Gesamtdichte der gefüllten Fallen und die Gleichgewichtskonzentration der besetzten Fallen im Materialvolumen; dabei steht der Index j für einen Fallenzustand j bei der Energie E_{vj} . Mit der Summierung über j können mehrere energetisch unterschiedliche Fallenniveaus berücksichtigt werden, oder bei Ersetzung der Summe durch eine Integration auch energetische Verteilungen. Für die eindeutige Lösung der Poisson-Gleichung (4.12) ist noch die Randbedingung für die elektrische Feldstärke am Ort des Injektionskontaktes $x=0$ zu beachten:

$$\mathcal{E}(0) = 0 \quad (4.13)$$

4.3 I(U)-Kennlinie für den fallenfreien Isolator

4.3.1 I(U)-Kennlinie des idealen Isolators

Mit den obigen Grundlagen läßt sich nun die Strom-Spannungscharakteristik für einen idealen Isolator berechnen. Dieser besitzt keine frei beweglichen Ladungsträger und keine Fallenzustände. Somit gilt:

$$n_0 = n_t(x) = n_{t,0} = 0 \quad (4.14)$$

Damit ergibt sich für die Poisson-Gleichung (4.12):

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) \quad (4.15)$$

Aus (4.11) folgt für die Elektronenkonzentration:

$$n(x) = \frac{J}{e\mu\mathcal{E}(x)} \quad (4.16)$$

Mit (4.15) und (4.16) lautet die zu lösende Differentialgleichung für dieses Problem:

$$\mathcal{E}(x) \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = \frac{J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu} \quad (4.17)$$

Die Integration von (4.17) unter Beachtung der Randbedingung (4.13) ist einfach auszuführen und ergibt die elektrische Feldstärke:

$$\mathcal{E}(x) = \sqrt{\frac{2J}{\epsilon_0 \epsilon_r \mu}} x \quad (4.18)$$

Eine weitere Integration von (4.18) über die Probendicke $0 \leq x \leq L$ liefert für den Spannungsabfall:

$$U = \int_0^L \mathcal{E}(x) dx = \sqrt{\frac{8J}{9\epsilon_0 \epsilon_r \mu}} L^3 \quad (4.19)$$

Das Endergebnis für die I(U)-Kennlinie des idealen Isolators lautet somit:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (4.20)$$

Gleichung (4.20) ist unter dem Namen quadratisches Mott-Guerney-Gesetz oder auch Child'sches Gesetz für Festkörper bekannt.

Als weiterer Punkt kann aus (4.18) mit (4.16) die ortsabhängige Elektronenkonzentration $n(x)$ bestimmt werden:

$$n(x) = -\frac{1}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r J}{2\mu x}} \quad (4.21)$$

Durch (4.21) ist die Abschätzung für a gerechtfertigt, die mit (4.9) und (4.10) zur Vernachlässigung des Diffusionsbeitrages bei höheren Spannungen geführt hat.

4.3.2 $I(U)$ -Kennlinie des Isolators mit freien Ladungsträgern

Die Hinzunahme von freien Ladungsträgern beim fallenfreien Isolator führt zur Poisson-Gleichung dieses Falles:

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) - n_0 \quad (4.22)$$

Ein qualitatives Ergebnis des Kennlinienverhaltens läßt sich durch die Betrachtung zweier Grenzfälle gewinnen:

- Für $n(x) \gg n_0$ liegt der Fall des idealen, fallenfreien Isolators vor. Dieser tritt bei höheren Stromdichten auf.
- Für $n(x) \approx n_0$ resultiert aus (4.22) $\mathcal{E}(x) = \text{konst}$; damit ergibt die Kontinuitätsgleichung (4.11) einen linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte und elektrischer Feldstärke bzw. Spannung:

$$J = e\mu n_0 \mathcal{E} \quad \text{bzw.} \quad J = e\mu n_0 \frac{U}{L} \quad (4.23)$$

Gleichung (4.23) ist nichts anderes als das ohmsche Gesetz, das für diesen Fall bei geringen Strömen gültig ist. Die Verwendung der Randbedingung $\mathcal{E}(0) = 0$ führt in diesem Fall zu dem falschen Ergebnis $\mathcal{E}(x) = 0$, da diese von $n(0) = \infty$ abgeleitet wurde, hier aber $n(x) = \text{konst} = n_0$ gilt.

Zusammenfassend ist also eine $I(U)$ -Kennlinie mit ohmschem Charakter bei geringen Spannungen und quadratischem Stromanstieg bei höheren Spannungen zu erwarten.

Für das weitere Vorgehen zur genauen Berechnung der Kennlinie schlagen Lampert und Mark die Transformation der physikalischen Größen x , $\mathcal{E}(x)$ und $U(x)$ in dimensionslose Variablen vor.

Die Transformationsvorschriften lauten:

$$u = \frac{n_0}{n(x)} = \frac{en_0\mu\mathcal{E}(x)}{J} \quad w = \frac{e^2n_0^2\mu x}{\varepsilon_0\varepsilon_r J} \quad v = \frac{e^3n_0^3\mu^2 U(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r J^2} \quad (4.24)$$

Der Index a bei u , v und w wird verwendet, wenn in (4.24) $x=L$ gesetzt wird. Damit wird angezeigt, daß die Verhältnisse am Ende des Transportgebiets betrachtet werden. Dieses Vorgehen wird bei der Rücktransformation angewendet.

Für die Rückrechnung in physikalische Größen gilt:

$$J = \frac{e^2n_0^2\mu L}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{1}{w_a} \quad U = \frac{en_0L^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{v_a}{w_a^2} \quad (4.25)$$

Die Poisson-Gleichung (4.22) lautet somit in den dimensionslosen Variablen:

$$\frac{u}{1-u} du = dw \quad (4.26)$$

Eine einfache Integration führt auf die Lösung:

$$w = -u - \ln(1-u) \quad (4.27)$$

Diese Lösung erfüllt die aus (4.13) mit (4.24) abgeleitete neue Randbedingung:

$$u(w=0) = 0 \quad (4.28)$$

Eine weitere Integration ergibt das dimensionslose Potential v :

$$v = \int_0^w u dw = \int_0^u u \left(\frac{dw}{du} \right) du = -\frac{u^2}{2} - u - \ln(1-u) \quad (4.29)$$

Es zeigt sich, daß eine geschlossene Darstellung der Kennlinie in der Form $I(U)$ bzw. $v(w)$ nicht möglich ist und statt dessen die Parameterdarstellung

$$J \propto \frac{1}{w(u)} \quad U \propto \frac{v(u)}{w^2(u)} \quad (4.30)$$

mit dem Parameter u verwendet werden muß. Aus (4.24) geht hervor, daß u im Wertebereich $0 < u \leq 1$ liegt. Physikalisch gesehen ist durch die Transformation nun nicht mehr die Ortsvariable x unabhängig, sondern die elektrische Feldstärke \mathcal{E} ; der Ort x und das Potential U sind damit abhängige Größen von \mathcal{E} .

Eine doppelt-logarithmische Darstellung der universellen Kennlinie in den dimensionslosen Parametern ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Alle Kennlinien in dieser Arbeit sind in doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt, da nur diese Art der Skalierung die erforderliche Dynamik besitzt und des weiteren bietet sie den Vorteil, den Exponenten der Spannung direkt aus der Steigung ablesen zu können.

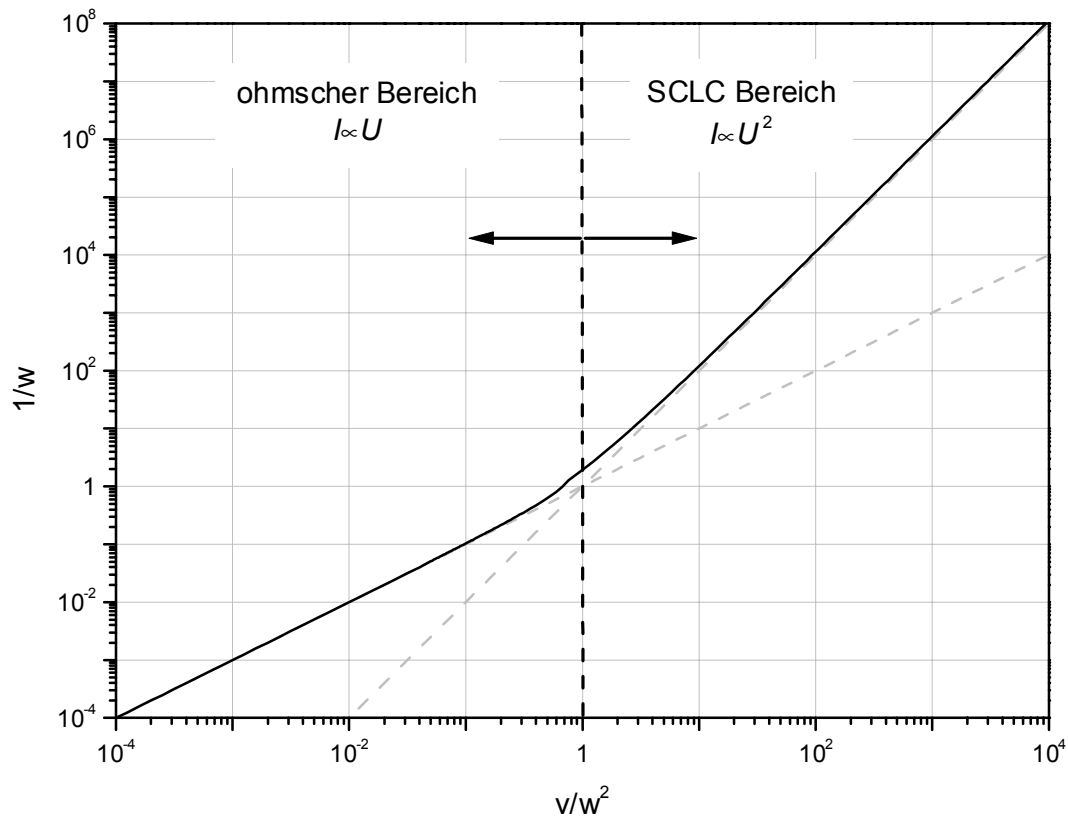


Abbildung 4.3 Log-log-Auftragung der universellen Kennlinie des Isolators mit thermischen Ladungsträgern, zusätzlich sind der ohmsche Bereich mit Steigung 1 und der quadratische SCLC-Bereich mit Steigung 2 eingezeichnet.

Wie bereits durch die einfache Näherungsbetrachtung zu Beginn dieses Abschnitts gezeigt, existieren zwei unterschiedliche Bereiche der Kennlinie: für geringe Ströme ein ohmscher Zweig, bei höheren Strömen der raumladungsbegrenzte Transport. Die Spannung U_t , bei der der Übergang vom ohmschen zum raumladungsbegrenzten Transport erfolgt, läßt sich relativ einfach aus der Betrachtung der Transitzeit und der dielektrischen oder ohmschen Relaxationszeit ableiten. Die Ladungsträger benötigen zum Durchqueren der Probe die Transitzeit t_t ; sie beträgt:

$$t_t = \frac{L^2}{\mu U} \quad (4.31)$$

Die ohmsche Relaxationszeit t_Ω definiert die Zeit, nach der eine zeitliche Störung der Ladungsträgerdichte auf $1/e$ der Störamplitude abgeklungen ist:

$$t_\Omega = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{en_0 \mu} \quad (4.32)$$

Die Übergangsspannung U_t ergibt sich, wenn die Transitzeit gleich der ohmschen Relaxationszeit ist und lautet somit:

$$U_t = \frac{n_0 e L^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4.33)$$

Anschaulich bedeutet dies, daß bei geringen Spannungen die Dichtestörung innerhalb der Transitzeit abgebaut werden kann. Da sie somit die Austrittselektrode nicht erreicht, gilt dort $n(L) \approx n_0$, so daß ohmsches Verhalten vorliegt. Bei hohen Spannungen wird die Dichtestörung innerhalb der Probe nicht wesentlich reduziert, wodurch das gesamte Probenvolumen von den injizierten Ladungsträgern "überschwemmt" wird. Als Folge daraus stellt sich der raumladungsbegrenzte Transport ein.

4.4 I(U)-Kennlinie des Isolators mit Fallen

Im nun folgenden Abschnitt werden die Modelle dargestellt, die das Kennlinienverhalten eines Isolators beschreiben, der Fallenzustände für bewegliche Ladungsträger besitzt. Der Begriff Fallenzustand wird für chemische Verunreinigungen und strukturelle Kristalldefekte verwendet, die unbesetzte Energieniveaus innerhalb der Energielücke des Materials erzeugen. Diese Fallenniveaus sind in der Lage bewegliche Ladungsträger einzufangen und beeinflussen daher sowohl die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit als auch die Ladungsdichteverteilung innerhalb einer Probe.

Befinden sich alle vorkommenden Fallenzustände bei der gleichen Energie, so existiert nur ein Fallenniveau E_t . Die monoenergetischen Fallen können je nach ihrer relativen Lage zum Quasi-Fermieniveau $E_F(x)$ in flache und tiefe Fallen unterschieden werden.

$$\text{Flache Fallen:} \quad \frac{E_t - E_F(x)}{kT} > 0 \quad (4.34)$$

$$\text{Tiefe Fallen:} \quad \frac{E_t - E_F(x)}{kT} < 0 \quad (4.35)$$

Die Quasi-Fermienergie $E_F(x)$ ist durch die ortsabhängigen Trägerdichten $n(x)$ definiert und wird zur Beschreibung von Nichtgleichgewichtsvorgängen verwendet. Im Gegensatz zur eigentlichen Fermienergie $E_{F,0}$, die eine thermodynamische Gleichgewichtsgröße ist, nimmt sie im allgemeinen für Elektronen und Löcher unterschiedliche Werte an. Bei der Betrachtung von Fallenzuständen für Elektronen werden die Fallen auf das Quasi-Ferminiveau der Elektronen bezogen.

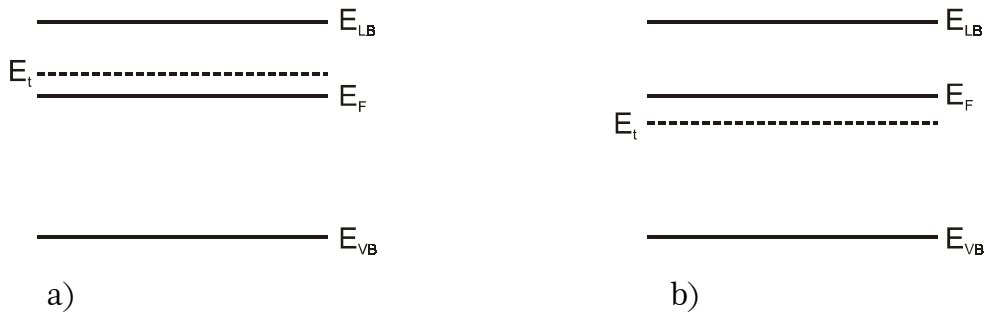


Abbildung 4.4 Energetische Lage eines a) flachen b) tiefen Fallenniveaus für Elektronen.

Zur genaueren Untersuchung der Auswirkungen von Fallenzuständen auf die $I(U)$ -Kennlinie ist es notwendig, die Besetzungsdichten der Fallen zu betrachten.

Für die Gleichgewichtskonzentration an freien Elektronen n_0 ergibt sich für nicht-entartete Halbleiter und Isolatoren:

$$n_0 = N_{\text{LB}} \exp\left(\frac{E_{\text{F},0} - E_{\text{LB}}}{kT}\right) \quad (4.36)$$

N_{LB} steht hier für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband, $E_{\text{F},0}$ für die Fermienergie im thermodynamischen Gleichgewicht ohne Stromfluß. Der Index 0 bezeichnet immer die entsprechenden Gleichgewichtsgrößen.

Die Konzentration der mit Elektronen gefüllten Fallen $n_{t,0}$ folgt der Fermi-Dirac-Statistik und lautet für den Gleichgewichtsfall:

$$n_{t,0} = \frac{N_t}{1 + 1/g \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_{\text{F},0}}{kT}\right)} \quad (4.37)$$

mit der Fallenkonzentration N_t und dem Entartungsfaktor g , der die Anzahl der möglichen Besetzungszustände pro einzelner Falle angibt. Der Wert $g=2$ ergibt sich zum Beispiel, wenn das Fallenniveau ein Elektron mit seinen zwei möglichen Spineinstellungen aufnehmen kann. Die ortsabhängigen Dichten bei stationärem Stromfluß lauten dementsprechend:

$$n(x) = N_{\text{LB}} \exp\left(\frac{E_{\text{F}}(x) - E_{\text{LB}}}{kT}\right) \quad (4.38)$$

und

$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + 1/g \cdot \exp\left(\frac{E_t - E_{\text{F}}(x)}{kT}\right)} \quad (4.39)$$

Die Formeln für die Gleichgewichtskonzentrationen (4.36) und (4.37) unterscheiden sich von den Dichten bei stationärem Stromfluß (4.38) und (4.39) nur dadurch, daß im Nichtgleichgewicht das konstante Fermienergie $E_{F,0}$ durch das Quasi-Fermienergie $E_F(x)$ ersetzt wird. Bei Stromfluß durch die Probe werden die Ladungsträgerkonzentration $n(x)$, die Dichte der besetzten Fallen $n_t(x)$ und das damit verbundene Quasi-Fermienergie ortsabhängig.

4.4.1 Modelle für ein einzelnes Fallenniveau

4.4.1.1 Kennlinie für flache Fallen

Nach der Definition (4.34) für flache Fallen liegt die Fallenenergie um mehr als kT oberhalb des Quasi-Fermienergies. Mit dieser Definition und den Dichten für Elektronen $n(x)$ (4.38) und gefüllte Fallen $n_t(x)$ (4.39) kann das Verhältnis θ dieser beiden Größen berechnet werden:

$$\theta = \frac{n(x)}{n_t(x)} = \frac{N_c}{gN_t} \exp\left(\frac{E_t - E_{LB}}{kT}\right) = \text{konst} \quad (4.40)$$

Da in (4.40) nur konstante Größen vorkommen, ist auch θ konstant und damit unabhängig von Ort und Stromdichte, solange die Bedingung (4.34) für flache Fallen erfüllt wird. Wenn die Fallen nicht zu dicht unterhalb der Leitungsbandkante liegen, ist $E_{LB} - E_t \gg kT$ und somit $\theta \ll 1$.

Die Situation des Isolators mit flachen Fallen läßt sich also dadurch beschreiben, daß sehr viele Ladungsträger in Fallen gefangen sind und nur relativ wenige freie Träger für den Transport zur Verfügung stehen.

Die Poisson-Gleichung für den Isolator mit thermischen Ladungsträgern und flachen Fallen lautet für ein diskretes Fallenniveau E_t nach (4.12):

$$\frac{\varepsilon}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) - n_0 + n_t(x) - n_{t,0} \quad (4.41)$$

Die Darstellung von (4.41) in den dimensionslosen Variablen lautet:

$$\frac{du}{dw} = \frac{1}{u} - 1 + \frac{B}{1 + Cu} - \frac{B}{1 + C} \quad (4.42)$$

mit den Abkürzungen: $B = \frac{N_t}{n_0} \quad C = \frac{N}{gn_0}$ (4.43)

und $N = N_{LB} \exp\left(\frac{E_t - E_{LB}}{kT}\right) = \left(\frac{N_t}{n_{t,0}} - 1\right) gn_0$ (4.44)

Die zweite Darstellung von N in (4.44) ergibt sich aus den Definitionen für n_0 und $n_{t,0}$ in (4.36) und (4.37).

Die analytische Lösung von (4.42) in den dimensionslosen Variablen aus (4.24) wurde von Lampert erstmals berechnet [Lam56] und in aufbereiteter Form in [Lam70] dargestellt.

Die genaue Durchführung der Berechnungen bietet wenig Einsichten in die physikalischen Vorgänge; daher soll an dieser Stelle nur das Endergebnis in Form einer Kennliniendarstellung diskutiert werden. Die Berechnung der Kennlinie in Abbildung 4.5 erfolgte durch numerische Integration von (4.42), wodurch $w(u)$ bestimmt wurde, und einer zweiten Integration zum Erhalt des Potentialintegrals $v = \int u dw = \int u(dw/du)du$. Die Kennlinie ist als log-log-Auftragung von $1/w$ über v/w^2 gezeichnet.

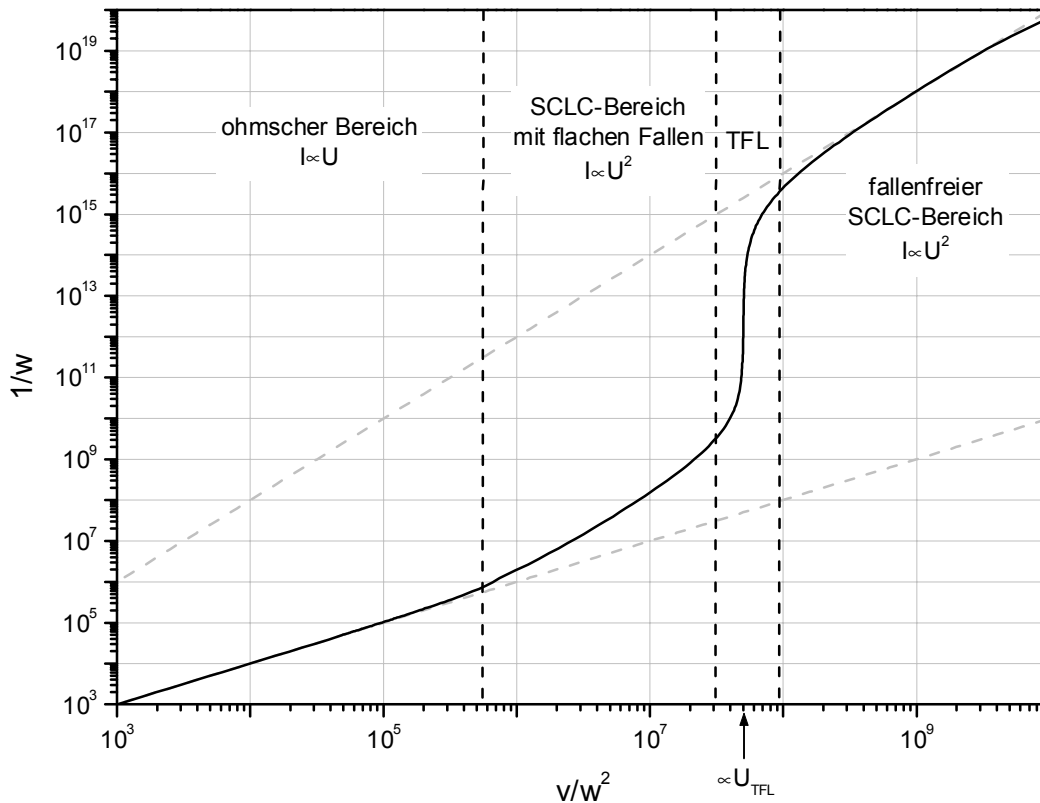


Abbildung 4.5 Universelle Kennlinie eines Isolators mit flachem Fallenniveau. Die grauen Linien zeigen ohmsches und fallenfreies SCLC-Gesetz.

In Abbildung 4.5 sind sehr deutlich vier Bereiche der Kennlinie zu unterscheiden:

1. Für sehr kleine Stromdichten ist die Störung der Ladungsträgerdichte durch die injizierten Träger noch zu vernachlässigen, so daß $n(x) \approx n_0$ ist und somit für diesen Bereich das ohmsche Gesetz (4.23) gilt. Es tragen hier nur die thermisch generierten Ladungsträger zum Stromtransport bei.
2. Bei mittleren Stromdichten ist $n(x) \gg n_0$ und somit die Bedingung für raumladungsbegrenzten Transport erfüllt. Das Vorhandensein noch freier flacher Fallen führt allerdings dazu, daß nach (4.40) nur ein geringer Anteil θ der injizierten Ladungsträger als freie Träger für den Transport zur Verfügung steht; der Großteil der Ladungsträger füllt die noch freien Fallenzustände auf. Als Konsequenz des hohen Anteils gebundener Ladungsträger erfolgt der Aufbau der Raumladung und somit der Übergang vom ohmschen zum SCLC-Bereich erst bei höheren Spannungen als beim fallenfreien Isolator. Für diesen Teil der Kennlinie gilt das raumladungsbegrenzte Transportgesetz für flache Fallen:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon_0 \epsilon_i \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (4.45)$$

Der Einfluß der flachen Fallen kann durch Vergleich mit (4.20) als Reduzierung der fallenfreien Beweglichkeit μ auf die effektive Beweglichkeit $\mu_{\text{eff}} = \theta \mu$ angesehen werden. Es sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, daß der SCLC-Bereich für flache Fallen mit $J \propto U^2$ nur aufgrund des konstanten Verhältnisses θ von freien zu gebundenen Ladungsträgern ausgebildet wird.

3. Dem SCLC-Bereich der flachen Fallen schließt sich ein annähernd senkrechter Stromanstieg an. Hier tritt bei der Spannung U_{TFL} (TFL: trap filled limit) die Situation ein, daß alle Fallen mit Ladungsträgern besetzt sind und nun jedes injizierte Elektron zum Strom beiträgt, wodurch der Strom bei geringer Spannungserhöhung stark zunimmt. Der Stromsprung erfolgt bis zu dem Maximalstrom, der bei dieser Spannung durch das fallenfreie SCLC-Gesetz (4.20) gegeben ist und der in solchen Systemen nicht überschritten werden kann. Die vollständige Auffüllung der Fallen bei U_{TFL} bedeutet, daß das Quasi-Ferminiveau $E_{\text{F}}(x)$ die Fallenenergie E_i durchläuft und somit die Näherung der flachen Fallen aus (4.34) nicht mehr gültig ist, wodurch die drastische Änderung im Kennlinienverhalten anschaulich wird.
4. Da oberhalb von U_{TFL} alle Fallenzustände besetzt sind, ist im letzten Teil der Kennlinie das bekannte raumladungsbegrenzte Transportgesetz für den fallenfreien Isolator gültig.

Sind mehrere diskrete Energieniveaus E_j flacher Fallen in der Bandlücke vorhanden, so zeigt die Kennlinie für jedes Energieniveau einen steilen Stromanstieg bei der zugehörigen Spannung $U_{\text{TFL},j}$.

Für alle verschiedenen Fallenkonstellationen, auch für die noch zu besprechenden, gilt, daß sich alle ergebenden Kennlinien zwischen der durch das ohmsche Gesetz definierten unteren Grenze und der durch den fallenfreien raumladungsbegrenzten Transport bestimmten oberen Grenze bewegen. Diese Grenzen sind in Abbildung 4.5 zur Verdeutlichung eingetragen.

4.4.1.2 Kennlinie für tiefe Fallen

Da nach (4.35) das Energieniveau der tiefen Fallen unterhalb der Quasi-Fermienergie liegt, ist mit (4.39) $n_t \approx N_t$, das heißt es sind beinahe alle Fallen gefüllt. Für die Gleichgewichtsdichte $p_{t,0}$ und die Dichte bei Stromfluß p_t der wenigen freien Fallen gilt mit (4.44):

$$p_{t,0} = N_t - n_{t,0} = \frac{N_t}{1 + g \exp\left(\frac{E_{F,0} - E_t}{kT}\right)} = \frac{N_t}{1 + g \frac{n_0}{N}} \quad (4.46)$$

und

$$p_t = N_t - n_t = \frac{N_t}{1 + g \exp\left(\frac{E_F(x) - E_t}{kT}\right)} = \frac{N_t}{1 + g \frac{n}{N}} \quad (4.47)$$

Die Bezeichnung der Dichten von freien Fallen mit p ergibt sich aus der Betrachtung, daß von Elektronen unbesetzte Fallen als mit Löchern gefüllt angesehen werden können. Mit den Gleichungen (4.46) und (4.47) kann nun ausgehend von (4.12) die Poisson-Gleichung des Isolators mit einem tiefen Fallenniveau aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} &= (n(x) - n_0) + (n_t(x) - n_{t,0}) \\ &= (n(x) - n_0) + (-p_t(x) + p_{t,0}) \\ &= (n(x) - n_0) + \left(-\frac{N_t N}{gn(x)} + \frac{N_t N}{gn_0} \right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

In den dimensionslosen Größen aus (4.24) lautet (4.48):

$$\frac{1}{1+A} \left(\frac{1}{1-u} - \frac{1}{1+Au} \right) du = dw \quad (4.49)$$

mit:

$$A = \frac{N_t N}{gn_0^2} = \frac{P_{t,0}}{n_0} \quad (4.50)$$

Die Lösung von (4.49) ist mit der üblichen Randbedingung $u=0$ für $w=0$ analytisch berechenbar und lautet:

$$w = \frac{1}{1+A} \left(-\ln(1-u) - \frac{\ln(1+Au)}{A} \right) \quad (4.51)$$

$$v = \frac{1}{1+A} \left[\left(-1 + \frac{1}{A} \right) u - \ln(1-u) + \frac{\ln(1+Au)}{A^2} \right] \quad (4.52)$$

Eine aus den Gleichungen (4.51) und (4.52) berechnete Kennlinie des Isolators mit tiefen Fallen ist in Abbildung 4.6 zusammen mit den Abhängigkeiten für ohmsches und SCLC-Gesetz dargestellt.

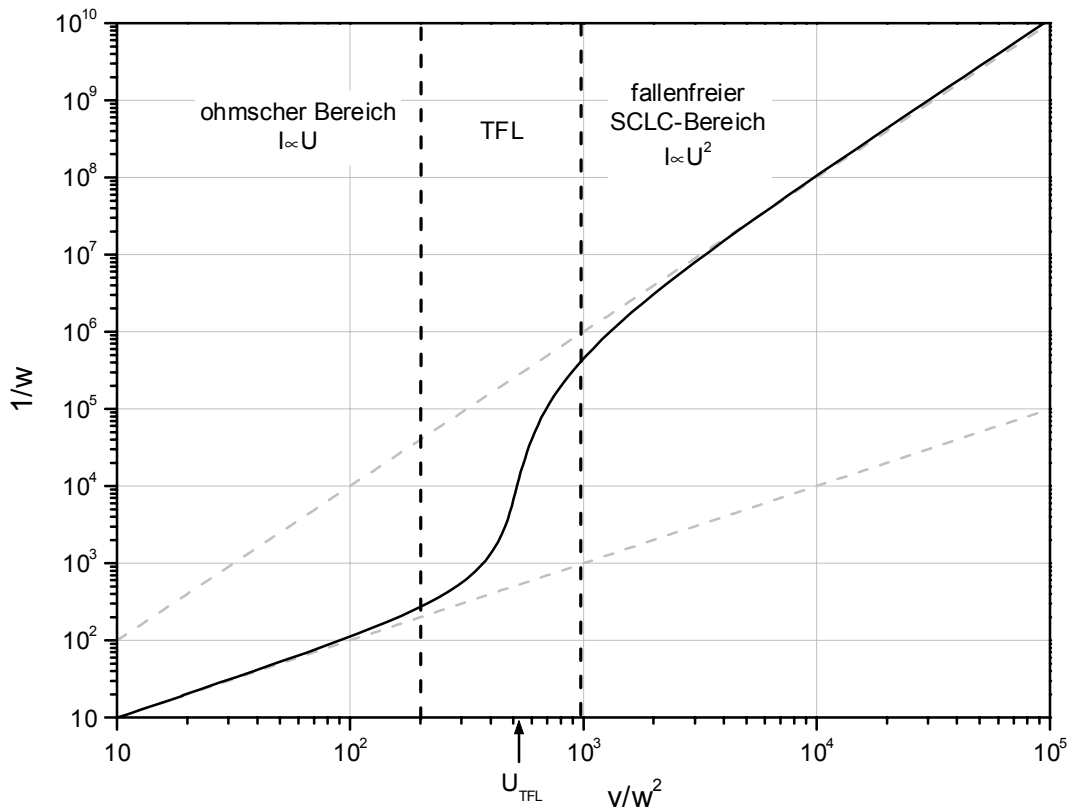


Abbildung 4.6 Universelle Kennlinie des Isolators mit einem tiefen Fallenniveau.

Der auffälligste Unterschied des Isolators mit tiefen Fallen zum Isolator mit flachen fallen aus Abbildung 4.5 besteht darin, daß die Kennlinie hier nur drei Bereiche in der Strom-Spannungscharakteristik zeigt:

1. Für geringe Stromdichten erfolgt der Transport nach dem ohmschen Gesetz. Die noch verbleibenden freien Fallen werden in zunehmendem Maße aufgefüllt.
2. Bei höheren Strömen sind bei U_{TFL} alle Fallen gefüllt, so daß auch hier wie bei den flachen Fallen ein steiler Anstieg des Stromes erfolgt. Diesem Anstieg ist keine Kennlinienzone mit quadratischer Stromabhängigkeit und reduzierter effektiver Beweglichkeit vorausgegangen, weil die dafür notwendige Bedingung (4.40) eines konstanten Verhältnisses θ zwischen Ladungsträgerdichte $n(x)$ und Dichte der an Fallen gebundenen Ladungsträger $n_t(x)$ hier nicht gilt. Da nach (4.39) für tiefe Fallen $n_t \approx N_t$ gilt, ändert sich das Verhältnis $n(x)/n_t(x)$ mit dem Injektionspegel, so daß sich keine konstante effektive Beweglichkeit wie bei den flachen Fallen einstellt.
3. Oberhalb von U_{TFL} gilt wegen der kompletten Füllung aller Fallen wieder die SCLC-Abhängigkeit des fallenfreien Isolators.

Es ist bemerkenswert, daß eine Identifizierung des vorliegenden Fallentyps bereits anhand des prinzipiell unterschiedlichen Verlaufes der Kennlinien für tiefe und für flache Fallen möglich ist, ohne daß Kenntnisse über die genauere Energielage oder die Fallenkonzentration erforderlich sind.

4.4.2 Energetische Verteilung von Fallenzuständen

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten Fallen besprochen worden sind, die bei einer genau definierten Energie E_t liegen, ist nun eine Erweiterung auf energetisch verteilte Fallenzustände angebracht. Dies deshalb, weil bei real vorkommenden Probensystemen ein energetisch sehr scharf definiertes Fallenniveau wohl eher sehr selten ist, jedoch energetische Verteilungen deutlich häufiger vorkommen dürften. Dies liegt zum Beispiel darin begründet, daß in realen Proben bereits eine spezielle chemische Verunreinigung je nach physikalischer Umgebung eine andere Fallenergie besitzt; die Umgebung kann dabei durch strukturelle Defekte variieren. Als Summe dieser unterschiedlichen Energien ergibt sich dann eine bestimmte energetische Verteilung der Fallenniveaus.

Im folgenden werden zwei wichtige Verteilungsfunktionen und die daraus resultierenden Kennlinien besprochen. Dies ist zum einen die gleichförmige Fallenverteilung mit einer konstanten Fallenzustandsdichte

$$\mathcal{N}_i(E) = \mathcal{N}_n = \text{konstant} \quad (4.53)$$

zum anderen die exponentielle Fallenverteilung:

$$\mathcal{N}_i(E) = \frac{N_t}{kTl} \exp\left(\frac{E - E_{LB}}{kTl}\right) \quad (4.54)$$

mit der Gesamtfallendichte N_t und dem Verteilungsparameter l , der die Variation der Zustandsdichte innerhalb des Energiebereichs kT bestimmt. Für kleine Werte von l variiert $\mathcal{N}_i(E)$ stark mit der Energie, für große l nur schwach.

Weiterhin findet auch die gaußsche Energieverteilung Verwendung:

$$\mathcal{N}_i(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(E - E_m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.55)$$

Darin bestimmt der Parameter σ die Breite der Gaußverteilung und E_m die Lage des Maximums. In Abbildung 4.7 ist eine Darstellung der exponentiellen und gaußschen Zustandsdichte gezeigt.

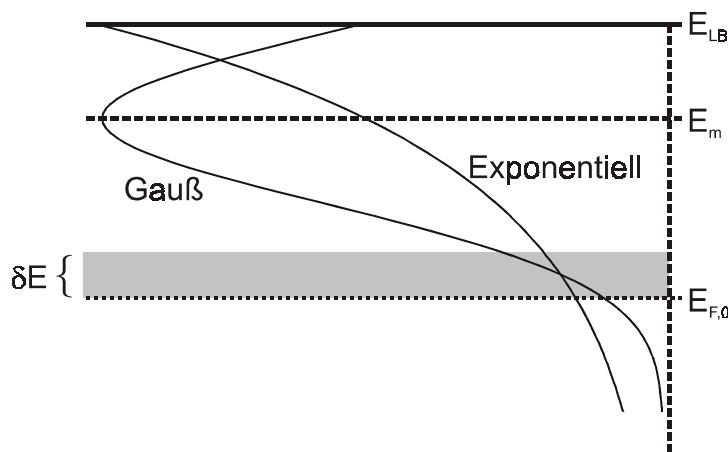


Abbildung 4.7 Schematische Darstellung der Zustandsdichten für exponentielle und gaußsche Verteilung mit Darstellung des Ferminiveaus $E_{F,0}$ und dem experimentell durch Spannungsänderung zugänglichen Bereich δE des Quasi-Ferminiveaus.

Experimentell sind die Kennlinien für exponentielle und gaußsche Fallenverteilung jedoch kaum unterscheidbar. Eine Begründung hierfür liefert zum Beispiel Pope [Pop99b]. Dazu ist zunächst die Energievariation δE des Quasi-Ferminiveaus $E_F(x)$ abzuschätzen, die im Experiment durch eine Änderung des Injektionspegels erreicht werden kann.

Für das Verhältnis von freien zu thermischen Ladungsträgern gilt mit (4.36) und (4.38):

$$\frac{n(x)}{n_0} = \exp\left(\frac{E_F(x) - E_{F,0}}{kT}\right) \quad (4.56)$$

Die größte Abweichung der Ladungsträgerkonzentration $n(x)$ vom Gleichgewichtswert n_0 ist sicherlich bei hohen Stromdichten zu erwarten, für die das fallenfreie SCLC-Gesetz (4.20) gilt:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^3} = e \mu n(L) \mathcal{E}(L) \quad (4.57)$$

Die Gleichung (4.57) beinhaltet auch die Kontinuitätsgleichung (4.11) mit der Trägerdichte $n(L)$ am Probenrand bei $x=L$ und der dort herrschenden elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}(L)$. Aus (4.57) folgt mit $\mathcal{E}(L) = U/L$, daß $n(L) \propto U$. Somit ist zur Erreichung einer Randkonzentration von $n(L) = 10^5 n_0$ eine Variation der Spannung über 5 Größenordnungen notwendig. Innerhalb dieses großen Spannungsbereichs bewegt sich das Quasi-Ferminiveau nach (4.56) nur um $\delta E \approx 0,29$ eV gegenüber dem Ferminiveau nach oben. Das heißt, daß der Energiebereich der Verteilungsfunktion, der bei einer Messung abgetastet wird, relativ gering ist. Innerhalb dieses kleinen Bereiches δE unterscheiden sich die gaußsche und die exponentielle Verteilung nur in geringem Maße. Dies ist in Abbildung 4.7 durch den grauen Bereich angedeutet. Wird die zur Berechnung der Dichte an gefangenen Ladungsträgern $n_t(x)$ relevante Gesamtfallendichte $N_t(E)$ zwischen der Energie E und dem Valenzbandniveau E_{VB}

$$N_t(E) = \int_{E_{\text{VB}}}^E \mathcal{N}_t(E) dE \quad (4.58)$$

betrachtet, so fällt der Unterschied zwischen den beiden Verteilungen noch geringer aus.

Die Differenzierung dieser beiden Verteilungsfunktionen bei der Anpassung von Meßdaten zeigt die weitere Schwierigkeit, daß sämtliche Modellparameter N_t , l , σ und E_m zunächst unbestimmt sind. Daher kann die Berechnung der Parameter immer leicht so erfolgen, daß sich innerhalb von δE nur eine geringe Abweichung zwischen den beiden Verteilungen ergibt. Da somit die exponentielle und die gaußsche Verteilung experimentell kaum unterscheidbar sind, werden im folgenden nur die gleichförmige und die exponentielle Verteilung weiter behandelt.

4.4.2.1 Exponentielle Fallenverteilung

Die Gesamtfallendichte zwischen dem Fermienergielevel und der Quasi-Fermienergie beträgt nach (4.58) für die exponentielle Verteilung (4.54):

$$N_t(E_F(x)) = \int_{E_{F,0}}^{E_F(x)} \mathcal{N}_t(E) dE = N_t \left[\exp\left(\frac{E_F(x) - E_{LB}}{kTl}\right) - \exp\left(\frac{E_{F,0} - E_{LB}}{kTl}\right) \right] \quad (4.59)$$

Zur Dichteberechnung der in den Fallen gebundenen, injizierten Ladungsträger $n_{t,i}(x)$ muß über das Produkt aus Verteilungsfunktion und Fermifunktion $F(E,T)$ integriert werden:

$$n_{t,i}(x) = n_t(x) - n_{t,0} = \int_{E_{F,0}}^{E_{LB}} F(E,T) \mathcal{N}_t(E) dE \quad (4.60)$$

Eine Vereinfachung ergibt sich durch die Betrachtung der Fermifunktion für $T=0$ K, wodurch $F(E,T)$ zu einer Stufenfunktion wird mit:

$$\begin{aligned} F(E, T=0 \text{ K}) &= 1 & \text{für } E \leq E_F(x) \\ F(E, T=0 \text{ K}) &= 0 & \text{für } E > E_F(x) \end{aligned} \quad (4.61)$$

Die Bedingung (4.61) in (4.60) ergibt, daß $n_{t,i}(x) = N_t(E_F(x))$ und somit

$$n_{t,i}(x) = N_t \left[\left(\frac{n(x)}{N_{LB}} \right)^{\frac{1}{l}} - \left(\frac{n_0}{N_{LB}} \right)^{\frac{1}{l}} \right] \quad (4.62)$$

wobei die Beziehungen (4.36) und (4.38) verwendet wurden. Die Poisson-Gleichung (4.12) für den Isolator mit exponentieller Fallenverteilung lautet dann mit (4.62):

$$\frac{\varepsilon}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) - n_0 + n_{t,i}(x) \quad (4.63)$$

$$\frac{\varepsilon}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) - n_0 + N_t \left[\left(\frac{n(x)}{N_{LB}} \right)^{\frac{1}{l}} - \left(\frac{n_0}{N_{LB}} \right)^{\frac{1}{l}} \right] \quad (4.64)$$

Für die Darstellung in den dimensionslosen Größen ergibt sich:

$$\frac{du}{dw} = \Gamma (u^{-1/l} - 1) + \frac{1}{u} - 1 \quad (4.65)$$

Dabei wurde die folgende Abkürzung verwendet:

$$\Gamma = \frac{N_t}{n_0} \left(\frac{n_0}{N_{LB}} \right)^{1/l} \quad (4.66)$$

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die Differentialgleichung (4.65) dieses Problems nicht analytisch lösbar ist. Daher schlägt Lampert ein Verfahren vor, bei dem die Probe in drei Bereiche unterteilt wird, in denen dann bestimmte Näherungen für die Ladungsträgerdichten gelten [Lam70]. Durch diese Näherungen vereinfacht sich die Poisson-Gleichung für den jeweiligen Abschnitt und wird dadurch analytisch lösbar. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß die physikalischen Verhältnisse innerhalb eines Bereiches klarer werden und auch die daraus berechnete $I(U)$ -Abhängigkeit gute Ergebnisse liefert. Jedoch liegt ein großer Schwachpunkt der Methode in der schlechten Modellierung der Übergänge zwischen den Bereichen. Somit ist die Näherungsmethode nach Lampert nicht geeignet, um Meßdaten an Kennlinienmodelle anzupassen.

Da dies aber zur Auswertung von Messungen notwendig ist, müssen numerische Verfahren zur Lösung der Poisson-Gleichung (4.65) angewendet werden. Eine genauere Darstellung des in dieser Arbeit benutzten numerischen Verfahrens wird in Kapitel 4.5.2. gegeben. Eine mit Hilfe dieser Methode berechneten Kennlinie ist in Abbildung 4.8 gezeigt. Auch diese Strom-Spannungsabhängigkeit zeigt drei Bereiche:

1. Den bekannten ohmschen Teil für geringe Ströme.
2. Einen steilen Anstieg des Stromes, der allerdings aufgrund der energetischen Fallenverteilung flacher ausfällt als bei den Einzelfallenniveaus.
3. Für sehr große Stromdichten den fallenfreien SCLC-Bereich.

Als Ergebnis der Lampertschen Näherungsmethode ist die Ableitung der Strom-Spannungsabhängigkeit des steilen Übergangsbereiches zwischen ohmschem und SCLC-Bereich zu erwähnen, für den gilt:

$$J = N_{\text{LB}} \mu e^{1-l} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{N_t (l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (4.67)$$

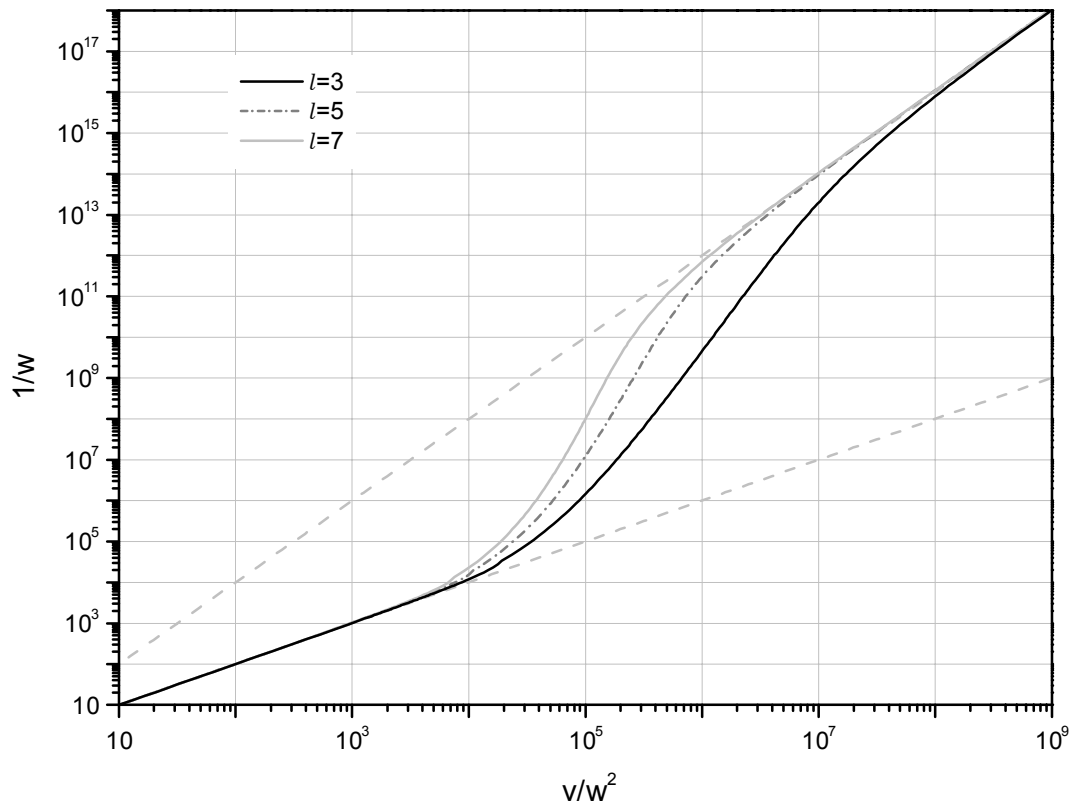


Abbildung 4.8: Numerisch berechnete universelle Kennlinie für exponentielle Fallenverteilung und verschiedene Werte von l .

Nach (4.67) erfolgt der steile Anstieg des Stromes mit $I \propto U^{l+1}$, also in der log-log-Auftragung mit der Steigung $l+1$. Es ist allerdings große Vorsicht bei der Bestimmung von l aus der Steigung des Übergangsbereiches geboten, da diese bei zu geringen Fallenkonzentrationen beziehungsweise zu geringem Γ nur Werte kleiner als $l+1$ annimmt.

Für große Stromdichten gilt wieder das fallenfreie SCLC-Gesetz, obwohl in diesem Fall noch nicht alle Fallenzustände besetzt sind. Für das Auftreten des fallenfreien SCLC-Bereichs muß die Bedingung $n(x) \gg n_{t,i}(x) \gg n_0$ erfüllt sein und nicht, daß alle Fallen besetzt sind. Diese Forderung ist auch für energetisch verteilte Fallenniveaus bei hohen Stromdichten zu erreichen.

4.4.2.2 Gleichförmige Fallenverteilung

Die gleichförmige Fallenverteilung kann als Grenzfall der exponentiellen Verteilung (4.54) für $l \rightarrow \infty$ gesehen werden und zeichnet sich durch eine konstante Zustandsdichte der Fallen aus:

$$\mathcal{N}_t(E) = \mathcal{N}_n = \text{konstant} \quad (4.68)$$

Die gesamte Fallendichte zwischen $E_F(x)$ und $E_{F,0}$ ist dann:

$$N_t(E_F(x)) = \mathcal{N}_n (E_F(x) - E_{F,0}) = n_{t,i}(x) \quad (4.69)$$

wobei auch hier bei der Gleichsetzung von Fallendichte und Dichte der gefangenen, injizierten Träger die Fermifunktion durch die Stufenfunktion (4.61) angenähert wurde. Basis für die Kennlinienberechnung ist wieder die Poisson-Gleichung in der Form von (4.63) mit der Dichte der durch Injektion gefüllten Fallen $n_{t,i}(x)$ aus (4.69) und Elimination von $E_F(x) - E_{F,0}$ aus (4.56):

$$\frac{\varepsilon}{e} \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = n(x) - n_0 + n_{t,i}(x) = n(x) - n_0 + \mathcal{N}_n kT \ln \left(\frac{n(x)}{n_0} \right) \quad (4.70)$$

Die dimensionslose Darstellung lautet:

$$\frac{du}{dw} = D \ln \left(\frac{1}{u} \right) + \frac{1}{u} - 1 \quad (4.71)$$

mit der Abkürzung D :

$$D = \frac{\mathcal{N}_n kT}{n_0} \quad (4.72)$$

Wie schon die Poisson-Gleichung für den Fall der exponentiellen Verteilung ist auch (4.71) nicht analytisch lösbar, so daß hier ebenfalls ein numerisches Berechnungsverfahren zur Ermittlung des Strom-Spannungsverhaltens zur Anwendung kommen muß. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

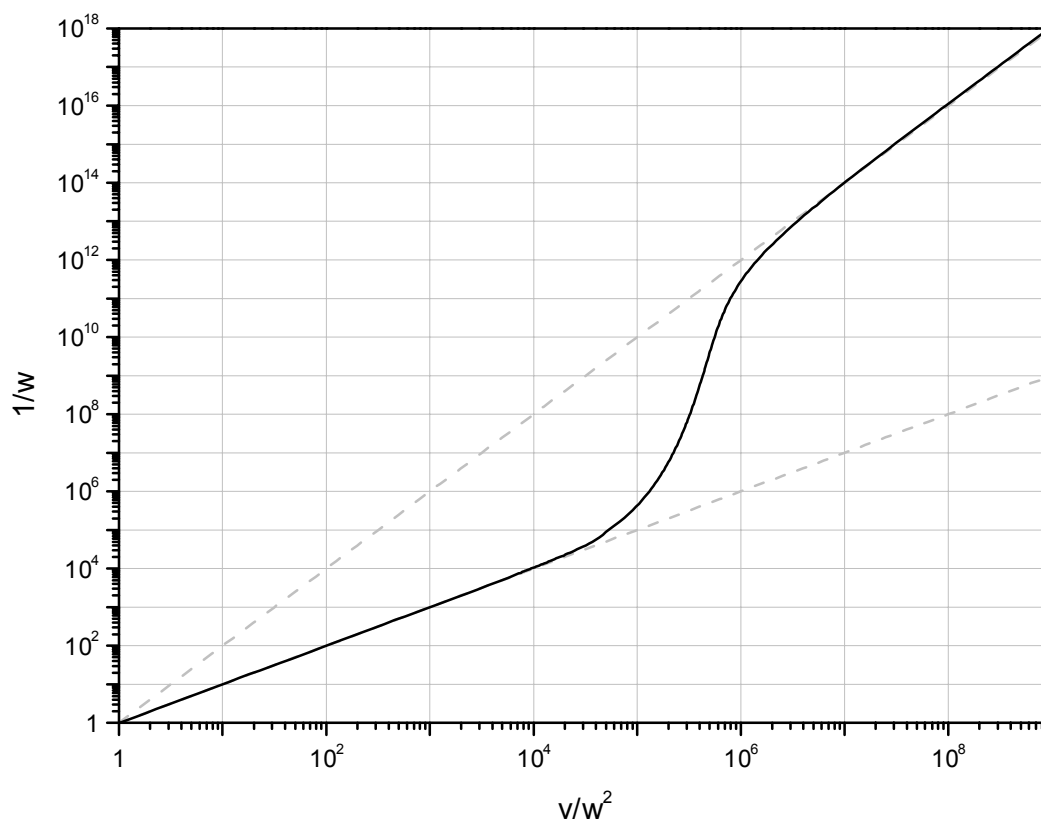


Abbildung 4.9 Dimensionslose Kennlinie für gleichförmige Fallenverteilung.

Die Kennlinie weist die für die exponentielle Verteilung bereits besprochenen drei Bereiche auf, allerdings mit einem anderen Verhalten im Übergangsbereich. Die Abhängigkeit für diesen Kennlinienabschnitt läßt sich aus der Lampertschen Näherungslösung bestimmen und ergibt:

$$J \propto U \exp(U) \quad (4.73)$$

4.4.2.3 Vergleich der Kennlinien für Isolatoren mit Fallenzuständen

Als Abschluß dieser Ausführungen ist in Abbildung 4.10 ein Vergleich der Kennlinien für die dargestellten Kennlinienmodelle für Isolatoren mit Fallenzuständen gezeigt.

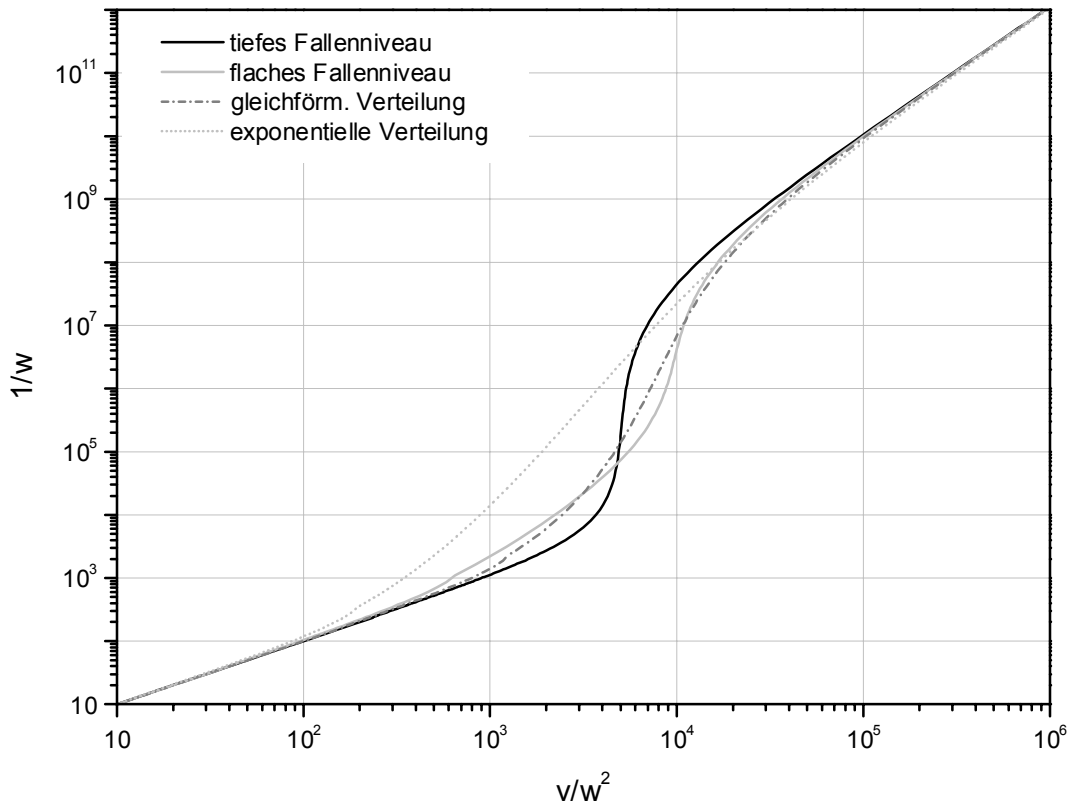


Abbildung 4.10 Vergleich der Kennlinien von Isolatoren mit verschiedenen Typen an Fallenzuständen.

Aus Abbildung 4.10 wird deutlich, daß sich der Kennlinientyp für flache Fallen mit seinen vier Bereichen deutlich von den restlichen Fällen mit drei Abschnitten abhebt. Von diesen weist das tiefe Fallenniveau einen sehr steilen Stromsprung auf, während die exponentielle Verteilung mit dem potenzförmigen Anwachsen des Stromes $I \propto U^{l+1}$ einen flachen, linearen Anstieg zeigt. Die gleichförmige Verteilung besitzt einen Übergangsbereich, der bezüglich seiner Steilheit zwischen den Verhalten des tiefen Fallenniveaus und der exponentiellen Verteilung liegt.

4.5 Auswertung gemessener $I(U)$ -Kennlinien

4.5.1 Allgemeine Eigenschaften der Kennlinien von GaAs/PTCDA/Au-Proben

In der Literatur findet sich eine größere Anzahl von Kennlinienuntersuchungen an PTCDA, die im wesentlichen von Forrest oder seinen Mitarbeitern stammen. Die erste Veröffentlichung, die sich mit einer organischen Diode aus p-Si/PTCDA/Metall befaßt, stammt aus dem Jahre 1982 [For82] und zog eine ganze Reihe weiterer Untersuchungen an diesem Materialsystem nach sich [For84] [For84a] [For84b] [So88] [So88a] [Pra90] [Gup93]. Einige Arbeiten wurden auch mit anderen anorganischen Halbleitermaterialien (z.B. InP, InGaAs) durchgeführt [For85] [For86a] [For86b].

Besonders interessant im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sind die wenigen Berichte über GaAs/PTCDA-Proben [For85a] [Sta85] [For88]. Die Ergebnisse für die $I(U)$ -Kennlinien sind allerdings nicht direkt mit den Messungen dieser Arbeit vergleichbar, da dort Indium als Elektrodenmaterial zur Kontaktierung von PTCDA verwendet wurde und nicht Gold. Indium und Gold unterscheiden sich dabei nicht nur in bezug auf ihre Fermienergie (In:4,1 eV, Au:5,1 eV), sondern es ist auch bekannt, daß In mit PTCDA chemisch reagiert, während dies bei Au nicht der Fall ist [Hir96] [Hir97].

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden in 20 Probenherstellungsgängen mehr als 200 Einzelproben angefertigt und deren $I(U)$ -Kennlinien vermessen. Ein Beispiel für die Kennlinie einer GaAs/PTCDA/Au-Probe ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Hierzu ist anzumerken, daß für alle Kennlinien in dieser Arbeit eine $\log(|I|)$ über $\log(|U|)$ -Auftragung gewählt wurde, so daß dadurch die Darstellung des positiven und des negativen Kennlinienzweigs in einem Bild möglich wird. Bei allen Messungen wurde die Vorzeichenkonvention so gewählt, daß bei positiven Spannungen das Potential an der Goldelektrode von PTCDA positiv gegen das GaAs-Substrat ist. Damit ist der Kennlinienzweig, der bei höheren Spannungen einen größeren Stromfluß zeigt, der negativen Vorspannung zugeordnet.

Bei all den unternommenen Kennlinienmessungen an intakten Proben, und als solche werden hier Proben verstanden, die nicht durchkontaktiert sind (ohmsches Verhalten über gesamten Spannungsbereich bei geringem Widerstand), wurden ausschließlich Kennlinien des Typs aus Abbildung 4.11 beobachtet.

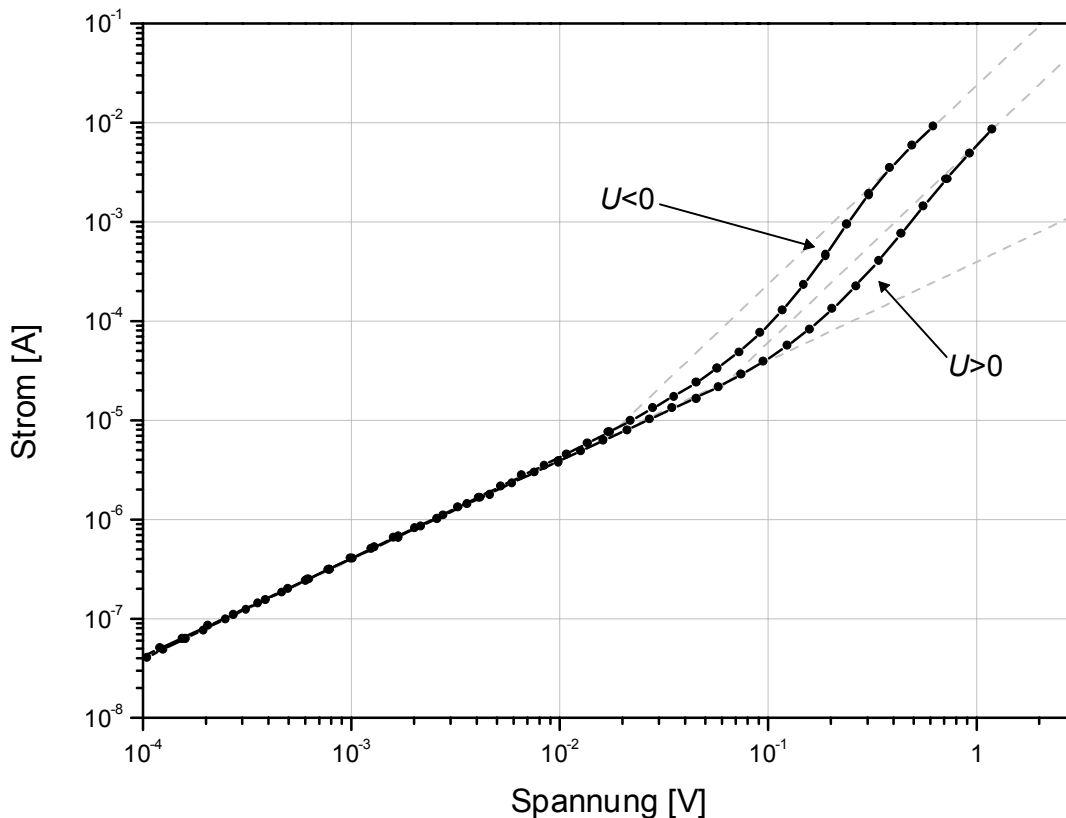


Abbildung 4.11 $I(U)$ -Kennlinie der Probe 711k, Probendicke 420 nm, Probenfläche $2,5 \cdot 3,5 \text{ mm}^2$, Messung bei Dunkelheit und Raumtemperatur. Zur Orientierung sind $I \propto U$ - und $I \propto U^2$ -Abhängigkeiten als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Bereits eine rein qualitative Analyse der Kennlinie aus Abbildung 4.11 liefert wesentliche Einsichten in die Charakteristik des Stromtransports in den vorliegenden GaAs/PTCDA/Au-Proben:

1. Es ist keinerlei Sperrstromverhalten wie bei Diodenkennlinien für kontaktbegrenzten Stromtransport zu erkennen. Bei geringen Spannungen ergibt sich deutlich eine ohmsche Abhängigkeit; für höhere Spannungen nimmt der Strom überproportional zu. Somit liegt eindeutig der Fall des raumladungsbegrenzten Stromtransports für beide Spannungsrichtungen vor.
2. Als direkte Konsequenz daraus muß innerhalb des PTCDA-Volumens sowohl an der Au/PTCDA- als auch an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht eine Anreicherungszone für Ladungsträger existieren, die als Trägerreservoir dient.
3. Für Spannungen oberhalb des ohmschen Transports findet sich ein steiler Stromanstieg mit einer Steigung >2 im log-log-Bild. Daraus ist zu schließen, daß hier ein Einfluß von Fallenzuständen auf das Kennlinienverhalten vorliegt.

4. Vor dem steilen Stromanstieg ist kein Bereich mit $I \propto U^2$ und deutlich reduzierter effektiver Beweglichkeit zu identifizieren, so daß als Fallentyp ein einzelnes flaches Fallenniveau ausscheidet. Als weitere Möglichkeiten bleiben dann entweder der Einfluß eines tiefen Fallenniveaus oder einer energetischen Verteilung der Fallenzustände.
5. Bei hohen Stromdichten wird der Beginn des fallenfreien SCLC-Gesetzes erreicht. Dieser Bereich ist aber aufgrund der hohen anzulegenden elektrischen Felder nur bei wenigen Proben erreichbar. Meßtechnisch sind höhere Spannungen zwar problemlos zu erzeugen, jedoch beträgt bei $U=1$ V und einer Probendicke $L=360$ nm das elektrische Feld bereits ca. $2,8 \cdot 10^6$ V/m. Um eine Zerstörung der Proben zu vermeiden, wurde nur bis zu Feldstärken von $1 \cdot 10^7$ V/m und Stromdichten von 1100 A/m² gemessen.

Zur Sicherstellung, daß diese Kennlinie eine Eigenschaft des Au/PTCDA/GaAs-Systems ist und wesentlich durch PTCDA geprägt ist, wurden auch Au/GaAs/Au-Proben hergestellt und deren Kennlinie vermessen. Als Ergebnis dieser Messungen kann festgestellt werden, daß sich die Au/GaAs-Kontakte in beiden Vorspannungsrichtungen über den untersuchten Spannungsbereich von 5 Größenordnungen sehr gut ohmsch verhalten. Somit ist eine Vernachlässigung des GaAs/Au-Rückkontaktes auf die $I(U)$ -Kennlinien gerechtfertigt. Damit ist auch gezeigt, daß das GaAs-Substrat selbst keinen Einfluß auf die gemessenen $I(U)$ -Kennlinien des Gesamtprobensystems hat.

4.5.2 Numerische Berechnung und Anpassung von $I(U)$ -Kennlinien

Neben der rein qualitativen Beschreibung der Kennlinien ist natürlich auch eine quantitative Bestimmung der relevanten Parameter wie Grundladungsträgerkonzentration n_0 , Beweglichkeit μ , Fallenkonzentration und gegebenenfalls eine Aussage über die energetische Verteilung der Fallenzustände wünschenswert.

Da nur für das Modell der tiefen Fallen analytische Ausdrücke für $v(u)$ und $w(u)$ existieren, aus denen dann mit (4.25) die Kennlinie in physikalischen Einheiten berechnet wird, ist zur Berechnung im Falle der verteilten Energiezustände eine numerische Lösung der dimensionslosen Poisson-Gleichungen (4.65) und (4.71) notwendig. Bei diesen Poisson-Gleichungen handelt es sich um homogene, lineare Differentialgleichungen einer Variablen, so daß diese in die Form $dw = f(u)du$ gebracht werden und $w(u)$ durch einfache numerische Integration ermittelt wird; die Integration des Potentialintegrals $v(u)$ aus $dv = \tilde{f}(u)du$ erfolgt in analoger Weise.

Prinzipiell wäre auch eine numerische Lösung der Poisson-Gleichung in physikalischen Einheiten möglich. Es zeigt sich allerdings, daß die Parameter für den Algorithmus sehr ungünstige Werte annehmen (z.B. x sehr klein, $n(x)$ sehr groß) und dadurch die notwendige Zahl der Iterationsschritte für eine geforderte Genauigkeit zum Teil sehr groß wird. Die dimensionslose Darstellung bietet den Vorteil, daß alle Werte in ähnlichen Größenordnungen bleiben.

Als numerisches Integrationsverfahren wurde der Romberg-Algorithmus gewählt, der gute Konvergenzeigenschaften für analytische Integranden ohne Singularitäten im Integrationsintervall zeigt. Damit wird eine schnelle Berechnung der Kennlinie auch bei vielfachen Funktionsaufrufen möglich, wie es für die Anpassung eines Modells an Meßdaten notwendig ist. Die verwendete Implementierung des Romberg-Algorithmus in C sowie viele weitere numerische Verfahren findet sich in den "Numerical Recipes in C" [Pre92], dem alle hier verwendeten Algorithmen entnommen sind.

Für die Kennlinienberechnung müssen $w(u)$ und $v(u)$ für den unabhängigen Parameter u im Intervall $u \in]0,1[$ berechnet werden. Dabei sind die Intervallgrenzen auszuschließen, da an diesen Stellen der Integrand in (4.49), (4.65) und (4.71) divergiert und der Romberg-Algorithmus die Abwesenheit von Singularitäten im Integrationsbereich voraussetzt. Um jedoch eine vollständige Kennlinie vom ohmschen Bereich sehr kleiner Ströme ($u \rightarrow 1$) bis weit in das fallenfreie SCLC-Gebiet ($u \rightarrow 0$) zu erhalten, ist es notwendig, den Parameter u sehr dicht an die Intervallgrenzen heranzuführen. Dabei ist der Übergang $u \rightarrow 1$ durch die Genauigkeit der Zahlendarstellung im Computer begrenzt. Die kleinste Abweichung ε , für die $1 - \varepsilon \neq 1$ ist, beträgt für eine double-Variable in C $\varepsilon = 2,71 \cdot 10^{-20}$. Durch diese Einschränkung ist manchmal nur ein kurzer Abschnitt des ohmschen Kennlinienbereichs mit der Romberg-Integration berechenbar. Für die Kennlinienanpassung ist jedoch eine Berechnung der Kennlinie bis hin zu sehr kleinen Spannungswerten notwendig. Diese Tatsache und die Vermeidung unnötig langer Rechenzeiten hat zu der Strategie geführt, während der Berechnung zu prüfen, ob das ohmsche Gesetz $1/w \cong v/w^2$ bereits mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist. Ist dies gegeben, so kann die Berechnung ohne Integration durch die Gleichsetzung $1/w = v/w^2$ bis zu den gewünschten kleinen Spannungswerten fortgesetzt werden.

Da für die Kennlinie nicht der Gesamtwert des Integrals $w = \int_{u \rightarrow 0}^{u \rightarrow 1} (dw/du) du$, sondern die Abhängigkeit $w(u) = \int_{u \rightarrow 0}^u (dw/d\tilde{u}) d\tilde{u}$ berechnet werden muß, wird das Intervall $]0,1[$ in kleine Unterintervalle $[u_{i-1}, u_i]$ geteilt und dann die Integration für dieses Teilintervall durchgeführt:

$$S_i = \int_{u_{i-1}}^{u_i} \frac{dw}{d\tilde{u}} d\tilde{u} \quad (4.74)$$

Für die Funktion $w(u)$ gilt dann:

$$w(u_n) = \sum_{i=1}^n S_i \quad (4.75)$$

Zur Durchführung der numerischen Berechnung müssen der Romberg-Routine nur die Intervallgrenzen u_{i-1} und u_i sowie die funktionalen Zusammenhänge für $dw(u)$ beziehungsweise $dv(u)$ übergeben werden. Die Ergebnisse solcher Berechnungen mit dem Romberg-Verfahren wurden bereits in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 gezeigt.

Um nun Meßdaten an die berechneten Modelldaten anzupassen, sind noch einige zusätzliche Schritte notwendig, die hier kurz als Aufzählung dargestellt werden sollen.

1. Erfassung der Meßdaten.
2. Auswahl des positiven oder negativen Kennlinienzweigs.
3. Berechnung der Stromdichte J aus Strom I und Probenfläche A .
4. Bildung von $|U|$ und $|J|$.
5. Berechnung von $\log(|U|)$ und $\log(|J|)$.
6. Für Messungen mit äquidistanten, linearen Spannungswerten erfolgt Interpolation auf äquidistante Werte in logarithmischer Skalierung.
7. Übergabe der bearbeiteten Meßwerte und Anpassungsparameter an abgewandelte Version des Fitprogramms "minirock".
8. Fitprogramm ruft externes Programm zur Berechnung des jeweils gewählten Kennlinienmodells mit numerischen Methoden auf. Dieses berechnet zunächst die dimensionslose Kennlinie und bestimmt daraus über die Rücktransformation (4.25) mit den entsprechenden Parametern die I(U)-Kennlinie in physikalischen Einheiten.
9. Interpolation der berechneten Kennlinienwerte auf gemessene Werte.
10. Nach Beendigung der Anpassung werden die Anpassungsparameter in eine Datei geschrieben.

Der Schritt 5. ist notwendig, um die Anpassung in einer log-log-Skalierung durchführen zu können. Dadurch werden die Fehlerquadrate aller Meßpunkte gleich stark gewichtet. Bei einer Anpassung in linearer Skalierung würden die Fehlerquadrate mit der Absolutgröße der Stromwerte skalieren und dadurch die Anpassung für sehr kleine Spannungswerte erheblich schlechter sein als für große Spannungen.

Die Weglassung von Schritt 6. bei Messungen mit äquidistanten Spannungswerten führt bei einer Anpassung im log-log-Raum dazu, daß nur der Bereich hoher Spannungen aufgrund seiner hohen Meßpunktdichte gut angepaßt wird. Die Kennlinie bei geringen Spannungen und wenigen Punkten hingegen wird kaum berücksichtigt.

Schritt 9. ist erforderlich, da zur Bestimmung der Fehlerquadratsumme bei jedem Spannungsmeßwert die berechneten von den gemessenen Stromdichten subtrahiert werden müssen. Dazu müssen die Spannungswerte der Rechnung mit denen der Messung übereinstimmen.

In Abbildung 4.12 ist eine solche Anpassung der Modelldaten an eine Messung gezeigt, wobei die beiden Kennlinienzweige unabhängig voneinander modelliert wurden. Die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Meßdaten über den gesamten Meßbereich ist deutlich zu sehen. Dabei ist hervorzuheben, daß der komplette Verlauf eines Zweiges mit nur drei Parametern n_0 , μ und \mathcal{N}_n beschrieben wird, und somit eine nur scheinbar gute Anpassung durch eine zu große Anzahl von Parametern nicht gegeben ist.

Die in hervorragender Weise erfüllte Gültigkeit des ohmschen Gesetzes für kleine Spannungen rechtfertigt die bei der Entwicklung der Kennlinienmodelle vereinbarte Vernachlässigung von Strombeiträgen durch Diffusion. Wie in der Abschätzung des Verhältnisses von Feld- zu Diffusionsstrom in (4.10) gezeigt, sollten die Diffusionsbeiträge eher bei geringen Spannungen einen Einfluß auf die Kennlinie haben, hier also im ohmschen Bereich; dies ist bei den Messungen nicht zu beobachten.

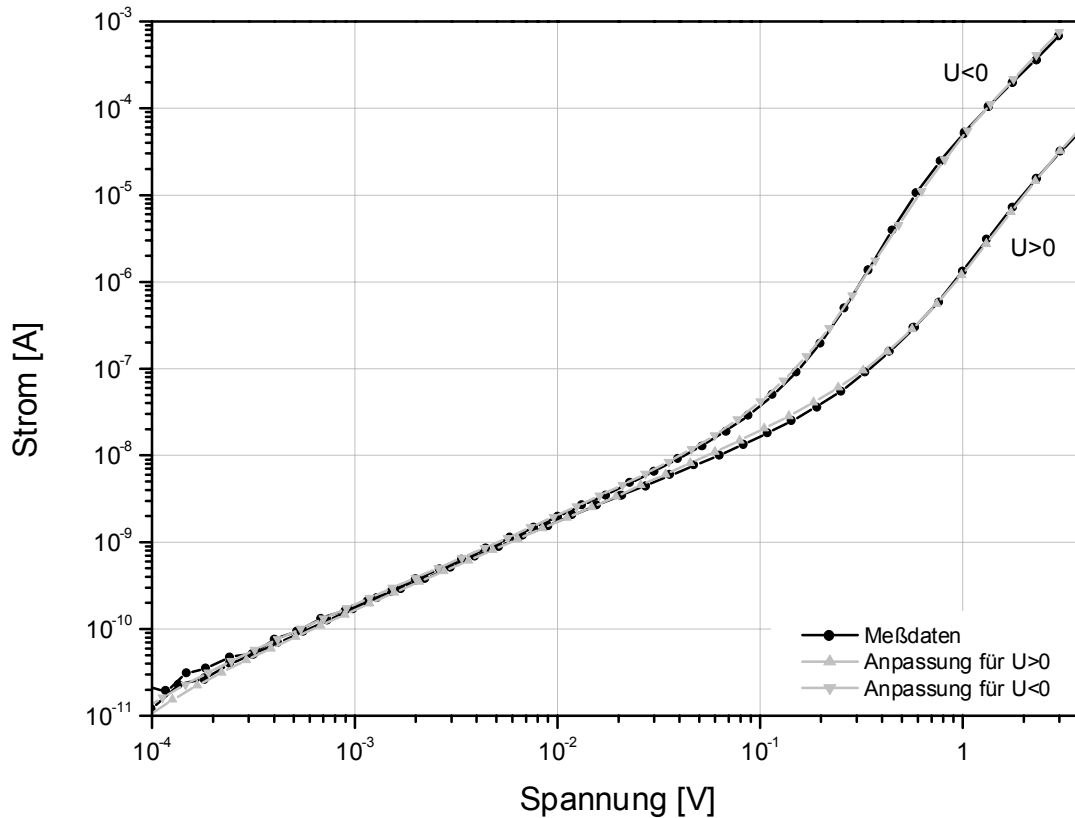


Abbildung 4.12 Kennlinie der Probe 185h mit Anpassung an das Modell der gleichförmig verteilten Fallenniveaus.

Die Anpassung liefert folgende Parameterwerte:

	μ [m ² /Vs]	n_0 [m ⁻³]	\mathcal{N}_n [1/(m ³ eV)]
$U < 0$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	$5,3 \cdot 10^{21}$
$U > 0$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{19}$	$2,1 \cdot 10^{22}$

Tabelle 4.1 Anpassungsparameter der Kennlinienmessung an Probe 185h.

Die Beweglichkeiten in Tabelle 4.1 sind im Vergleich zu den an anderen Proben gemessenen Werten, die im Bereich 10^{-5} m²/Vs bis 10^{-9} m²/Vs liegen, eher gering. Diese starke Variation von μ ist durch die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der strukturellen Perfektion der PTCDA-Schicht zu erklären, wie sie von anderen Autoren untersucht wurde [For84a] [For84b] [For94] [Mar95] [Kar98] [Kar99]. Der Bereich der in dieser Arbeit bestimmten Beweglichkeiten stimmt dabei gut mit den Angaben dieser Autoren überein.

Um einen Überblick über den Wertebereich der Anpassungsparameter für die in dieser Arbeit gemessenen Proben zu geben, wurden die minimalen und maximalen Werte der Beweglichkeit μ , der Ladungsträgerkonzentration n_0 und des Modellparameters D in der Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Werte wurden durch Anpassung des Kennlinienmodells für eine gleichförmige energetische Fallenverteilung an die Meßdaten ermittelt.

	μ [m ² /Vs]		n_0 [m ⁻³]		D aus (4.72)	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
$U < 0$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{19}$	5	753
$U > 0$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{19}$	6	126

Tabelle 4.2 Wertebereich der wichtigen Kennlinienparameter für die gemessenen GaAs/PTCDA/Au-Proben dieser Arbeit. Es wurde das Modell der gleichförmigen Fallenverteilung zugrunde gelegt.

Aus den Werten in Tabelle 4.2 ist ersichtlich, daß die Parameter verschiedener Proben zum Teil um einige Größenordnungen in ihren Werten streuen. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, wenn verschiedene Herstellungsprozesse betrachtet werden, bei denen es immer Abweichungen in den genauen Reinigungsschritten des GaAs-Substrats, der Reinigung von PTCDA, den Druckverhältnissen im Rezipienten beim Aufdampfen und den Aufdampfzeiten gab.

Um diese Prozeßunsicherheiten zu vermeiden, wurden drei Herstellungsläufe in der Arbeitsgruppe von Herrn Zahn am Institut für Physik der Universität Chemnitz durchgeführt. Die dabei verwendeten Verfahren wurden in Kapitel 3.3 vorgestellt. Doch selbst diese Proben, die unter sehr definierten Bedingungen hergestellt wurden, zeigen innerhalb einer Probencharge eine beträchtliche Streuung der Kennlinienparameter. Auch hier variieren die Parameter um den Faktor 10 bis 50.

Aus Tabelle 4.2 geht ebenfalls hervor, daß die Beweglichkeit für die positive Spannungsrichtung stets geringer ist als für negative Spannungen. Für negative Spannungen zeigt sich auch eine deutlich höhere Fallenkonzentration und damit ein stärkerer Einfluß der Fallen in dieser Spannungsrichtung. Auf diese Asymmetrie wird in Kapitel 4.5.3 noch näher eingegangen.

Sind sowohl der ohmsche als auch der fallenfreie SCLC-Bereich gut erkennbar ausgebildet, so kann eine sehr einfache und zuverlässige, modellunabhängige Methode zur Bestimmung von n_0 und μ eingesetzt werden.

Sie ergibt sich durch Gleichsetzen der Gleichungen für den ohmschen (4.6) und den fallenfreien SCLC-Bereich (4.20):

$$n_0 = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r U_s}{8eL^2} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{I_s L}{U_s A e n_0} \quad (4.76)$$

Dabei definieren U_s und I_s den Schnittpunkt, an dem sich die beiden Geraden für ohmsches und SCLC-Gesetz schneiden, wie in Abbildung 4.13 gezeigt. Natürlich kann μ alleine bereits aus der SCLC-Formel (4.20) bestimmt werden.

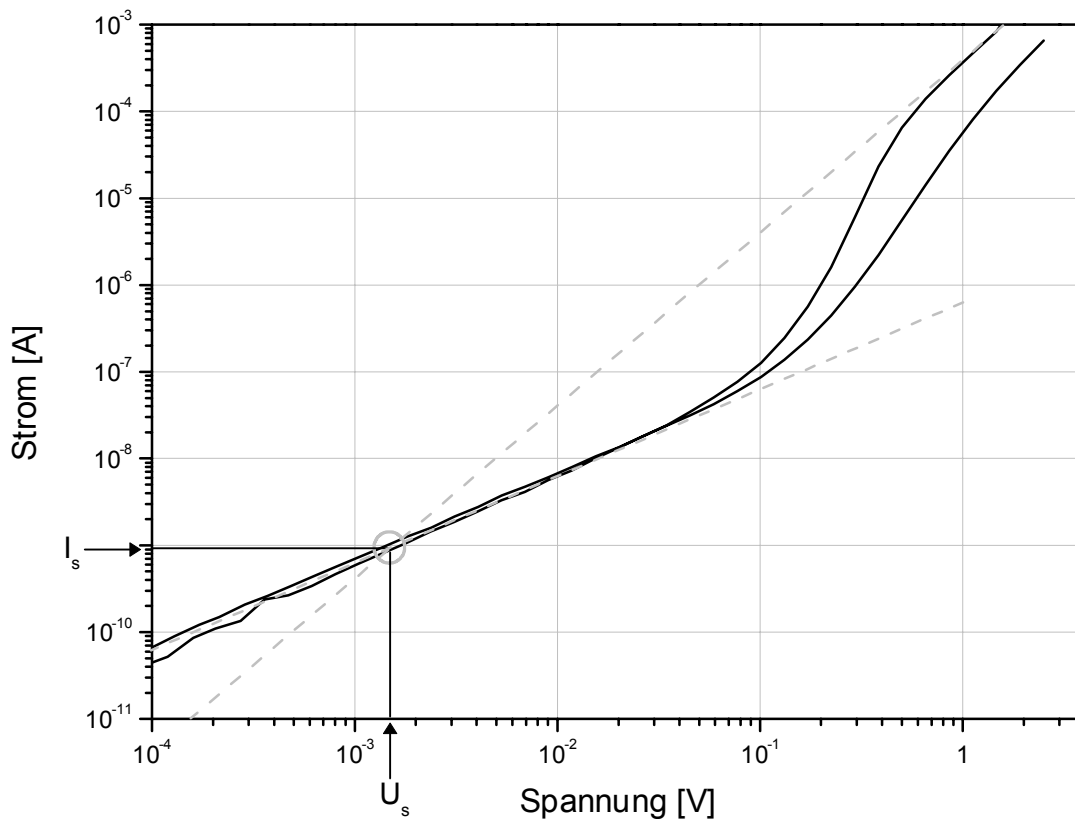


Abbildung 4.13 Darstellung der Schnittmethode anhand der I(U)-Kennlinie von Probe 195d (InP/PTCDA/Au-Probe).

Mit diesem hier kurz Schnittmethode genannten Verfahren wurden die Ergebnisse der numerischen Anpassung überprüft und die gute Übereinstimmung der Parameterwerte aus den beiden Bestimmungswegen festgestellt. Damit sind die Anpassungsparameter μ und n_0 durch zwei unabhängige Auswertungsmethoden abgesichert.

Die in Abbildung 4.13 dargestellte Kennlinie stammt nicht von einer GaAs/PTCDA/Au-Probe, sondern aus einer Probenherstellung bei dem InP als Substratmaterial verwendet wurde. InP ist wie GaAs ein III/V-Halbleiter und besitzt daher eine ähnliche Bandstruktur, jedoch mit unterschiedlichen Lagen der Energieniveaus.

T=300K	E_{VB} [eV]	E_{LB} [eV]
GaAs	5,5	4,1
InP	5,85	4,5

Table 4.3 Energielagen des Leitungs- und Valenzbandes für InP und GaAs.

Trotz der deutlichen Unterschiede in der Lage der Bänder sind die Kennlinien der InP/PTCDA/Au-Proben innerhalb der vorhandenen Probenstreuung nicht von den Kennlinien der GaAs/PTCDA/Au-Proben zu unterscheiden. Dadurch ist auch experimentell der Beleg dafür erbracht, daß die Kontakteigenschaften, die wesentlich durch die energetischen Verhältnisse an den Elektroden bestimmt werden, nicht der dominierende Faktor für den Stromtransport in den vorliegenden Materialsystemen sind. Der raumladungsbegrenzte Stromfluß ist somit ausschließlich eine Eigenschaft von PTCDA, wobei die Energieniveaus an den Elektroden durch die Kontaktmaterialien so beeinflußt werden müssen, daß eine Ladungsträgeranreicherung im PTCDA erfolgt.

4.5.3 Betrachtung für den räumlich inhomogenen Fall

Die bisher verwendeten Modellansätze gehen ausschließlich von räumlich homogenen Probenparametern für die Beweglichkeit, die Gleichgewichtsladungsträgerdichte und die Fallendichte aus. Damit wäre für solch eine homogene GaAs/PTCDA/Au-Probe für $U < 0$ und $U > 0$ die gleiche $I(U)$ -Kennlinie mit identischen Parametern zu erwarten. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen Abbildung 4.11 bis Abbildung 4.13 und auch die Tabelle 4.1. Aus dieser ergibt sich eine Abweichung der Parameter μ und n_0 circa um den Faktor 10 und für \mathcal{N}_n um etwa 4 zwischen den beiden Spannungsrichtungen.

Physikalisch ist die Entstehung einer inhomogenen PTCDA-Schicht gut zu begründen. Zum einen können die Proben in ihrer chemischen Zusammensetzung inhomogen sein. So zeigen die Untersuchungen von Hirose [Hir96] [Hir97] zwar, daß Gold eine chemisch nichtreaktive Elektrode auf PTCDA bildet und sich auf der Oberfläche ablagert, dadurch ist allerdings ein Eindringen von Au während des Aufdampfens in die relativ lockere polykristalline Struktur der PTCDA-Schicht nicht auszuschließen. Um diese Metaldiffusion zu vermeiden, wenden andere Autoren daher die umgekehrte Reihenfolge an und bedampfen die Metallelektrode mit dem

organischen Material [Hil98]. Bei diesem Verfahren wird das organische Material nur mit einer Elektrode versehen und die Auswirkungen der Metallisierung auf das organische Material zum Beispiel mit der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Für elektrische Messungen kann diese Methode wegen der fehlenden Gegenelektrode nicht angewendet werden.

Zum anderen können auch strukturelle Inhomogenitäten auftreten, bei denen sich das Wachstum der Kristallite mit der Schichtdicke ändert. So kann eine starke Wechselwirkung mit der Substratoberfläche zu einer Verspannung der PTCDA-Schicht führen, die mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Auf diese Weise entstehen innerhalb der Schicht verschiedene strukturelle Ordnungsgrade, wobei sich die Schichtqualität in Wachstumsrichtung hin zu größeren Schichtdicken verbessert [Umb96] [Fen97].

Ein theoretisches Modell zur Beschreibung von Kennlinien mit räumlich inhomogenen und energetisch verteilten Fallenzuständen wurde von Elsharkawi und Kao entwickelt [Els76]. Dieses Modell wurde analytisch berechnet und ist damit nur auf wenige spezielle Verteilungen anwendbar. Überdies gehen Parameter ein, die aus dem stromlosen Gleichgewichtsfall bestimmt wurden. Dazu merken die Autoren an: "There are no experimental results available to compare with the theory presented in Section 2.1 (Anm.: Kapitel über Gleichgewichtseigenschaften ohne Stromfluß). This may be due to the fact that experiments in the absence of applied voltages and at zero external current are not easy to perform." Die Durchführung einer Anpassung an Meßdaten ist mit diesem Modell daher nur schwer möglich.

Zur Untersuchung der Auswirkungen einer räumlich inhomogenen Fallenverteilung in der PTCDA-Schicht wurde daher das numerische Simulationsprogramm so erweitert, daß diese Eigenschaft berücksichtigt werden kann. Um zu verstehen, welche entscheidenden Änderungen dafür an der Berechnungssystematik durchgeführt werden mußten, ist nochmals eine detailliertere Betrachtung der dimensionslosen Variablen und deren Bedeutung notwendig. Die Transformationsvorschriften für die dimensionslosen Parameter (4.24) zeigen, daß wesentliche Größen in diesen Darstellungen nicht mehr zugänglich sind, sondern nur noch deren Verhältnisse betrachtet werden. So wird bei der Integration der Parameter u in den Grenzen $]0,1[$ variiert und damit im wesentlichen $\mathcal{E}(x)/J$ festgelegt. Die daraus berechneten Werte für w sind proportional zu x/J und decken den gesamten theoretisch möglichen Kennlinienbereich ab, womit sie weit über die meßtechnisch erreichbaren Werte hinausgehen. Die Rückrechnung von $w_a \rightarrow J$ und $v_a \rightarrow U$ aus (4.25) zeigen, daß durch die Ersetzung $x=L$ die Information über den Ort x nicht mehr vorhanden ist und damit aus v nicht mehr $U(x)$ sondern nur noch $U(L)$ bestimmt werden kann. Die Ersetzung $x=L$ bedeutet zum Beispiel für u , daß J von 0 bis ∞ variiert wird und mit dem Durchlaufen des Parameters J dann die Kennlinie aufgebaut wird.

Das Hinausgehen der berechneten Stromwerte über den gemessenen Bereich verursachte bislang keine Schwierigkeiten, da die nicht benötigten Bereiche der Kennlinie durch die Interpolation auf die Meßwerte ohnehin weggefallen sind. Bei der Hinzunahme von räumlichen Inhomogenitäten, die in der Form $N_i(x)$ angegeben werden, reicht es jedoch nicht aus, die Zuordnung $w \rightarrow x/J$ zu kennen, sondern es ist die Kenntnis von $w \rightarrow x$ zwingend notwendig. Im homogenen Modell war zur Lösung von $dw/du = f(u)$ die einfache Integration $w = \int f(u) du$ ausreichend, womit in physikalischen Einheiten $x = f(\mathcal{E})$ bestimmt wurde. Zur Berücksichtigung der Inhomogenitäten ist nun eine Integration über x beziehungsweise w erforderlich. Da $du/dw = \tilde{f}(w)$ nicht analytisch aus $dw/du = f(u)$ bestimmt werden kann, muß nun die Differentialgleichung $du/dw = \tilde{f}(u)$ gelöst werden. Die obere Integrationsgrenze w_a wird nun für jeden Stromdichtewert J , an dem die Spannung bestimmt werden soll, aus (4.24) durch Ersetzung von x durch L berechnet:

$$w_a = \frac{e^2 n_0^2 \mu L}{\epsilon J} \quad (4.77)$$

Durch diesen Schritt ist gewährleistet, daß die Integration über w von $0 \rightarrow w_a$ für festes J einer Integration über x von $0 \rightarrow L$ entspricht.

Für die numerische Lösung der Differentialgleichung in der Form $du/dw = \tilde{f}(u)$ unter Beachtung der Anfangsbedingung $u=0$ für $w=0$ ($\mathcal{E}(0)=0$) wurde das Runge-Kutta-Verfahren mit adaptiver Schrittweitenkontrolle nach [Pre92] gewählt. Es existieren zwar effizientere Algorithmen als die Runge-Kutta-Methode, diese zeichnet sich jedoch durch eine hohe Robustheit aus und ist daher für viele Problemstellungen geeignet. Es zeigt sich aber bei den Berechnungen, daß eine schlechte Wahl der Anfangsschrittweite Δw zu Artefakten in den berechneten Werten führt. Daher wurde das Verfahren zu Testzwecken zuerst auf den homogenen Fall angewendet. Da die Kennlinien dafür bekannt war, konnten die Berechnungsparameter des Algorithmus so eingestellt werden, daß auf stabile Weise die korrekte Kennlinie berechnet wurde. Dabei zeigte sich auch, daß einige Parameter des Algorithmus, wie zum Beispiel der Wert Δw , nicht fest gewählt werden dürfen, sondern mit der Stromdichte skaliert werden müssen.

Nach der Abarbeitung der Runge-Kutta-Routine liegen nun die Werte für $u(w)$ beziehungsweise $\mathcal{E}(x)$ vor, aus denen in einer zweiten Integration die Potentiale $v(w)$ beziehungsweise $U(x)$ mit einem einfachen Trapezalgorithmus berechnet werden. Diese Integrations Schritte müssen nun für jede Stromdichte durchgeführt werden, um die vollständige Kennlinie zu erhalten.

Im Überblick sind die einzelnen Schritte nochmals dargestellt:

1. Festlegung der gewünschten Stromdichte J .
2. Berechnung von w_a aus L und J nach (4.77).
3. Anpassung der Algorithmusparameter an J .
4. Aufruf der Runge-Kutta-Routine.
5. Erhalte $u(w)$ als Ergebnis.
6. Integration von $u(w)$ mit Trapezregel.
7. Erhalte $v(w)$ als Ergebnis und damit U aus $v(w_a)$ bei bekanntem $J \Rightarrow U(J)$.
8. Wiederholung der Schritte 1. bis 7. zur Berechnung der Kennlinie für den gewünschten Stromdichtenbereich.

Durch die Kenntnis des Ortsparameters x bietet diese Berechnungsmethode den Vorteil, daß nun wichtige Abhängigkeiten, wie $n(x)$ oder $\mathcal{E}(x)$, als Verläufe innerhalb der Probe darstellbar sind.

Das Ergebnis einer Berechnung mit inhomogener Fallverteilung ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Für den Verlauf der räumlichen Verteilung wurde ein exponentieller Abfall von einer hohen Fallendichte an einer Elektrode auf den homogenen Wert im Volumen gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die inhomogene Störung nur dann wesentlich die Kennlinie beeinflusst, wenn sie sich bei der injizierenden Elektrode befindet (gestrichelte Linie); eine Störung am Austrittskontakt beeinflusst die Kennlinie kaum (gepunktete Linie). Damit stimmen die Ergebnisse der Berechnungen mit dem Modell einer inhomogenen Fallverteilung mit den Aussagen in der Literatur überein [Sil80a]. Durch diese Analyse ist nun erklärbar, daß bei inhomogenen Fallverteilungen der positive und der negative Kennlinienzweig unterschiedliche Fallendichten zeigen.

Die Auswertung aus $I(U)$ -Kennlinien liefert somit im wesentlichen die Fallendichte beim Injektionskontakt. Durch einen Wechsel der Stromrichtung ist folglich in bestimmtem Maße eine getrennte Messung der Fallendichten an den beiden Elektroden von PTCDA möglich.

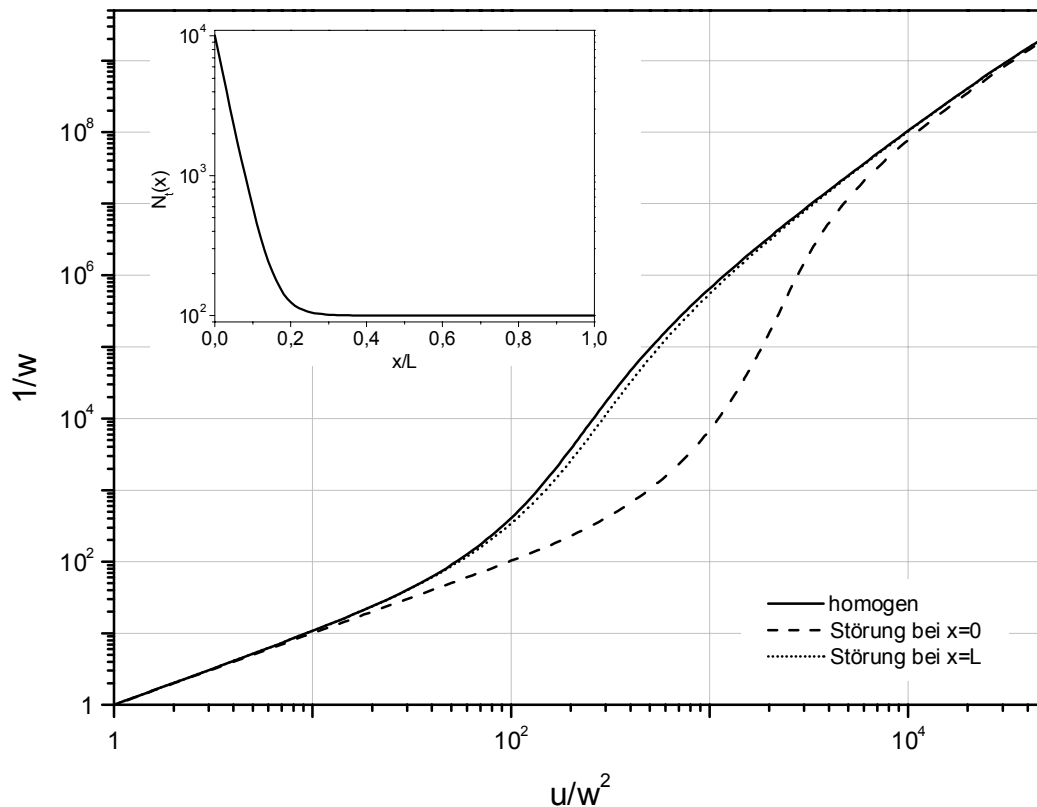


Abbildung 4.14 Auswirkungen einer inhomogenen räumlichen Fallendistribution auf die Kennlinie für gleichförmige Energieverteilung. Die Einfügung zeigt den exponentiell gewählten Verlauf der Fallendichte.

Damit sind zwar die unterschiedlichen Fallendichten der beiden Vorspannungsrichtungen erklärt, aber noch nicht die voneinander abweichenden Werte für die Beweglichkeiten μ_- und μ_+ in den beiden Kennlinienzweigen. Da nun die Methodik zur Behandlung räumlich inhomogener Parameter zur Verfügung steht, kann nun auch die Auswirkung einer räumlich inhomogenen Beweglichkeit untersucht werden. Begründbar ist eine solche inhomogene Beweglichkeit durch unterschiedliche Qualitäten des Schichtwachstums in verschiedenen Schichttiefen. Dabei können strukturelle Defekte nicht nur wie bereits angesprochen als Fallenzustände wirken, sondern auch Streuzentren für Ladungsträger darstellen und auf diese Weise die Beweglichkeit beeinflussen. Für die Berechnung wurde ein analoges Verfahren wie bei der Behandlung der inhomogenen Fallendistribution benutzt.

Bei der inhomogenen Fallendistribution $N_i(x)$ konnten zur Berechnung des Problems die dimensionslosen Größen verwendet werden. Dies war möglich, da die Fallendistribution expliziter Bestandteil der dimensionslosen Poisson-Gleichung war und somit deren Ortsabhängigkeit bei der Lösung beachtet wurde. Der Einfluß einer inhomogenen Beweglichkeit $\mu(x)$ kann jedoch nicht in der dimensionslosen

Formulierung der Poisson-Gleichung beschrieben werden. Dies liegt daran, daß durch die Transformation (4.24) die Beweglichkeit nicht mehr in der Poisson-Gleichung vorkommt und erst wieder bei der Rücktransformation in physikalische Größen als konstanter Faktor berücksichtigt wird. Im inhomogenen Fall jedoch muß die Ortsabhängigkeit der Beweglichkeit $\mu(x)$ in der Poisson-Gleichung beachtet werden. Dies ist hier nur möglich, wenn die Poisson-Gleichung in physikalischen Einheiten gelöst wird.

Für die Berechnung wurde also die Poisson-Gleichung in den physikalischen Einheiten verwendet, jedoch in einer vereinfachten Form, bei der $\varepsilon_0 = \varepsilon_r = e = n_0 = L = 1$ gesetzt werden. Für die hier angestrebte qualitative Betrachtung kann diese Vereinfachung angewendet werden, da dadurch nur die Skalierung der Spannung und des Stromes geändert wird; der qualitative Verlauf jedoch bleibt unverändert. Die Lösung $\mathcal{E}(x)$ der Differentialgleichung wird dabei wieder für jeden gewünschten Stromdichtewert J ermittelt und in einer weiteren Integration dann das Potential $U(x)$. Das Ergebnis einer solchen Simulation für gleichförmige Energieverteilung und lineare Änderung der Beweglichkeit ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

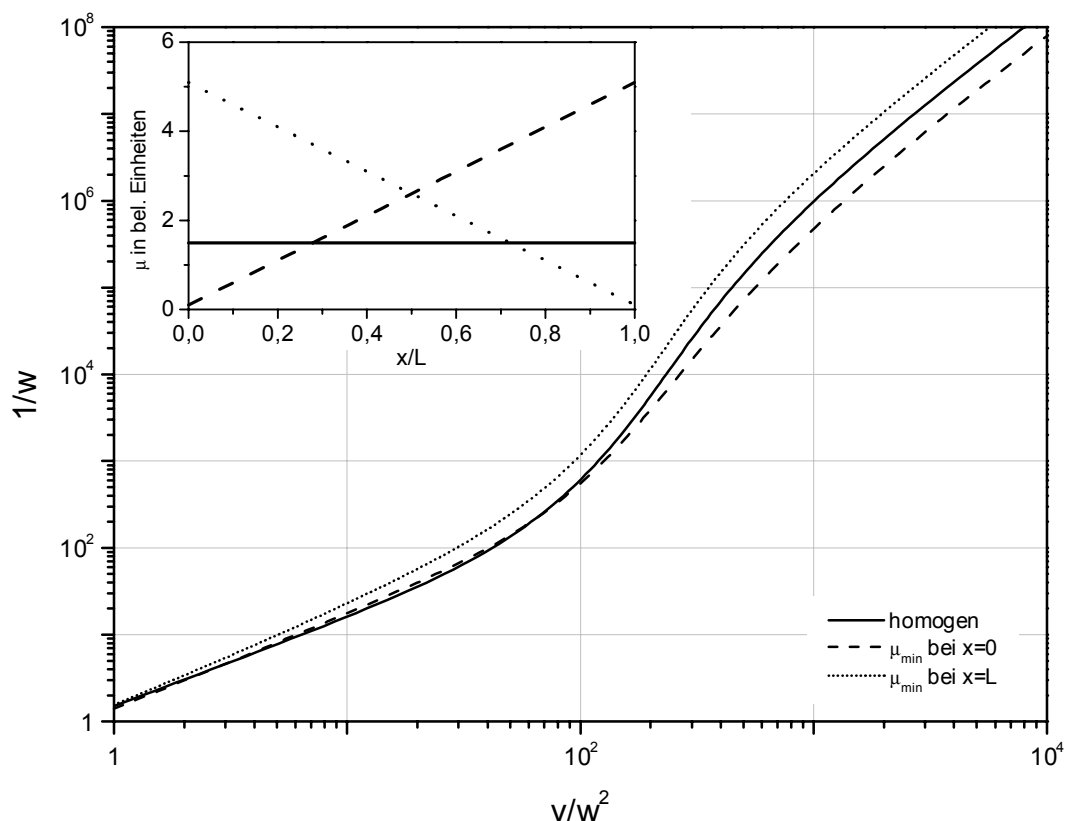


Abbildung 4.15 Kennlinien nach Modellberechnungen für eine räumlich inhomogene Beweglichkeit und Vergleich mit dem homogenen Fall.

Der Wert der homogenen Beweglichkeit in Abbildung 4.15 wurde so gewählt, daß sich an der Austrittselektrode ($x=L$) die gleiche Feldstärke ergibt wie für die inhomogenen Beweglichkeiten (siehe Abbildung 4.16). Die Abbildung 4.15 ist so zu verstehen, daß bei einer inhomogenen Beweglichkeit einmal die Beweglichkeit hin zur Austrittselektrode zunimmt (μ_{\min} bei $x=0$) und im anderen Fall abnimmt (μ_{\min} bei $x=L$). Diese beiden Fälle werden bei Kennlinienmessungen durch einen Wechsel der Vorspannungsrichtung erreicht.

Somit zeigt die Abbildung 4.15 deutlich, daß eine inhomogene Beweglichkeit innerhalb der Probe zu einer Asymmetrie zwischen den Zweigen der positiven und negativen Spannungsrichtung führt. Eine Betrachtung der Kennlinie bei höheren Spannungen im SCLC-Bereich führt auf das Ergebnis, daß wie im Fall der inhomogenen Fallenverteilung die Verhältnisse an der Injektionselektrode für das Kennlinienverhalten maßgeblich sind. Ist die Beweglichkeit an der Injektionsseite hoch und nimmt von dort aus ab, so zeigt die Kennlinie eine insgesamt höhere Beweglichkeit als im homogenen Fall. Die Tatsache, daß immer die Verhältnisse am Injektionskontakt dominant sind, läßt sich aus Abbildung 4.16 begründen.

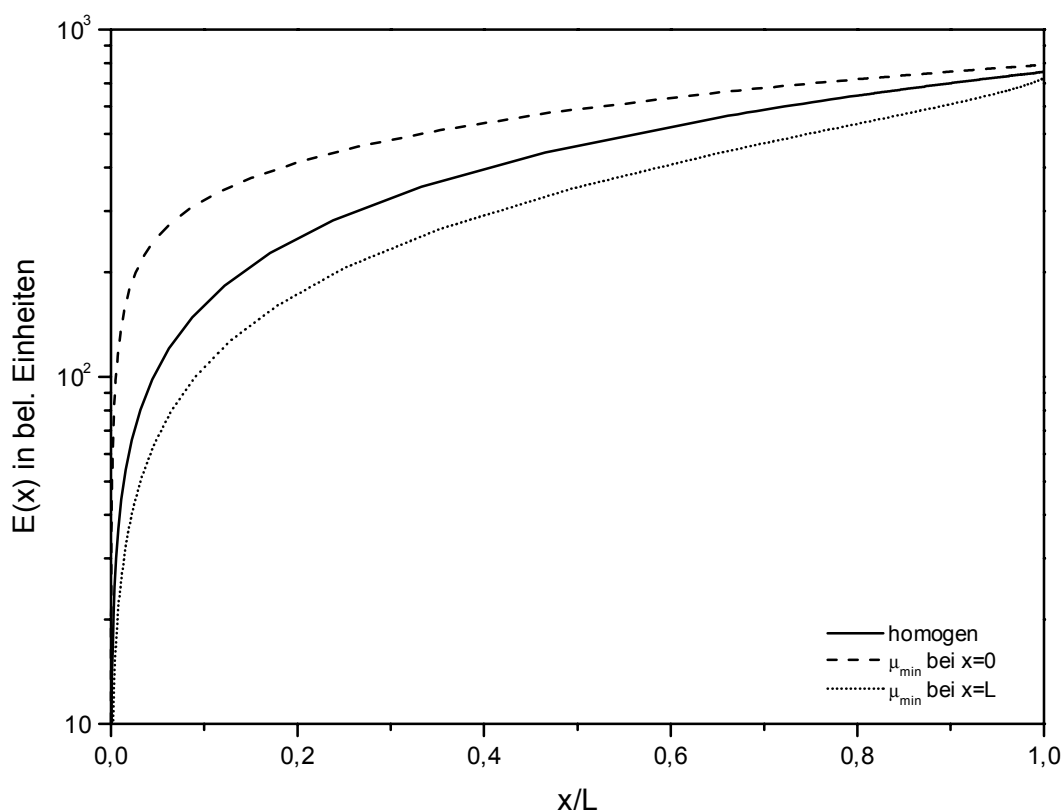


Abbildung 4.16 Verlauf der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}(x)$ in der Probe bei räumlich inhomogener Beweglichkeit und gegebener Stromdichte; die Einfügung zeigt die gewählten Abhängigkeiten der Beweglichkeit $\mu(x)$.

In Abbildung 4.16 ist zu sehen, daß der Anstieg der elektrischen Feldstärke bei der Injektionsstelle stark von der lokalen Beweglichkeit beeinflusst wird. Für diesen Bereich der Probe ergibt die Poisson-Gleichung nach (4.70) mit der Kontinuitätsgleichung (4.11) für mittlere Injektionsdichten:

$$\text{für } n(x) \gg n_{t,i}(x) \gg n_0 \quad \text{gilt} \quad \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \propto \frac{1}{\mu(x)} \quad (4.78)$$

Damit flacht der Anstieg der elektrischen Feldstärke bei hohen Beweglichkeiten ab, oder anders ausgedrückt, führt eine hohe Beweglichkeit zu einer starken Ladungsträgeranhebung bis weit in das Probenvolumen hinein. Im Volumen gilt dann nicht mehr (4.78), sondern:

$$\text{für } n_{t,i}(x) > n(x) \cong n_0 \quad \text{ist} \quad \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \propto \ln\left(\frac{1}{\mu(x)}\right) \quad (4.79)$$

Dadurch ergibt sich nur noch eine schwache Abhängigkeit der Feldstärke von der Beweglichkeit, so daß selbst eine starke Änderung von $\mu(x)$ bei der Austrittselektrode annähernd ohne Auswirkung auf das Kennlinienverhalten bleibt.

Für die $I(U)$ -Kennlinie führt eine geringere Steigung von $\mathcal{E}(x)$ an der Injektionselektrode aufgrund einer hohen Beweglichkeit zu kleineren Werten für das Potentialintegral. Damit nimmt auch der Spannungsabfall über der Probe kleinere Werte an als bei niedrigeren Beweglichkeiten; die Kennlinie wird dadurch hin zu niedrigen Spannungswerten verschoben. Die Aussage bezüglich der Auswirkung der Beweglichkeit auf $\mathcal{E}(x)$ scheint zunächst trivial, entscheidend ist jedoch, daß eine höhere homogene Beweglichkeit den Verlauf von $\mathcal{E}(x)$ nicht beeinflusst, sondern lediglich eine Verschiebung hin zu niedrigeren Werten verursacht. Eine inhomogene Beweglichkeit hingegen verändert die Kurvenform unter annähernder Beibehaltung des Endwertes $\mathcal{E}(L)$.

4.5.4 $I(U)$ -Kennlinie bei Beleuchtung

Mit der elektrisch detektierten Elektronenspinresonanz (EDESr) sollen die Effekte von spinpolarisierten Ladungsträgern auf die Leitfähigkeit untersucht werden. Da die spinpolarisierten Elektronen in GaAs durch die Beleuchtung mit Laserlicht erzeugt werden, ist eine Abklärung notwendig, ob sich unter diesen Bedingungen die $I(U)$ -Kennlinie der GaAs/PTCDA/Au-Proben verändert. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß die Proben bei Beleuchtung ein signifikantes Photospannungssignal beziehungsweise einen Photostrom erzeugen. Eine eingehendere Beschreibung der Photospannungseffekte an GaAs/PTCDA/Au-Proben erfolgt in Kapitel 5.

Das Beispiel einer Kennlinie unter Laserbeleuchtung ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Einfügung zeigt, daß der durch den internen Photoeffekt verursachte Photostrom die Kennlinie nach oben verschiebt, so daß nun der Probe unter Kurzschlußbedingungen (d.h. bei $U=0$) ein Kurzschlußstrom I_{sc} entnommen werden kann. Bei sehr hochohmiger Beschaltung (d.h. bei $I=0$) kann die Leerlaufspannung U_{oc} über der Probe abgegriffen werden. Diese in der linearen Auftragung leicht verständlichen Effekte führen in der log-log-Darstellung der Kennlinie zunächst zu ungewohnten Verläufen. Das Auftreten des Photostromes bewirkt in der log-log-Kennlinie einen horizontalen Strombereich, der fast völlig spannungsunabhängig ist; daran schließt sich in einem Zweig eine Einsenkung im Strom an, bei dem der Strom durch die äußere Spannung U_{oc} zu Null wird.

An der Kennlinienänderung bei Beleuchtung in Abbildung 4.17 fällt auf, daß für hohe Spannungen der Strom im negativen (oberen) Zweig beinahe unverändert bleibt, während sich im positiven Zweig eine deutliche Anhebung des Stromes ergibt. Daraus ergibt sich, daß die durch die Laserbeleuchtung zusätzlich erzeugten Ladungsträger über die Erzeugung eines Photostromes hinaus in positiver Spannungsrichtung die Ladungsträgerdichte und damit den Strom beeinflussen. Dieser Punkt soll bei der Behandlung der photovoltaischen Effekte (Kapitel 5.3) nochmals genauer betrachtet werden.

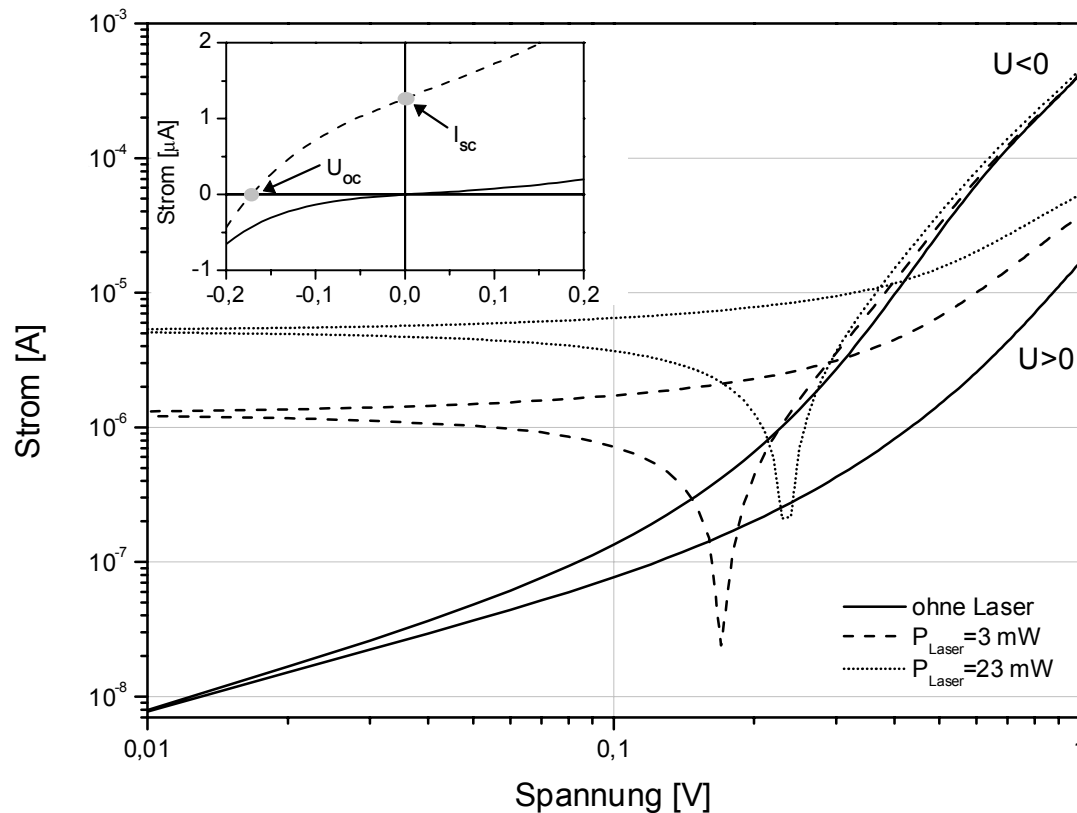


Abbildung 4.17 $I(U)$ -Kennlinie der Probe p66c dunkel und bei zwei verschiedenen Laserleistungen, $\lambda_{\text{Laser}} = 785 \text{ nm}$. Die Einfügung zeigt die Dunkelkennlinie und eine Kennlinie bei Beleuchtung in linearer Auftragung mit der Bezeichnung des Kurzschlußstromes I_{SC} und der Leerlaufspannung U_{OC} .

4.5.5 Einfluß der Elektroden auf die $I(U)$ -Kennlinie

Bei der Darstellung der Bedingungen unter denen raumladungsbegrenzter Stromtransport zu beobachten ist (siehe Kapitel 4.2), wurden die Kontakteinflüsse aufgrund der Forderung nach beliebig hoher Injektionsfähigkeit außer acht gelassen. Es wurde auch bereits darauf hingewiesen, daß bei hohen Stromdichten die begrenzte Injektionsfähigkeit der Elektroden durch Sättigung des Stromes merkbar werden kann [Mar62] [Fra67] [Hel67]. Solch ein Sättigungsverhalten des Stromes konnte an mehreren Proben beobachtet werden, wobei die Sättigungsstromdichte J_s ca. 6 A/m^2 beträgt. Eine Kennlinie, bei der diese Stromsättigung auftritt, ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

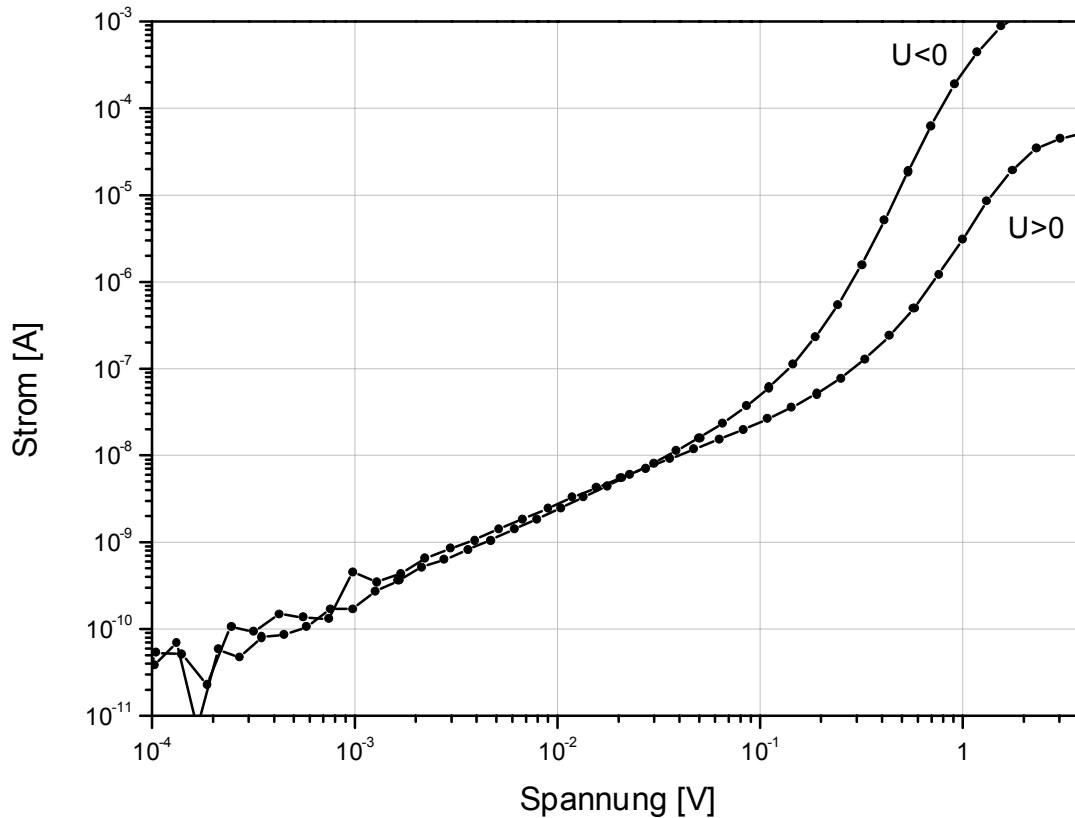


Abbildung 4.18 Kennlinie der Probe 1905a mit deutlichem Anzeichen einer kontaktbedingten Stromsättigung im positiven Spannungszweig.

Aus diesem Wert des Sättigungsstromes kann nun die Injektionsbarriere für die Ladungsträger in positiver Spannungsrichtung mit Hilfe des thermoionischen Emissionsmodells bestimmt werden. Hierzu folgt aus (4.1):

$$\Phi_B = -\frac{kT}{e} \ln\left(\frac{J_s}{A^*T^2}\right) \quad (4.80)$$

Für den Wert von m^* finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Bei der Verwendung von $m^* = m_0$ ist $A^* = A$ [For84b] und daraus ergibt sich ein Wert für die Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,59$ eV. Dieser Wert liegt nahe bei der Angabe von Forrest, der die Barrierenhöhe für Löcher an der Au/PTCDA-Grenzschicht zu $\Phi_B = 0,61$ eV bestimmte [For84b]. Wird anderen Quellen folgend ein Wert von $m^* = 0,16m_0$ verwendet [So91] [Has95] [She95] [She97], so ergibt sich $\Phi_B = 0,55$ eV.

In der negativen Spannungsrichtung werden bis zu Stromdichten von 600 A/m^2 keinerlei Anzeichen einer Stromsättigung sichtbar. Daher ist hier davon auszugehen, daß die Injektionsbarriere kleiner als $0,47$ eV ($0,43$ eV für $m^* = 0,16m_0$) sein muß. Durch die logarithmische Abhängigkeit der Barrierenhöhe vom Sättigungsstrom in (4.80) sind zur Bestimmung geringer Barrierenhöhen sehr hohe Sättigungsstromdichten notwendig. So wird zum Beispiel bei einer Barrierenhöhe

von $\Phi_b=0,3$ eV eine Sättigungsstromdichte von $J_s=600$ kA/m² erreicht, was bei der vorliegenden Probenfläche einem Sättigungsstrom vom etwa 5,3 A entspricht. Daraus ist ersichtlich, daß mit dieser Methode zu geringe Barrierenhöhen nicht bestimmt werden können.

4.6 Zusammenfassung

Bei Materialien mit einer geringen Leitfähigkeit findet ein raumladungsbegrenzter Stromfluß statt. Hierbei sind im Gegensatz zu den p-n-Übergängen oder Schottky-Kontakten nicht die Energiebarrieren an der Grenzschicht für den Transport entscheidend, sondern die Ladungsträgerbeweglichkeit und Konzentration im Materialvolumen. Beim raumladungsbegrenzten Transportmodell sind daher die Einflüsse an den Kontaktelektroden zu vernachlässigen. Die wesentlichen Kennlinienmodelle, die sich aus dem raumladungsbegrenzten Transport ergeben, wurden in diesem Kapitel vorgestellt.

An allen Proben dieser Arbeit wurden routinemäßig $I(U)$ -Kennlinienmessungen durchgeführt, wobei alle intakten Proben eindeutig eine raumladungsbegrenzte Kennlinie zeigen. Ein diodenähnliches Verhalten, das auf einen grenzflächen-dominierten Transport hindeutet, wurde in keinem Fall beobachtet. Mit der annähernd ohmschen Kennlinie von Au/GaAs/Au-Proben konnte gezeigt werden, daß der raumladungsbegrenzte Transport in der PTCDA-Schicht stattfindet. Damit geht aus dem SCLC-Modell hervor, daß dann in PTCDA an beiden Grenzschichten eine Ladungsträgeranreicherung existieren muß. Dadurch bildet sich eine virtuelle Elektrode in der PTCDA-Schicht aus, die als Ladungsträgerreservoir dient. Somit ist die thermoionische Emission von Ladungsträgern über eine Energiebarriere an der Grenzschicht nicht der kennlinienbestimmende Mechanismus.

Die zusätzlich an InP/PTCDA/Au-Proben gemessenen Kennlinien sind im Rahmen der Probenstreuung identisch mit den Kennlinien der GaAs/PTCDA/Au-Proben. Da InP deutlich andere Leitungs- und Valenzbandenergien besitzt, sollten auch die Energiebarrieren an der Grenzschicht zum PTCDA anders als bei GaAs sein. Da dies allerdings keine meßbare Auswirkung auf die $I(U)$ -Kennlinien hat, liegt ein weiterer Beleg dafür vor, daß die Kontakteinflüsse bei den untersuchten Proben zu vernachlässigen sind.

Die gemessenen Kennlinien zeigen sehr deutlich drei verschiedene Bereiche:

- Einen ohmschen Bereich für geringe Spannungen.
- Einen steilen Anstieg des Stromes bei mittleren Spannungen mit deutlichem Einfluß der Fallenzustände.
- Den Bereich des fallenfremen Raumladungstransports mit $I \propto U^2$ bei hohen Spannungen.

Um eine quantitative Auswertung der $I(U)$ -Kennlinien zu ermöglichen, mußten die verschiedenen SCLC-Modelle an die Meßdaten angepaßt werden. Da jedoch nicht für alle Modelle eine analytische Darstellung der Kennlinie möglich ist, wurde ein Berechnungsprogramm zur numerischen Lösung der Poisson-Gleichung entwickelt. Erst dadurch war die Anpassung mancher Modelle an die Meßdaten möglich. Aus den Auswertungen ergab sich, daß das Modell der Fallen mit einer gleichförmigen Energieverteilung die beste Anpassung der Meßergebnisse liefert. Die aus diesen Anpassungen entnommenen Werte für die Beweglichkeit μ liegen zwischen $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$, für die Ladungsträgerkonzentration n_0 zwischen $2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ und $8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ und für die Fallendichte zwischen $200 n_0$ und $3 \cdot 10^4 n_0$.

Alle Kennlinien zeigen eine Asymmetrie zwischen den Zweigen der beiden Vorspannungsrichtungen, die aus den einfachen Kennlinienmodellen nicht erklärbar ist. Diese nehmen homogene Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Fallendichte an, wodurch die Kennlinie nicht mit der Vorspannungsrichtung ändert. Durch Erweiterungen des oben erwähnten numerischen Lösungsprogramms für die Poisson-Gleichung konnten die Auswirkungen von inhomogenen Fallenkonzentrationen und Beweglichkeiten untersucht werden. So wurde gezeigt, daß die beobachtete Kennlinienasymmetrie gut durch inhomogene Verteilungen dieser beiden Parameter erklärt werden kann. Auch das in der Literatur beschriebene inhomogene Wachstum von PTCDA-Schichten belegt die Plausibilität solcher inhomogenen Parameter. Es konnte auch gezeigt werden, daß die Verhältnisse an der Injektionselektrode einen starken Einfluß auf das Gesamtverhalten der Anordnung haben, während die Bedingungen am Austrittskontakt weniger relevant sind. Eine inhomogene Fallendichte verschiebt den steilen Stromanstieg entlang der x-Achse, läßt jedoch die Stromdichte des fallenfremen SCLC-Bereichs unverändert. Eine inhomogene Beweglichkeit bewirkt eine Veränderung der Stromdichte im Übergangs- und SCLC-Bereich (Verschiebung entlang y-Achse), wobei die Stromdichte des ohmschen Gebiets konstant bleibt.

Bei einigen Proben konnte bei hohen positiven Strömen der Einfluß der Energiebarrieren an der PTCDA-Grenzschicht beobachtet werden, der zunächst vernachlässigt wurde. Dies ist der Fall, wenn der Strom so hoch wird, daß die virtuelle Elektrode nicht mehr genügend Ladungsträger nachliefern kann und damit

sättigt. Aus dem gemessenen Sättigungsstrom wurde für die in dieser Stromrichtung relevante Energiebarriere ein Wert zwischen 0,55 eV und 0,59 eV bestimmt.

In der Literatur findet sich auch eine gewisse Anzahl von $I(U)$ -Kennlinienmessungen an PTCDA-Proben, jedoch meist mit Si als Substratmaterial. Forrest berichtet über GaAs/PTCDA/In-Proben, die ein sehr hohes Gleichrichtungsverhältnis zeigen [For85a]. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen von Forrest ist nicht möglich, da dieser In als Elektrodenmaterial für PTCDA einsetzt. Hirose zeigt, daß In mit PTCDA chemisch reagiert, während das in dieser Arbeit verwendete Au nichtreaktiv ist [Hir96].

Kapitel 5

Photovoltaische Eigenschaften

5.1 Grundlagen der Ladungsträgergeneration durch Licht

Die Ergebnisse des vorigen Kapitels zeigen, daß in PTCDA eine Ladungsanreicherung an beiden Elektroden existieren muß und die Injektionsbarriere für diese Ladungsträger in positiver Vorspannungsrichtung etwa 0,59 eV beträgt. Eine Aussage darüber, ob Elektronen oder Löcher die Ladungsträger sind, die den Strom in PTCDA tragen, ist aus den $I(U)$ -Messungen nicht möglich. Mit der Kenntnis der energetischen Verhältnisse in den GaAs/PTCDA/Au-Proben, wie zum Beispiel die Richtung der Energieniveaubiegun g an den PTCDA-Grenzschichten, wäre eine Aussage über den Ladungsträgertyp möglich.

Einen Zugang zu den energetischen Verhältnissen in der Probe bietet die Messung des auftretenden Photostroms beziehungsweise der Photospannung. Um die mit dem photovoltaischen Effekt verbundenen Probeneigenschaften bestimmen zu können, soll zunächst eine Erläuterung der relevanten Prozesse erfolgen.

Wird ein anorganischer Halbleiter mit Licht bestrahlt, dessen Quantenenergie geringfügig kleiner als die fundamentale Bandlücke ist, so werden im Halbleitervolumen zunächst Elektron-Loch-Paare in Form von Exzitonen erzeugt. Aufgrund ihrer relativ geringen Bindungsenergie von einigen wenigen meV dissoziieren diese Exzitonen durch thermische Anregung leicht in freie Ladungsträger, die nun zum Auftreten eines Photostromes führen können.

Dieser Prozeß der Generation freier Ladungsträger durch Absorption von Lichtquanten gestaltet sich in organischen Halbleitern erheblich komplexer. Auch in diesen Materialien erzeugt die Photonenabsorption einen energetischen

Anregungszustand des gesamten Kristalls in Form eines Exzitons. Dieses unterscheidet sich durch die Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper untereinander von einer rein molekularen Anregung. Die Exzitonen in organischen Materialien besitzen im Vergleich zu den Exzitonen in anorganischen Halbleitern eine hohe Bindungsenergie; für PTCDA werden in der Literatur Werte von 0,6 eV bis 1 eV angegeben [Hir94a] [Wu97] [Hil00]. Dieser Typ von stark gebundenem Exzitonzustand wird Frenkel-Exziton genannt und besitzt aufgrund der starken Elektron-Loch-Wechselwirkung nur eine Ausdehnung, die in etwa der Molekülgröße entspricht. Diese hohe Bindungsenergie ist auch Ursache dafür, daß die optische Energielücke um diesen Energiebetrag geringer ist als die Transportenergielücke, die überwunden werden muß, um freie Ladungsträger zu erzeugen.

Um nun dennoch im Bereich der optischen Fundamentalabsorption des organischen Materials freie Ladungsträger und damit einen Photostrom zu generieren, müssen die erzeugten Exzitonen in freie Ladungsträger umgewandelt werden. Der dazu notwendige Dissoziationsprozeß der Exzitonen kann dabei entweder im Materialvolumen oder im Bereich einer Elektrodengrenzschicht erfolgen [Pop99c] [Pop99e]. Karl zeigt, daß für PTCDA der Dissoziationsprozeß im Bereich der Elektroden dominiert [Kar94], daher beschränken sich die weiteren Ausführungen auf diesen Fall.

Da in den nur schwach van-der-Waals-gebundenen organischen Molekülkristallen die molekularen Eigenschaften der Kristallbausteine weitgehend erhalten bleiben, werden für die elektronischen Zustände, die auch die Photonenabsorption beschreiben, die molekularen Nomenklaturen verwendet.

Aufgrund der optischen Auswahlregeln bewirkt die Photonenabsorption einen Übergang $S_1[0-n]$ vom Singulett-Grundzustand S_0 in ein vibronisches Subniveau n des ersten angeregten Singulett-Zustandes S_1 . Dieser S_0 - S_1 -Übergang wird durch die Anregung eines Elektrons aus einem bindenden π -Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital erzeugt [Soo98]. Bei ausreichender Anregungsenergie und einer nicht verschwindenden Übergangswahrscheinlichkeit können auch höhere Singulett-Niveaus angeregt werden. Innerhalb von typischerweise einigen Pikosekunden ist die Anregung durch die vibronische Kopplung auf den untersten vibronischen S_1 -Zustand relaxiert, der dann für alle folgenden Prozesse den Ausgangszustand darstellt.

Neben der Rekombination (S_1 - S_0 -Übergang) kann dieses S_1 -Frenkel-Exziton nun auch in ein energetisch tieferliegendes Triplett-Exziton zerfallen (inter-system-crossing). Bei PTCDA diskutieren viele Autoren die Möglichkeit eines weiteren Zerfalls des Frenkel-Exzitons in ein Charge-Transfer-Exziton oder auch die direkte optische Anregung des CT-Exzitons [Bul95] [Bul96a] [Bul96b] [Has95]. Das CT-Exziton ist dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungsschwerpunkte von Elektron und Loch nun nicht mehr aufeinander fallen, sondern räumlich voneinander

getrennt sind. Eine vollständige Ladungstrennung liegt dann vor, wenn sich Elektron und Loch auf zwei dicht benachbarten Molekülen befinden. Dabei ist bemerkenswert, daß der ladungstrennte CT-Zustand energetisch unter dem Frenkel-Exziton liegen kann, obwohl bei diesem Vorgang zur Vergrößerung des Abstandes zwischen Elektron und Loch die Coulombenergie aufgewendet werden muß. Für PTCDA werden in der Literatur sowohl Elektroabsorptionsmessungen [She95] [She97] als auch quantenchemische Rechnungen [Soo98] als Belege dafür angeführt, daß eine Umkehrung in der Energieabfolge möglich ist. Danach ist die Ursache hierfür die vorhandene Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle durch ihr überlappendes π -Elektronensystem, die den CT-Zustand energetisch stabilisiert.

Das vorliegende Exziton (eventuell auch verschiedene Typen von Exzitonen), das als ladungsneutrale Anregung nur einen Energie- aber keinen Ladungstransport bewirkt, kann nun durch Diffusion die Anregungsenergie im Materialvolumen transportieren. Befindet sich das Exziton nahe bei einer Elektrode, so existieren mehrere Dissoziationsprozesse, die zu freien Ladungsträgern führen. Die unterschiedlichen Dissoziationsprozesse für Singulett- und Triplett-Exzitonen sind ausführlich in [Pop99c] beschrieben; der Prozeß der Ladungstrennung innerhalb einer Schottky-Barriere an der Elektrode wurden von Popovic untersucht [Pop82] [Pop88]. Unter Dissoziation ist dabei die Trennung eines Exzitons in ein Ladungsträgerpaar zu verstehen, bei dem ein Träger im organischen Material verbleibt, der andere an das Elektrodenmaterial abgegeben wird. Da die beiden Ladungsträger noch über Bildladungskräfte aneinander gebunden sind, besitzen sie eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Rekombination. Es ist daher wesentlich für das Zustandekommen eines Photostromes, daß diese beiden Ladungsträger räumlich ausreichend weit voneinander getrennt werden und dann als freie Träger vorliegen.

Die für die Trennung gegen die Coulomb-Anziehung notwendige Energie müssen die Ladungsträger durch die Verringerung ihrer potentiellen Energie in einem entsprechend gepolten elektrischen Feld gewinnen; ohne diese Möglichkeit des Energiegewinns im elektrischen Feld ist aus energetischer Sicht die Trennung des niedrigsten exzitonischen Anregungszustandes nicht möglich.

Somit ist ganz deutlich hervorzuheben, daß für die Ausbildung eines Photostromes in organischen Materialien ein ausreichend starkes elektrisches Feld an den Elektroden notwendig ist, das die Trennung der Ladungsträgerpaare bewirkt.

Der mehrstufige Prozeß, der von der Absorption des Lichtquants bis zur Erzeugung der freien Ladungsträger abläuft, ist in Abbildung 5.1 zusammenfassend dargestellt.

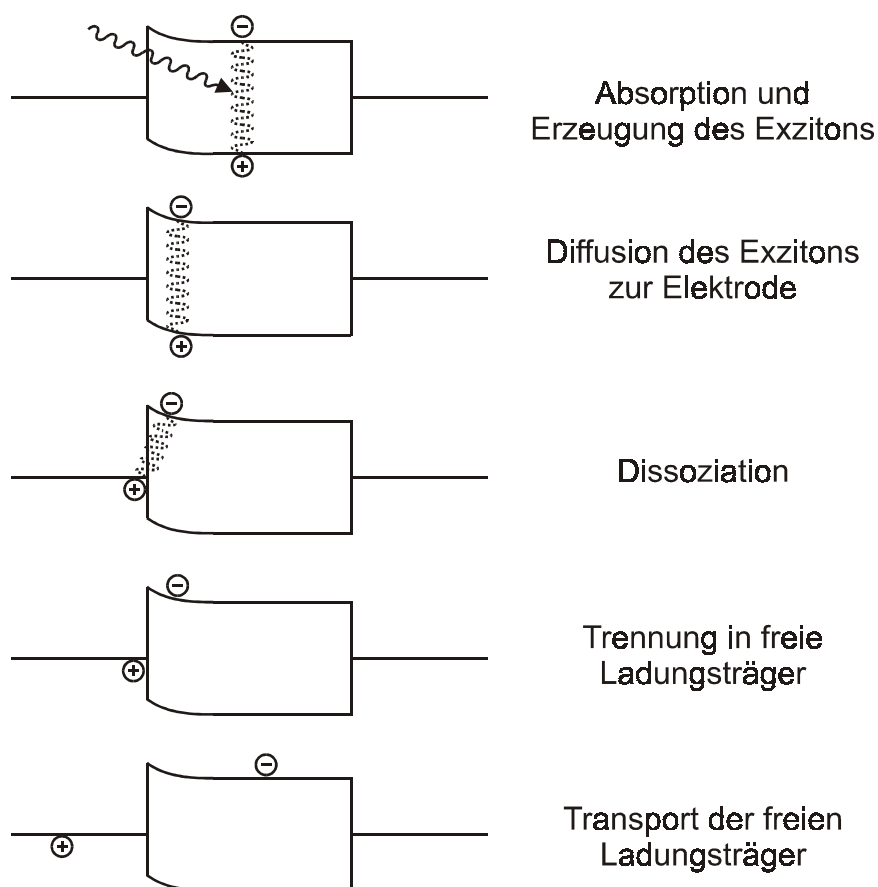


Abbildung 5.1 Darstellung der einzelnen Schritte von der Absorption eines Lichtquants bis zum Transport der freien Ladungsträger. Diese sind notwendig, um einen Photostrom zu erzeugen. Abbildung nach [For97].

5.2 Photospannungseffekte bei GaAs/PTCDA/Au-Proben

In Abbildung 5.2 ist das Photospannungsspektrum einer GaAs/PTCDA/Au-Probe gezeigt, das bei Beleuchtung von PTCDA durch die semitransparente Goldelektrode mit Modulation der Lichtintensität aufgenommen wurde. Die vollständige Signalinformation wird bei diesen Messungen dadurch erfaßt, daß sowohl der Betrag der Photospannung als auch die Phasenlage des Signals relativ zur Modulationsphase jeweils in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen werden. Damit kann die vorzeichenbehaftete Photospannung aus dem Betrag und der Signalphase berechnet werden.

Zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge sind in Abbildung 5.2 der Betrag, die Signalphase und das rückgerechnete Photospannungssignal dargestellt. Wie später noch gezeigt wird, macht die Theorie zunächst nur eine Aussage über das Verhalten des Photostromes, nicht aber über die Photospannung. Vergleichsmessungen zwischen Photospannungs- und Photostromspektren haben jedoch ergeben, daß bei den hier vorliegenden Proben beide Meßgrößen völlig äquivalent sind, und daher die meßtechnisch besser handhabbare Photospannung gemessen werden kann.

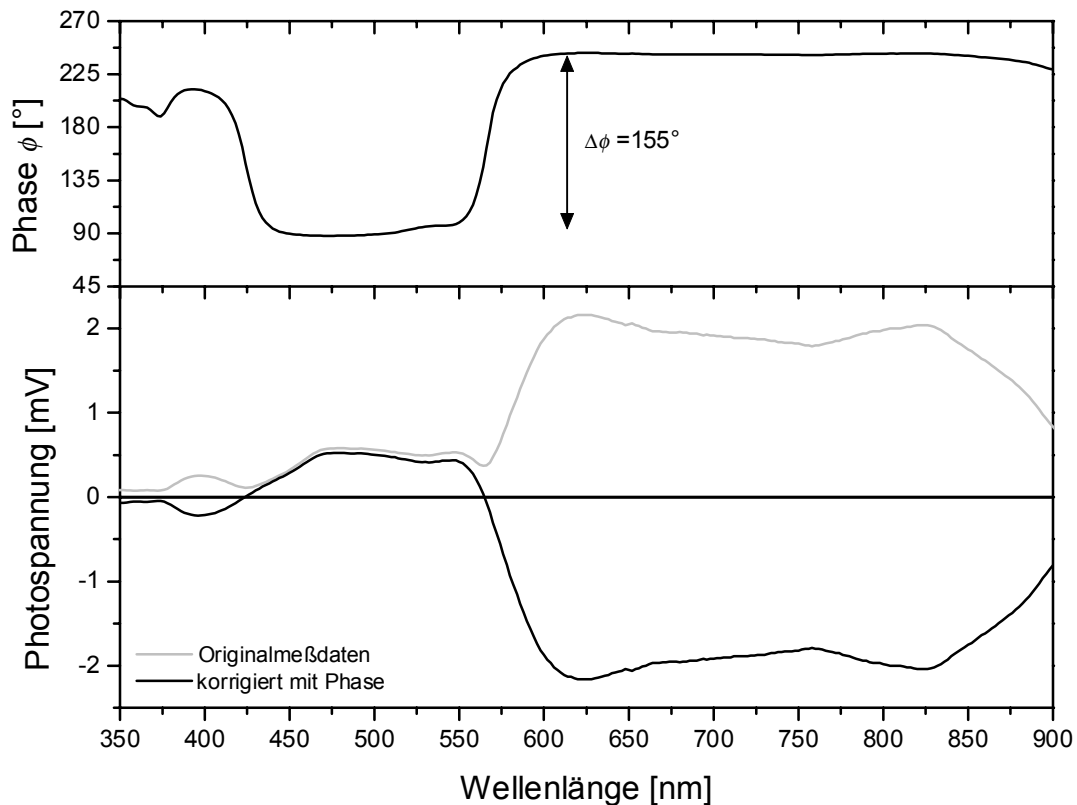


Abbildung 5.2 Photospannungsspektrum einer GaAs/PTCDA/Au-Probe bei Beleuchtung von PTCDA durch die Au-Elektrode. Der untere Teil der Abbildung zeigt den im Modulationsverfahren gemessenen Betrag der Photospannung und die mit der Detektionsphase (obere Abbildung) berechnete vorzeichenbehaftete Photospannung.

Durch die Rückrechnung des Photospannungssignals über die Phase kann bei Phasenänderungen um 180° zwar eindeutig ein Vorzeichenwechsel der Photospannung festgestellt werden, jedoch ist die Bestimmung des absoluten Vorzeichens aus modulierten Messungen nur schwierig möglich. Daher wurde das Vorzeichen der Photospannung in den Bereichen um 500 nm und 700 nm aus sorgfältigen Vergleichen mit nichtmodulierten Messungen bestimmt. Daraus ergab sich eine negative Polung der Au-Elektrode des PTCDA gegen die GaAs-Seite im Bereich oberhalb von 575 nm und ein positives Vorzeichen bei Wellenlängen zwischen 420 nm und 575 nm.

Die Betrachtung der Absorptionsspektren von PTCDA und GaAs in Abbildung 5.3 ermöglicht nun eine eindeutige Zuordnung der Photospannungssignale aus Abbildung 5.2 zu diesen beiden Materialien in der Probe.

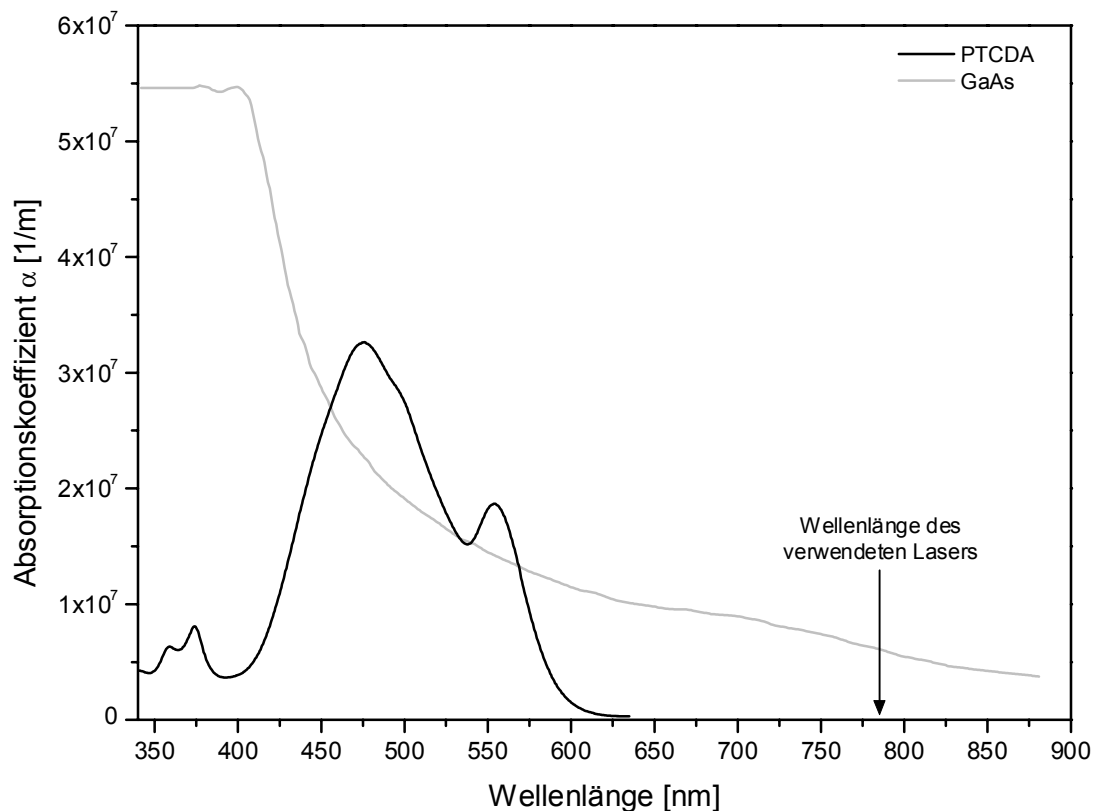


Abbildung 5.3 Absorptionsspektren von PTCDA (eigene Messung) und GaAs [Lan82].

In Wellenlängenbereichen außerhalb der starken PTCDA-Absorption ($\lambda > 580 \text{ nm}$, $\lambda < 425 \text{ nm}$), können die Photonen die PTCDA-Schicht bis zur PTCDA/GaAs-Grenzschicht durchdringen und dadurch Ladungsträger im GaAs erzeugen. Diese Ladungsträger verursachen einen Photostrom mit einer negativen Polarität.

Bei Beleuchtung im Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 575 nm liegen die Eindringtiefen $l = 1/\alpha$ des Lichts in PTCDA im Bereich von 30 nm bis 100 nm, so daß das einfallende Licht bei einer PTCDA-Schichtdicke von ca. 360 nm annähernd vollständig im PTCDA absorbiert wird. Die bei diesen Wellenlängen auftretende positive Photospannung ist damit eindeutig dem PTCDA zuzuordnen und dem in GaAs generierten Photostrom entgegengerichtet.

Um nun qualitativ eine Aussage über die Verbiegung der Energieniveaus an den Grenzschichten treffen zu können, muß noch kurz die Frage geklärt werden, an welcher Grenzschicht im PTCDA die Ladungsträgertrennung erfolgt.

Hierzu ist folgende einfache Überlegung anzustellen. Ist die PTCDA-Schichtdicke deutlich größer als die Eindringtiefe des Lichts, so wird durch die starke Absorption eine hohe Exzitonendichte an der beleuchteten Au-Elektrode erzeugt, die mit zunehmender Probentiefe abnimmt. Die Exzitonendichte und im Dissoziationsfall dann der Photostrom sollten also in ihrem spektralen Verhalten stark dem Absorptionsspektrum folgen. Die durch die Au-Elektrode einfallenden Photonen können die PTCDA/GaAs-Grenzschicht dagegen nur bei geringer Absorption erreichen, so daß eine Photostromgeneration im PTCDA im Bereich der GaAs-Kontaktfläche ein dem Absorptionskoeffizienten gegenläufiges Verhalten zeigt. Das Verhalten, daß beide Elektroden Beiträge zum Photostrom leisten, konnte am Ag/PTCDA/ITO-System beobachtet werden [Stö93] [Möb88] und in der eigenen Arbeitsgruppe auch für Au/PTCDA/ITO-Proben bestätigt werden [Sch97].

Für die vorgestellten GaAs/PTCDA/Au-Proben ist durch den Vergleich von Abbildung 5.3 mit Abbildung 5.5 (auch Abbildung 5.8) eine deutliche Übereinstimmung des spektralen Verhaltens von Photostrom und Absorptionskoeffizient festzustellen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Au-Elektrode die aktive Elektrode ist, an der die Ladungstrennung in PTCDA erfolgt.

Damit sind nun sowohl die Vorzeichen der Photospannungskomponenten bekannt als auch deren Entstehungsorte. Mit diesen Informationen kann nun ein Modell für den Verlauf der Energieniveaus an den Grenzschichten der GaAs/PTCDA/Au-Probe vorgeschlagen werden, das in Abbildung 5.4 gezeigt ist. Darin wurden die Energieniveaus an der Au/PTCDA-Grenzschicht so gewählt, daß durch das entstehende elektrische Feld die Löcher an die Au-Elektrode abgegeben werden und die Elektronen in die PTCDA-Schicht hineintransportiert werden. Damit ergibt sich das gemessene positive Vorzeichen der Photospannung bei Ladungsträgergeneration in PTCDA. Analog dazu wurde für die GaAs/PTCDA-Grenzschicht verfahren. Hier bewegt das innere elektrische Feld die Löcher weiter ins GaAs hinein, während die Elektronen zum PTCDA driften. Es stellt sich wie gemessen eine negative Photospannung bei Anregung im GaAs ein. Die im GaAs erzeugten Photoelektronen werden durch das vorhandene Feld zur PTCDA-Schicht transportiert, so daß gute Voraussetzungen für eine Injektion der Elektronen in PTCDA gegeben sind. Die Verbiegung der Energieniveaus in PTCDA an der Grenzschicht zu GaAs folgt aus der Angleichung der Fermi-niveaus und wurde nicht aus den Photospannungsmessungen bestimmt.

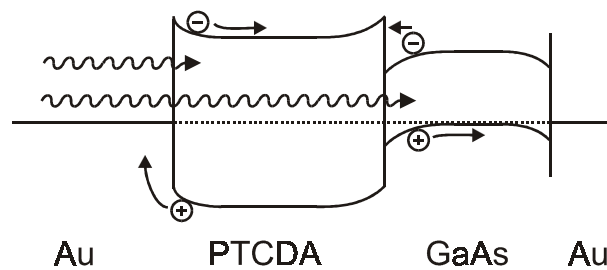


Abbildung 5.4 Vorgeschlagnene Verbiegungen der Energieniveaus an den Kontaktflächen zur Erklärung der Vorzeichen in den Photospannungsspektren. Die relativen Lagen der Energieniveaus entsprechen den bekannten Energiewerten der Materialien (siehe Kapitel 2.4).

Nach diesem Modell liegt an beiden PTCDA-Grenzschichten eine gleichartige Änderung der Energieniveaus vor. Diese Energieniveaubiegunen sind entweder als Elektronenverarmung oder als Löcheranreicherung zu betrachten. Da sich diese Bezeichnungen auf die Majoritätsladungsträger bezieht, hängt die Betrachtungsweise von der Lage der Fermienergie ab, die für das vorliegende System allerdings unbekannt ist. Unter Zuhilfenahme der Kennlinieninformationen kann jedoch die transportrelevante Ladungsträgersorte bestimmt werden. Aus den Kennlinienuntersuchungen ist bekannt, daß ein raumladungsbegrenzter Transport vorliegt, bei dem eine Ladungsträgeranreicherungszone an den Grenzflächen des betrachteten Materials existieren muß. Diese Bedingung ist nach Abbildung 5.4 ausschließlich für Löcher im PTCDA erfüllt. Daher muß aus der Kombination von Photospannungsmessungen und Kennlinienuntersuchungen geschlossen werden, daß ohne Beleuchtung der Proben der Transport von Löchern in beiden Vorspannungsrichtungen dominiert. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zum Leitungstyp von PTCDA. Während Karl aus time-of-flight-Messungen einen Transport von Elektronen in PTCDA ermittelt [Kar98] [Kar99], geht die Gruppe um Forrest von PTCDA als Löcherleiter aus [Bur94] [For84a] [For89]. Es gibt in diesem Zusammenhang auch eine Arbeit, die über einen Löchertransport in Stapelrichtung und eine Elektronenleitung in der Molekülebene berichtet [Ost97]. Somit wird der hier beobachtete Löchertransport durch mehrere veröffentlichte Untersuchungen bestätigt, wenn auch einige andere Messungen vorliegen. Die Ursachen der abweichenden Leitungstypangaben liegen möglicherweise in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Materialreinheiten.

5.3 Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes

Aufgrund der Kenntnis, daß für die Ladungsträgertrennung interne elektrische Felder erforderlich sind, liegt die Frage nahe, ob eine Beeinflussung dieser inneren Felder durch eine von außen angelegte Spannung eine Änderung des Photospannungsspektrums bewirkt. Daß ein solcher Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Rekombinationsrate eines dissoziierten Ladungsträgerpaares vorliegt, wurde von Onsager für den Fall von Ionenpaaren in Elektrolyten gezeigt [Ons34] [Ons38], die durch die Coulomb-Wechselwirkung gebunden sind. Dabei nimmt die Dissoziationsrate in freie Ladungsträger linear mit der angelegten Feldstärke \mathcal{E} zu, wobei höhere Ordnungen von \mathcal{E} vernachlässigt wurden. Da dieses Modell für die Trennung eines Trägerpaares in drei Dimensionen entwickelt wurde, ist es gut zur Beschreibung von feldunterstützten Dissoziationsvorgängen geeignet, die im Materialvolumen ohne Einfluß der Kontakte stattfinden. Erfolgt die Dissoziation jedoch an einer Elektrode, so reduziert sich das dreidimensionale Coulombpotential auf ein eindimensionales Bildladungsproblem, womit die Onsager-Theorie nun nicht mehr direkt angewendet werden kann. Eine Modifikation des Onsager-Modells für eine Dimension wurde von Singh und Baessler entwickelt mit dem Ergebnis, daß je nach Feldstärke und ursprünglichem Abstand der Ladungspartner eine erhebliche Abweichung der Dissoziationsrate vom linearen Verhalten nach dem dreidimensionalen Onsager-Modell feststellbar ist [Sin74].

Die Abhängigkeit der Photospannungsspektren von einer angelegten Spannung wurde für mehrere Proben untersucht [Sch98]. Wie in Kapitel 4.5 ausgeführt, zeigen alle Proben eine gewisse Dunkelleitfähigkeit, so daß bei den Photospannungsmessungen mit zusätzlicher Vorspannung eine Verfälschung der Spektren durch den Dunkelstrom verhindert werden muß. Dazu wurden alle Messungen mit modulierter Lichtintensität durchgeführt und die Vorzeicheninformation durch Verrechnung des gemessenen Betrags mit der Signalphase wieder gewonnen. Ein Beispiel einer solchen Photospannungsmessung mit zusätzlich angelegter Spannung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Dabei ist zu beachten, daß diese Spektren nicht mit wellenlängenunabhängiger Lichtintensität aufgenommen wurden und daher noch das Spektrum der Lichtquelle enthalten.

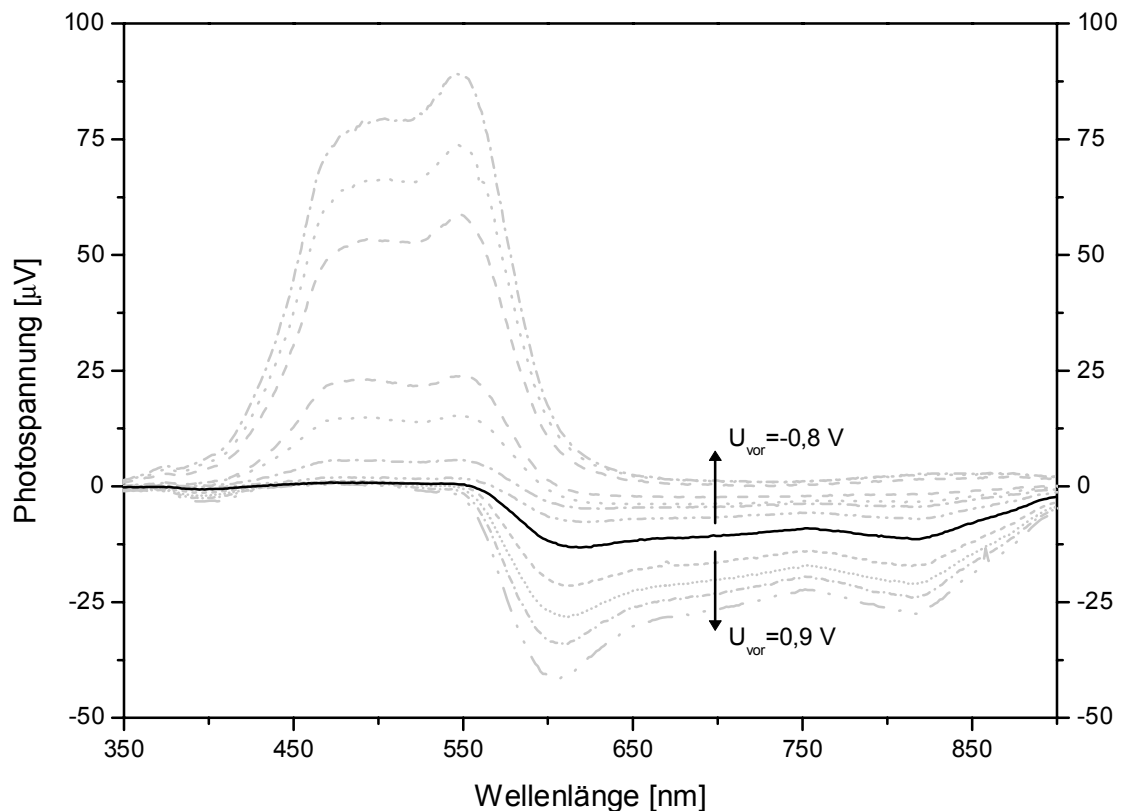


Abbildung 5.5 Photospannungsspektrum der Probe p66t bei angelegter Vorspannung $-0,8 \text{ V} \leq U_{vor} \leq 0,9 \text{ V}$; das Spektrum für $U_{vor} = 0 \text{ V}$ ist schwarz gezeichnet. Alle Spektren stammen aus modulierten Messungen mit anschließender Umrechnung anhand der Signalphase. Den Spektren ist noch das Emissionsspektrum der Lichtquelle überlagert.

Darin ist sehr deutlich zu erkennen, daß das äußere elektrische Feld einen starken Einfluß auf den Verlauf des Photospannungsspektrums hat. So nimmt die Erzeugungseffizienz von photogenerierten Ladungsträgern in PTCDA mit zunehmender negativer Vorspannung drastisch zu, während für positive Spannungen kein Effekt deutlich wird. Auch die Exzitonentrennung in freie Ladungsträger in GaAs wird deutlich beeinflusst, wobei hier eine Zunahme für positive und eine Abnahme für negative Spannungen zu beobachten ist.

Die Feldstärkeabhängigkeit der Signalamplituden aus Abbildung 5.5 wurde für drei verschiedene Wellenlängen bestimmt und in Abbildung 5.6 dargestellt. Die ausgewählten Wellenlängen 480 nm und 540 nm repräsentieren den Photoeffekt im PTCDA, der Wert $\lambda = 700$ nm entspricht der Trägergeneration im GaAs.

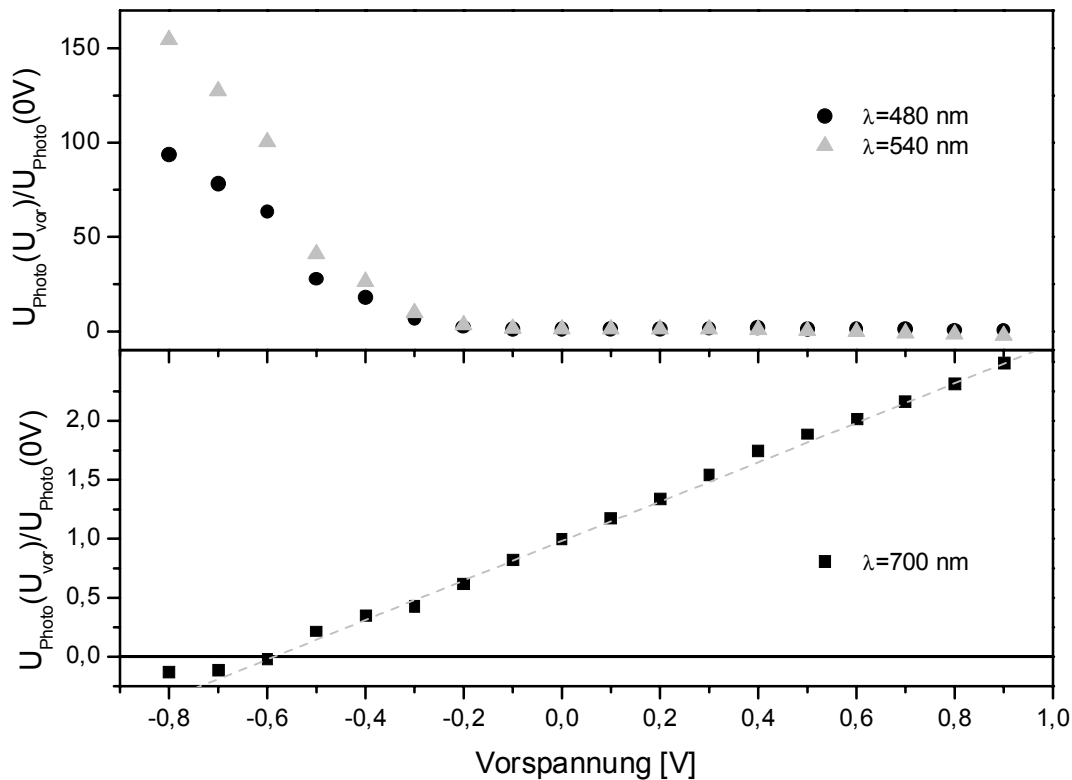


Abbildung 5.6 Quantitative Auswertung der Photospannungen aus Abbildung 5.5 für Wellenlängen bei der PTCDA-Absorption (480 nm, 540 nm) und der GaAs-Absorption (700 nm). Die Signale wurden auf den Wert für $U_{\text{vor}}=0\text{ V}$ normiert; die grau gestrichelte Linie zeigt eine lineare Anpassung der GaAs-Werte.

Das Verhalten des GaAs-Signals zeigt eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung und entspricht damit den Erwartungen des Onsager-Modells für eine Ladungstrennung im Volumen ohne direkten Elektrodeneinfluß. Es wird zwar in GaAs durch die Absorption ein Band-Band-Übergang angeregt, der direkt freie Ladungsträger erzeugt, jedoch kann auch deren Rekombinationsrate durch ein elektrisches Feld beeinflußt werden [Sta82].

Die Reaktion des GaAs-Signals läßt sich aus dem vorgeschlagenen Modell der Energieniveaus aus (Abbildung 5.4) erklären. Nach der benutzten Konvention (GaAs auf Massepotential) vergrößert eine positive Vorspannung die Bandverbiegung im GaAs und somit auch die Trennungswahrscheinlichkeit der Ladungsträger. Die lineare Abhängigkeit bei geringen Feldstärken findet sich auch in der Literatur wieder, wobei für höhere Feldstärken eine Sättigung einsetzt [Dar90]. Eine negative Spannung ist gegen das interne Potential gerichtet und bewirkt durch die Verringerung der Bandverbiegung eine Verringerung des Photostromes. Bei Vorspannungen kleiner als -0,6 V zeichnet sich in Abbildung 5.6 sogar eine Umpolung der Photospannung ab, was auf eine Umkehrung der Bandverbiegung in GaAs schließen läßt. In anderen Messungen, die hier nicht gezeigt sind (z.B. [Sch98]), ist

dieser Umpolungseffekt stärker ausgeprägt und kann daher als gesichert angesehen werden.

Da sich das Verhalten von PTCDA, das nur auf die negative Spannungsrichtung reagiert, deutlich von GaAs unterscheidet, kann die Erklärung nicht analog wie bei GaAs erfolgen. Es müssen daher die Feldstärken in der Probe betrachtet werden, wie sie sich aus dem Modell des raumladungsbegrenzten Transports in PTCDA ergeben.

In Abbildung 4.3 wurde das Auftreten eines Energiemaximums vor der Injektions-elektrode bei $x=x_M$ gezeigt, wie es charakteristisch für das SCLC-Modell unter Stromfluß ist. Die geringe Potentialänderung zwischen der Kontaktfläche bei $x=0$ und der virtuellen Kathode bei $x=x_M$ führt damit nur zu einer niedrigen elektrischen Feldstärke, die auch durch Stromfluß kaum geändert wird. Der Einfluß des äußeren Feldes zeigt sich erst im Driftgebiet nach der virtuellen Kathode zwischen $x=x_M$ und $x=L$.

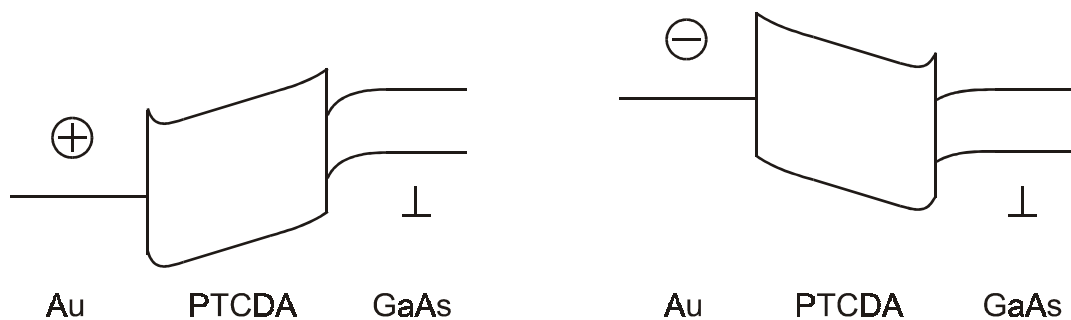


Abbildung 5.7 Verlauf der Energieniveaus bei Stromfluß abgeleitet aus dem Modellvorschlag von Abbildung 5.4.

Das Modell aus Abbildung 5.4 ergibt für die Au- und die GaAs-Seite jeweils eine Löcheranreicherung im PTCDA, so daß beide Elektroden als Löcherinjektoren dienen können. Die Energieniveaus für den Flußfall sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Daraus geht hervor, daß sich für positive Spannungen eine virtuelle Anode vor der Au/PTCDA-Grenzschicht befindet. Da sich die photogenerierten Ladungsträgerpaare nach der Dissoziation in unmittelbarer Nähe zur Au-Elektrode befinden, wirkt auf sie nach obigem SCLC-Modell nur das geringe und konstante innere elektrische Feld zwischen Kontaktfläche und virtueller Anode. Weil dieses Feld innerhalb der Anreicherungszone vom äußeren Feld annähernd unbeeinflusst bleibt, ist bei positiver Vorspannung mit einer konstanten Ladungsträgertrennungswahrscheinlichkeit zu rechnen und somit keine Änderung des Photostromes zu erwarten.

In negativer Spannungsrichtung ändern sich die Verhältnisse, da nun die beleuchtete Au-Elektrode nicht mehr den Injektions- sondern den Austrittskontakt bildet; die virtuelle Anode liegt nun auf der dem GaAs zugewandten Seite (siehe Abbildung 5.7). Im Driftgebiet zwischen virtueller Anode und Austrittselektrode dominiert das äußere Feld die Verhältnisse im Inneren, so daß auch in unmittelbarer Nähe der Au-Elektrode ein starker Einfluß dieses Feldes zu erwarten ist. Die Trennungswahrscheinlichkeit der an der Austrittselektrode generierten Ladungsträgerpaare sollte demnach von einer negativen äußeren Spannung deutlich erhöht werden.

Somit ist festzuhalten, daß nur das elektrische Feld an der Austrittselektrode durch die äußere Spannung beeinflusst wird. Im Rahmen des SCLC-Modells kann die auftretende Asymmetrie im Verhalten der PTCDA-Photospannung (Abbildung 5.6) unter äußerer Feldeinwirkung sehr gut erklärt werden. Weiterhin decken sich die experimentellen Befunde für beide Spannungsrichtungen mit den Vorhersagen aus dem SCLC-Modell.

In Kapitel 4.5.4 wurde beschrieben, wie sich eine Laserbeleuchtung auf die $I(U)$ -Kennlinie auswirkt. Dabei ist die Kennlinie für geringe Spannungen sicherlich durch den Photostrom dominiert. Bei höheren Spannungen hingegen trägt der Photostrom nur noch einen geringen Anteil zum Gesamtstrom bei, womit nun wieder die raumladungsbegrenzte Kennlinie das Verhalten bestimmt. Für diesen Bereich der höheren Spannungen wurde festgestellt, daß sich der negative Kennlinienzweig annähernd nicht ändert, der positive Zweig jedoch eine deutliche Stromerhöhung bei Laserbeleuchtung zeigt. Für hohe Ströme und damit geringe Photostrombeiträge scheint es sinnvoll, den Effekt der Beleuchtung als Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zu sehen. Demnach stehen bei Laserbeleuchtung an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht im GaAs zusätzliche Elektronen und Löcher für den Stromtransport zur Verfügung. Zur Analyse, welche Auswirkung eine erhöhte Löcherdichte an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht hat, soll nun die durch die Absorption des Laserlichts in GaAs erzeugte Löcherkonzentration abgeschätzt werden.

Die Energielücke von GaAs beträgt $E_g=1,42$ eV bei einer Temperatur von 300 K und entspricht einer Anregungswellenlänge von $\lambda_g=875$ nm. Der Absorptionskoeffizient von GaAs bei der Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}}=785$ nm ist $\alpha \approx 1,4 \cdot 10^6$ 1/m. Damit ist die Lichtintensität in einer Tiefe von $x=1$ μm auf circa 25% der eingestrahnten Intensität I_0 abgefallen, das heißt es wurden auf dieser Strecke $\Delta I=75\%$ des Lichts absorbiert.

Bei einer angenommenen Transmission der Au-Elektrode von $T_{\text{Au}}=50\%$ und einer eingestrahnten Leistung von $P_0=23$ mW berechnet sich die absorbierte Lichtleistung P_{abs} zu:

$$P_{\text{abs}} = P_0 T_{\text{Au}} \Delta I \cong 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ W} \quad (5.1)$$

Bei einer Photonenenergie des Laserlichts von $\hbar\omega_{\text{Laser}}=1,58$ eV ergibt sich ein Photonenfluß von:

$$\phi_{\text{Phot}} = \frac{P_{\text{abs}}}{\hbar\omega_{\text{Laser}}} = 3,4 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \quad (5.2)$$

Wenn jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, so stellt sich eine Generationsrate von $3,4 \cdot 10^{16}$ Elektron-Loch-Paaren pro Sekunde ein. Bei einer strahlenden Rekombinationszeit in GaAs von $\tau \approx 10$ ns und einem angenommenen Radius des Laserleuchtflecks von $r=0,25$ mm führt diese Abschätzung zu einer Ladungsträgerdichte ρ von:

$$\rho = \frac{\phi_{\text{Phot}} \tau}{\pi r^2 x} = 1,7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \quad (5.3)$$

Diese Ladungsträgerdichte gilt für Elektronen und Löcher.

Ein Vergleich dieser zusätzlichen Löcherkonzentration mit der Löchergrunddotierung des GaAs von $\rho_p \approx 3-8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ zeigt, daß die durch die Absorption erzeugte Löcherdichte gegenüber der Dotierung zu vernachlässigen ist. Somit kann auch für die beiden Kennlinienzweige bei höheren Spannungen gefolgert werden, daß der Effekt der zusätzlichen Löcher nicht die Ursache für eine Kennlinienänderung sein sollte. Der fehlende Einfluß einer erhöhten Löcherdichte für negative Spannungen läßt sich dadurch begründen, daß die GaAs/PTCDA-Grenzschicht als Injektionskontakt für Löcher dient. Aufgrund der dann in PTCDA existierenden virtuellen Anode ist kein Einfluß einer erhöhten Trägerkonzentration an der Elektrode zu erwarten, solange der Kontakt noch keine Sättigungseffekte zeigt.

Die Elektronen werden bei hohen negativen Vorspannungen von der Grenzschicht weg ins GaAs hineintransportiert. Aufgrund ihrer geringen Lebensdauer als Minoritätsladungsträger rekombinieren sie jedoch im GaAs-Volumen mit den Löchern und können somit nicht zum Stromtransport beitragen. Für die positiven Spannungsrichtung hingegen, werden die Elektronen hin zum PTCDA bewegt und haben damit die Möglichkeit durch die Unterstützung des elektrischen Feldes in die PTCDA-Schicht überzutreten. Dort könne sie nun am Stromtransport teilnehmen und zu einer Erhöhung des Stromes führen. Mit dieser Begründung ergibt sich ein erster Hinweis auf die mögliche Injektion von photogenerierten Elektronen aus GaAs in die PTCDA-Schicht.

5.4 Exzitonendiffusion in PTCDA

Über die bislang rein qualitative Betrachtung der Photospannungseffekte hinaus ist auch eine quantitative Aussage über die Eigenschaften der photogenerierten Exzitonen in PTCDA möglich. Die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Exzitonendiffusion und der Größe des Photostroms wurden von Ghosh und Feng in einem analytischen Modell entwickelt [Gho78]. Sie gehen dabei von einer Diffusionsgleichung für Exzitonen aus, die sie unter der Randbedingung $n_{\text{Ex}}=0$ für $x=0$ lösen. Das heißt, die beleuchtete Kontaktfläche stellt eine ideale Exzitonensenke dar, an der die Exzitonendichte zu Null wird. Diese Randbedingung bewirkt, daß eine gerichtete Diffusion aus dem Materialvolumen heraus zur ladungstrennenden Elektrode erfolgt.

Eine sehr anschauliche Ableitung der Ergebnisse der Exzitonendiffusion kann auch ohne die Lösung der Diffusionsgleichung auf einem anderem Weg gewonnen werden. Dazu wird das Koordinatensystem wieder so gewählt, daß die beleuchtete Elektrode bei $x=0$ liegt und sich die Probe bis $x=L$ ausdehnt. Das Lambert-Beer Gesetz für die Intensität $I(x)$ in einer Tiefe x bei einer eingestrahnten Intensität I_0 und einem Absorptionskoeffizienten α [1/m] lautet:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5.4)$$

Daraus folgt für die pro Sekunde erzeugte Flächendichte der Exzitonen n_{Ex} [1/(m²s)] in einer Tiefe x und einer Schichtdicke dx :

$$dn_{\text{Ex}}(x) = \phi N \alpha \exp(-\alpha x) dx \quad (5.5)$$

Dabei wurden die Photonenflußdichte N [1/(m²s)] und die Quanteneffizienz ϕ (Erzeugungswahrscheinlichkeit eines Exzitons bei Absorption eines Photons) verwendet.

Die Wahrscheinlichkeit für ein einzelnes Exziton ausgehend von der Position $x=0$ den Ort x durch Diffusion zu erreichen, beträgt $\exp(-x/L_{\text{Ex}})$. Für die Diffusionslänge L_{Ex} gilt die Einstein-Beziehung $L_{\text{Ex}} = \sqrt{D\tau}$ mit der Diffusionskonstanten D und der Lebensdauer τ .

Die Flußdichte der Exzitonen, die die aktive Elektrode erreichen, kann nun angegeben werden:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ex}} &= \phi N \alpha \int_0^L \exp(-\alpha x) \exp(-x/L_{\text{Ex}}) dx \\ &= \phi N \frac{\alpha L_{\text{Ex}}}{\alpha L_{\text{Ex}} + 1} \left[1 - \exp(-L\alpha - L/L_{\text{Ex}}) \right] \end{aligned} \quad (5.6)$$

Mit den Näherungen, daß die Eindringtiefe des Lichts $1/\alpha$ und die Diffusionslänge L_{Ex} deutlich kleiner sind als die Probendicke L , folgt $\exp(-L\alpha - L/L_{\text{Ex}}) \ll 1$ und damit aus (5.6) für den Photostrom:

$$I_{\text{Photo}} \propto n_{\text{Ex}} = \phi N \frac{\alpha L_{\text{Ex}}}{\alpha L_{\text{Ex}} + 1} \quad (5.7)$$

Für die quantitative Auswertung der Exzitonendiffusionslänge L_{Ex} bedeutet das Ergebnis aus (5.7), daß eine reziproke Auftragung des Photostromes über $1/\alpha$ zu einer linearen Abhängigkeit führt:

$$\frac{1}{I_{\text{Photo}}} \propto \frac{1}{\phi N} \left(1 + \frac{1}{L_{\text{Ex}}} \frac{1}{\alpha} \right) \quad (5.8)$$

Aus der Extrapolation der Werte zu $1/I_{\text{Photo}} \rightarrow 0$ kann die mittlere Diffusionslänge L_{Ex} bestimmt werden:

$$L_{\text{Ex}} = -\frac{1}{\alpha_{\text{S}}} \quad (5.9)$$

wobei $1/\alpha_{\text{S}}$ den Schnittpunkt der verlängerten Meßgeraden mit der x-Achse bezeichnet.

Der Beitrag der nichtbeleuchteten Elektrode, die nur bei geringen Absorptionswerten von Photonen erreicht werden kann, wird mit einem zu (5.6) analogen Ansatz berechnet. Da in den Photospannungsspektren der GaAs/PTCDA/Au-Proben kein Hinweis auf einen Photostrombeitrag durch Ladungsträgergeneration an der unbeleuchteten Elektrode gefunden wurde, wird auf eine Darstellung des Ergebnisses für diese innere Elektrode verzichtet.

Um eine quantitative Aussage über die Exzitonendiffusionslängen aus den Photospannungsspektren treffen zu können, ist es notwendig die von der Wellenlänge abhängige Intensität der Lichtquelle zu beachten. Dazu könnten die gemessenen Spektren mit dem Lampenspektrum rechnerisch korrigiert werden. Dieses Verfahren liefert jedoch nur bei einer geringen Dynamik und einem glatten Verlauf der Anregungsintensität im betrachteten Spektralbereich vernünftige Ergebnisse. Für die in dieser Arbeit verwendete Xenon-Hochdruck-Bogenlampe (XBO), die eine große Dynamik und starke Linienanteile im Spektrum besitzt, führte die rechnerische Korrektur der Anregungsintensität zu einer starken Verfälschung der gemessenen Spektren. Daher wurde eine aktive Regelung aufgebaut, die mit Polarisationsfiltern und einer ansteuerbaren $\lambda/4$ -Platte die Lichtintensität so dämpft, daß über den gewünschten Spektralbereich konstante Intensitätsverhältnisse herrschen; die Details des Regelaufbaus finden sich in der Diplomarbeit von Schulte [Sch98]. Alle Messungen der Diffusionslängen wurden mit diesem Aufbau durchgeführt.

Ob das bei diesem Aufbau verwendete polarisierte Licht einen Einfluß auf die Absorptionsspektren hat, wurde durch Messungen der polarisierten Absorption an PTCDA-Proben auf Glas nachgeprüft. Dabei ergab sich keine Änderung des Absorptionsspektrums für verschiedene Orientierungen der Linearpolarisation.

Der Vergleich eines Photospannungsspektrums mit einer Absorptionsmessung ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Um ein ausreichend großes Meßsignal zu erhalten, wurde beim Photospannungsspektrum die Spaltbreite am Monochromator vergrößert; dadurch verringert sich die Auflösung und das Photospannungsspektrum wird breiter als die Absorptionsmessung.

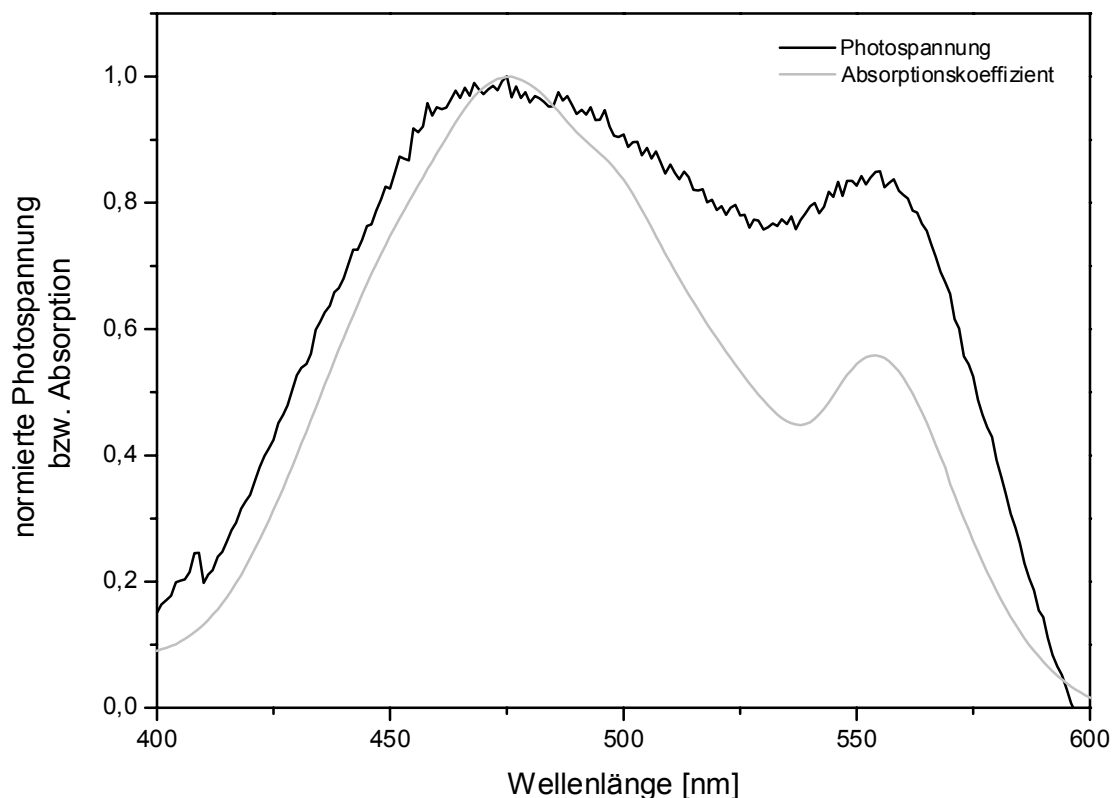


Abbildung 5.8 Vergleich einer Photospannungsmessung mit einem PTCDA-Absorptionsspektrum.

Da die Äquivalenz von Photostrom- und Photospannungsspektren sorgfältig geprüft wurde und der x-Achsenabschnitt bei der Auftragung von $1/I_{\text{Photo}}$ über $1/\alpha$ nach (5.9) nicht von einem Skalierungsfaktor der Signalamplitude abhängt, ist die Bestimmung der Diffusionslänge aus den Photospannungsspektren zulässig. Die Angabe der Quanteneffizienz ist jedoch nur aus den Photostromspektren heraus möglich, da hierzu die exakte Größe des Photostromes benötigt wird. Um eine Verfälschung der Meßwerte durch die Absorption der Au-Elektrode zu vermeiden, wurde eine Korrektur der Spektren mit dem gemessenen Absorptionsspektrum einer dünnen Goldschicht durchgeführt.

Der Vergleich der beiden Spektren aus Abbildung 5.8 macht deutlich, daß die Generation freier Ladungsträger bei Beleuchtung mit einer Wellenlänge um 550 nm erheblich effizienter ist als bei 475 nm. Daraus läßt sich bereits qualitativ ableiten, daß die Diffusionslänge bei 550 nm größer ist als bei 475 nm, wenn das Modell von Ghosh [Gho78] zugrunde gelegt wird.

Die quantitative Auswertung einer solchen Messung ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Aus dieser Darstellung sind sehr deutlich zwei Zweige zu erkennen, die zu zwei unterschiedlichen Diffusionslängen führen. Der Zweig im Wellenlängenbereich von 414 nm bis 481 nm ist dabei sehr gut mit einer Geraden anzupassen und führt auf eine Diffusionslänge von 20 ± 2 nm. Das Ergebnis ist dabei mit einer Unsicherheit angegeben, die sich durch die unterschiedliche Wahl des Anpassungsbereichs ergibt.

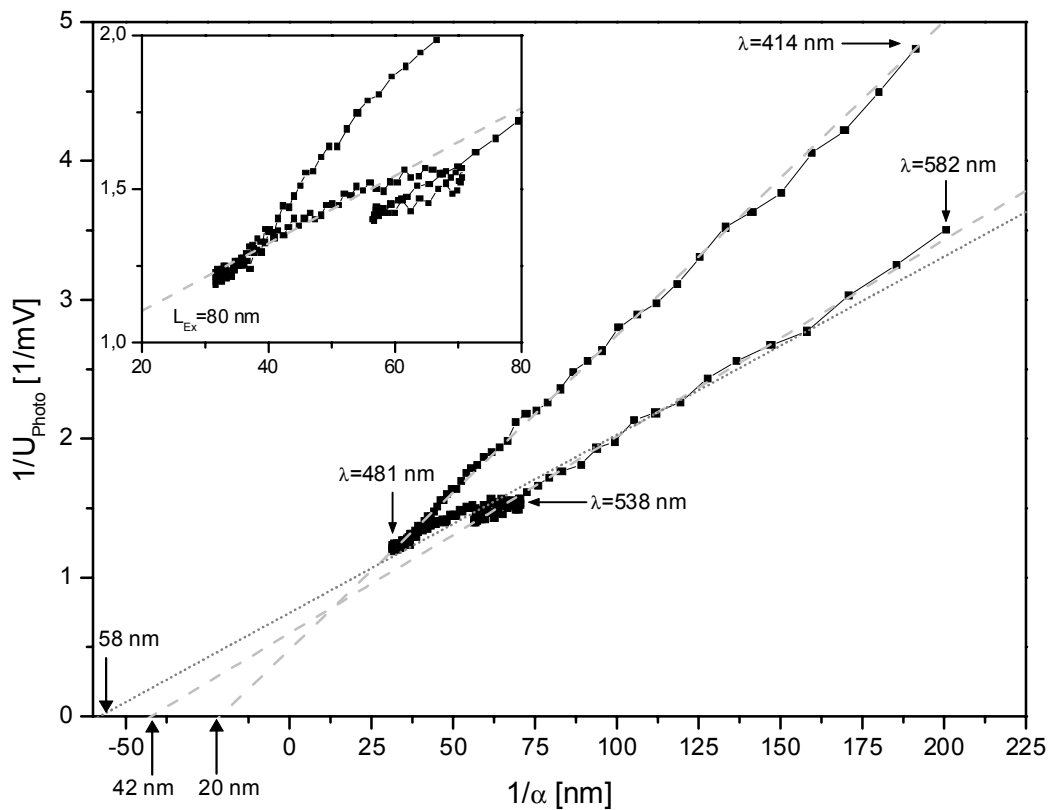


Abbildung 5.9 Auswertung der Exzitonendiffusionslängen in PTCDA an Probe p66v. Die Schnittpunkte der Anpassungsgeraden mit der x-Achse bestimmen die Diffusionslängen. Die Einfügung zeigt einen Bereich der Meßpunkte vergrößert dargestellt.

Die Auswertung des zweiten Zweiges fällt nicht so eindeutig aus. Die Anpassung des Bereichs von 481 nm bis 582 nm an eine einzige Gerade liefert ein zufriedenstellendes Ergebnis mit $L_{\text{Ex}} = 58 \pm 4$ nm (punktierte Linie in Abbildung 5.9). Wird dieser Zweig hingegen mit zwei Geraden angepaßt, so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den Meßdaten und den Anpassungsgeraden mit

den daraus resultierenden Diffusionslängen von 42 ± 5 nm für 538 nm bis 582 nm und 80 ± 10 nm für 481 nm bis 530 nm. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und zeigen, daß die zur Ableitung von (5.7) verwendeten Näherungen bei einer Probendicke von 360 nm gerechtfertigt sind.

In der Literatur sind sehr unterschiedliche Angaben zu Art, Anzahl und Diffusionslängen der Exzitonen zu finden. So berichten Karl [Kar94] und Stölzle [Stö93] von einer Diffusionslänge, die in ihren Werten zwischen 12 nm und 90 nm variiert. Die Autoren führen diese Variation auf unterschiedliche strukturelle Ordnungsgrade in den Proben zurück, die in starkem Maße die Diffusionseigenschaften bestimmen. Bei Stölzle ist die Annahme nur eines Exzitons wohl in der relativ geringen Anzahl der Meßpunkte innerhalb der PTCDA-Absorption und deren erheblicher Streuung begründet.

Eine Autorengruppe um Forrest hat sich sehr intensiv mit den Eigenschaften von Exzitonen in PTCDA befaßt und dazu mehrere unterschiedliche Meßverfahren angewendet. Bulovič postuliert über mehrere Arbeiten hinweg, bei denen auch die oben beschriebene Methode der Diffusionslängenmessung verwendet wurde, die Existenz von zwei unterschiedlichen Exzitonen. Diese besitzen Diffusionslängen von 88 nm und 225 nm und werden den Wellenlängenbereichen 475 nm bis 525 nm und 590 nm bis 625 nm zugeordnet [Bul95] [Bul96a] [Bul96b]. Über die Wellenlängen von 420 nm bis 475 nm, die in der Messung aus Abbildung 5.9 einen eigenen Zweig bilden, sagt Bulovič aus, daß der gesamte Bereich hoher Absorption (425 nm bis 565 nm) die gleichen exzitonischen Eigenschaften besitzt; er stellt allerdings keine Auswertung für den gesamten Bereich vor. Die Exzitonen unterhalb von 420 nm und oberhalb von 590 nm können aus den Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben nicht ausgewertet werden, da bei diesen Wellenlängen bereits das Photospannungssignal von GaAs das Spektrum dominiert. Eine Gegenüberstellung der eigenen Ergebnisse mit den Werten von Bulovič ist in Tabelle 5.1 vorgenommen.

Eine gute Übereinstimmung der Werte in Tabelle 5.1 zeigt sich für den Bereich von 481 nm bis 530 nm, so daß zunächst eine Anpassung des unteren Zweiges in Abbildung 5.9 mit zwei Diffusionslängen gerechtfertigt scheint. Die Auswertung kann sich dabei allerdings nicht auf den bloßen Vergleich von Zahlenwerten beschränken, sondern die Verwendung mehrerer Diffusionslängen muß auch physikalisch begründbar sein.

Bereich [nm]	L_{Ex} [nm] aus Abb. 5.9	L_{Ex} [nm] aus [Bul96b]
380-420	-	79 ± 7
414-481	20 ± 2	(88 ± 6)
481-582	58 ± 4	(88 ± 6)
481-530	80 ± 10	88 ± 6
538-582	42 ± 5	-
590-623	-	225 ± 15

Tabelle 5.1 Gegenüberstellung der Diffusionslängen von Exzitonen in PTCDA aus eigenen Messungen und den Ergebnissen von Bulvi• [Bul96b]. Die Werte in Klammern werden von Bulvi• nur implizit angegeben.

Dazu ist es nun notwendig die Art der an diesen Prozessen beteiligten Exzitonen genauer zu betrachten. In der Literatur wird der Frage nach der Natur der zum Absorptionsspektrum von PTCDA beitragenden Exzitonen sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite erhebliche Beachtung geschenkt. Bei der Zuordnung von Diffusionslängen, die in einem bestimmten Spektralbereich gemessen werden, und den Übergängen im Absorptionsspektrum muß beachtet werden, daß die primären Anregungszustände durch die Lichtabsorption nicht zwingend mit den Exzitonen übereinstimmen müssen, die bei der Diffusion für den Energietransport sorgen. Dies wird schnell einsichtig, wenn der langsame diffusive Transport im Vergleich mit schnellen intramolekularen vibronischen Thermalisierungseffekten gesehen wird. So wird eine Absorption, die einen $S_1[0-n]$ -Übergang ($n > 0$) anregt, für den Energietransport nur ein S_1 -Exziton im vibronischen Grundzustand oder dessen Relaxationsprodukt erzeugen. Solche Zerfallsprodukte können das T_1 -Exziton und gemäß der Literatur auch das CT-Exziton sein, die beide unterhalb des S_1 -Zustandes liegen.

Die Gruppe um Forrest deutet den Übergang bei 555 nm als CT-Exziton und stützt sich dabei auf Elektroabsorptionsmessungen [Has95] [She95]. Das breite Absorptionsmaximum wird einem Frenkel- S_1 -Zustand mit seiner vibronischen Progression zugeordnet [Bul96a]. Diese Interpretation wird durch mehrere theoretische Berechnungen gestützt [She97] [Soo98] [Hen99] [Hof00]. In denen wird die Absenkung des CT-Exzitons unter den S_1 -Übergang sowie die signifikante Präsenz des sonst nur sehr schwachen CT-Übergangs in der Absorption begründet. Diese Modelle berechnen die Eigenschaften des CT-Exzitons mit seiner vibronischen Kopplung und den Frenkel- S_1 -Zustand ausgehend von einem PTCDA-Dimer. Eine wesentliche Aussage dieser Modelle ist, daß es durch die Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle über das π -Elektronensystem zu einer

Mischung von Frenkel- S_1 - und CT-Exzitonen kommt. Diese Mischung beeinflusst die energetische Abfolge des S_1 - und des CT-Niveaus und erhöht auch in starkem Maße die optische Übergangswahrscheinlichkeit für den CT-Zustand. Erst durch diese Kopplung wird der CT-Übergang im Spektrum sichtbar.

Mit den Angaben über die Lage der Übergänge aus [Bul96a] wurde eine eigene PTCDA-Absorptionsmessung angepaßt. Das Ergebnis der Anpassung ist zusammen mit der Zuordnungen der Absorptionsübergänge in Abbildung 5.10 gezeigt. Die Lagen und Breiten der verwendeten Gaußlinien weichen in der durchgeführten Anpassung nur geringfügig von den Werten ab, die Bulovič angibt.

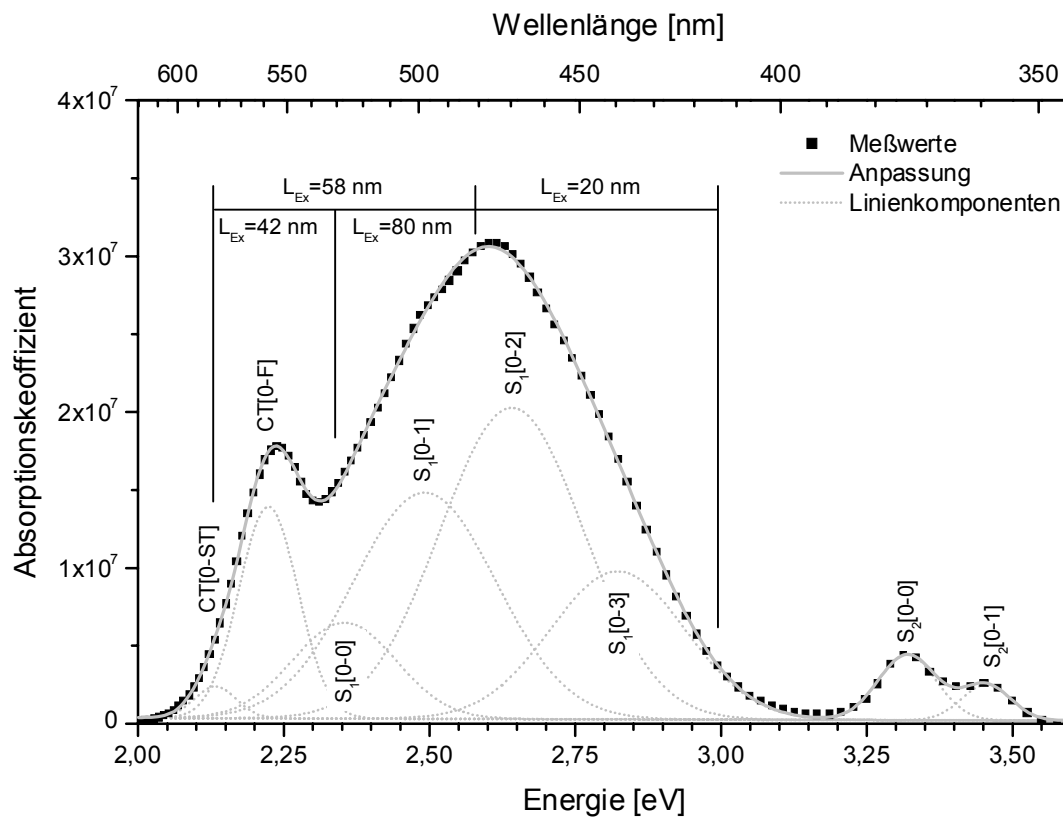


Abbildung 5.10 Gemessenes PTCDA-Absorptionsspektrum und Anpassung an acht Gaußlinien mit Darstellung und Bezeichnung der einzelnen Übergangskomponenten. Die Startwerte für die Anpassung der Hauptabsorption wurden [Bul96a] entnommen, die beiden S_2 -Übergänge sind frei angepaßt. Die spektrale Zuordnung der Diffusionslängen aus Abbildung 5.9 (Tabelle 5.1) ist ebenfalls eingezeichnet.

Ausgehend von dem Bulovič-Modell bedeutet dies für die Zuordnung der gemessenen Diffusionslängen, daß die Annahme von zwei unterschiedlichen Exzitonen auf der niederenergetischen Seite des Absorptionsmaximums gerechtfertigt scheint. So deckt sich der Bereich des Exzitons mit $L_{\text{Ex}}=42$ nm sehr gut mit dem von Bulovič und Haskal bei 555 nm identifizierten Übergang CT[0-F] in das freie CT-Exziton. Bulovič macht keine Angaben zu einer Diffusionslänge in diesem

Bereich, sondern gibt für das "self trapped"-CT-Exziton (Übergang CT[0-ST]), das er als Relaxationsprodukt des freien CT-Exzitons betrachtet, den Wert von 225 nm an.

Ebenso ist das Exziton mit $L_{\text{Ex}}=80$ nm sehr gut mit dem Einsetzen des $S_1[0-0]$ -Übergangs (Bulovi•-Zuordnung) korreliert. Aus Fluoreszenzmessungen kann vermutet werden, daß diese Diffusionslänge nicht dem S_1 -Exziton zuzurechnen ist, sondern eher dem daraus durch Intersystem-Crossing hervorgegangenen T_1 -Zustand [Bul96b]. Das Auftreten einer weiteren Diffusionslänge von 20 nm auf der hochenergetischen Seite des Absorptionsmaximums ist nach den obigen Ausführungen nicht verständlich. Danach sollten alle vibronischen Subniveaus des S_1 -Exzitons in den gleichen Energietransportzustand thermalisieren, so daß sich für den gesamten Bereich nur eine Diffusionslänge ergeben sollte.

Diese in Abbildung 5.10 dargestellte spektrale Zuordnung der Übergänge ist derzeit Stand der Literatur und im wesentlichen durch die Gruppe um Forrest geprägt. In jüngster Zeit werden allerdings Zweifel an der getroffenen Zuordnung laut, wobei sich die Kritik vor allem gegen die Einführung eines isoliert zu beobachtenden CT-Exzitons richtet [Por01] [Sch01]. Ein neues theoretisches Modell erklärt das PTCDA-Absorptionsspektrum ohne CT-Exziton nur mit einem Frenkel-Exziton und dessen vibronischer Progression [Vra01]. In diesem Ansatz ist die Davydov-Aufspaltung der Energieniveaus durch die beiden inäquivalenten Moleküle in der Einheitszelle beachtet, die bei den Dimermodellen fehlt. Die Elektroabsorptionsmessungen, die als Beleg für das isolierte CT-Exziton angeführt wurden, lassen sich auch ohne dieses erklären, indem das Frenkel-Exziton einen geringen CT-Beitrag aufweist [Por01].

Da das CT-Modell als nicht abgesichert angesehen werden muß, sollen nun weitere Modelle geprüft werden, ob sie die Existenz mehrerer Diffusionslängen erklären können.

Leonhardt gibt aus Messungen berechnete Werte der Davydov-Aufspaltung von 65 meV für die α -Phase und 102 meV für die β -Phase an [Leo]; Vragovi• nennt Modellwerte um 50 meV [Vra01]. Damit liegt eine signifikante Aufspaltung der beiden Davydov-Komponenten vor. Auch wenn durch die Aufspaltung eine selektive optische Anregung einer Komponente möglich wäre, so ist nicht einsichtig, wie dies zu einer unterschiedlichen Diffusionslänge der Exzitonen führen kann. Für den exzitonischen Transport ist die Kopplungsstärke der Moleküle innerhalb eines Stapels der entscheidende Parameter, der durch den Überlapp der π -Orbitale gegeben ist. Der Überlapp wiederum ist durch den Molekülabstand festgelegt, und diese sollte für die beiden Moleküle in der Einheitszelle jeweils gleich sein. Somit scheint die Davydov-Aufspaltung keine Erklärung für das gemessene Exzitonverhalten zu liefern.

Als weitere Möglichkeit für die Erklärung des Exzitonenvhaltens ist der Einfluß der beiden Kristallmodifikationen (α - und β -Phase) zu betrachten. Die Existenz dieser beiden Modifikationen wurde in aufgedampften PTCDA-Schichten von Möbus untersucht mit dem Ergebnis, daß sich die Abstände der PTCDA-Moleküle innerhalb eines Stapels unterscheiden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für die α -Phase einen Abstand von 3,74 Å und für die β -Phase von 3,78 Å [Möb92]. Diese geringfügige Änderung des Abstandes bewirkt eine Verringerung des Überlapps im π -Elektronensystem der β -Phase und könnte so eine reduzierte Diffusionslänge erklären.

Leonhardt zeigt in optischen Untersuchungen, daß in aufgedampften PTCDA-Filmen eine Koexistenz von α - und β -Phase vorliegt, wobei das Verhältnis der Modifikationen von der Schichtdicke und der Substrattemperatur abhängt [Leo99] [Leo]. Er zeigt auch, daß sich die optischen Absorptionsspektren leicht voneinander unterscheiden und demnach das gemessene Summenspektrum vom Mengenverhältnis von α - zu β -Phase abhängt. Um eine spektrale Trennung in der optischen Anregung der beiden Komponenten zu erreichen, müßte der Unterschied im Absorptionsspektrum ausreichend groß sein und beide Modifikationen sollten in ähnlichen Mengen in der PTCDA-Schicht vorhanden sein. Besonders in Bezug auf den zweiten Punkt liegen über die vermessenen Proben keine Informationen vor, so daß eine Aussage über den Grad der α/β -Mischung nicht möglich ist. Insgesamt scheint jedoch eine spektrale Trennung der α - und β -Phase und damit ihrer exzitonischen Eigenschaften aufgrund der geringen Unterschiede im Absorptionsspektrum unwahrscheinlich zu sein.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die GaAs/PTCDA/Au-Proben eine deutliche Photospannung beziehungsweise einen Photostrom liefern, welcher zwei spektral getrennte Anteile besitzt. Diese Komponenten können eindeutig einer Ladungsträgererzeugung durch Absorption einerseits in PTCDA und andererseits in GaAs zugeordnet werden. In PTCDA erfolgt die Ladungsträgergeneration an der beleuchteten Au/PTCDA-Grenzschicht, so daß bei den beiden Photospannungskomponenten auch eine räumliche Trennung der Generationsgebiete vorliegt.

Beide Photospannungsanteile zeigen ein unterschiedliches Vorzeichen, aus dem ein Modell für die Verläufe der Energieniveaus an den Grenzschichten der Probe entwickelt wurde. Aus diesem Modell kann zusammen mit den Ergebnissen der

raumladungsbegrenzten Transportvorgänge geschlossen werden, daß an beiden Grenzschichten der PTCDA-Schicht eine Löcheranreicherung existiert. Somit ist davon auszugehen, daß ohne Beleuchtung in beiden Vorspannungsrichtungen der Transport von Löchern vorherrscht. Aus dem Energiediagramm und den Transportmessungen ergeben sich keine Hinweise darauf, daß die Elektronen zum Dunkelstrom beitragen.

Weitere Messungen belegen, daß die Größe des photovoltaischen Effekts für beide spektralen Anteile durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden kann. Die Photospannung von GaAs zeigt eine lineare Abhängigkeit von der äußeren angelegten Spannung, wobei positive Vorspannungen eine Zunahme bewirken, negative Spannungen hingegen verringern die Photospannung und führen bei hohen Werten sogar zu einer Umpolung. Das beobachtete Verhalten ist dabei mit dem vorgeschlagenen Modell der Energieniveaus völlig konsistent. Auch die Tatsache, daß der Effekt in PTCDA nur durch negative Spannungen verändert wird, ist im Rahmen des raumladungsbegrenzten Modells sehr gut erklärbar. Darin konnte gezeigt werden, daß die Generation freier Ladungsträger nur am Austrittskontakt durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden kann. Da bei negativen Spannungen die beleuchtete Au-Elektrode den Austrittskontakt bildet, deckt sich der beobachtete Einfluß des äußeren Feldes mit den Erwartungen aus dem SCLC-Modell.

Bei diesen Ergebnissen ist zu betonen, daß mehrere Beobachtungen aus den Messungen in diesem Kapitel erst in Verbindung mit den Erkenntnissen aus dem raumladungsbegrenzten Transportmodell schlüssig erklärt werden können.

Die Auswirkung einer Laseranregung von GaAs auf die $I(U)$ -Kennlinie wurde analysiert und eine starke Änderung im positiven Kennlinienzweig festgestellt. Mit Einbeziehung der Ergebnisse aus den Photospannungsmessungen wurde gefolgert, daß diese Stromerhöhung bei positiven Spannungen durch die Laserbeleuchtung ein erster Hinweis auf die mögliche Injektion von photogenerierten Elektronen in die PTCDA-Schicht ist.

Durch den Aufbau eines optischen Meßplatzes, der Messungen mit wellenlängen unabhängiger Lichtintensität gestattet, war die Messung der exzitonischen Diffusionslänge möglich. Aus den Auswertungen können zwei mittlere Diffusionslängen von 20 nm und 58 nm bestimmt werden. Bei einem Ansatz wurde mit drei Diffusionslängen gearbeitet, wobei diese Auswertung nicht eindeutig ist; daher ist eher von zwei Diffusionslängen auszugehen. Das Modell von Bulovič, das zwei verschiedene Sorten von Exzitonen verwendet (Frenkel und CT), wäre in der Lage zwei Diffusionslängen zu erklären, ist aber aus heutiger Sicht wohl so nicht haltbar. Auch die Betrachtungen, die die Davydov-Aufspaltung der Energiezustände oder die Koexistenz der α - und β -Kristallphase berücksichtigen, liefern keine befriedigende Erklärung für die Existenz zweier Diffusionslängen. Das Vorhandensein zweier

deutlich unterschiedlicher Diffusionslängen geht aber aus den Auswertungen eindeutig hervor. Hierbei wurde auch geprüft, ob leichte Unterschiede in verschiedenen Messungen des PTCDA-Absorptionsspektrums oder eine Korrektur der Au-Absorption einen wesentlichen Einfluß auf die sichere Identifikation zweier Diffusionslängen haben. Die genannten Variationen führen zwar zu leichten Änderungen in den Werten, jedoch ist immer eindeutig von zwei verschiedenen Diffusionslängen auszugehen.

Aus den Meßergebnissen kann das Vorkommen zweier Diffusionslängen als gesichert angesehen werden, auch wenn zu diesem Zeitpunkt keine Erklärung für das Zustandekommen dieses Effekts gegeben werden kann.

Kapitel 6

Kapazitätsmessungen

6.1 Vorspannungsabhängige Kapazitätsmessungen

6.1.1 Schottkymodell der Kapazität

In der Halbleitertechnik wird häufig die Methode der vorspannungsabhängigen Kapazitätsmessung verwendet, um Informationen über die Konzentration von Dotierstoffen und deren Tiefenverteilung zu erhalten. Die Abhängigkeit der Kapazität C von der äußeren Spannung U beruht dabei auf einer Änderung der Breite einer Raumladungszone und damit verbunden mit einer Variation der in dieser Zone gespeicherten Ladung. Für die Breite W der Raumladungszone, wie sie als Verarmungszone zum Beispiel bei Metall/Halbleiter-Kontakten vorkommt (Schottky-Kontakt), gilt nach [Sze81]:

$$W(U) = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r(U_{\text{bi}} - U - U_{\text{T}})}{eN_{\text{B}}}} \quad (6.1)$$

mit $U_{\text{T}} = kT/e$. Neben der angelegten Spannung U bestimmen die Dotierkonzentration N_{B} , die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r des Materials und das interne Potential U_{bi} die Breite der Raumladungszone. Das "built in"-Potential oder auch Diffusionspotential U_{bi} entsteht durch die Angleichung der unterschiedlichen Fermienergien von Metall und Halbleiter und entspricht der Differenz dieser beiden Fermienergien. Dies gilt allerdings nur, wenn keine elektrische Dipolschicht existiert, die durch den Aufbau einer Potentialdifferenz zu einer teilweisen Entkopplung der beiden Fermienergien führt.

In (6.1) führt eine wachsende positive Spannung zu einer Verringerung der Raumladungszonenbreite und steht damit für die Flußrichtung der Kontaktanordnung. Eine zunehmende negative Spannung hingegen verbreitert die Verarmungszone und steht somit für die Sperrpolung.

Für die Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung folgt aus (6.1):

$$\tilde{C}(U) = \frac{dQ}{dU} = \frac{d(eN_B W)}{dU} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_r N_B}{2(U_{bi} - U - U_T)}} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{W} \quad (6.2)$$

Bei (6.2) ist zu beachten, daß \tilde{C} eine Flächenkapazität mit der Einheit C/m² darstellt und bei Berechnungen von Raumladungskapazitäten noch mit der Probenfläche multipliziert werden muß.

Aus (6.2) folgt:

$$\frac{1}{\tilde{C}^2} = \frac{2(U_{bi} - U_T)}{\underbrace{e\epsilon_0\epsilon_r N_B}_b} - \frac{2}{\underbrace{e\epsilon_0\epsilon_r N_B}_m} U \quad (6.3)$$

Aus (6.3) ist ersichtlich, daß die Auftragung von $1/\tilde{C}^2$ über U zu einer linearen Abhängigkeit führt, bei der die Steigung m nur von der Dotierungskonzentration N_B abhängt und diese daher leicht aus m bestimmt werden kann. Der lineare Zusammenhang aus (6.3) ergibt sich allerdings nur für räumlich konstante Dotierungen.

Im Sinne der organischen Materialien werden nun nicht die von den anorganischen Halbleitern bekannten Begriffe Donatoren und Akzeptoren als Träger der Raumladung verwendet, sondern die bereits eingeführten Fallenzustände bauen durch Aufnahme oder Abgabe von Ladungsträgern eine Raumladungszone auf. Daher wird bei der Anwendung obiger Gleichungen (6.1) bis (6.9) auf organische Materialien die Dotierungskonzentration N_B durch die Fallenkonzentration N_t ersetzt.

Liegen in einem Materialsystem durch eine bestimmte Auswahl an Kontaktmetallen zwei Verarmungszone vor, so sind diese gegenläufig gepolt und es müssen deren gekoppelte Abhängigkeiten von der äußeren Spannung betrachtet werden.

Bei einer Reihenschaltung zweier Kapazitäten gilt für die Gesamtkapazität C_{ges} :

$$C_{ges} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad (6.4)$$

Es ist also festzustellen, daß die Gesamtkapazität durch die kleinste Einzelkapazität bestimmt wird. Aus (6.4) kann unter Beachtung der gegensätzlichen Polung der beiden Schottky-Kontakte mit (6.2) das spannungsabhängige Kapazitätsverhalten bestimmt werden. Das Ergebnis ist graphisch in Abbildung 6.1 dargestellt.

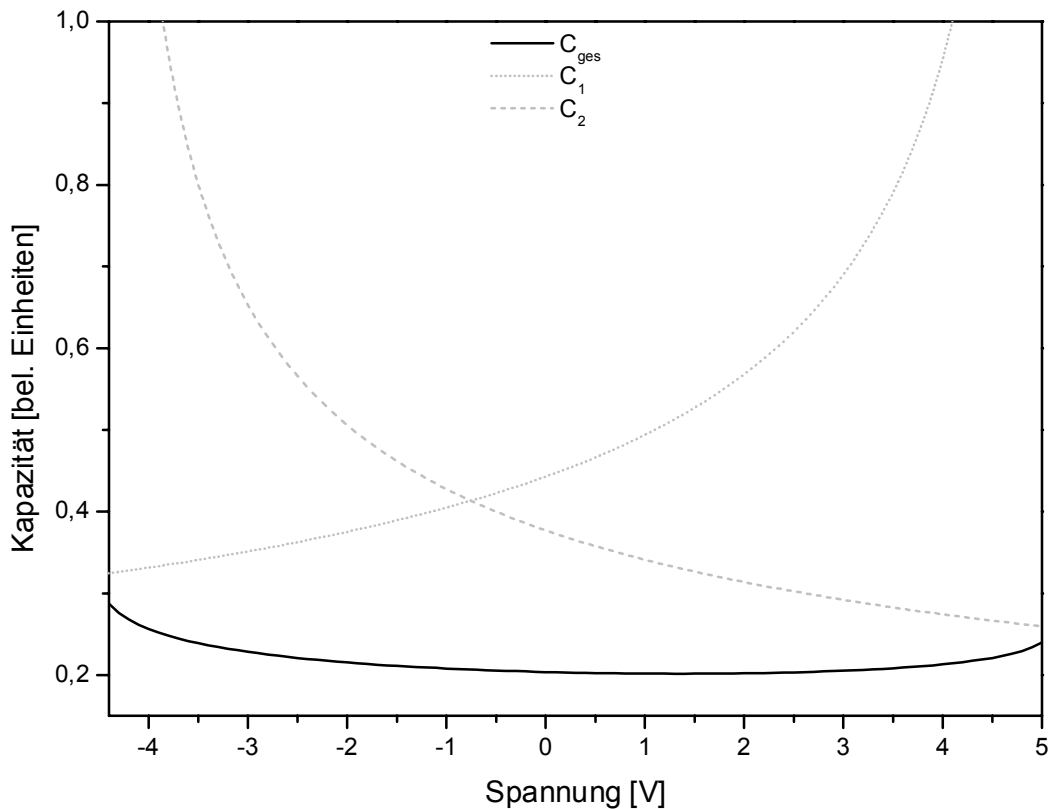


Abbildung 6.1 Gesamtverhalten der spannungsabhängigen Kapazität von zwei gegenläufig gepolten Schottky-Kontakten. Die Kapazitätskennlinien der einzelnen Raumladungszonen sind ebenfalls dargestellt, wobei diese leicht unterschiedliche Kapazitätswerte besitzen.

Es ist in Abbildung 6.1 sehr deutlich erkennbar, daß der Gesamtverlauf der Kapazität nach diesem einfachen Modell eine Wannenform besitzt, also die Kapazität mit steigender Vorspannung unabhängig von der Spannungsrichtung ansteigt.

Eine $C(U)$ -Messung an einer GaAs/PTCDA/Au-Probe ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Darin ist ein qualitativ deutlich anderes Verhalten zu erkennen, als es nach dem einfachen Modell der antiseriell geschalteten Schottky-Kontakte zu erwarten gewesen wäre. Die Beschränkung dieses Modells wird aus einer Betrachtung von (6.1) und (6.2) deutlich. Danach muß $U < U_{bi} - U_T$ gelten, das heißt es kann nur der Spannungsbereich bis nahe an die Flachbandspannung ($W \rightarrow 0$) betrachtet werden. Besonders bei geringen Diffusionsspannungen bereitet diese Tatsache Probleme, da die Kapazitätskennlinien der beiden Kontakte nur noch in einem sehr kleinen Spannungsbereich überlappen und damit die Gesamtkapazität ebenfalls nur in diesem kleinen Überlappbereich bestimmt werden kann. Die nach (6.2) in der Kapazität bei $U = U_{bi} - U_T$ auftretende Singularität besitzt keine physikalische Ursache, sondern entsteht alleine durch die Beschränkung des Modells auf $W > 0$.

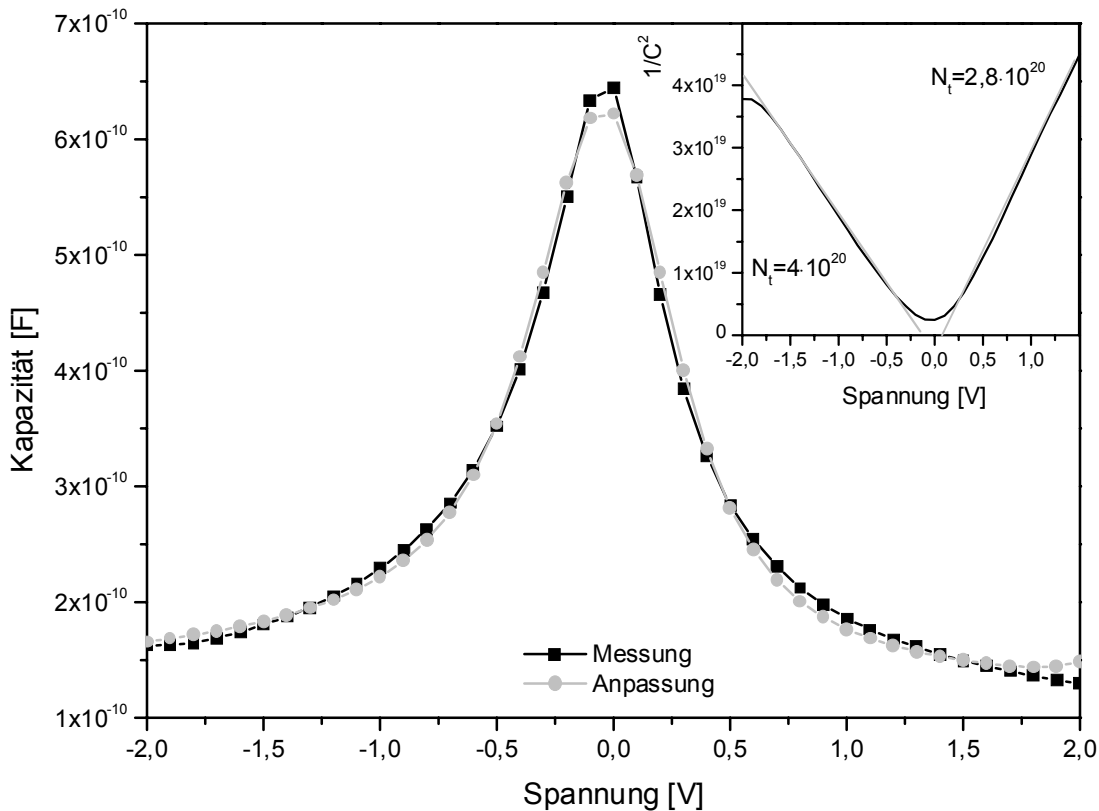


Abbildung 6.2 Vorspannungsabhängige Kapazitätsmessung $C(U)$ an Probe p122g bei einer Meßfrequenz von 10 kHz mit Anpassung nach dem erweiterten Schottky-Modell. Die Einfügung zeigt die Messung in einer $1/C^2$ über U -Auftragung mit den abschnittsweise linearen Anpassungen des einfachen Schottky-Modells.

Experimentell ist bei den Kapazitätsmessungen darauf zu achten, daß die Frequenz der Spannungsmodulation nicht zu hoch gewählt wird. In diesem Fall kann sonst nicht die neue Gleichgewichtsbesetzung der Fallenzustände erreicht werden, so daß diese nur noch teilweise umgeladen werden. Als Konsequenz davon ergibt sich eine mit zunehmender Frequenz abnehmende Kapazität, wobei auch die Spannungsabhängigkeit deutlich zurückgeht. Für GaAs/PTCDA/Au-Proben liegen die geeigneten Meßfrequenzen zwischen 1 kHz und 10 kHz.

6.1.2 Erweitertes Schottky-Modell

Da das einfache Schottky-Modell das $C(U)$ -Verhalten von GaAs/PTCDA/Au-Proben nicht erklären kann, muß untersucht werden, inwiefern sich das Modellverhalten ändert, wenn die Beschränkung auf $U < U_{\text{bi}} - U_{\text{T}}$ durch eine Erweiterung des Modells aufgehoben wird.

Um den zugänglichen Spannungsbereich zu erweitern, muß nun auch der Fall für $U \geq U_{\text{bi}} - U_{\text{T}}$ betrachtet werden. Bei diesen Spannungen wird die ursprüngliche Bandverbiegung in die Gegenrichtung gelenkt, so daß aus der vorigen Verarmungszone nun eine Anreicherungszone für Majoritätsladungsträger wird. Auch die Breite dieser Anreicherungszone ist wiederum von der angelegten Spannung abhängig und liefert daher einen Beitrag zur Gesamtkapazität der Anordnung. Eine gute Behandlung der Kapazitätsänderung über den gesamten Spannungsbereich von der Anreicherung über den Flachbandfall bis hin zur Verarmung und schließlich der Inversion findet sich in [Pau75], auf den hier auch für eine detailliertere Darstellung verwiesen sei.

Die Integration der Poisson-Gleichung unter Beachtung der entsprechenden Randbedingungen erlaubt die Berechnung des elektrischen Feldes in der Raumladungszone. Mit der sich ergebenden Oberflächenfeldstärke kann die Oberflächenladungsdichte bestimmt werden und aus deren Ableitung nach der angelegten Spannung ergibt sich die Flächenkapazität zu:

$$\tilde{C}(\tilde{U}) = A \frac{|B(e^{\tilde{U}} - 1) - e^{-\tilde{U}} + 1|}{\sqrt{B(e^{\tilde{U}} - \tilde{U} - 1) + e^{-\tilde{U}} + \tilde{U} - 1}} \quad (6.5)$$

Mit den Abkürzungen:

$$A = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r e p}{2U_{\text{T}}}} \quad B = \frac{n}{p} \quad \tilde{U} = \frac{U - U_{\text{bi}}}{U_{\text{T}}} \quad (6.6)$$

bei denen die Löcher- und Elektronenkonzentrationen n und p im Probenvolumen eingehen. Mit dem Massenwirkungsgesetz für Ladungsträger $n_i^2 = np$ (intrinsische Trägerdichte n_i) kann der Ausdruck für B umgeformt werden zu:

$$B = \frac{n_i^2}{p^2} \quad (6.7)$$

Die Darstellung von \tilde{C} in (6.5) besitzt nun keine Singularität mehr für $\tilde{U} = 0$ sondern nur noch eine Definitionslücke. Diese ist allerdings hebbbar mit:

$$\tilde{C}(0) = \lim_{\tilde{U} \rightarrow 0} \tilde{C}(\tilde{U}) = A \sqrt{2(B+1)} \quad (6.8)$$

Der Verlauf der Einzelkapazitäten für das erweiterte Modell nach (6.5) und der durch Antiserienschaltung erzeugten Gesamtkapazität ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

Die nach dem erweiterten Modell berechnete Gesamtkapazität besitzt um den Spannungsnullpunkt herum ein Maximum und nimmt mit zunehmender Spannung ab. Dieses Verhalten unterscheidet sich damit sehr deutlich von der Gesamtkapazität nach dem einfachen Modell und entspricht nun auch den gemessenen Kapazitätsverläufen der GaAs/PTCDA/Au-Proben.

Wird zur Auswertung der Meßdaten die $1/C^2(U)$ -Auftragung gewählt und die Fallkonzentration durch eine abschnittsweise Anpassung an die linearen Zweige bestimmt, so sind beide Modelle völlig äquivalent. Der Unterschied tritt nur zutage, wenn eine vollständige Anpassung über den gesamten Spannungsbereich durchgeführt werden soll. Da hierbei die Serienschaltungseigenschaften der Kapazitäten beachtet werden muß, liefert hier nur das erweiterte Modell die richtige Aussage.

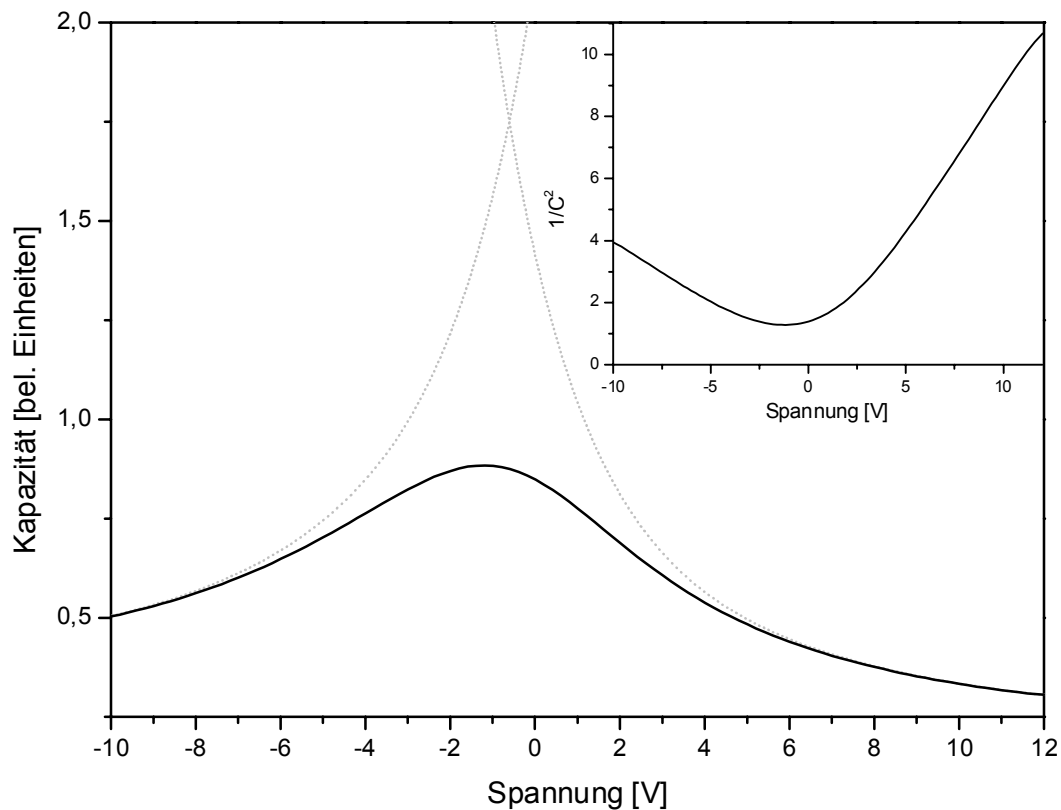


Abbildung 6.3 Einzel- und Gesamtkapazität nach dem erweiterten Raumladungszonenmodell. Die Einfügung zeigt den linearen Verlauf der beiden Vorspannungszweige bei einer $1/C^2$ über U -Auftragung.

6.1.3 Diskussion der $C(U)$ -Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben

Es ist festzuhalten, daß trotz der relativ starken Variation der Probenkapazitäten (100 pF bis 20 nF) bei fast allen untersuchten Proben ein Kapazitätsverhalten festgestellt wurde, wie es den Darstellungen aus Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 entspricht. Es wurde also immer eine Abnahme der Kapazität mit zunehmender Vorspannung beobachtet. Nur eine kleine Anzahl von Proben, die eine sehr geringe Leitfähigkeit und eine annähernd ohmsche $I(U)$ -Kennlinie besitzen, zeigen eine sehr niedrige Kapazität (<120pF) mit nahezu spannungsunabhängigem Verhalten. Die geringe erreichbare Stromdichte bei diesen Proben führt offensichtlich zu keiner wesentlichen Änderung der Ladungsdichte innerhalb der PTCDA-Schicht.

Mit dem oben vorgestellten erweiterten Schottky-Modell kann der Verlauf der $C(U)$ -Messungen gut beschrieben werden. Auch die aus den Modelldaten berechneten Fallenkonzentrationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die aus den Transportmessungen an den selben Proben bestimmt wurden. Die Werte beider Meßverfahren liegen für verschiedene Proben im Bereich von ca. 10^{19} m^{-3} - 10^{22} m^{-3} . Die starke Streuung der Parameterwerte bei den Kennlinienmessungen und hier bei den Kapazitätsmessungen läßt auf einen wesentlichen Einfluß der Fallenkonzentrationen auf die beiden Meßverfahren schließen.

Abweichungen vom linearen Zusammenhang aus (6.3), die sich auch bei den untersuchten Proben zeigen, ergeben sich zum einen für räumlich nicht konstante Dotierungskonzentrationen, zum anderen aus zusätzlichen kapazitiven Effekten durch Oberflächenladungen. Für den ersteren Fall kann mit der Kapazitätsmessung das Dotierungsprofil $N_B(x)$ bestimmt werden. Für dieses gilt:

$$\frac{d(1/\tilde{C}^2)}{dU} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_r N_B(W)} \quad \text{mit} \quad W = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{\tilde{C}(U)} \quad (6.9)$$

Die Anwesenheit von Oberflächenladungen, wie sie bei anorganischen Halbleitern sehr oft durch Oxidation oder nicht abgesättigte kovalente Bindungen (dangling bonds) entstehen, trägt durch die spannungsabhängige Umladung dieser Zustände ebenfalls zur Gesamtkapazität bei. Die Modellberechnungen hierzu finden sich in [Pau75]. Bei organischen Kristallen treten Oberflächenzustände durch nicht abgesättigte Bindungen nicht auf, da an der Oberfläche eines van-der-Waals-gebundenen Kristalls keine freien Bindungen existieren. Dennoch können solche Oberflächenladungen durch chemische Verunreinigungen entstehen, zu denen auch durch chemische Reaktionen veränderte Moleküle des Kristalls gehören.

Ohne detailliertere Informationen über die Existenz von inhomogenen Fallenverteilungen oder Oberflächenzuständen ist eine Festlegung auf eines der beiden Modelle aus den Meßdaten heraus kaum möglich. Jedoch können aus dem SCLC-Modell Schlüsse für die Abweichung vom linearen $C^2(U)$ -Verhalten gezogen werden. Da beim raumladungsbegrenzten Modell eine virtuelle Anode innerhalb von PTCDA existiert, erfolgt die Variation der Raumladungszonenbreite durch die äußere Spannung von Seiten des Volumens und nicht von der Oberfläche her. Damit sollte die im Transportmodell bereits begründete Vernachlässigung der Kontakteigenschaften auch auf Oberflächenzustände am Kontakt anwendbar sein. Dadurch wäre einer inhomogenen Fallenverteilung ein deutlich größerer Einfluß auf das $C(U)$ -Verhalten beizumessen als den Oberflächeneffekten. Diese Betrachtung wäre auch völlig konsistent mit der Annahme einer inhomogenen Fallenverteilung bei der Auswertung der gemessenen $I(U)$ -Kennlinien.

Trotz der guten Beschreibbarkeit der gemessenen Kapazitätskennlinien im Rahmen des erweiterten Raumladungszonenmodells und der guten Übereinstimmung der Fallenkonzentrationen aus den $C(U)$ -Messungen und den Strom-Spannungskennlinien muß eine genauere Betrachtung erfolgen, ob die Voraussetzungen, die zu den Aussagen des erweiterten Schottky-Modells geführt haben, auch für GaAs/PTCDA/Au-Proben erfüllt sind, bei denen wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, von einem raumladungsbegrenzten Transport auszugehen ist.

Eine Abweichung der Voraussetzungen fällt auf, da das raumladungsbegrenzte Modell die Anwesenheit einer Ladungsträgeranreicherungszone innerhalb des Probenvolumens voraussetzt, die $C(U)$ -Messungen jedoch gut durch eine Theorie beschrieben werden, die im stromlosen Zustand zu einer Verarmungszone führt. Im erweiterten Modell wird neben der Verarmung zwar auch der Anreicherungsfall im Flußfall betrachtet, jedoch ist dieser von einer Anreicherungszone beim ohmschen Kontakt zu unterscheiden. Die Ursache liegt darin, daß beim Schottky-Kontakt auch im Anreicherungsfall der wesentliche Teil der Spannung über dem Kontakt abfällt und nicht im Transportvolumen, beim ohmschen Kontakt diese Verhältnisse jedoch umgekehrt sind. Dies ist auch die Ursache für das Auftreten der virtuellen Kathode (Anode). Das unterschiedliche Spannungsverhalten von Schottky-Kontakt und ohmschem Kontakt sind in Abbildung 6.4 einander gegenübergestellt.

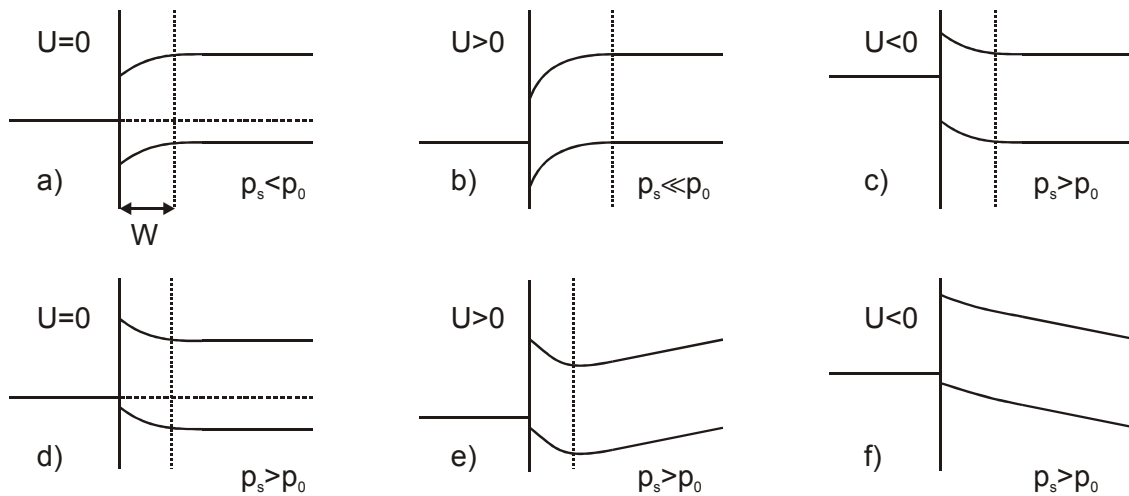


Abbildung 6.4 Schottky-Kontakt (a-c) und ohmscher Kontakt (d-f) für Löcher unter verschiedenen Spannungsbedingungen. c) und d) zeigen die Anreicherungsfälle. p_s und p_0 bezeichnen die Löcherdichten an der Grenzfläche bzw. den Gleichgewichtswert im Volumen.

Beim Schottky-Kontakt wird durch die angelegte Spannung die Bandverbiegung an der Grenzfläche verändert, beim ohmschen Kontakt jedoch bleibt das Potential zwischen realer und virtueller Anode annähernd gleich und der Spannungsabfall erfolgt zwischen der virtuellen Anode und dem Austrittskontakt. Aus Abbildung 6.4 wird auch deutlich, daß bei hohen Flußspannungen ($U>0$) bis zum Eintreten der Kontaktsättigung eine Anreicherungszone erhalten bleibt. Bei umgekehrter Polung ($U<0$) kommt es zu keiner Verarmung, da dieser Kontakt nun als Austrittselektrode dient, an der durch den Stromfluß bedingt die Trägerdichte p_s höher als die Gleichgewichtsdichte im Volumen p_0 sein muß.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß sich das raumladungsbegrenzte Transportmodell bezüglich der Trägerdichtenänderung bei Spannungsvariation deutlich vom Schottky-Modell unterscheidet.

Trotz der Erklärung der Transporteigenschaften von PTCDA durch das SCLC-Modell existieren in den GaAs/PTCDA/Au-Proben Raumladungszonen, die dem Schottky-Modell entsprechen und somit Verarmungszonen sind; diese Schottky-Kontakte befinden sich im GaAs (siehe Abbildung 5.4). Nach dem dort vorgeschlagenen Modell der Energieverläufe kommt es an der GaAs/PTCDA- und der GaAs/Au-Grenzfläche im GaAs jeweils zu einer Verarmung an Löchern. Diese Raumladungszonen in GaAs sollten sich unter Vorspannung so verhalten wie im Modell aus Abbildung 6.4 a) bis c) gezeigt wurde und damit die entsprechenden kapazitiven Beiträge liefern.

Mit Hilfe der Formel für die Verarmungszonenbreite bei einem Halbleiter-Metall-Kontakt (6.1) ergibt sich an der Au-Elektrode in GaAs ohne Vorspannung eine Raumladungszonenbreite von $W=12$ nm. Dabei wurden $N_B=5,5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $U_{bi}=0,3$ V und $\epsilon=13,1$ verwendet. Daraus ergibt sich mit:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{W} A \quad (6.10)$$

und einer Probenfläche von $A=8,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ eine Kapazität von ca. 110 nF. Selbst die höchsten gemessenen Kapazitäten, die aufgrund der geringen Anzahl als Ausreißer gesehen werden können, lagen mit ca. 20 nF noch deutlich unter diesem Wert. Dadurch ist bei Beachtung der Tatsache, daß in der Serienschaltung der Kapazitäten die geringste dominiert, ein Einfluß dieser Verarmungszone auf die Gesamtkapazität auszuschließen.

Für den Heterokontakt zwischen GaAs und PTCDA stellt sich durch die geringere Ladungsträgerkonzentration in PTCDA im Vergleich zum Metall eine schmalere Raumladungszone in GaAs ein, die nach (6.10) zu einer hohen Kapazität führt. Analog zur obigen Argumentation trägt auch diese Verarmungszone nicht zum spannungsabhängigen Kapazitätsverhalten der GaAs/PTCDA/Au-Proben bei.

Somit ist an dieser Stelle festzuhalten, daß mit den vorliegenden Erkenntnissen die Änderung der Probenkapazität alleine auf Effekte in der PTCDA-Schicht zurückzuführen ist.

Bei der Behandlung der Kapazitätsbeiträge der PTCDA-Schicht im Rahmen des SCLC-Modells scheint es sinnvoll, die Schicht in zwei Bereiche zu unterteilen: zum einen die Raumladungszone von der realen bis zur virtuellen Anode, zum anderen das Driftgebiet von der virtuellen Anode bis zum Austrittskontakt.

Trotz sehr umfangreicher Recherchen konnte in der Literatur kein Hinweis darauf gefunden werden, wie sich die Kapazität der Raumladungszone zwischen realer und virtueller Anode verhält. In den Transportmodellen wird dieser Bereich als idealisiertes Trägerreservoir betrachtet, dessen Eigenschaften nicht in die Betrachtung des Stromflusses eingehen [Ros55] und folglich nicht behandelt werden. Wright entwickelt eine theoretische Beschreibung der Anodenproblematik bei Stromfluß indem er die Poisson-Gleichung unter Berücksichtigung des Diffusionsstromes betrachtet [Wri61]. Als deren Potentiallösung schlägt er Besselfunktionen der Ordnungen $1/3$ und $-1/3$ vor, in denen jedoch zwei Integrationskonstanten auftreten, deren sehr komplexe Stromabhängigkeit nur für spezielle Näherungsfälle angegeben werden kann. Auch wenn aus diesem Modell die numerische Auswertung der Verarmungszonenbreite in Abhängigkeit der äußeren Spannung möglich sein sollte, so übersteigt dies jedoch den Rahmen dieser Arbeit bei weitem.

Simmons berechnet die Potentialverteilung innerhalb der Anreicherungszone und daraus deren Breite für verschiedene Fallenkonstellationen, betrachtet jedoch nur den stromlosen Fall [Sim71a] [Sim71b]. Durch seine spezielle Wahl der Randbedingungen zur Lösung der Poisson-Gleichung ist eine einfache Übertragung der Ergebnisse auf den Flußfall nicht möglich. Eine einfache Erweiterung wäre nur für flache Fallen möglich; dieser Fallentyp liegt jedoch, wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, bei diesem Probensystem nicht vor. Es wurden auch keine Hinweise darauf gefunden, wie sich die Änderung der Fallenbefüllung im Driftgebiet bei Spannungsvariation auf die Kapazität auswirkt.

Somit existiert nach der vorliegenden Kenntnis derzeit kein Modell, das das spannungsabhängige Kapazitätsverhalten von Proben mit ohmschen Kontakten beschreibt. Die Entwicklung eines solchen Modells ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Bei der Beschreibung von Meßdaten durch mathematische Formulierungen, wie sie aus physikalischen Modellvorstellungen gewonnen werden, ist eine grundsätzliche Feststellung zu treffen. Wenn ein Probensystem die Voraussetzungen des physikalischen Modells erfüllt, so sollten sich seine Eigenschaften den Aussagen des Modells entsprechend verhalten. Der Umkehrschluß hingegen ist nicht zulässig. So kann aus einem bestimmten Verhalten eines Probensystems und der Beschreibbarkeit dessen im Rahmen eines Modells nicht geschlossen werden, daß dann das Probensystem auch zwingend die Voraussetzungen des Modells erfüllt. So können völlig unterschiedliche physikalische Modellvorstellungen im Endergebnis zu gleichen oder sehr ähnlichen Ergebnissen führen, die dann im Zweifel experimentell nicht mehr unterscheidbar sind. Für die Diskussion der $C(U)$ -Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben bedeutet dies, daß in diesem System keine Schottky-Kontakte zu dem beobachteten Kapazitätsverhalten führen, sich dieses Verhalten jedoch gut durch die mathematische Formulierung des Schottky-Modells beschreiben läßt.

6.2 Frequenzabhängige Impedanzmessungen

6.2.1 Meßverfahren

Wie bereits im vorigen Kapitel erläutert, existieren in den GaAs/PTCDA/Au-Proben mehrere Raumladungszonen, die zusammen mit der Kapazität des Driftgebietes im PTCDA die Gesamtkapazität bilden. Eine Trennung dieser Kapazitätsanteile ist in der $C(U)$ -Messung nicht möglich. Dort wird durch die Serienschaltung der Einzelkapazitäten im wesentlichen nur das Verhalten der kleinsten Kapazität untersucht. Mit der Methode der Impedanzspektroskopie steht eine Möglichkeit zur Verfügung, die die Trennung einiger Kapazitätsbeiträge erlaubt. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich die Parameter einer Ersatzschaltung zu bestimmen, wobei hierzu häufig eine oder mehrere Parallelschaltungen aus einem Widerstand R_p und einem Kondensator C verwendet werden. Die Wahl einer solchen Ersatzschaltung ist damit zu begründen, daß sowohl Raumladungszonen als auch Driftgebiete jeweils eine bestimmte Leitfähigkeit und eine gewisse Kapazität besitzen. Zusätzliche ohmsche Widerstände werden durch einen Serienwiderstand R_s erfaßt. Mit dieser Methode wurden zum Beispiel Ersatzschaltungen für organische Leuchtdioden [Kar93] und für PTCDA/InP-Proben [For86a] [For86b] entwickelt.

Experimentell wird bei der Impedanzspektroskopie eine Messung des komplexen Widerstandes Z oder äquivalente Werte (z.B. R_p und C_p) in Abhängigkeit von der Meßfrequenz durchgeführt. Als zusätzlicher Parameter kann je nach technischer Ausstattung noch eine äußere Spannung angelegt werden, die dann eine frequenz- und spannungsabhängige Bestimmung der Probenparameter gestattet.

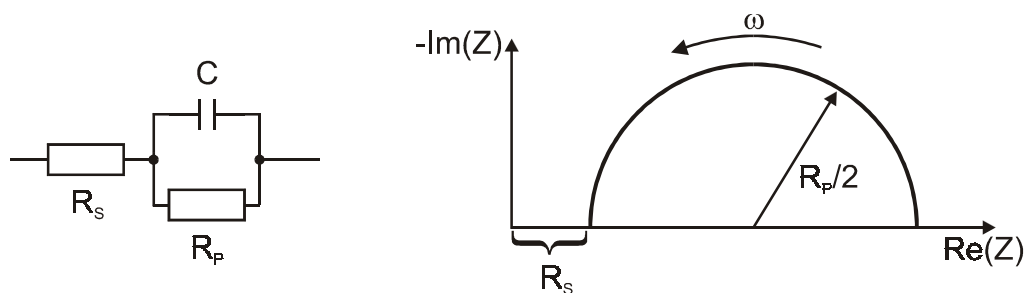


Abbildung 6.5 Einfaches Ersatzschaltbild mit zugehöriger Auftragung $\text{Im}(Z)$ über $\text{Re}(Z)$ des komplexen Widerstands Z .

Wie sich der komplexe Widerstand Z einer einfachen Ersatzschaltung aus einem Serienwiderstand R_s und einer Parallelschaltung von Widerstand R_p und Kapazität C verhält (Abbildung 6.5), läßt sich einfach zeigen:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + i\omega CR_p} = R_s + \underbrace{\frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2}}_{\text{Re}(Z)} + i \underbrace{\frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2}}_{\text{Im}(Z)} \quad (6.11)$$

$$\text{Im}(Z) = \sqrt{\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - \left[\text{Re}(Z) - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2} \quad (6.12)$$

Die Gleichung (6.12) entspricht einer Kreisgleichung, so daß die Auftragung von $\text{Im}(Z)$ über $\text{Re}(Z)$ einen Halbkreis ergibt. Dies ist in Abbildung 6.5 mit den jeweiligen Werten dargestellt, die die Position und den Radius festlegen. Die Frequenz f_{max} , bei der das Maximum des Halbkreises erreicht wird, ist durch $f_{\text{max}} = 1/(2\pi CR_p)$ gegeben, so daß alle Werte dieser einfachen Ersatzschaltung ohne weitere Modellannahmen direkt aus dem Meßdiagramm bestimmt werden können. Eine Darstellung von $\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$ über der Frequenz ω aufgetragen zeigt Abbildung 6.6 zusammen mit den relevanten Parametern der Ersatzschaltung.

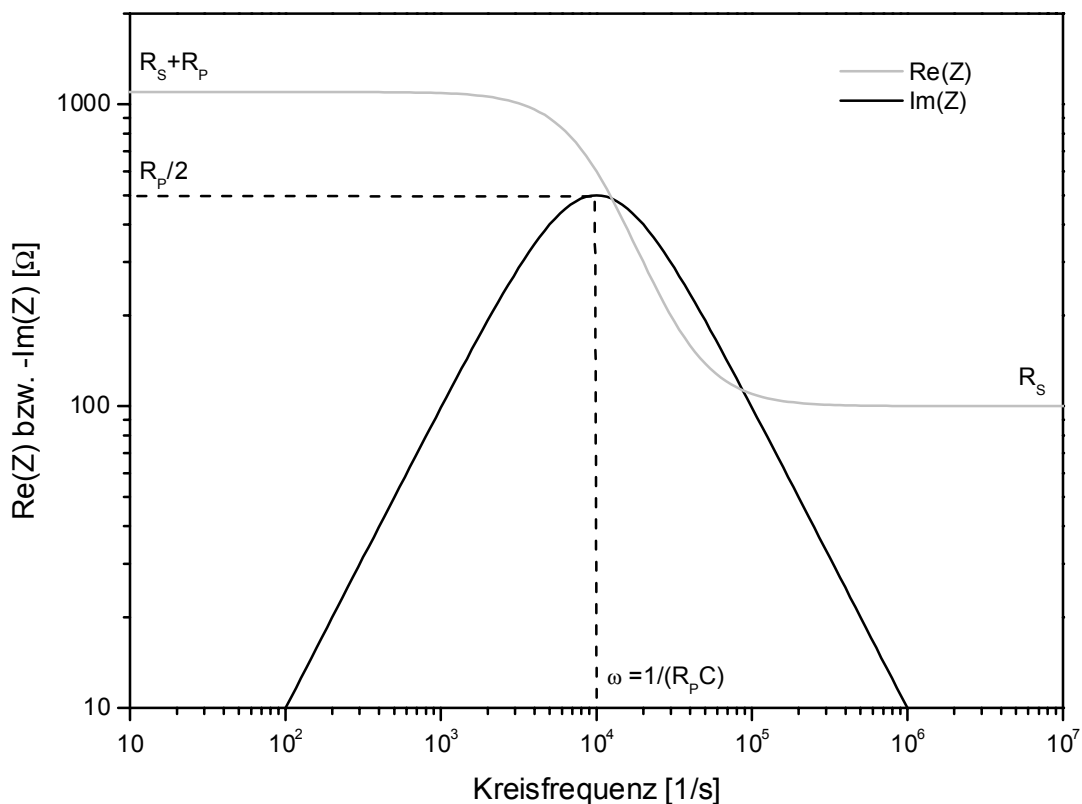


Abbildung 6.6 Frequenzabhängiges Verhalten von $\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$ in doppelt-logarithmischer Auftragung für $R_s = 100 \Omega$, $R_p = 1 \text{ k}\Omega$ und $C = 100 \text{ nF}$.

6.2.2 Impedanzmessungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben

Ein Teil der angefertigten Proben wurde mit der Impedanzmethode vermessen, wobei auch die Abhängigkeit von der angelegten Vorspannung untersucht wurde. Die Modulationsamplitude der Wechselspannung betrug bei allen Messungen 50 mV. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 6.7 gezeigt.

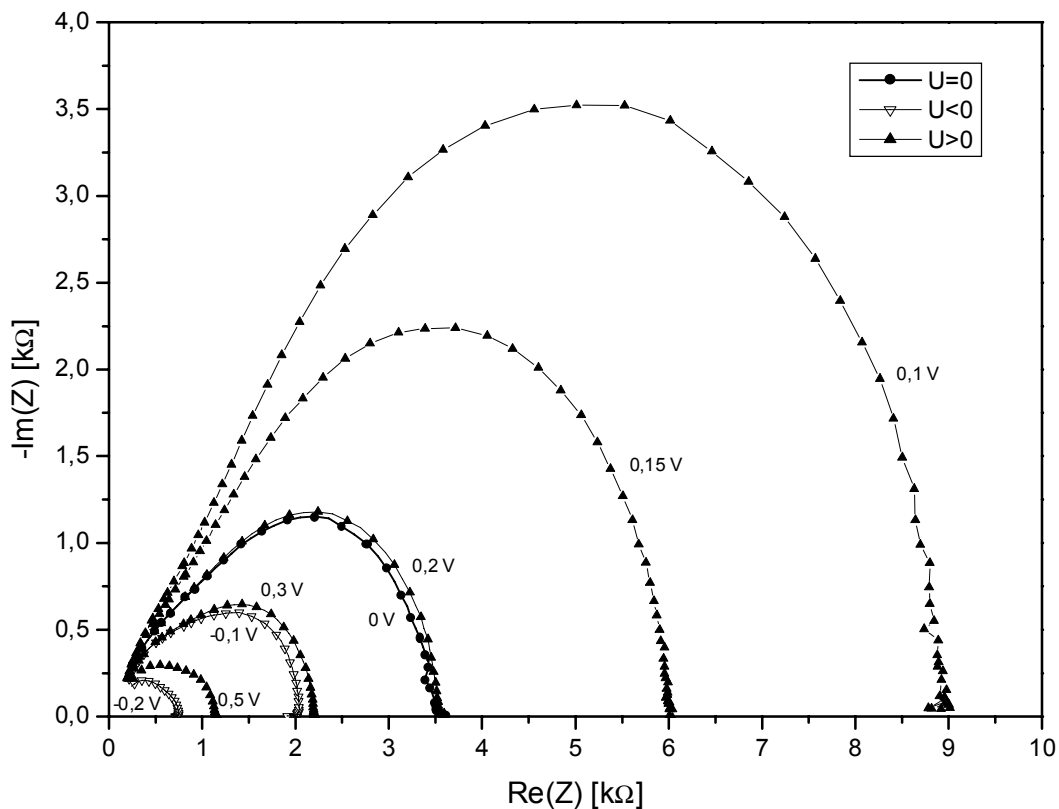


Abbildung 6.7 Impedanzmessung an Probe 233p bei verschiedenen Vorspannungen im Frequenzbereich zwischen 20 Hz und 1 MHz. Zur besseren Übersicht sind nicht alle gemessenen Vorspannungswerte dargestellt.

Bei den in Abbildung 6.7 dargestellten Messungen werden zunächst zwei Dinge sehr deutlich. Zum einen ergibt sich in etwa der aus der einfachen Ersatzschaltung erwartete halbkreisförmige Verlauf der Meßpunkte, zum anderen zeigt sich ein sehr deutlicher Einfluß der Vorspannung auf die Größe des Halbkreises. Dieser vergrößert zunächst im Vergleich zum spannungslosen Verlauf seinen Durchmesser sprunghaft zwischen 0,05 V und 0,1 V und wird für steigende positive Vorspannungen zunehmend kleiner. In negativer Spannungsrichtung ist ausschließlich eine Verringerung des Kreisdurchmessers zu beobachten.

Ein detaillierterer Einblick in die Meßdaten wird möglich, wenn Real- und Imaginärteil von Z in einer doppelt-logarithmischen Auftragung dargestellt werden; dies ist in Abbildung 6.8 gezeigt.

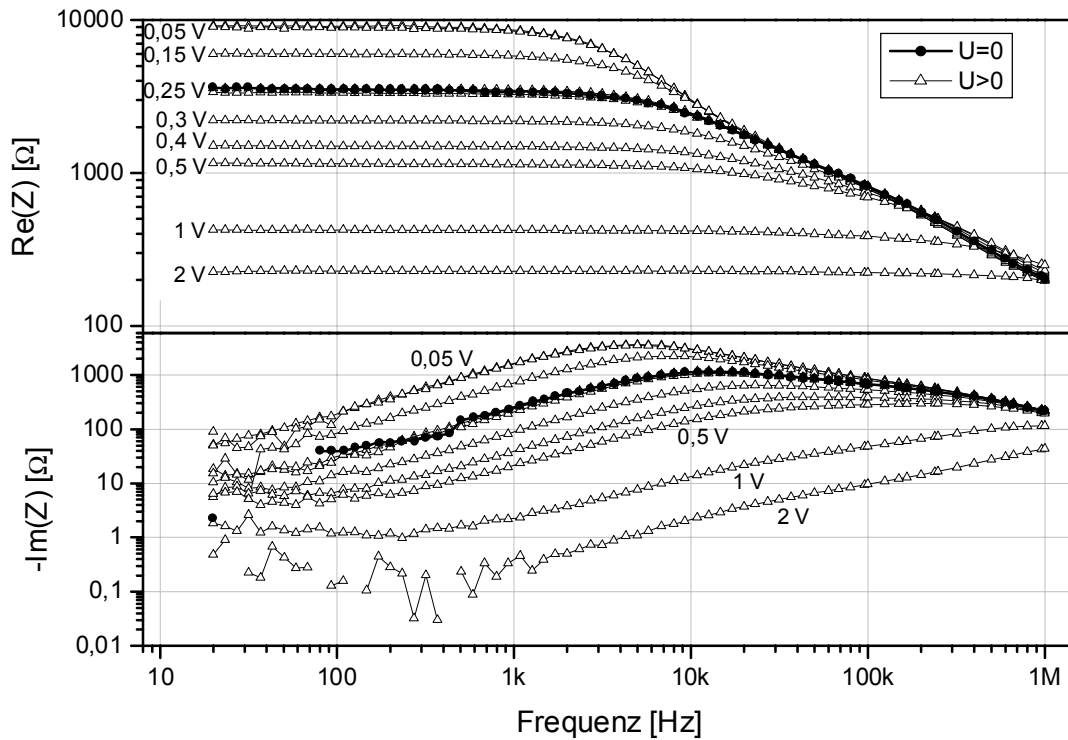


Abbildung 6.8 Doppelt-logarithmische Auftragung von $\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$ für positive Vorspannungen. Die Messdaten sind die vollständigen Daten aus Abbildung 6.7.

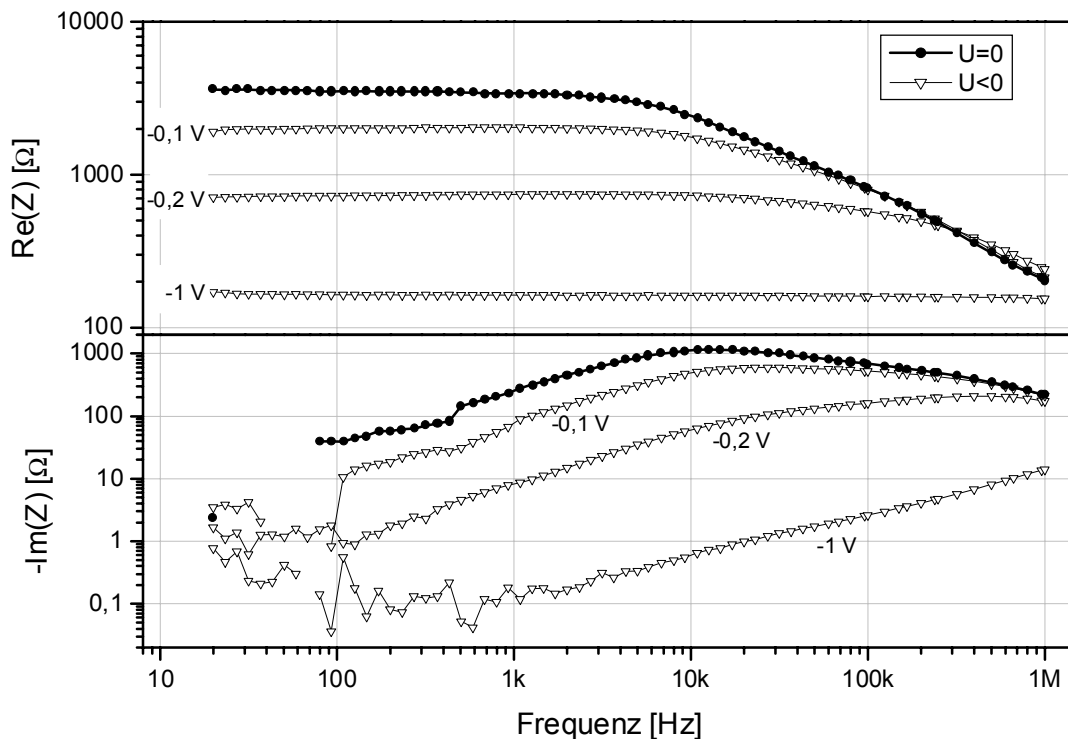


Abbildung 6.9 Doppelt-logarithmische Auftragung von $\text{Re}(Z)$ und $\text{Im}(Z)$ für negative Vorspannungen. Die Messdaten sind die vollständigen Daten aus Abbildung 6.7.

Aus dem Verlauf von $\text{Re}(Z)$ ist deutlich erkennbar, daß dieser für die jeweilige Vorspannung bei kleinen Frequenzen einen konstanten Wert annimmt, der nach (6.11) und Abbildung 6.6 die Summe $R_s + R_p$ darstellt. An der oberen Frequenzgrenze konvergieren die Realteile für verschiedene Spannungen zum Wert von R_s . Eine quantitative Auswertung dieser Widerstandsparameter aus Abbildung 6.8 wurde durchgeführt und ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Bei dieser Auswertungsmethodik ist deutlich herauszustellen, daß neben der Zugrundelegung der sehr einfachen Ersatzschaltung aus Abbildung 6.5 keine weiteren Modellannahmen zur Bestimmung der Widerstandswerte eingehen.

Es ist zu erkennen, daß der Serienwiderstand R_s ca. 210Ω beträgt und in sehr guter Näherung als spannungsunabhängig angesehen werden kann. Er repräsentiert somit alle Probenteile inklusive Zuleitungen und Kontaktklebungen, die ihre Leitfähigkeit nicht mit der angelegten Spannung ändern. Eine sehr starke Spannungsabhängigkeit hingegen zeigt der Parallelwiderstand R_p , wobei eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Vorspannung zu beobachten ist. Diese Widerstandsabnahme befindet sich in völliger Übereinstimmung mit den $I(U)$ -Kennlinien, bei denen oberhalb des ohmschen Bereichs der Strom ebenfalls überproportional mit der Spannung ansteigt.

Da R_p eine spannungsabhängige Größe ist, stellt sie strenggenommen keinen ohmschen Widerstand dar, für den $R_p = \text{konstant}$ gelten müßte. R_p ist hier vielmehr als differentieller Widerstand zu sehen, der durch $R_p(U_0) = (dU/dI)|_{U=U_0}$ definiert ist. Zur Vereinfachung wird die Größe R_p dennoch als Widerstand bezeichnet.

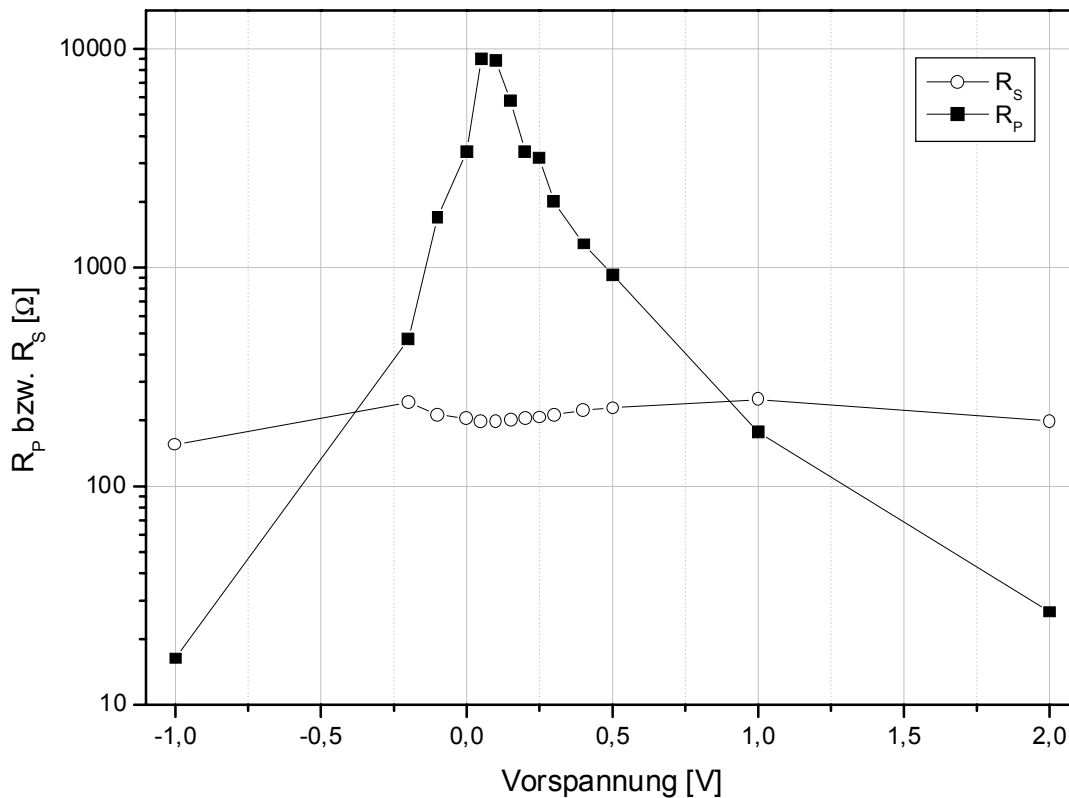


Abbildung 6.10 Werte für R_s und R_p , die aus den Frequenzrändern von $\text{Re}(Z)$ aus Abbildung 6.8 bestimmt wurden.

Es ist nun wünschenswert die Kapazität C ebenfalls auf einfache Weise aus den Meßdaten zu erhalten, ohne weitere Modellannahmen über deren Verhalten machen zu müssen. Hier liefert eine einfache Grenzwertbetrachtung von $\text{Im}(Z)$ aus (6.11) das Ergebnis:

$$\begin{aligned} \text{Im}(Z) &= -\omega C R_p^2 & \text{für } \omega \ll \frac{1}{CR_p} \\ \text{Im}(Z) &= -\frac{1}{\omega C} & \text{für } \omega \gg \frac{1}{CR_p} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Damit wird ersichtlich, daß aus dem nieder- und dem hochfrequenten Ast des Imaginärteils die Kapazität C bestimmt werden kann. Die Werte ergeben sich zu:

$$C = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega R_p^2} \quad \text{für } \omega \ll \frac{1}{CR_p} \quad (6.14)$$

$$C = \frac{1}{\omega \text{Im}(Z)} \quad \text{für } \omega \gg \frac{1}{CR_p} \quad (6.15)$$

Die zur Berechnung von C aus (6.14) notwendige Angabe über R_p kann der in Abbildung 6.10 dargestellten Auswertung entnommen werden. Aus jedem gemessenen Verlauf von $\text{Im}(Z)$ aus Abbildung 6.8 wurde mit den beiden Formeln (6.14) und (6.15) eine Kapazität berechnet. Dabei wurde zunächst ungeachtet des Gültigkeitsbereiches die jeweilige Formel auf den gesamten Frequenzbereich angewendet. Mit der Kenntnis, daß im Gültigkeitsbereich der Umrechnung eine konstante Kapazität zu erwarten ist, kann eine Entscheidung über den zulässigen Bereich der berechneten Werte im nachhinein erfolgen. Das Ergebnis dieser Auswertung zeigt die Abbildung 6.11 .

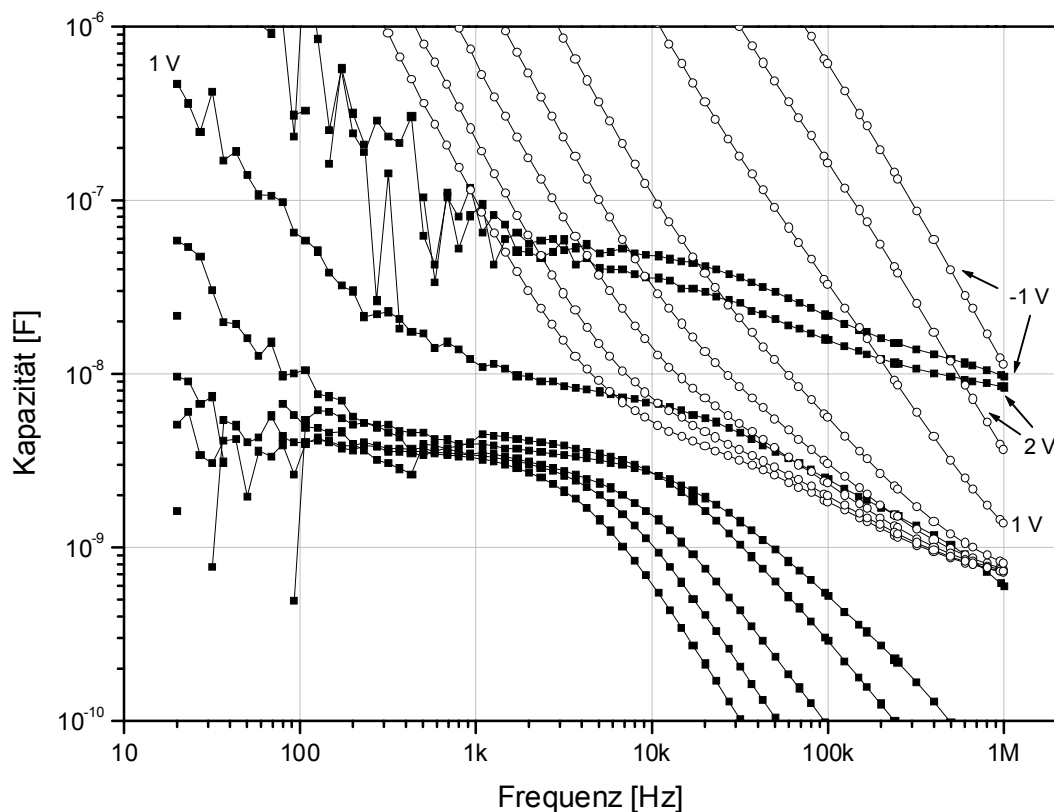


Abbildung 6.11 Berechnung der Kapazität aus $\text{Im}(Z)$ jeweils mit (6.14) (-■-) und (6.15) (-o-) für eine Auswahl von Vorspannungswerten. Vollständige Meßdaten aus Abbildung 6.8 .

Aus obiger Abbildung ist eine annähernde Konstanz der Kapazitätswerte bei niederen Frequenzen bis ca. 3 kHz zu erkennen. Bei Frequenzen unter 100 Hz lassen die Schwankungen der Meßwerte keine eindeutige Bestimmung von C zu, oberhalb von 3 kHz endet die Gültigkeit der verwendeten Näherungsformel (6.14), was sich in einer deutlichen Änderung der Steigung ausdrückt. Die Kapazitäten bei 1 kHz liegen um 3,5 nF und stimmen sehr gut mit dem Wert überein, die bei dieser Probe aus den $C(U)$ -Messungen bestimmt wurde.

Für den Hochfrequenzbereich ist eine Konvergenz der Messungen für verschiedene Vorspannungen auf ca. 800 pF festzustellen, wobei jedoch keine konstante Kapazität erreicht wird. Durch den deutlichen Wechsel der Steigungen läßt sich die Gültigkeit der verwendeten Hochfrequenznäherung je nach Vorspannung ab circa 10 kHz erkennen. Somit ist bei den untersuchten GaAs/PTCDA/Au-Proben von einer frequenzabhängigen Kapazität auszugehen, die mit zunehmender Frequenz abnimmt. Dies entspricht auch den Beobachtungen aus den $C(U)$ -Messungen, die bereits dort angesprochen wurden (Kapitel 6.1.1).

Die Mehrzahl der in Abbildung 6.11 gezeigten Kapazitätsverläufe entspricht den oben getroffenen Feststellungen. Das Verhalten bei hohen Vorspannungen (-1 V, 1 V, 2 V) weicht davon jedoch deutlich ab. So ist die berechnete Kapazität bei diesen Spannungen und niedrigen Frequenzen um bis zum Faktor 20 größer. Die Ursache für diesen Effekt wird deutlich, wenn die Werte von R_p für diese Spannungen betrachtet werden (Abbildung 6.10). R_p fällt hier unter den Wert von $R_s \approx 210 \Omega$ und nimmt für die höchsten Spannungen Werte um 20Ω an. Bei der Bestimmung von R_p durch Differenzbildung aus $R_p = R_{\text{ges}} \Big|_{f \rightarrow 0} - R_s$ und der geringen Variation von R_{ges} über der Frequenz ist mit einer erheblichen Unsicherheit bei der Angabe von R_p für diese Vorspannungen zu rechnen. Dies ist insofern von Belang, als dieser Wert von R_p nach (6.14) quadratisch in die Berechnung von C eingeht. Der Hochfrequenzweig von $\text{Im}(Z)$, bei dem die Bestimmung von C nach (6.15) unabhängig von R_p erfolgt, kann nicht verwendet werden, da durch den niedrigen Wert von R_p die Grenzfrequenz $\omega = 1/(CR_p)$ sehr hoch liegt. Der Bereich der Hochfrequenznäherung wird mit den Meßfrequenzen nicht erreicht, was sich in der fehlenden fallenden Flanke von $\text{Im}(Z)$ bei diesen Spannungen in Abbildung 6.8 zeigt.

Als Ergebnis dieser Überlegungen ist also bei dem abweichenden Kapazitätsverhalten für hohe Vorspannungen von einem Auswertungsartefakt durch die unsichere Bestimmung von R_p auszugehen.

Im Frequenzbereich um $f \cong 1/(2\pi CR_p)$ ist mit der verwendeten Auswertungsmethode die Bestimmung der Kapazität nicht möglich, da bei diesen Frequenzen keine der beiden Formeln (6.14) und (6.15) eine gute Näherung darstellt. Die bei der $C(U)$ -Messung verwendete Meßfrequenz von 10 kHz liegt nach Abbildung 6.8 genau in diesem Bereich, so daß ein direkter Vergleich der Spannungsabhängigkeiten aus $C(U)$ und $Z(f)$ -Messungen nicht möglich ist.

6.3 Zusammenfassung der Kapazitätsmessungen

Mit den Messungen in diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die Kapazität der GaAs/PTCDA/Au-Proben deutlich von der Vorspannung abhängt. Durch eine Abschätzung der Raumladungskapazitäten in GaAs wurde geschlossen, daß die Kapazitätsänderung auf eine Variation der Raumladungszone in PTCDA zurückzuführen ist.

Der Verlauf der $C(U)$ -Messungen kann nicht durch eine antiserielle Schaltung zweier Kapazitäten beschreiben werden, die sich nach dem einfachen Schottky-Modell verhalten. Die Ursache hierfür liegt darin, daß das einfache Schottky-Modell nur die Ladungsträgerverarmung betrachtet, jedoch nicht die Anreicherung und die Inversion. Nur ein erweitertes Schottky-Modell, das alle drei genannten Fälle berücksichtigt, ist in der Lage, den Verlauf der $C(U)$ -Messungen richtig zu beschreiben. Weiterhin stimmen die aus den Kapazitätsmessungen bestimmten Fallenkonzentrationen gut mit den Werten aus den $I(U)$ -Kennlinienauswertungen überein. Sie liegen für verschiedene Proben im Bereich zwischen 10^{19} m^{-3} und 10^{22} m^{-3} .

Die beim Schottky-Modell zugrundeliegende Voraussetzung eines Verarmungskontakts ist für die GaAs/PTCDA/Au-Proben zwar nicht gegeben, dennoch beschreibt das Modell den gemessenen $C(U)$ -Verlauf richtig. Auch die den Auswertungen entnommenen Fallenkonzentrationen mit 10^{19} m^{-3} bis 10^{22} m^{-3} stimmen gut mit den Werten aus den Kennlinienuntersuchungen überein.

Zum jetzigen Zeitpunkt ist kein Modell bekannt, das im Rahmen des raumladungsbegrenzten Transports das $C(U)$ -Verhalten von Proben beschreibt. Dabei müßte die Kapazitätsänderung aufgrund einer Änderung der Ladungsmenge in der Anreicherungszone betrachtet werden und zusätzlich der spannungsabhängige Besetzungsgrad von Fallenzuständen, der ebenfalls zu einer Kapazität führt. Für beide Fälle sind noch keine Modelle verfügbar und können auch im Rahmen dieser Arbeit nicht entwickelt werden.

Die Kenntnis einer Ersatzschaltung, die die wesentlichen elektrischen Eigenschaften der Probe nachbildet, ist besonders für das Verständnis der EDESR-Messungen hilfreich. Eine solche Ersatzschaltung wurde im wesentlichen für die PTCDA-Schicht vorgeschlagen. Sie besteht aus einem Serienwiderstand und einer Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator. Durch die frequenzabhängige Impedanzmessung konnte die Gültigkeit der Ersatzschaltung für die GaAs/PTCDA/Au-Proben gezeigt und die Parameterwerte der Schaltung bestimmt werden. Dabei wurden die Parameter durch ein einfaches und von weiteren Modellannahmen freies Auswertungsverfahren direkt aus den Meßdaten ermittelt. Der Serienwiderstand R_s ergab sich wie erwartet als konstant und beinhaltet alle ohmschen Widerstände in der Probe (Zuleitung, Leitcarbon-Kontaktierung, GaAs).

Der Parallelwiderstand R_p und die Kapazität C sind Eigenschaften der PTCDA-Schicht, wobei R_p mit steigender Spannung geringer wird, da die differentielle Leitfähigkeit steigt. Die Kapazität ist für kleine Frequenzen vergleichbar mit den Werten aus den $C(U)$ -Messungen, wobei die Kapazität mit zunehmender Frequenz abnimmt. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von $C(U)$ bei verschiedenen Frequenzen.

Kapitel 7

Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz

7.1 Grundlagen der ESR

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist eine Methode, die ihre Anwendung in der Untersuchung von lokalisierten oder delokalisierten paramagnetischen Elektronenzuständen findet. Bei vielen Systemen, in denen diese spintragenden Zustände in meßbarer Konzentration vorhanden sind, kann die ESR einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der Eigenschaften dieser Materialien liefern. Sie wird daher auf eine Vielzahl verschiedener Substanzen angewendet wie zum Beispiel anorganische Halbleiter, organische Materialien in fester und flüssiger Form bis hin zu funktionellen Einheiten aus der Biologie, wobei hier beispielhaft die Untersuchungen an Photosynthesekomplexen zu nennen wäre.

Da nur ein kurzer Einblick in die Grundlagen der ESR gegeben werden soll, sei an dieser Stelle auf die ausführlichen Darstellungen in einigen Standardwerken hingewiesen [Wei94] [Poo83] [Sli90] [Ath93]; kurze Übersichten finden sich in [Sch71] und [Dor95].

In der ESR werden durch die Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Energie Resonanzübergänge im elektronischen Spinsystem erzeugt. Aufgrund seines Spins S besitzt das Elektron ein magnetisches Moment μ_e :

$$\hat{\mu}_e = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \hat{S} \quad (7.1)$$

mit dem g-Faktor des freien Elektrons $g_e \approx 2,0023$ und dem Bohrschen Magneton $\mu_B = eh/(4\pi m_0)$ (m_0 : Elektronenruhemasse). Magnetisches Moment und Spin des

Elektrons sind dabei antiparallel orientiert.

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ mit einem magnetischen Feld \mathbf{B}_0 wird durch den Zeeman-Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}_{Ze}$ beschrieben:

$$\hat{\mathbf{H}}_{Ze} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{B}_0 = g_e\mu_B\hat{S}_z\mathbf{B}_0 \quad (7.2)$$

wobei die Richtung des Magnetfeldes die Quantisierungsachse z definiert, so daß in (7.2) nur die z -Komponente \hat{S}_z des Spinoperators berücksichtigt wird.

Daraus ergibt sich die Zeeman-Energie E_{Ze} des Spins im Magnetfeld zu:

$$E_{Ze} = g_e\mu_B m_s B_0 \quad (7.3)$$

mit der Magnetquantenzahl m_s der z -Spinkomponente.

Für ein Elektron mit Spin $S=1/2$ nimmt m_s die Werte $\pm 1/2$ an, so daß für die Energiedifferenz ΔE dieser beiden Niveaus gilt:

$$\Delta E = g_e\mu_B B_0 \quad (7.4)$$

Diese Energie wird durch die Mikrowellenstrahlung aufgebracht, die dann die Resonanzbedingung erfüllt:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= g_e\mu_B B_0 \\ \omega_0 &= \gamma_e B_0 \quad \text{mit} \quad \gamma_e = \frac{g_e\mu_B}{\hbar} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Resonanzübergänge finden im Spinsystem aufgrund der eingestrahlten Mikrowelle statt, falls das magnetische Wechselfeld \mathbf{B}_1 der Strahlung senkrecht zu \mathbf{B}_0 ist und eine Ungleichbesetzung der beiden Niveaus vorhanden ist. Im thermischen Gleichgewicht ist das energetisch tiefer liegende Spinniveau immer stärker besetzt, so daß sich eine Absorption der Mikrowellenstrahlung ergibt. In der Praxis wird die Resonanzbedingung dadurch erfüllt, daß bei einer festen Mikrowellenfrequenz die Stärke des Magnetfeldes B_0 geändert wird. Die Größe γ_e in (7.5) wird gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons genannt.

Für die relative Differenz der Besetzungsdichten im thermischen Gleichgewicht folgt aus der Boltzmann-Statistik für nicht gekoppelte Elektronenspins:

$$\frac{n_{1,0} - n_{2,0}}{n_{1,0} + n_{2,0}} = \frac{\Delta n_0}{n} = \frac{1 - e^{-\Delta E/kT}}{1 + e^{-\Delta E/kT}} \quad (7.6)$$

$$\text{für } \Delta E/kT \ll 1 \quad \text{gilt} \quad \frac{\Delta n_0}{n} \approx \frac{\Delta E}{2kT} \quad (7.7)$$

Die Besetzungsdichte für das energetisch tieferliegende Niveau mit $m_s = -1/2$ trägt den Index 1, die des energetisch höheren $m_s = +1/2$ -Niveaus den Index 2. Alle Größen für den thermodynamischen Gleichgewichtsfall sind zusätzlich mit einer tiefgestellten Null gekennzeichnet. Bei einer typischen Mikrowellenfrequenz von $\nu = 9,5$ GHz und einer Temperatur von $T = 300$ K beträgt die relative Besetzungsdifferenz etwa $7,6 \cdot 10^{-4}$.

Die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen durch die Resonanzübergänge ergibt sich aus den Ratengleichungen:

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= -n_1 W_{12} + n_2 W_{21} = -\Delta n W \\ dn_2/dt &= -n_2 W_{21} + n_1 W_{12} = +\Delta n W \end{aligned} \quad (7.8)$$

Mit $\Delta n = n_1 - n_2$ und den Übergangsraten durch die Mikrowellenstrahlung W_{12} und W_{21} . Dabei wurde bereits berücksichtigt, daß für die Übergangsraten $W_{12} = W_{21} = W$ gilt. Somit ist aus (7.8) zu entnehmen, daß bei erfolgter Gleichbesetzung der Niveaus $\Delta n = 0$ keine Übergänge mehr stattfinden und daher vom Spinsystem keine Leistung mehr absorbiert wird.

Durch die vorhandene Spin-Gitter-Wechselwirkung wird eine Abweichung der Besetzungsdichten vom thermischen Gleichgewicht mit der charakteristischen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wieder abgebaut. Aus der Gleichgewichtsbedingung $dn_1/dt = 0$ und der Boltzmann-Besetzung der Niveaus können die Übergangsraten der Spin-Gitter-Wechselwirkung angegeben werden:

$$\frac{R_{12}}{R_{21}} = e^{-\Delta E/kT} \quad (7.9)$$

Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ gilt:

$$\frac{1}{T_1} = R_{12} + R_{21} \quad (7.10)$$

Die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdifferenz $\Delta n = n_1 - n_2$ wird nach (7.8) durch folgende Ratengleichung beschrieben:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n + 2R_{21}n_2 - 2R_{12}n_1 \quad (7.11)$$

Mit den Umformungen:

$$n_1 = (\Delta n + n)/2 \quad n_2 = (-\Delta n + n)/2 \quad (7.12)$$

lautet (7.11) nun:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n W + n(R_{21} - R_{12}) - \Delta n(R_{21} + R_{12}) \quad (7.13)$$

Aus (7.6), (7.9) und (7.10) folgt:

$$n = \frac{\Delta n_0}{(R_{21} - R_{12})T_1} \quad (7.14)$$

Nun gilt mit (7.13) und (7.14) für die Besetzungsdifferenz Δn im stationären Zustand $d(\Delta n)/dt = 0$:

$$\Delta n = \frac{\Delta n_0}{1 + 2WT_1} \quad (7.15)$$

Die vom Spinsystem in Resonanz absorbierte Leistung beträgt nun:

$$P_{\text{abs}} = \Delta n W \Delta E = \frac{\Delta n_0 \Delta E W}{1 + 2WT_1} \propto \frac{\Delta n_0 \Delta E \xi P_0}{1 + 2\xi P_0 T_1} \quad (7.16)$$

Hierbei wurde $W = \xi P_0 \propto B_1^2$ verwendet. Aus (7.16) ist zu entnehmen, daß für niedrige eingestrahlte Mikrowellenleistungen P_0 die absorbierte Leistung zunächst linear zunimmt und sich dann bei hohen Leistungen dem Sättigungswert $P_s = \Delta n_0 \Delta E / 2T_1$ annähert.

Die Darstellung von (7.16) wurde aus einer sehr einfachen Betrachtung der Spin-Gitter-Wechselwirkung der Mikrowellenanregung gewonnen, wobei die Spin-Spin-Relaxation außer acht gelassen wurde. Eine vollständigere Beschreibung mit Berücksichtigung der T_2 -Zeit ergibt sich aus Blochschen Gleichungen, die das Verhalten der Magnetisierungskomponenten M_x , M_y und M_z beschreiben. Aus den Lösungen der Blochschen Gleichungen können Real- und Imaginärteil der komplexen magnetische Suszeptibilität χ :

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (7.17)$$

berechnet werden zu [Ath93]:

$$\chi' = \frac{\gamma_e M_0}{2} \frac{(\omega_0 - \omega)T_2^2}{1 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (7.18)$$

$$\chi'' = \frac{\gamma_e M_0}{2} \frac{T_2}{1 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (7.19)$$

Diese Formeln beinhalten sowohl die Linienform als auch den Sättigungseffekt, der sich für hohe B_1 -Feldstärken ($\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$) in einer Reduktion der Linienamplitude ausdrückt.

Mit $\chi \propto \Delta n$ zeigt die in Resonanz ($\omega_0 = \omega$) absorbierte Leistung das Verhalten:

$$P_{\text{abs}} \propto \Delta n W \propto \frac{B_1^2}{1 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (7.20)$$

Damit zeigt (7.20) die gleiche Struktur bezüglich B_1 wie (7.16), jedoch ist hier die T_2 -Relaxationszeit berücksichtigt.

Für den Nachweis der Leistungsabsorption durch das Spinsystem ist es nun interessant, die Auswirkungen der Suszeptibilitätsänderung auf das Verhalten des Resonators zu untersuchen. Der Resonator wird in der Hochfrequenztechnik als Serienschaltung von Widerstand und Induktivität behandelt, so daß für komplexen Widerstand Z_0 des leeren Resonators gilt [Sli90]:

$$Z_0 = R_0 + i\omega L \quad (7.21)$$

Die Anwesenheit einer Probe mit einer komplexen Suszeptibilität $\chi = \chi' - i\chi''$ führt zu einer Änderung der Impedanz Z :

$$\begin{aligned} Z &= R_0 + i\omega L_0 (1 + \eta\chi) \\ &= \underbrace{(R_0 + \eta\omega L_0 \chi'')}_{R} + i\omega \underbrace{L_0 (1 + \eta\chi')}_{L} \end{aligned} \quad (7.22)$$

Dabei berücksichtigt der Füllfaktor η die Tatsache, daß die Probe nicht den gesamten mit dem B_1 -Feld erfüllten Raum einnimmt.

Aus (7.22) wird deutlich, daß der Imaginärteil χ'' die Leistungsabsorption der Probe beschreibt, die zu größeren Verlusten im Resonator und damit zu einem höheren ohmschen Widerstand R führen. Da in der ESR eine Impedanzanpassung des Resonators an die Mikrowellenzuführung vorgenommen wird (kritische Kopplung), führt die Probenabsorption in Resonanz zu einer Fehlanpassung zwischen Resonator und Zuleitungssystem, so daß nun ein Teil der eingestrahlten Mikrowellenleistung vom Resonator reflektiert wird. Diese reflektierte Leistung wird über einen Zirkulator auf eine Mikrowellendiode geführt und ist ein direktes Maß für die Stärke der Probenabsorption.

Mit der Kenntnis, daß die Größe χ'' der Absorption entspricht, kann aus (7.19) für den Fall geringer Leistungen ($\gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$) die Linienform $f(\omega)$ der Absorption bestimmt werden:

$$f(\omega) = A \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (7.23)$$

In den Vorfaktor A geht die absolute Suszeptibilität der Probe ein sowie die apparativen Kenngrößen, wie zum Beispiel Mikrowellenleistung und Detektionsempfindlichkeit. Die Linienform aus (7.23) ist als Lorentzlinie bekannt.

7.2 Besonderheiten der EDESR

Der Nachweis der Resonanzabsorption eines Spinsystems über eine Mikrowellendiode ist die am weitesten verbreitete ESR-Detektionsmethode und soll hier deshalb konventionelle Detektion genannt werden. Daneben existieren noch der optische Nachweis, bei dem die Änderung der Rekombinationsrate eines lichtemittierenden Übergangs beobachtet wird, und die elektrisch detektierte ESR (EDESR). Letztere Methode, bei der die Spinübergänge über eine Änderung der Probenleitfähigkeit gemessen werden, ist sicherlich die am wenigsten eingesetzte der genannten ESR-Varianten. Für den elektrischen Nachweis der ESR werden mehrere unterschiedliche Bezeichnungen in der Literatur verwendet (EDMR, EDEPR, CDEPR), wobei auch die Messung der spinabhängigen Photoleitfähigkeit (SDPC) zu dieser Klasse gehört. Zwei weitere Methoden, die kapazitätsdetektierte Magnetresonanz (CDMR) und die rauschdetektierte Magnetresonanz (NDRM), werden nur sehr vereinzelt eingesetzt [Stu00].

Trotz der bereits frühen Entdeckung der Leitfähigkeitsänderung durch die ESR an InSb von Guéron und Solomon [Gué65] gab es bis circa 1990 nur wenige Arbeiten, die sich dieser Methode bedienten [Hir66] [Toy70] [Mor72] [Lep72] [Sol76] [Kis76] [Kis80] [Der83]. Diese Arbeiten befaßten sich vornehmlich mit Si und Ge. Seit circa 1992 wurde die EDESR wieder verstärkt als hilfreiche Methode bei der Untersuchung von transportbeeinflussenden Defekten in anorganischen Halbleitermaterialien eingesetzt. Hier wurden von verschiedenen Autoren umfangreiche Arbeiten zu Defekten in Si [Sti95] [Chr92] [Chr95] [Gra96] [Lip93] [Wat93] [Vui94] [Bra92] [Gho92] [Sea92] [Xio95] [Wat93] und III-V-Halbleitern [Rei95] [Rei96] [Gho92] vorgestellt; auch zweidimensionale Elektronensysteme wurden bereits mit der EDESR untersucht [Gra99]. Eine Zusammenfassung der EDESR-Ergebnisse an amorphem und mikrokristallinem Silizium gibt der Übersichtsartikel von Stutzmann [Stu00], der auch die verschiedenen Mechanismen vorstellt, die zum spinabhängigen Transport führen können. Über die Anwendung der EDESR auf organische Materialsysteme wird nur von sehr wenigen Autoren berichtet [Day96] [Mai96] [Mai97] [Gra97] [Hir97a]. Sehr frühe Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von einer Gruppe um Frankevich, der seine Methode RYDMR (reaction yield detected magnetic resonance) nennt [Fra78] [Fra85]. Darunter versteht er alle spinabhängigen Prozesse von Rekombination und Exzitonenreaktionen bis hin zu chemischen Reaktionen [Zel88].

Durch die Detektion der Spinresonanzübergänge über eine Leitfähigkeitsänderung ermöglicht die EDESR sehr selektiv die Untersuchung von paramagnetischen Zuständen, die die Transporteigenschaften beeinflussen. Die konventionelle ESR hingegen mißt alle in der Probe vorhandenen ungepaarten Spins und gestattet keine

Rückschlüsse auf deren Auswirkungen bezüglich des Ladungstransports. Daher ist die EDESR zum Beispiel sehr gut geeignet, um die Rekombinationsprozesse von Ladungsträgern an Defektzentren zu untersuchen. Hier hat auch besonders die Verbindung mit der optisch detektierten ESR (ODMR) zu einem tieferen Verständnis der relevanten Prozesse geführt [Day94] [Wim98] [Car97].

Die EDESR besitzt durch diese Selektivität eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit, die gegenüber der konventionellen ESR um den Faktor 10^5 bis 10^7 höher sein kann [Dya94] [Stu00]. Ein weiterer Vorteil der elektrischen Detektion besteht darin, daß der spinabhängige Transport nicht vom Probenvolumen abhängt. Damit können in der EDESR auch sehr dünne Schichten untersucht werden, die in der konventionellen ESR aufgrund ihrer zu geringen Absolutanzahl von Spins kein Signal zeigen. Üblicherweise liegt die untere Detektionsgrenze der ESR bei circa 10^{10} Spins, wenn die Linienbreite 0,1 mT beträgt.

Bislang wurde noch nicht darauf eingegangen, welche spinabhängigen Prozesse in der EDESR zu einer Änderung der Leitfähigkeit führen. Dies soll nun in kurzer Form an dieser Stelle erfolgen; die für die EDESR-Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben relevanten Modelle werden später detaillierter besprochen.

Bei allen nun folgenden spinabhängigen Leitfähigkeitsphänomenen wird die Anwesenheit zweier Spins vorausgesetzt, die sich in einem solchen räumlichen Abstand voneinander befinden, daß eine relevante Wechselwirkung zwischen ihnen herrscht. Dadurch sind die beiden Spins nicht mehr unabhängig voneinander, sondern als gekoppeltes Spinpaar zu betrachten.

Die beiden Spinpartner können ein korreliertes Paar im Singulett-Zustand S_1 mit Gesamtspinquantenzahl $S=0$ oder einen Triplett-Zustand T_1 mit $S=1$ bilden. Beim Zusammentreffen von zunächst unkorrelierten Spins werden bei der Paarbildung dreimal mehr Triplets als Singulets erzeugt. Liegt durch ein vorhandenes Magnetfeld eine Polarisierung der Spins vor, so sind diese mehrheitlich antiparallel zum Magnetfeld orientiert und die Paarbildung verschiebt sich weiter zugunsten der Triplett-Zustände [Kap78], so daß insgesamt ein starker T_1 -Überschuß vorhanden ist. Hier wird deutlich, daß durch die Änderung der Spinsättigung in der ESR die relative Anzahl von S_1 und T_1 -Zuständen beeinflußt werden kann.

Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Paarzustände ist die eigentliche Ursache für spinabhängige Transportphänomene, die nun zu besprechen sind. In der EDESR kann die Leitfähigkeit dadurch geändert werden, daß ein Teil des Triplett-Überschusses in Singulett-Zustände umgewandelt wird.

In der Literatur werden drei verschiedene spinabhängige Transporteffekte behandelt [Stu00]:

1. Spinabhängige Streuung:

Hierbei wird die Streuung von zwei Ladungsträgern aneinander in Abhängigkeit vom gemeinsamen Spinzustand betrachtet. Für den Triplett-Zustand erfordert das Pauli-Prinzip eine antisymmetrische Ortswellenfunktion, so daß die beiden Ladungsträger einen größeren Abstand einnehmen als im Singulett. Diese größere Distanz zwischen den Streupartnern führt zu einem geringeren Streuquerschnitt. In der EDESR wird die Singulett-Anzahl vergrößert, so daß eine Verringerung der Leitfähigkeit durch die erhöhte Streuung zu beobachten sein sollte.

2. Spinabhängiger Tunneleffekt:

In diesem Modell ist der Spinzustand des Spinpaares zu betrachten, der sich nach dem Tunnelprozeß ergibt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Spin des tunnelnden Ladungsträgers und dem Spin des Zustandes, in den der Ladungsträger tunnelt (z.B. paramagnetische Falle). Sind beide Spins parallel orientiert (T_1), so verhindert das Pauli-Prinzip die Besetzung der Falle mit einem zweiten Ladungsträger gleicher Spinorientierung und damit auch den Tunnelprozeß, sofern dieser die Spineinstellung nicht verändert [Bür92]. Die EDESR würde in diesem Fall durch die Erzeugung von Singulett zu einer Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Leitfähigkeit führen.

3. Spinabhängiger Ladungsträgereinfang (Trapping) oder Rekombination:

Auch hier gilt wie beim Tunneln, daß eine Falle nur dann besetzt werden kann, wenn Falle und Ladungsträger zusammen einen Singulett-Zustand bilden. Bei der Rekombination von Ladungsträgern besitzt der Endzustand den Gesamtspin $S=0$, so daß bei einem spinerhaltenden Rekombinationsprozeß auch der Ausgangszustand Singulett-Charakter besitzen muß. Dies drückt sich in einer deutlich höheren Rekombinationsrate der Singulett aus. In der EDESR führt dies dazu, daß im Resonanzdurchgang aufgrund der Erhöhung der Singulett-Dichte die Rekombination zu und die Leitfähigkeit demnach abnimmt.

Weiterhin werden manche EDESR-Effekte, besonders wenn eine Erhöhung der Leitfähigkeit im Resonanzdurchgang beobachtet wird, durch eine resonante Erwärmung der Probe erklärt. Diese bolometrische Detektion wurde von Guéron entdeckt und in dem von ihm entwickelten Erwärmungsmodell beschrieben [Gué65]. Danach wird die Mikrowellenleistung resonant vom Spinsystem absorbiert, das dann durch Relaxation über die Spin-Gitter-Wechselwirkung zu einer Erhöhung der Gittertemperatur führt. Nimmt die Probenleitfähigkeit ebenfalls mit der

Temperatur zu, so führen die Resonanzübergänge zu einer erhöhten Leitfähigkeit. Damit führt der resonante Erwärmungseffekt in der EDESR ebenfalls zu einem Signal, damit ist jedoch eindeutig kein spinabhängiger Transportprozeß verbunden. Bei der Interpretation der EDESR-Ergebnisse ist daher sehr sorgfältig zu prüfen, ob den Signalen eine Probenerwärmung oder ein spinabhängiger Transport zugrunde liegt. Ein ähnliches Modell entwickelte Morigaki, der von einer Erhöhung der kinetischen Energie durch die Resonanzabsorption ausgeht und ebenfalls eine Reduktion des Probenwiderstandes beobachtet [Mor72].

7.3 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und verwendete EDESR-Meßapparatur ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

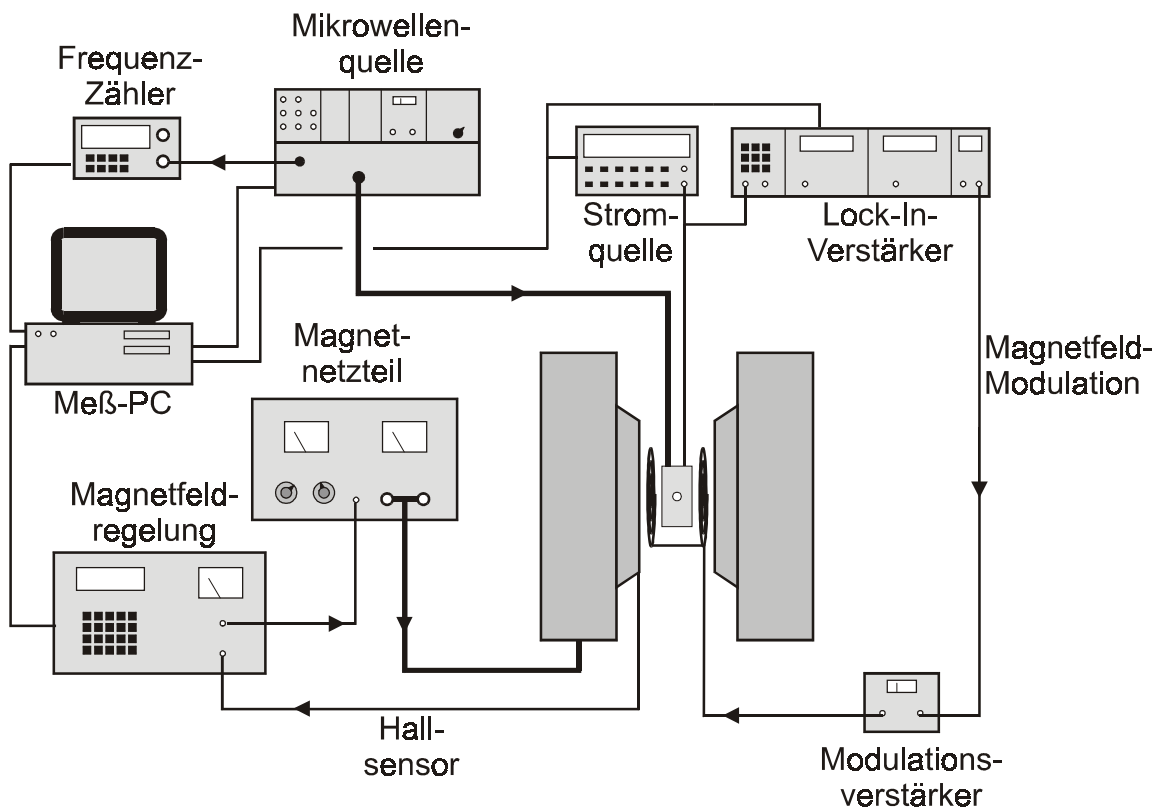


Abbildung 7.1 Aufbau zur Messung der EDESR

Der in Abbildung 7.1 gezeigte Meßaufbau gliedert sich in fünf wesentliche Teile:

1. Das Magnetfeldsystem zur Erzeugung des statischen B_0 -Feldes bestehend aus den Einzelkomponenten:
 - Elektromagnet, zwischen dessen Polschuhen sich der Mikrowellenresonator mit der Probe befindet.
 - Magnetfeldregelung, die über eine Hallsonde das Magnetfeld mißt und eine der Regelabweichung zwischen Soll- und Istfeld proportionale Spannung ausgibt. Aus diese Fehlerspannung erzeugt ein PID-Regler, der speziell für das vorhandene Magnetnetzteil gebaut wurde, eine Regelspannung.
 - Magnetnetzteil, das hier im Spannungsregelmodus betrieben wird und eine zur Regelspannung proportionale Ausgangsspannung am Magneten anlegt.

2. Einheit zur Erzeugung der B_0 -Modulation mit den Komponenten:
 - Modulationsquelle, die eine amplituden- und freizeinstellbare Wechselspannung liefert. Diese Spannung dient bei der Lock-In-Detektion als Referenzfrequenz und wird dem Modulationsverstärker als Eingangssignal zugeführt.
 - Modulationsverstärker, der die notwendige Leistungsverstärkung der Modulationsspannung vornimmt.
 - Modulationsspulen im Resonatorgehäuse, die ein zum Magnetfeld des Elektromagneten parallel gerichtetes magnetisches Wechselfeld erzeugen und damit die Effektmodulation der ESR ermöglichen.

3. Mikrowellenquelle, mit den für die ESR notwendigen Zusatzsystemen:
 - Einheit zur Steuerung der Mikrowellenfrequenz.
 - System zur Erzeugung von Frequenzmodulationen, die zur Darstellung des Modenbildes und für die AFC-Regelung benötigt werden.
 - AFC-Regeleinheit zur Stabilisierung und Nachregelung der Mikrowellenfrequenz auf die Resonatorfrequenz.
 - Variabler Dämpfer, der die Messung bei verschiedene Mikrowellenleistungen ermöglicht.
 - Regelungssystem zur Stabilisierung der Mikrowellenleistung, um eine frequenzunabhängige Ausgangsleistung zu gewährleisten.
 - Zirkulator und Mikrowellendetektordiode um auch konventionelle Messung der ESR durchführen zu können. Der bei der ESR zur Empfindlichkeitssteigerung übliche Nebenarm, über den die

Detektordiode vorgespannt wird, ist für die EDESR nicht notwendig und daher bei dieser Anlage nicht vorhanden.

- Frequenzzähler zur genauen Erfassung der Mikrowellenfrequenz

4. Mikrowellenresonator:

- Er ist notwendig um durch Resonanzüberhöhung ein möglichst starkes \mathbf{B}_1 -Feld am Probenort zu erhalten und bewirkt gleichzeitig eine räumliche Trennung von \mathbf{E}_1 - und \mathbf{B}_1 -Feld. Die Einbringung einer großen Menge an leitfähigem Material (Kontaktdrähte, GaAs-Substrat) und die damit verbundenen hohen Energieverluste im Resonator erforderten die Verwendung eines dielektrischen Resonators (Bruker ER4118X-MD5W1). Bei diesem Bautyp wird das elektrische Feld im Dielektrikum konzentriert, wodurch sich eine geringere Änderung der Resonatoreigenschaften bei leitfähigen Proben ergibt.

5. EDESR-spezifisches Detektionssystem:

- Konstantstromquelle, die den für die Leitfähigkeitsdetektion notwendigen Strom durch die Probe schickt. Weiterhin mißt dieses Gerät auch die über der Probe anliegende Spannung, so daß bei sehr starken Signalen die Leitfähigkeitsänderung auch an der Änderung der Gleichspannung beobachtet werden kann.
- Lock-In-Verstärker, der parallel zur EDESR-Probe geschaltet ist und die Spannungsänderung im Resonanzdurchgang mißt.

Die Steuerung der Meßanlage und die Datenaufnahme erfolgt über einen PC.

In Abbildung 7.1 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung des ebenfalls in dieser Arbeit entwickelten und gebauten Stickstoff-Kühlsystems mit Kryostat, Heizung, N_2 -Transfereinheit und Regelung verzichtet. Mit diesem System konnten Temperaturen von 100 K bis 300 K erreicht werden. Da das EDESR-Signal unterhalb von 100 K kaum mehr meßbar war, ist für die Messungen dieser Temperaturbereich ausreichend und es kann auf eine Kühlung mit He verzichtet werden. Durch eine entsprechende Ausstattung der Kühlungseinrichtung mit Sicherheitsfunktionen konnte die Kühlung auch unbeaufsichtigt über Nacht aufrechterhalten werden. Somit konnte durch den Wegfall der Neutemperierung an jedem Meßtag erheblich Meßzeit eingespart werden. Der noch größere Vorteil dabei ist, daß das System thermisch sehr stabil läuft und die Proben weniger Abkühl- und Aufwärmzyklen durchlaufen mußten.

Die elektrisch detektierte ESR in dieser Arbeit wurde unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Das Vorgehen für die einzelnen Verfahren soll hier kurz dargestellt werden.

Der Großteil der Messungen wurde als sogenannte Dunkelmessungen ausgeführt. Das heißt, an der Probe wird in unbeleuchtetem Zustand die Änderung der Leitfähigkeit im Resonanzdurchgang gemessen. Dazu wird ein konstanter Strom durch die Probe geschickt und die Änderung des Spannungsabfalls über der Probe gemessen. Bei Verwendung der in der ESR üblichen Magnetfeldmodulation wird diese Spannungsänderung mit einem Lock-In-Verstärker gemessen. Bei Messungen ohne diese Effektmodulation (DC-Messung) wird die Probenspannung mit der Spannungsmeßfunktion der Konstantstromquelle erfaßt. Es ist natürlich auch möglich, die Änderung des Probenstromes unter Konstantspannungsbedingungen zu messen. Dabei ergab sich jedoch immer ein deutlich höheres Signalrauschen, so daß alle Messungen mit der Spannungsdetektion unter Konstantstrombedingungen durchgeführt wurden.

Da die GaAs/PTCDA/Au-Proben, wie in Kapitel 5 gezeigt, bei Beleuchtung einen Photostrom beziehungsweise eine Photospannung erzeugen, kann auch dessen Verhalten in der EDESR untersucht werden. Hierbei wird direkt der Photostrom oder die Photospannung mit dem Lock-In-Verstärker unter Verwendung der Magnetfeldmodulation gemessen; bei DC-Messungen wird ein entsprechend empfindliches Multimeter verwendet.

Eine Kombination beider Verfahren ergibt sich bei der Beleuchtung der Proben und gleichzeitiger Einprägung eines konstanten Stromes, wobei wieder die Spannungsänderung mit dem Lock-In-Verstärker gemessen wird.

7.4 EDESR-Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Proben ohne Beleuchtung

Wie bereits bei den anderen Meßverfahren, die in dieser Arbeit auf die GaAs/PTCDA/Au-Proben angewendet wurden, zeigten auch die EDESR-Messungen eine sehr starke Streuung bezüglich ihrer Signalamplituden. Bei einigen Proben wurde ein exzellentes Signal/Rausch-Verhältnisse von besser als 60:1 in der Einzelmessung erhalten, andere hingegen lieferten nur ein sehr schwaches oder gar kein meßbares EDESR-Signal. Die Scheitern der EDESR-Messungen an manchen Proben lag sicherlich auch daran, daß diese bei Abkühlung auf die üblichen Meßtemperaturen von 200 K bis 150 K ein sehr hohes Spannungsrauschen im

Konstantstrombetrieb zeigten und ein eventuell vorhandenes EDESR-Signal aufgrund des hohen Rauschpegels nicht meßbar war. An anderen Proben der gleichen Charge mit niedrigerem Rauschen konnten jedoch EDESR-Signale gemessen werden.

7.4.1 Eigenschaften der Dunkelsignale

Um einen möglichst genauen Einblick in den Mechanismus der EDESR-relevanten Prozesse zu erhalten, wurden in dieser Arbeit EDESR-Untersuchungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführt. In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Dunkelmessungen vorgestellt werden. Bei dieser Meßvariante wurde ein konstanter Strom durch die unbeleuchteten Proben geschickt und die Spannungsvariation mit dem Lock-In-Verstärker gemessen. Eine solche Dunkelmessung mit einem sehr guten Signal/Rausch-Verhältnis zeigt die Abbildung 7.2.

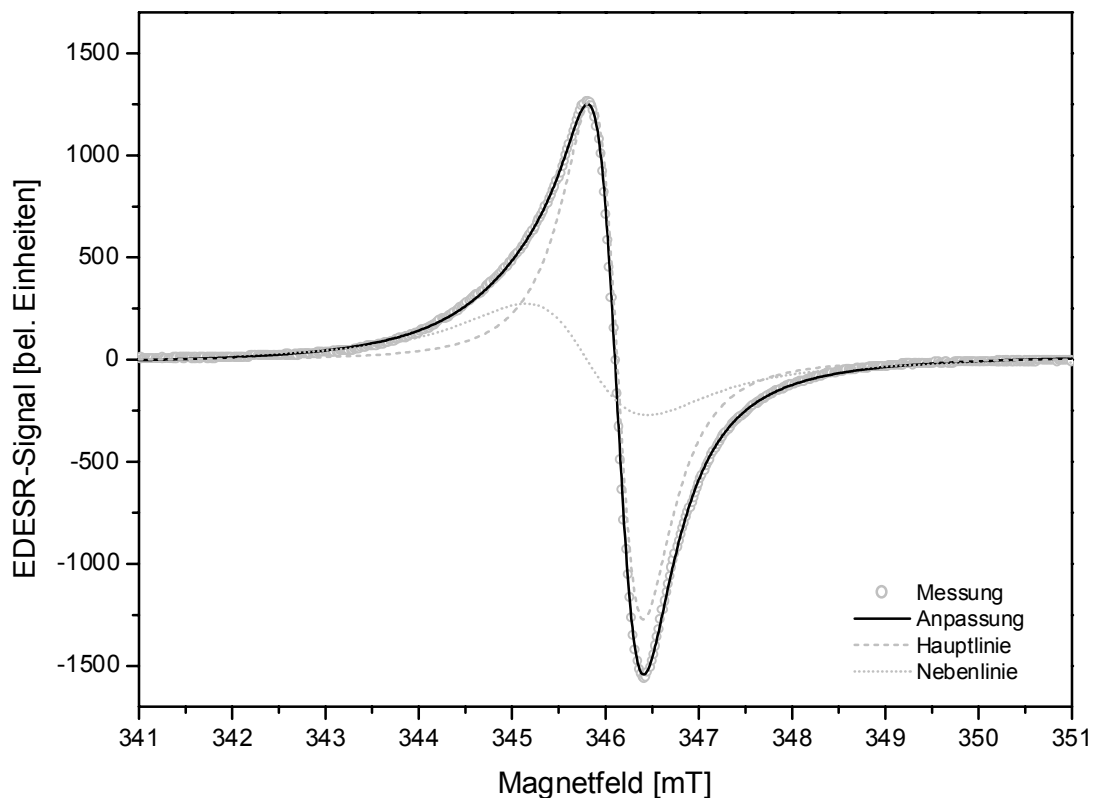


Abbildung 7.2 EDESR-Messung an Probe p66c bei $I=-20\mu\text{A}$, $T=150\text{ K}$ und 200 mW Mikrowellenleistung. Neben der Messung ist auch die Linienanpassung mit zwei Lorentzlinien und den beiden Linienkomponenten dargestellt. Die abgeleitete Linienform entsteht durch die verwendete Zeeman-Modulation mit $f_{\text{Mod}}=639,1\text{ Hz}$.

Die Messung zeigt ein sehr deutliches EDESR-Signal, bei dem nach fünf Feldscans kein Rauschen mehr erkennbar ist. In Abbildung 7.2 ist ebenfalls das Anpassungsergebnis an zwei Lorentzlinien mit den beiden Einzellinien gezeigt; dabei ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Anpassung und den Meßdaten feststellbar. Eine Anpassung mit nur einer Linie liefert eine deutlich schlechtere Übereinstimmung. Die aus dieser Anpassung entnommenen Linienparameter für die beiden Lorentzlinien sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt, wobei dort bereits das Ergebnis einer Absolutwertbestimmung der Leitfähigkeitsänderung vorweggenommen wurde. Alle Linienbreiten in dieser Arbeit werden mit Γ bezeichnet und geben die volle Linienbreite auf halber Linienhöhe (FWHM) an. Entsprechend ihrer Amplituden im abgeleiteten Spektrum wird die erste Linie als Hauptlinie, die andere als Nebenlinie bezeichnet.

$I < 0$ dunkel	Hauptlinie Lorentz	Nebenlinie Lorentz
Breite Γ_{FWHM} [mT]	0,98	2,25
g-Faktor	2,0048	2,0067
$\Delta\sigma / \sigma$	$+2,4 \cdot 10^{-4}$	$+1,7 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 7.1 Parameter der EDESR-Linienkomponenten aus Abbildung 7.2 für Messungen bei negativen Strömen.

Zur Wahl der Modulationsfrequenz von $f_{\text{Mod}} = 639,1$ Hz sind noch zwei Punkte anzumerken, die auf den Besonderheiten der EDESR-Detektion beruhen. Während bei der konventionell detektierten ESR zur Reduktion des $1/f$ -Rauschens der Detektordiode eine möglichst hohe Modulationsfrequenz verwendet wird, üblich sind Werte im Bereich zwischen 50 kHz und 100 kHz, liegen die Frequenzen in der EDESR häufig unterhalb von 1 kHz. Solch niedrige Modulationsfrequenzen sind erforderlich, da die Proben wie in Kapitel 6.2 gezeigt als Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität mit einem zusätzlichen Serienwiderstand zu sehen sind und diese Anordnung ein Tiefpaßverhalten zeigt. Dieses Tiefpaßverhalten ist nicht direkt aus der Ersatzschaltung in Abbildung 6.5 zu erkennen, da deren Impedanz Z eigentlich mit höherer Frequenz abnimmt und folglich einen Hochpaß darstellt. Dieses Verhalten gilt nur, wenn eine äußere Wechselspannung beziehungsweise ein Wechselstrom an die Schaltung angelegt wird. Ergibt sich jedoch eine der Modulationsfrequenz folgende Leitfähigkeitsänderung der Probe, so wird der gleichstrombetriebenen Schaltung eine Wechselstromkomponente durch Variation des Widerstands aufgeprägt. In Abbildung 7.3 soll dieses Verhalten anhand der Ersatzschaltung verdeutlicht werden. Dabei wurde der Probenwiderstand in einen konstanten Anteil R_p und einen variablen Widerstand R_{var} aufgeteilt, dessen Größe durch die EDESR beeinflusst wird.

Aus der Ersatzschaltung in Abbildung 7.3 ist erkennbar, daß die entstehende Serienschaltung von R_p und C einen Tiefpaß für die Wechselstromkomponente aufgrund der Widerstandsänderung von R_{var} darstellt. Dieser Tiefpaß reduziert die über C anliegende Wechselspannung für hohe Frequenzen und verringert damit das EDESR-Signal. Bei Werten von $R_p \approx 100 \text{ k}\Omega$ und $C \approx 800 \text{ pF}$ ergibt sich eine Grenzfrequenz von $f \approx 2 \text{ kHz}$, bei der nur noch die Hälfte der anliegenden Spannung am Kreuzungspunkt von R_p und C abgegriffen werden kann. Aus diesem Grund wurde eine Modulationsfrequenz deutlich unter diesem Wert gewählt, um einen Signalverlust durch die Tiefpaßeigenschaften der Anordnung zu vermeiden.

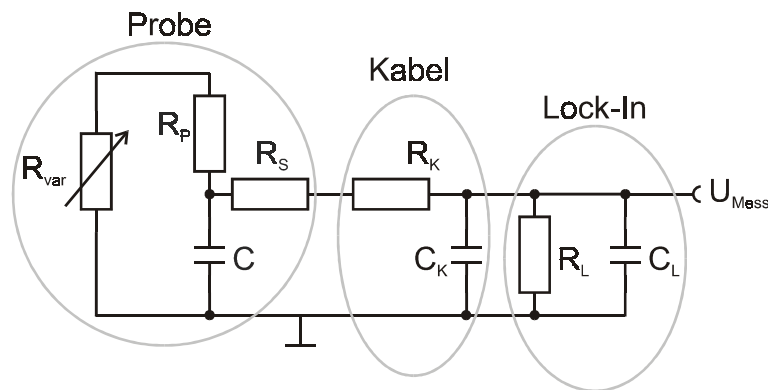


Abbildung 7.3 Ersatzschaltung der Probe mit elektrischem Nachweispfad zur Erklärung des Tiefpaßverhaltens bei Widerstandsänderung von R_{var} .

Bei den vorgenommenen Messungen ergaben sich bei manchen Modulationsfrequenzen sehr starke Schwebungen auf dem Signal, die die Messung von sonst sehr deutlichen Signalen verhinderten. Daher mußte die Modulationsfrequenz zusätzlich zu den obigen Überlegungen noch so eingestellt werden, daß die Signalschwankungen möglichst klein blieben.

Zur vollständigen Darstellung des Signalwegs wurden in Abbildung 7.3 auch noch die Ersatzschaltungen für das Signalkabel (R_k und C_k) sowie die Eingangsbeschaltung des Lock-In-Verstärkers (R_L und C_L) eingezeichnet. Die Auswirkung dieser beiden Komponenten ist aufgrund der geringen Kapazitäten von jeweils circa 20 pF bei den verwendeten Frequenzen zu vernachlässigen.

In der EDESR stellt sich die wichtige Frage, ob die Leitfähigkeit im Resonanzdurchgang zu- oder abnimmt. Aus den effektmodulierten Messungen ist darüber kaum eine Aussage zu machen, da die Phasenlage des Signals relativ zur Modulationsphase unbekannt ist. Eine Phasenverschiebung zwischen der Wechselspannung, die als Referenz für die Lock-In-Detektion verwendet wird und dem EDESR-Signal kommt durch zwei verschiedene Effekte zustande. Zum einen entsteht eine Phasenverschiebung zwischen der Referenzspannung und der Magnetfeldmodulation durch den Modulationsverstärker und das Tiefpaßverhalten der Modulationsspulen. Diese Zusatzphase kann für verschiedenen Modulations-

frequenzen gemessen werden und ist dann unabhängig von den weiteren Parametern der EDESR-Messung. Eine erheblich schwieriger zu ermittelnder Phasenanteil ergibt sich durch das Tiefpaßverhalten der Probe selbst. Damit hängt die Signalphase stark von den Meßparametern wie Probenstrom, Mikrowellenleistung, Temperatur und Beleuchtungsverhältnis ab. Diese starke Abhängigkeit der Detektionsphase erfordert während der Messungen eine ständige Neuoptimierung der Phaseneinstellung, wenn einer der genannten Meßparameter verändert wurde. Aus dieser Situation heraus wird deutlich, daß eine zweifelsfreie Angabe des Vorzeichens der Leitfähigkeitsänderung aus den modulierten Messungen nur sehr schwer möglich ist.

Aufgrund des sehr hohen Signal/Rausch-Verhältnisses mancher Proben konnte bei diesen auf eine Effektmodulation verzichtet werden und die Änderung des Spannungsabfalls bei Konstantstrombedingungen direkt mit der Spannungsmessung der Stromquelle verfolgt werden. Die Ergebnisse solcher sogenannten DC-Messungen sind in Abbildung 7.4 gezeigt, wobei die gleiche Probe wie in Abbildung 7.2 verwendet wurde.

Trotz der deutlich schlechteren Signalqualität als bei den effektmodulierten Messungen kann aus den gezeigten Messungen zweifelsfrei entnommen werden, daß die Leitfähigkeit im Resonanzdurchgang für positive und negative Ströme zunimmt. Damit kann auch für die modulierten Messungen an dieser Probe die Phase bestimmt werden, die für die jeweilige Stromrichtung einer Leitfähigkeitserhöhung entspricht. Dies ist insofern von Bedeutung, als in diesen Messungen das Signal bei Stromumpolung eine Phasendrehung von 180° vollzieht. Daraus folgt, daß zwar ΔU das Vorzeichen wechselt, jedoch weiterhin eine Leitfähigkeitserhöhung in Resonanz stattfindet.

Weiterhin ermöglichen die DC-Messungen nun auch eine Angabe der Spannungsbeziehungsweise Leitfähigkeitsänderung in absoluten Werten. Die Äquivalenz der Spannungsänderung ΔU und der Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ für konstanten Strom I läßt sich einfach zeigen aus:

$$\sigma = \frac{J}{\mathcal{E}} = \frac{Id}{UA} \quad \text{und} \quad \Delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial U} \Delta U = -\frac{Id}{U^2 A} \Delta U \quad (7.24)$$

folgt:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\Delta U}{U} \quad (7.25)$$

In (7.24) wurden die Stromdichte J , die elektrische Feldstärke \mathcal{E} und die Probenfläche A verwendet.

Die Angabe der relativen Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma/\sigma$ ist notwendig, um bei Proben mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten eine Vergleichbarkeit der Signalamplituden zu erreichen.

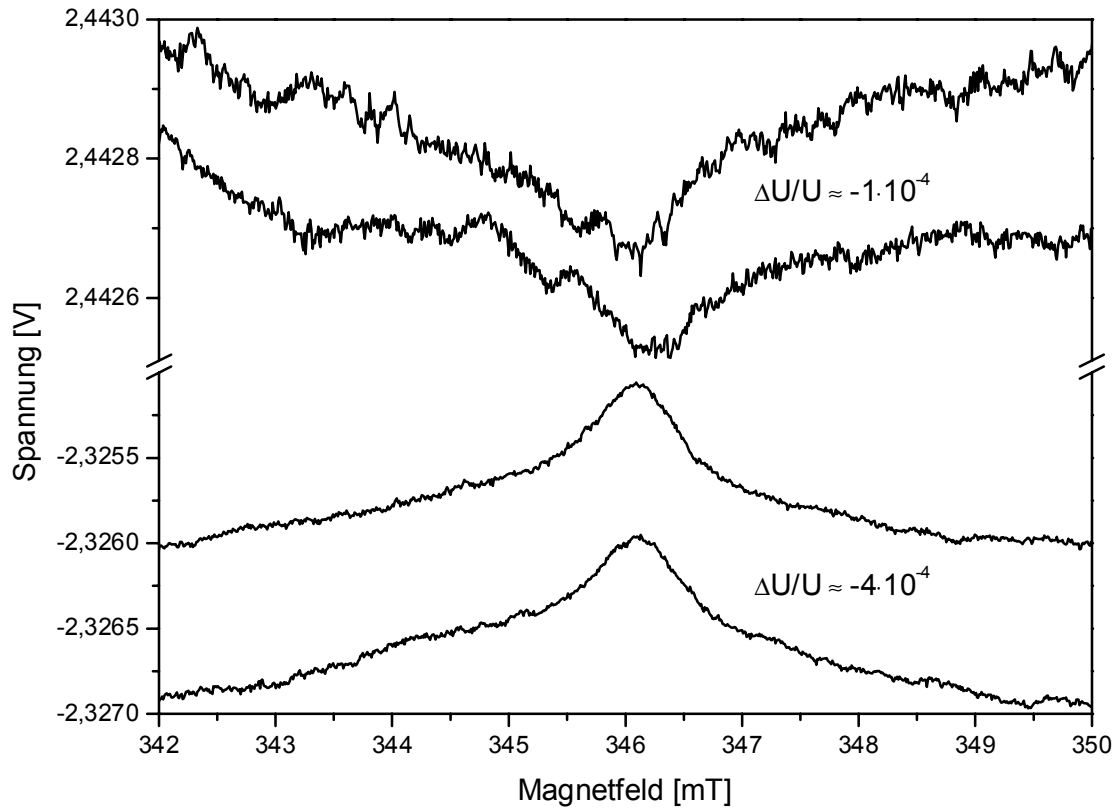


Abbildung 7.4 EDES-DC-Messungen an Probe p66c bei 150 K und 200 mW Mikrowellenleistung. Die Stromstärken betragen $I = -20 \mu\text{A}$ bzw. $I = +10 \mu\text{A}$; die Spannungsdrift der Messungen wurde abgezogen. Für jede Stromrichtung sind jeweils zwei Einzelmessungen dargestellt.

Da die DC-Messungen nur bei sehr guten Probensignalen ein auswertbares Ergebnis liefern, ist es wünschenswert eine Methode zur Verfügung zu haben, die die Rückrechnung der Absolutwerte $\Delta U/U$ aus den modulierten Messungen erlaubt. Um die Angabe dieser für die EDES wichtige Kenngröße zu ermöglichen, wurde ein Berechnungsprogramm entwickelt, das die Umnormierung der Anpassungsparameter einer Messung auf die relative beziehungsweise absolute Leitfähigkeitsänderung vornimmt.

Die Methodik des Programms soll hier kurz vorgestellt werden:

- Ein entsprechendes Linienmodell (z.B. zwei Lorentzlinien) wird mit dem Programm 'minirock' an die Meßdaten angepaßt.
- 'minirock' liefert als Anpassungsparameter folgende Werte:
 - Fläche unter der nicht abgeleiteten Linie
 - Breitenparameter der nicht abgeleiteten Linie:
bei Lorentzlinie $\Gamma/2$
bei Gaußlinie $\Gamma/(2\sqrt{2\ln 2})$
 - Linienlage in Magnetfeldeinheiten (für Umnormierung nicht benötigt)
- Aus dem Breitenparameter und der Fläche wird die Amplitude der nichtabgeleiteten Linie berechnet.
- Da bei schwächeren Signalen die Modulationsamplitude erhöht werden muß, wird diese mit der Linienbreite vergleichbar. Hierbei tritt bereits eine Modulationsverbreiterung der EDESR-Linie auf, so daß aus der Linienbreite der Anpassung und der Modulationsamplitude die wahre Linienbreite rückberechnet werden muß. Dazu wird die Formel für die Modulationsverbreiterung aus Poole [Poo83] verwendet.
- Aus der Modulationsamplitude und der wahren Linienbreite wird mit der korrigierten Formel aus Poole der Amplitudenfaktor berechnet¹, der die Amplitude des differenzierten Signals bestimmt.
- Mit dem Amplitudenfaktor und der Linienamplitude kann nun die wahre Linienamplitude berechnet werden, die dann ΔU darstellt.

Durch den Vergleich von DC-Messung und modulierter Messung konnte die Verlässlichkeit des obigen Umnormungsverfahrens gezeigt werden, wobei die entstandenen Abweichungen kleiner als 10% waren. Die Angaben in Tabelle 7.1 bezüglich $\Delta\sigma/\sigma$ wurden mit diesem Verfahren aus den Anpassungswerten der beiden Lorentzlinien bestimmt, wobei die Summe der relativen Änderungen sehr gut mit der DC-gemessenen Änderung übereinstimmt.

¹ Eigene Nachrechnungen haben ergeben, daß der von Poole angegebene Vorfaktor von a_{1pp} mit 2 nicht korrekt ist. Er sollte $3/2$ betragen, wie dies auch in der Originalarbeit von Wahlquist der Fall ist [Wah61]. Weiterhin sind in der Berechnung von Poole die Einheiten der verwendeten Größen nicht konsistent.

7.4.2 Stromabhängigkeit des Dunkelsignals

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, besitzen die GaAs/PTCDA/Au-Proben $I(U)$ -Kennlinien, die sich in drei verschiedene Abschnitte gliedern und dementsprechend auch unterschiedliche Ladungsträgerverhältnisse in diesen Strombereichen besitzen. Für die EDESR ist es nun interessant zu klären, ob das EDESR-Signal eine deutliche Strom- beziehungsweise Spannungsabhängigkeit zeigt und ob Zusammenhänge mit der $I(U)$ -Kennlinie existieren. Um dieser Frage nachzugehen wurden zahlreiche stromabhängige EDESR-Untersuchungen an verschiedenen Proben durchgeführt. Die Originalmeßdaten und deren Auswertung bezüglich der Stromabhängigkeit von $\Delta\sigma/\sigma$ sind in Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 gezeigt.

Anhand der Meßdaten in Abbildung 7.5 ist die Phasendrehung des Signals um 180° bei Umpolung der Stromrichtung zu erkennen, die durch den Vorzeichenwechsel von ΔU verursacht wird. Da jedoch auch die anliegende Spannung ihr Vorzeichen wechselt, liegt für beide Stromrichtungen eine Leitfähigkeitserhöhung vor. Die Signalamplitude zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Probenstrom, wobei die positive Stromrichtung bei allen durchgeführten Messungen zu einem erheblich geringeren Signal führt als die negative Richtung. Diese Asymmetrie der beiden Stromrichtungen wurde auch schon bei den $I(U)$ -Kennlinien beobachtet und dort durch unterschiedliche Fallendichten und Beweglichkeiten an den beiden PTCDA-Grenzschichten erklärt.

Quantitativ ist die Stromasymmetrie des EDESR-Signals in Abbildung 7.6 dargestellt, woraus sich ein Verhältnis der maximalen relativen Leitfähigkeitsänderungen für die beiden Stromrichtungen von $(\Delta\sigma/\sigma)_{I<0}/(\Delta\sigma/\sigma)_{I>0} \approx 5$ ergibt. Da der Beitrag der Nebenlinie bei dieser Probe nur gering ist und die Anpassung an zwei Linien nur bei hohen Signalamplituden verlässliche Werte liefert, wurden die Anpassungen zur Bestimmung der Leitfähigkeitsänderungen mit einer Lorentzlinie durchgeführt.

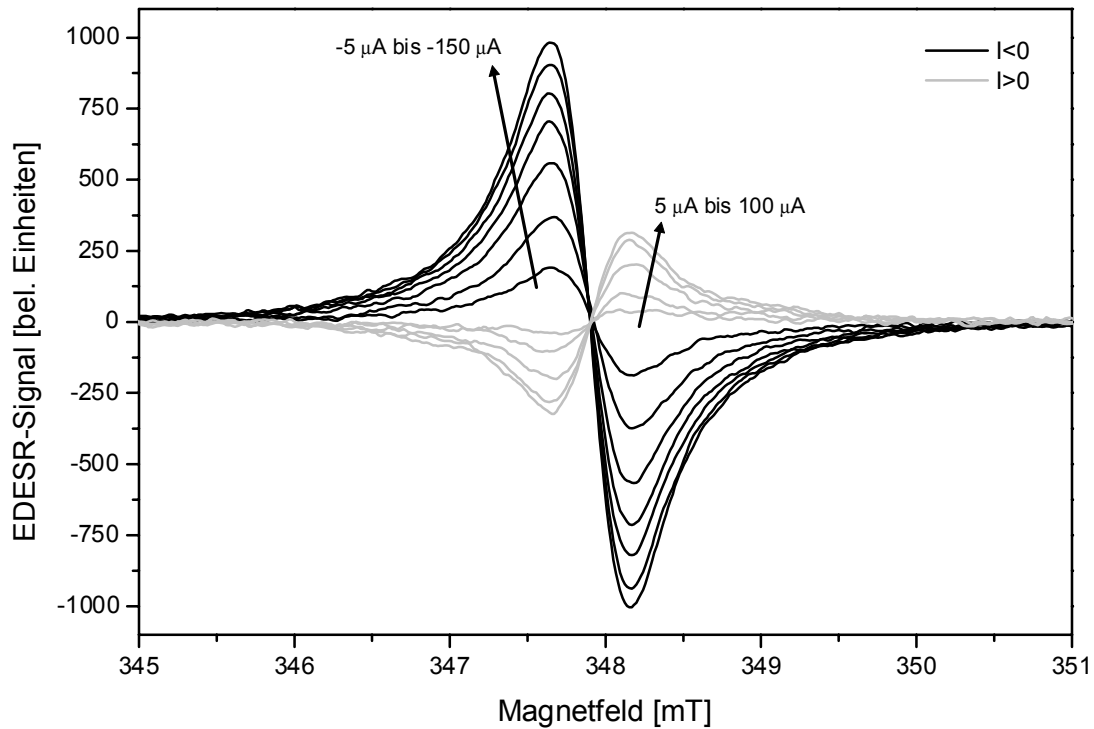


Abbildung 7.5 Stromabhängigkeit des EDESR-Signals von Probe p53g.

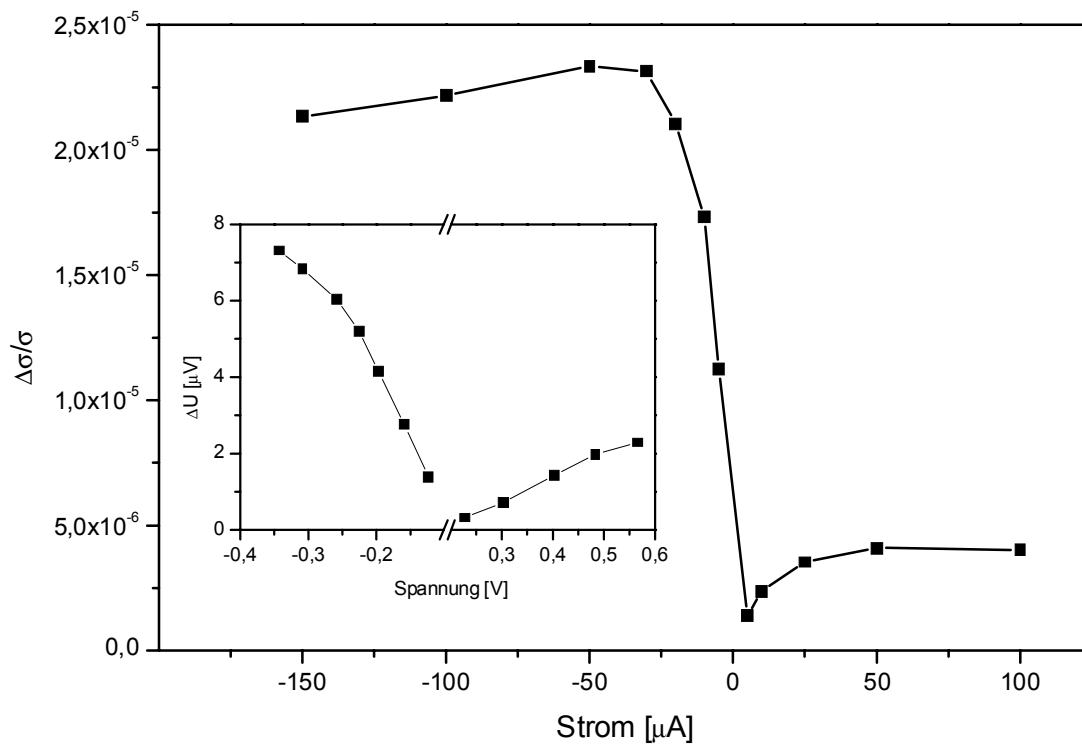


Abbildung 7.6 Aus den Meßwerten von Abbildung 7.5 bestimmte Stromabhängigkeit von $\Delta\sigma/\sigma$ für Probe p53g. Die Einfügung zeigt $\Delta U(U)$ der gleichen Meßdaten.

Für kleine Ströme wächst $\Delta\sigma/\sigma$ bis etwa $\pm 25 \mu\text{A}$ schnell an, um dann nach Erreichung einer maximalen Änderung hin zu höheren Strömen ($I > \pm 50 \mu\text{A}$) wieder abzunehmen. Diese Abnahme ist in negativer Richtung deutlicher ausgeprägt, jedoch auch in positiver Richtung vorhanden.

Interessanterweise ergibt sich bei der Auftragung der Spannungsänderung ΔU über der Probenspannung U ein annähernd linearer Zusammenhang, bis für höhere negative Spannungen eine Abflachung einstellt. Dieses lineare Verhalten wurde bei Untersuchungen an mehreren Proben festgestellt, so daß dies ebenfalls eine Eigenschaft des EDESR-Signals zu sein scheint.

Nachdem nun die Abhängigkeit des EDESR-Signals vom Probenstrom gezeigt wurde, ist es nun abgebracht, einen Vergleich des Strombereiches der relativen Leitfähigkeitsänderung mit der $I(U)$ -Kennlinie vorzunehmen. Dazu wurden vor und nach den EDESR-Messungen Kennlinienmessungen unter EDESR-Bedingungen vorgenommen. Das heißt, die Probe befindet sich im Resonator bei gleicher Mikrowellenleistung und Temperatur wie in der EDESR-Messung. Eine auf diese Art gemessene Kennlinie zeigt Abbildung 7.7, in der auch die Strom- und Spannungswerte eingetragen sind, bei denen die EDESR-Messungen durchgeführt wurden.

In Abbildung 7.7 ist erkennbar, daß das Auftreten des EDESR-Signals eng mit dem Übergangsbereich zwischen ohmschem und dem raumladungsbegrenzten Transportgebiet verbunden ist. Dieser Zusammenhang wird noch etwas deutlicher, wenn die Steigungen aus der doppelt-logarithmischen Darstellung der $I(U)$ -Kennlinie zusammen mit den EDESR-Ergebnissen über dem Strom aufgetragen werden; ein solches Diagramm zeigt die Abbildung 7.8.

Aus Abbildung 7.8 ist ersichtlich, daß im Bereich der Steigung $m=1$ (ohmscher Transport) kein EDESR-Signal nachweisbar ist. Das maximale EDESR-Signal fällt demnach etwa mit der maximalen Steigung zusammen, das heißt mit der stärksten Abhängigkeit des Stromes von der Spannung ($I \propto U^m$). Verringert sich diese Steigung wieder und nähert sich der Steigung $m=2$ für den SCLC-Bereich an, so stellt sich eine starke Reduzierung der Leitfähigkeitsänderung ein.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist die $I(U)$ -Kennlinie durch den raumladungsbegrenzten Transport in PTCDA bestimmt. Eine deutliche Verknüpfung zwischen dem EDESR-Signal und der $I(U)$ -Kennlinie weist stark darauf hin, daß das EDESR-Signal aus der PTCDA-Schicht stammt und nicht von anderen Probenmaterialien. Ebenso legt das Auftreten des EDESR-Signals in einem Strombereich, der in den Kennlinien den Fallenübergangsbereich darstellt, die Vermutung nahe, daß das EDESR-Signal durch einen spinabhängigen Transportmechanismus entsteht, an dem direkt oder indirekt die Fallenzustände in PTCDA beteiligt sind.

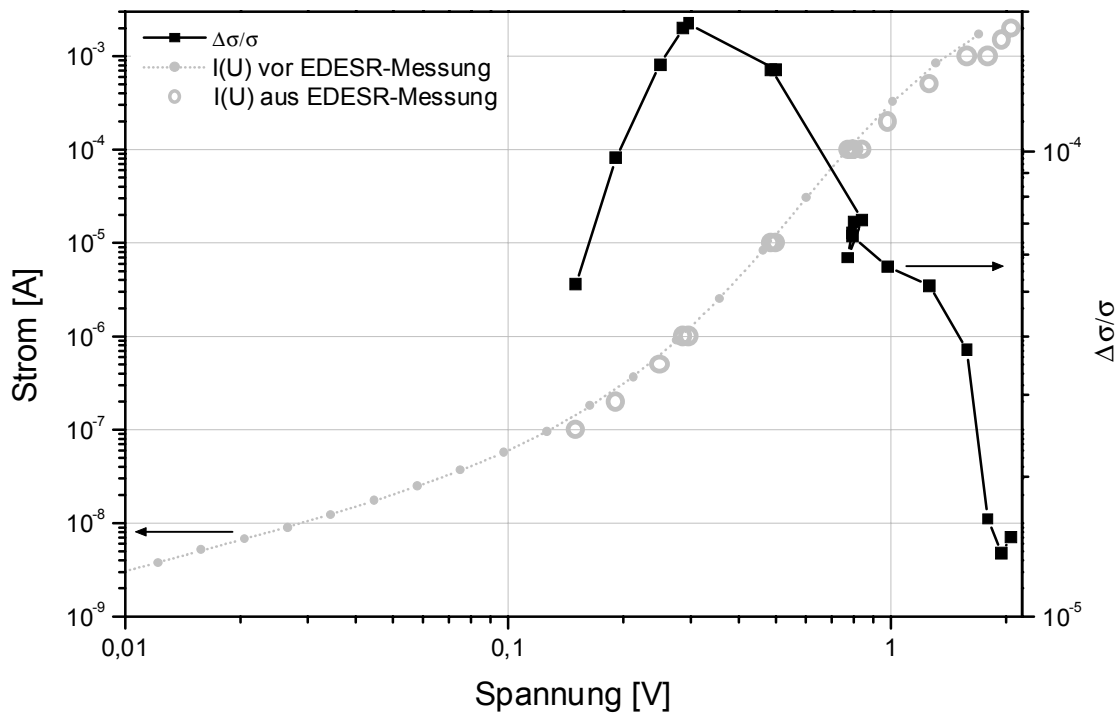


Abbildung 7.7 $I(U)$ -Kennlinie der Probe 185d unter EDESR-Bedingungen bei $T=250$ K und einer Mikrowellenleistung von 40 mW. Die grauen Kreise markieren die Stromstärken, bei denen EDESR-Messungen durchgeführt wurden. Die aus den EDESR-Messungen bestimmten Werte für $\Delta\sigma/\sigma$ sind schwarz eingetragen.

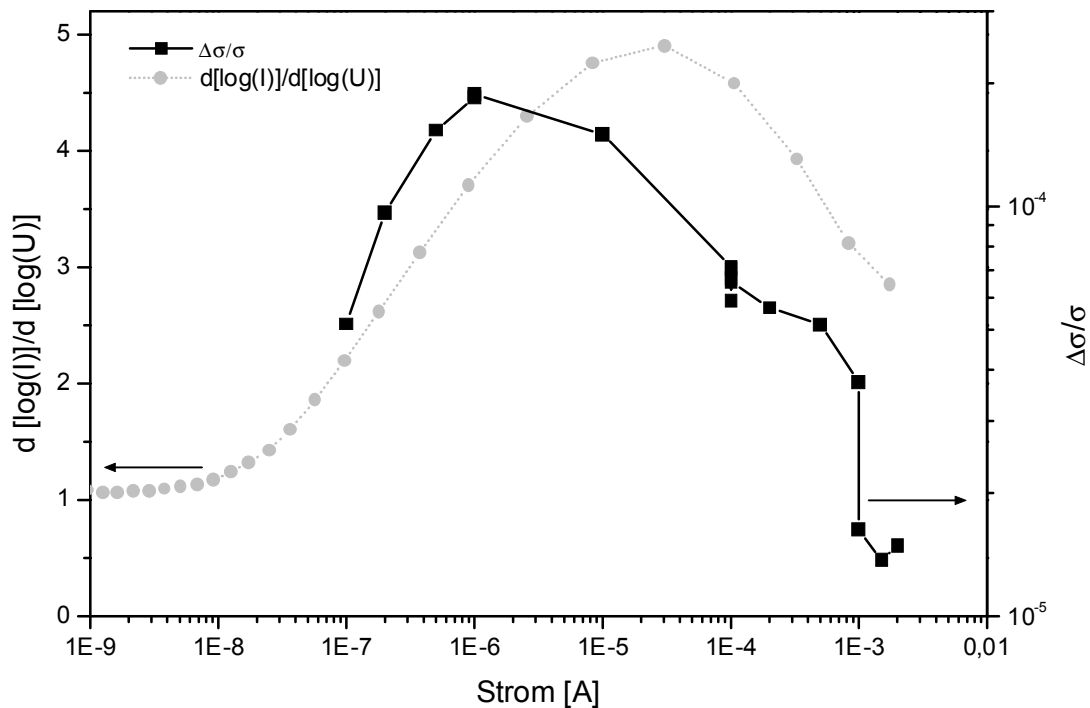


Abbildung 7.8 Vergleich der Steigung $d[\log(I)]/d[\log(U)]$ aus doppelt-logarithmischer Kennliniendarstellung mit $\Delta\sigma/\sigma$ aus EDESR-Messungen für Probe 185d.

Dieses Zusammenfallen der Stromstärken, bei denen ein EDESR-Signal gemessen werden konnte und bei denen der Fallenübergangsbereich in den Kennlinien sichtbar wurde, konnte bei sehr vielen Proben festgestellt werden. Im ohmschen und im SCLC-Strombereich hingegen waren trotz vieler Untersuchungen keine EDESR-Signale meßbar. An Proben, die in ihrer Kennlinie diesen Fallenübergangsbereich nicht oder nur sehr schwach zeigten, konnten auch keine oder nur sehr schwache Leitfähigkeitsänderungen festgestellt werden. Die Fallenzustände in der PTCDA-Schicht sind demnach eine notwendige Bedingung für das Auftreten des spinabhängigen Transporteffekts. Dies wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß die Verschlechterung des EDESR-Signals infolge einer Probenalterung mit einer Verringerung des Falleneinflusses in der Kennlinie einhergeht. Die Kennlinie wurde dabei im Übergangsbereich deutlich flacher und die Asymmetrie zwischen den beiden Kennlinienästen verringerte sich ebenfalls. Der Einfluß der Proben-degradation wird nochmals in Kapitel 7.7 aufgegriffen.

Allerdings scheint ein deutlich ausgeprägter Übergangsbereich keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines EDESR-Signals zu sein. Dies wird an einigen Proben deutlich, die zwar diesen Falleneinfluß in der $I(U)$ -Kennlinie zeigen, aber dennoch keine meßbaren EDESR-Signale ergaben.

7.4.3 Leistungsabhängigkeit der EDESR-Messungen

Üblicherweise werden in der ESR die Messung von Leistungsabhängigkeiten und die dabei auftretenden Sättigungseffekte der Signalamplitude dazu verwendet, um die Relaxationszeiten des Spinsystems zu bestimmen.

Um eventuell vorhandene mikrowellenleistungsabhängige Parameter bei den EDESR-Messungen aufzufinden, wurden die entsprechenden Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse daraus für die relative Leitfähigkeitsänderungen und die Linienbreiten sind in Abbildung 7.9 beziehungsweise Abbildung 7.10 gezeigt. Da diese Probe ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis besaß, konnten die EDESR-Signale bis zu sehr geringen Leistungen mit zwei Lorentzlinien gut angepaßt werden. Daher sind in den genannten Abbildungen die Abhängigkeiten getrennt für Haupt- und Nebenlinie dargestellt.

Aus Abbildung 7.9 geht hervor, daß keine der beiden Linien bis zu einer Mikrowellenleistung von 200 mW ein Sättigungsverhalten zeigt. Zu dem Zeitpunkt, als die Messungen an dieser Probe durchgeführt wurden, standen noch keinen höheren Leistungen zur Verfügung. Auch als dann mit der selbst aufgebauten Anlage bei 700 mW gemessen werden konnte, wurde keine EDESR-Signalsättigung beobachtet. Es war vielmehr so, daß erst durch die hohe Mikrowellenleistung eine Reihe von Proben mit schwachen Signalen in der EDESR untersucht werden konnten.

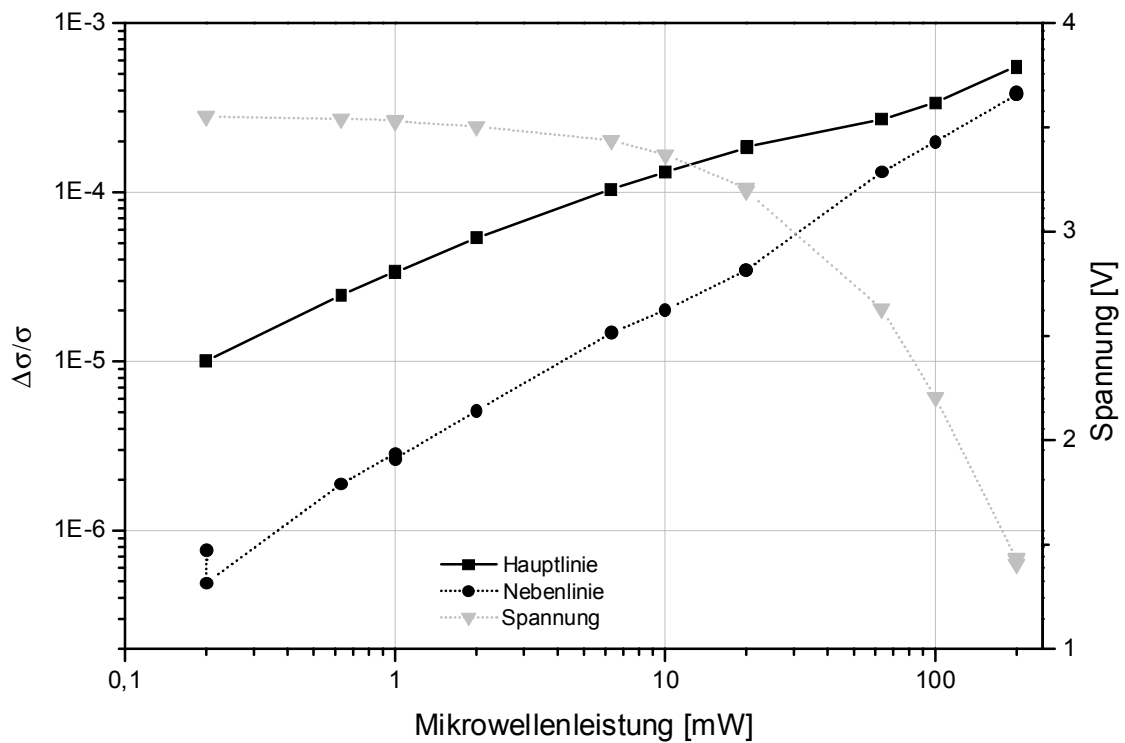


Abbildung 7.9 Leistungsabhängigkeit von $\Delta\sigma/\sigma$ der beiden Lorentzlinien gemessen an Probe p66c. Die Leistungsabhängigkeit der Probenspannung ist ebenfalls gezeigt.

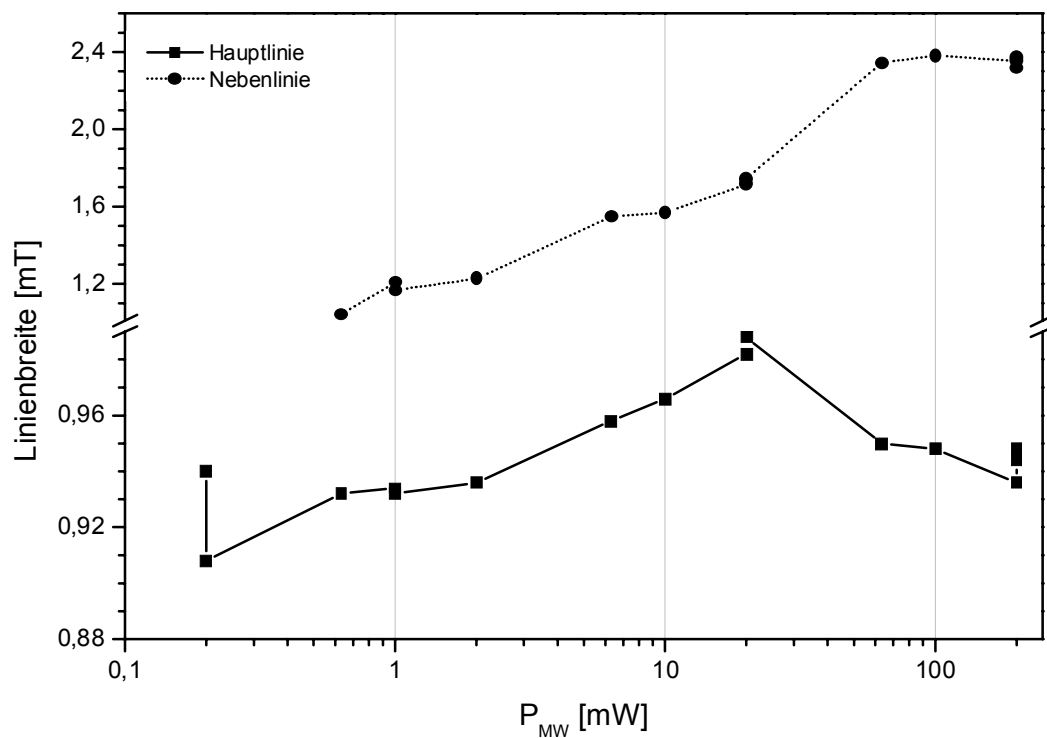


Abbildung 7.10 Leistungsabhängigkeit der Linienbreiten für Haupt- und Nebenlinie der Probe P66c.

Auffällig in Abbildung 7.9 ist das annähernd lineare Verhalten der Leistungsabhängigkeit für beide Linien, jedoch mit unterschiedlichen Geradensteigungen. Eine lineare Anpassung an die Meßkurven liefert für die Hauptlinie eine Steigung von $m \approx 0,55$, also etwa eine Abhängigkeit $\Delta\sigma/\sigma \propto \sqrt{P_{MW}}$, für die Nebenlinie $m \approx 0,92$ und damit etwa $\Delta\sigma/\sigma \propto P_{MW}$. Für das Gesamtsignal ist daraus zu entnehmen, daß mit steigender Leistung die Nebenlinie an Gewicht zunimmt.

In Abbildung 7.9 ist auch die Reduzierung der Probenspannung bei konstantem Stromfluß durch die Probe erkennbar. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit mit steigender Leistung ist auf eine nichtresonante Erwärmung der Probe zurückzuführen. Als Ursache hierfür kommt das GaAs-Substrat in Betracht, das aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit zu einer starken Dämpfung der Resonatormode führt. Diese starke Dämpfung ist ein direkter Beleg für die Mikrowellenabsorption von GaAs, wobei für leitfähige Materialien die Absorption durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Wechselfeld im Resonator erfolgt.

Die in Abbildung 7.10 gezeigte Leistungsabhängigkeiten der beiden Linienbreiten zeigen wieder ein unterschiedliches Verhalten für Haupt- und Nebenlinie. Während bei der Hauptlinie im Rahmen der Auswertegenauigkeit keine Änderung der Breite mit wachsender Leistung zu erkennen ist, verdoppelt die Nebenlinie ihre Breite im gemessenen Leistungsbereich.

Aufgrund der fehlenden Signalsättigung können damit aus den leistungsabhängigen Messungen keine Relaxationszeiten bestimmt werden. Die Auswertungen zeigen jedoch, daß zwei EDESR-Linienkomponenten mit unterschiedlichen Leistungsabhängigkeiten existieren.

7.4.4 Temperaturabhängigkeit der EDESR-Signale

Für das Auffinden des EDESR-Signals der GaAs/PTCDA/Au-Proben war die Wahl der richtigen Meßtemperatur ein entscheidender Faktor. So war es nur bei sehr wenigen Proben mit einem sehr hohen Signal/Rausch-Verhältnis möglich, ein EDESR-Signal bei Raumtemperatur zu erhalten. Gute Signalqualitäten wurden bei vielen Proben im Temperaturbereich zwischen 150 K und 200 K erreicht. Bei tiefen Temperaturen unter etwa 100 K bis 130 K nahm die Leitfähigkeit der Proben stark ab, so daß zur Erreichung des eingestellten Meßstromes eine erheblich höhere Spannung benötigt wurde. Bei Probenspannungen $U > 4$ V entstehen sehr hohe Feldstärken von $\mathcal{E} > 10^7$ V/m, die zu Spannungsdurchschlägen und damit zur Zerstörung der Probe führen können. Da durch diesen Effekt einige Proben unbrauchbar

wurden, mußte der Strom entsprechend verringert werden, was jedoch auch zu einer Reduktion der Signalamplitude führte. Mit der Spannungszunahme ist auch eine starke Erhöhung des Signalrauschens verbunden, was die Messungen bei tiefen Temperaturen und den nur geringen erreichbaren Stromstärken sehr schwierig macht. Messungen der EDESR über einen größeren Temperaturbereich waren demnach nur bei sehr guten Signalen möglich, die aber von einigen Proben erhalten wurden. Die Ergebnisse solcher Messungen sind in Abbildung 7.11 bis Abbildung 7.13 dargestellt.

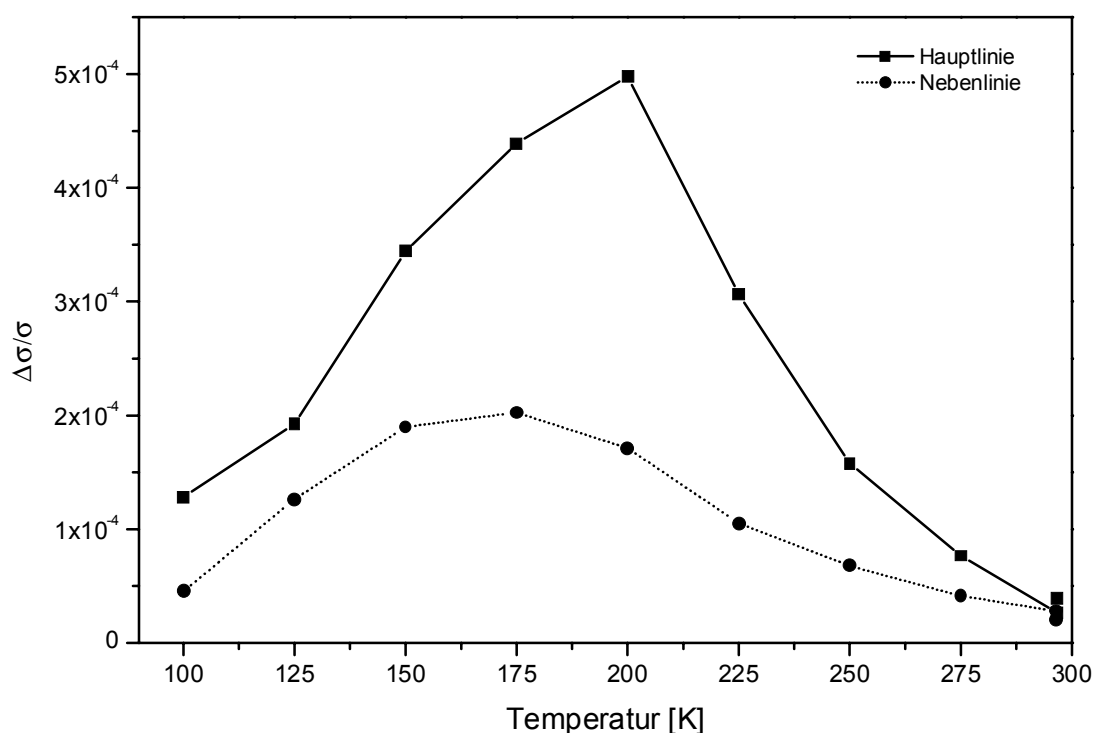


Abbildung 7.11 Temperaturabhängigkeit von $\Delta\sigma/\sigma$ der Probe p66c bei $I=-5 \mu\text{A}$ und $P_{\text{MW}}=200 \text{ mW}$.

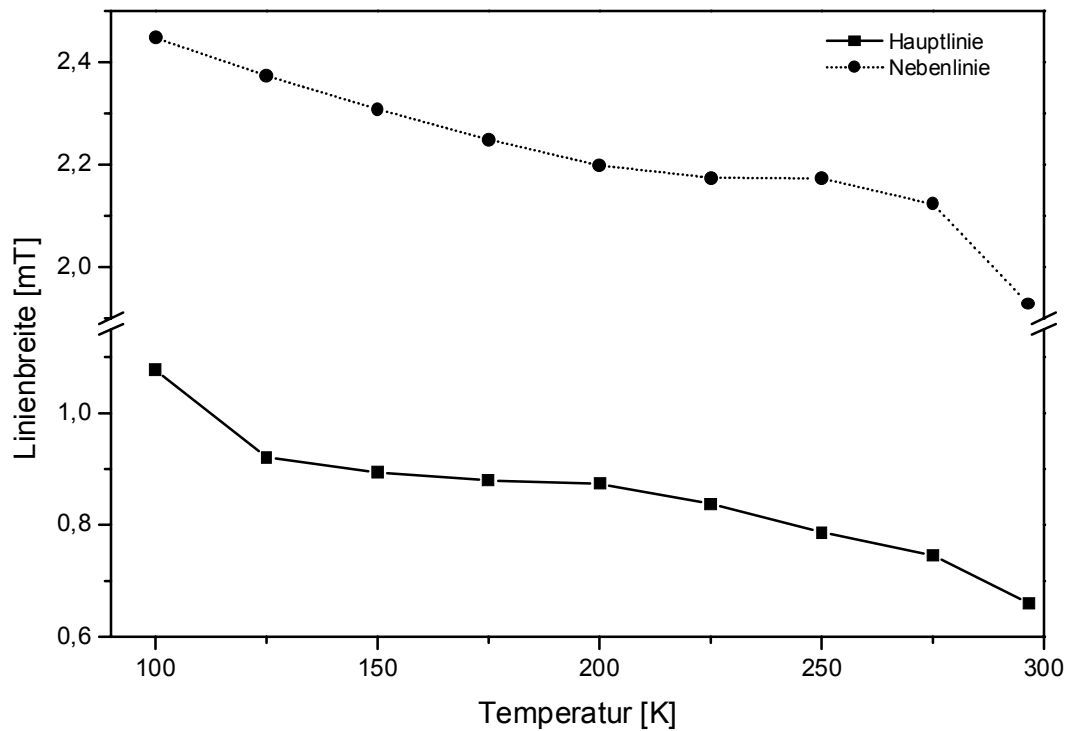


Abbildung 7.12 Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von Probe p66c bei Verwendung der gleichen Messungen wie in Abbildung 7.11.

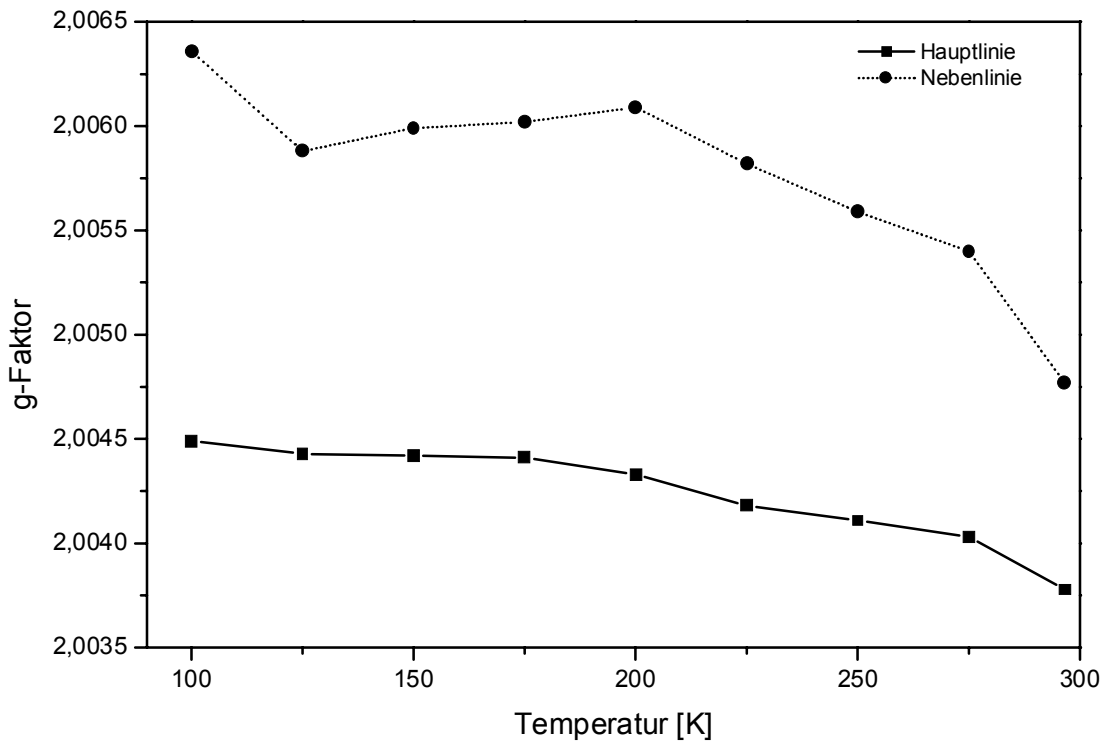


Abbildung 7.13 Temperaturabhängigkeit der g -Faktoren von Probe p66c. Die Auswertung erfolgte an den Meßdaten aus Abbildung 7.11.

Von den dargestellten Temperaturabhängigkeiten ist die relative Leitfähigkeitsänderung sicherlich die Größe, die am empfindlichsten auf die Änderung der Meßparameter wie Probenstrom, Detektionsphase oder Modulationsamplitude reagiert. Auch wenn diese Parameter sehr sorgfältig reproduziert werden konnten, mußten die Messungen über einen gewünschten Temperaturbereich innerhalb eines Meßtages durchgeführt werden, da die Signalamplitude mit zunehmender Anzahl der Kühl- und Erwärmungszyklen zwischen den Meßtagen merklich abnahm. Die absoluten Größen von $\Delta\sigma/\sigma$, die an einer Probe aber an verschiedenen Meßtagen bestimmt wurde, sind aus den genannten Gründen nicht direkt miteinander vergleichbar.

Die in Abbildung 7.11 gezeigten Werte wurden allerdings innerhalb eines Meßtages unter sorgfältiger Kontrolle der Meßparameter durchgeführt und sind daher als zuverlässig anzusehen. Daraus ist für beiden Lorentzlinien ein Maximum der relativen Leitfähigkeitsänderung bei Temperaturen zwischen 150 K und 200 K zu erkennen. Aus einer Vielzahl von EDESR-Messungen an verschiedenen Proben hat sich ergeben, daß ein vorhandenes EDESR-Signal in diesem Temperaturbereich am besten meßbar ist. Meßtemperaturen deutlich oberhalb oder unterhalb dieser Werte führten immer zu einer Verschlechterung der EDESR-Signale, wobei bei tiefen Temperaturen die starke Zunahme des Signalrauschens eine weitere Verfolgung des Signals unmöglich macht.

Als sehr stabile Größen bei den temperaturabhängigen Messungen an verschiedenen Proben haben sich die Breite und die g-Faktoren der Linien gezeigt. Ihre Temperaturabhängigkeiten, die für die Probe p66c in Abbildung 7.12 und Abbildung 7.13 gezeigt sind, konnten an verschiedenen Meßtagen und mehreren Proben zuverlässig reproduziert werden.

Die Linienbreiten für Haupt- und Nebenlinie nehmen mit abnehmender Temperatur deutlich zu; zwischen 275 K und 125 K verbreitert sich die Hauptlinie um circa 25%, die Nebenlinie um etwa 10%. Die g-Faktoren der Linien liegen deutlich über dem Wert des freien Elektrons von $g_e \approx 2,0023$ und nehmen ebenfalls mit abnehmender Temperatur deutlich zu. Diese Abweichung Δg von g_e wird bei organischen Radikalen mit delokalisiertem π -Elektronensystem durch den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung erzeugt:

$$\langle g \rangle - g_e = \Delta g = b + c\lambda \quad (7.26)$$

mit der Spur des g-Tensors $\langle g \rangle$ (entspricht dem g-Faktor), dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ und den Konstanten b und c [Ath93]. Durch den Aufbau der organischen Moleküle aus leichten Atomen mit geringer Spin-Bahn-Wechselwirkung ist die Abweichung Δg nur gering. Die gemessenen g-Faktoren der GaAs/PTCDA/Au-Proben liegen je nach betrachteter Linie zwischen 2,0039 und 2,0067 und weichen somit nur um etwa 2‰ vom Wert des freien Elektrons ab.

Wie in Kapitel 4 anhand der $I(U)$ -Kennlinien gezeigt wurde, ist von einer energetischen Verteilung der Fallenzustände auszugehen. Eine veränderte Fallentiefe bedeutet auch, daß die Falle eine andere Wellenfunktion besitzt und damit auch einen anderen g-Faktor, wobei mit zunehmender Fallentiefe eine verstärkte Lokalisierung des eingefangenen Ladungsträgers zu erwarten ist. Diese zunehmende Wechselwirkung des Ladungsträgers mit dem Fallenzustand bewirkt eine vergrößerte Abweichung des g-Faktors vom freien Wert hin zu höheren Werten. Bei tiefen Temperaturen verringert sich die Beweglichkeit der Ladungsträger, das heißt die Hüpftrate nimmt ab, so daß der Träger nun länger an einem Fallenzustand verweilt. Diese Verlängerung der Verweildauer ist gleichbedeutend mit einer verstärkten Kopplung zwischen Ladungsträger und Falle und führt damit zu einem erhöhten g-Faktor bei sinkenden Temperaturen.

Für bewegliche Ladungsträger wird in der ESR eine Linienverschmälerung beobachtet, wenn die lokalen Feldinhomogenitäten innerhalb der Zeit $\tau = 1/(\gamma_e \Gamma)$ effektiv ausgemittelt werden können. Eine Verringerung der Beweglichkeit verstärkt somit den Einfluß dieser Inhomogenitäten auf die ESR-Linie und führt zu einer Verbreiterung. In organischen Molekülkristallen entstehen durch die geringe van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen nur sehr schmale Energiebänder, so daß der Ladungstransport nicht durch ein Bändermodell mit delokalisierten Wellenfunktionen beschrieben werden kann. Für lokalisierte Ladungsträger erfolgt der Transport durch einen Hüpfprozeß, bei dem der Träger mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit von einem Molekül zum nächsten springt [Sil80]. Dieses hopping-Modell geht von einem thermisch aktivierten Tunnelprozeß mit dynamischer Tunnelbarriere aus und liefert für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit die Beziehung [Mot93]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T^n}\right) \quad (7.27)$$

Eine Auswertung der Strom-/Spannungswerte aus den EDESr-Messungen ergab eine befriedigende Übereinstimmung der Meßdaten mit dem variable-range hopping-Modell für $n=1/4$, so daß für die vorliegenden Proben von einem Transportmechanismus ausgegangen werden kann, der durch das hopping-Modell beschreibbar ist. Eine Temperaturerhöhung würde im Zusammenhang mit der EDESr dann zu einer effektiveren Mittelung über die Lokalisierungszustände und somit zu einer dynamischen Linienverschmälerung führen.

Damit deuten sowohl die Zunahme der Linienbreite als auch die Vergrößerung des g-Faktors bei tiefen Temperaturen auf eine verstärkte Wechselwirkung der am spinpolarisierten Transport beteiligten Ladungsträger mit Fallenzuständen in PTCDA hin.

7.5 EDESR-Messungen bei Beleuchtung

7.5.1 Beleuchtung mit breitbandiger Lichtquelle

Da die GaAs/PTCDA/Au-Proben einen deutlichen photovoltaischen Effekt zeigen, konnte das Verhalten der Photospannung unter EDESR-Bedingungen untersucht werden. Dazu wurden die Proben zunächst mit dem breitbandigen Licht einer Xe-Hochdrucklampe beleuchtet und die Änderung der Photospannung oder des Photostromes im Resonanzdurchgang gemessen. Ein Vergleich der EDESR-Signale einer Dunkelmessung und einer Messung mit Weißlicht ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Die Dunkelmessung wurde bei einem Probenstrom von $I = -1 \mu\text{A}$ durchgeführt. Da durch den Vergleich die Änderung der Signalform hervorgehoben werden soll, wurde auf die Vergleichbarkeit der Amplituden verzichtet und eine normierte Darstellung der Linie gewählt.

Es ist in Abbildung 7.14 sehr deutlich eine Änderung der Linienform zu erkennen, wenn bei beleuchteter Probe die Änderung des Photostromes gemessen wird. Die Beleuchtung bewirkt eine starke Verbreiterung der Linie, die bei genauerer Betrachtung auch die Signatur von zwei Linienanteilen zeigt. Quantitativ ist diese Änderung durch die Anpassungsparameter der beiden Messungen zu beschreiben, die in Tabelle 7.2 zusammengestellt sind.

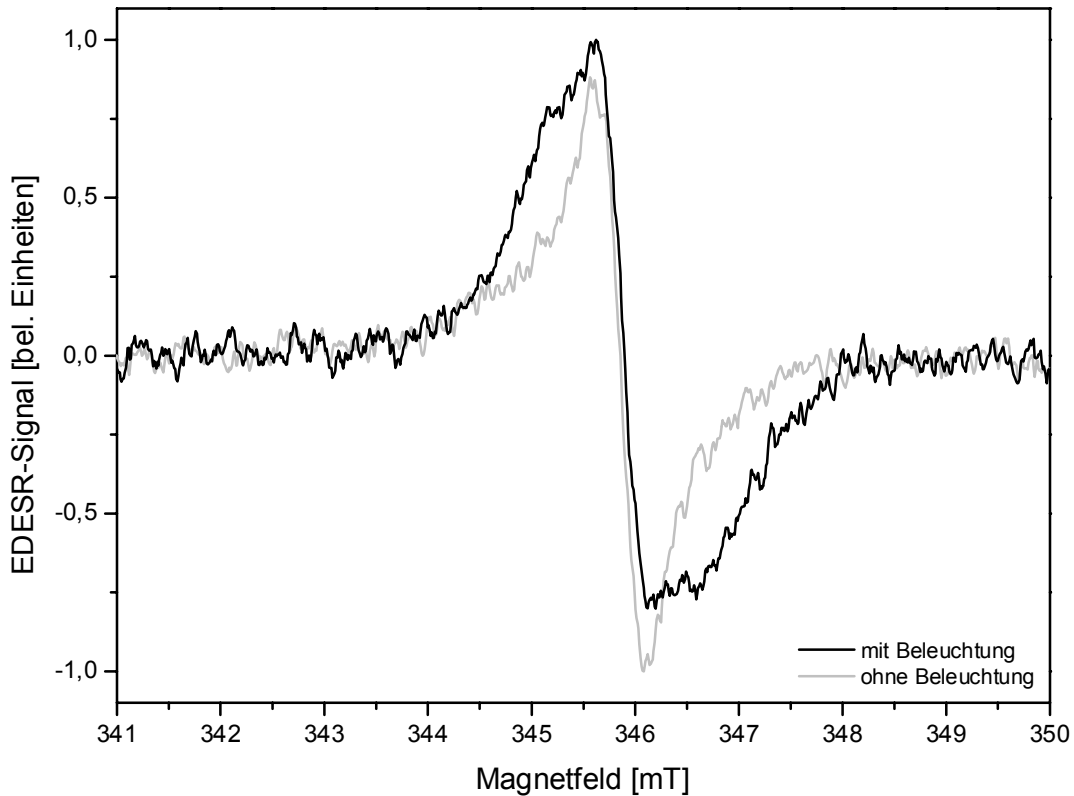


Abbildung 7.14 Vergleich der Linienformen einer EDESR-Photostrommessung mit Weißlichtbeleuchtung und einer Dunkelmessung. Zur besseren Vergleichbarkeit sind beide Linien auf ihr Maximum normiert.

	Dunkel $I < 0$		Weißlicht	
	Linie 1 Lorentz	Linie 2 Lorentz	Linie 1 Lorentz	Linie 2 Gauß
Breite Γ_{FWHM} [mT]	0,79	2,34	0,74	1,62
g-Faktor	2,0047	2,0063	2,0046	2,0040
relatives peak-to-peak-Amplitudenverhältnis $y_{\text{pp1}}/y_{\text{pp2}}$	6,24		0,97	

Tabelle 7.2 Anpassungsparameter für Messung mit Weißlicht und Dunkelmessung.

Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Amplituden sind die beiden Linien in Tabelle 7.2 nicht mit Haupt- und Nebenlinie bezeichnet, sondern mit Nummern versehen.

Aus den Anpassungswerten der beiden Messungen, die in Tabelle 7.2 aufgelistet sind, ergeben sich folgender Aussagen für die EDESR-Signale. Zum einen ist festzustellen, daß unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen in beiden

Fällen eine Lorentzlinie (Linie 1) mit annähernd identischen Werten für Breite und g-Faktor auftritt. Daher kann davon ausgegangen werden, daß es sich um die gleiche Linie handelt und somit bei Weißlichtbeleuchtung und bei der Dunkelmessung der gleiche Effekt zu dieser Lorentzlinie 1 führt. Die Lorentzlinie 2 der Dunkelmessung, mit einem größeren g-Faktor als die Linie 1, tritt unter Weißlichtbeleuchtung nicht mehr auf. Dafür ergibt sich jedoch eine Linie 2 als Gaußlinie mit einem g-Faktor, der nun kleiner ist als der der Linie 1. Damit unterscheidet sich die EDESR-Linie 2 unter Weißlichtbeleuchtung in ihrer Linienform, g-Faktor und Breite von der Linie 2 der Dunkelmessung. Daher ist davon auszugehen, daß durch die Weißlichtbeleuchtung eine völlig andere zweite EDESR-Komponente erzeugt wird als im Dunkelfall. Der Vergleich des relativen peak-to-peak Amplitudenverhältnisses zeigt, daß die Linie 2 der Dunkelmessung nur schwach ist, während die beiden Linien bei Weißlichtbeleuchtung ähnliche peak-to-peak-Amplituden besitzen. Aus diesem Grund ergibt sich die starke Änderung der Gesamtsignalform in Abbildung 7.14.

Neben dieser deutlichen Änderung der Linieneigenschaften bei Beleuchtung ergibt sich noch ein sehr interessanter Effekt, wenn die Messungen mit unterschiedlicher Detektionsphase durchgeführt werden. Üblicherweise bewirkt eine Detektionsphasenänderung in der ESR nur eine Verringerung der Signalamplitude, bei zunächst optimal eingestellter Phase. Bei den in Abbildung 7.15 gezeigten Messungen ergibt sich jedoch nicht nur eine Änderung der Signalamplitude, sondern auch eine Änderung der Signalform. So ist in der Messung mit $\varphi=0^\circ$ im wesentlichen eine breite Linie zu sehen, bei einer Phasendrehung auf $\varphi=-90^\circ$ ist eine deutlich schmalere Linie erkennbar. Zwischen diesen Phaseneinstellungen stellen sich beliebige Mischungen dieser beiden Signalkomponenten ein. Somit ist klar hervorzuheben, daß die Trennung des zweikomponentigen EDESR-Signals in die beiden Signalanteile in diesen Messungen durch die Änderung der Detektionsphase erreicht werden kann.

Es existieren Berichte von ESR- und EDESR-Messungen, bei denen die Modulationsfrequenz einen gewissen Einfluß auf die Signalform hat [Tho76] [Len84]. Solche Effekte treten auf, wenn die Modulationsfrequenz mit Diffusions- oder Rekombinationsraten des Spinsystems vergleichbar wird. Es sind auch zwei Untersuchungen bekannt, bei denen die Komponenten eines Signals durch eine Variation der Detektionsphase bei einer geeigneten Modulationsfrequenz getrennt werden konnten [Der83] [Wim98]. Beide Autoren begründen die Phasendifferenz der Signalbeiträge durch unterschiedliche Zeitkonstanten der spinabhängigen Prozesse.

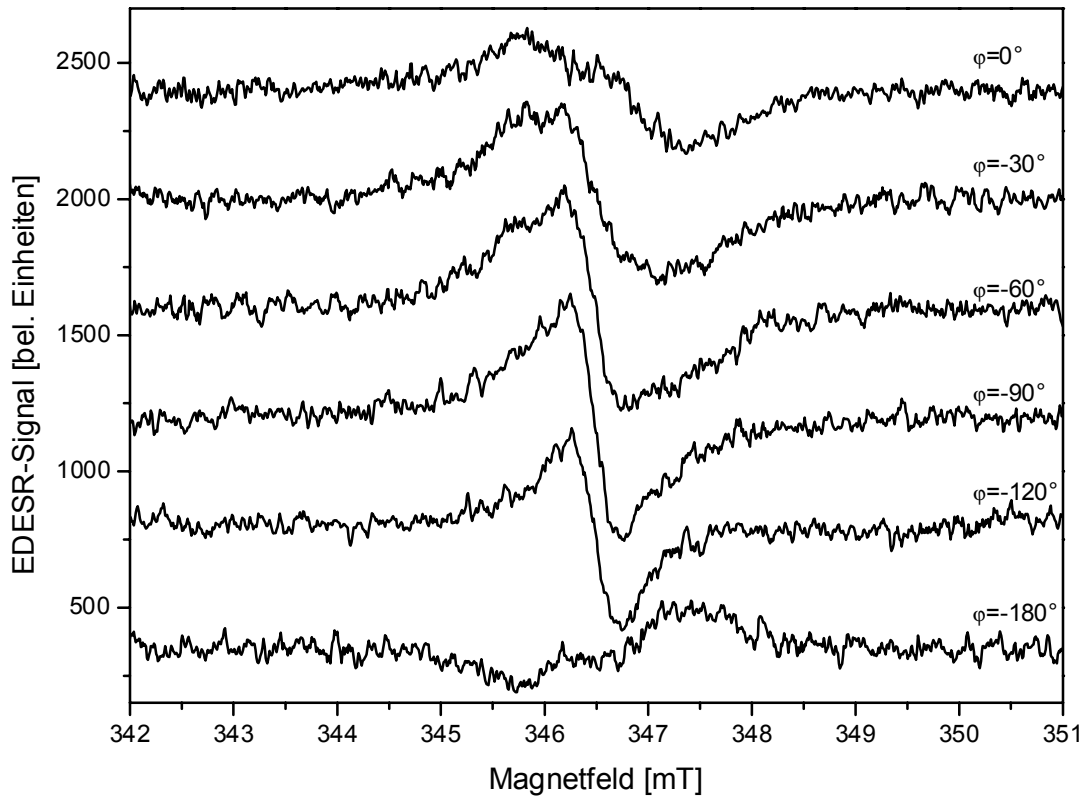


Abbildung 7.15 Abhängigkeit des EDESR-Signals bei Weißlichtbeleuchtung von der Detektionsphase gemessen an Probe p2811e bei $f_{Mod}=639,1$ Hz.

Durch die Möglichkeit der getrennten Messung der beiden Signalanteile ist nun auch eine separate Anpassung der Komponenten möglich. Daraus ergibt sich relativ eindeutig, daß die schmale Linie bei $\varphi=-90^\circ$ eine Lorentzlinie ist, die breite Linie bei $\varphi=0^\circ$ hingegen eine Gaußlinie.

Da die Phasentrennung der Signalanteile bei den Dunkelmessungen nicht beobachtet wurde, ist davon auszugehen, daß es sich bei diesem Effekt um eine direkte Folge der Beleuchtung handelt. Ein unterschiedliches Verhalten in den beiden Meßverfahren ist dadurch begründbar, daß unter Lichteinwirkung Ladungsträgerpaare im PTCDA und im GaAs erzeugt werden, während die Untersuchungen der Kennlinien gezeigt haben, daß es sich beim Dunkelstrom um einen reinen Löchertransport handelt. Bei der Beleuchtung mit weißem Licht ist dabei zu beachten, daß der photovoltaische Effekt sowohl in PTCDA als auch in GaAs als Ursache der Signale in Frage kommt. Zur spektralen Trennung dieser Anteile kann die Probe mit schmalbandigem Licht, das mit einem Monochromator erzeugt wurde, beleuchtet werden. Auch solche Messungen wurden durchgeführt und beispielhaft in Abbildung 7.16 gezeigt.

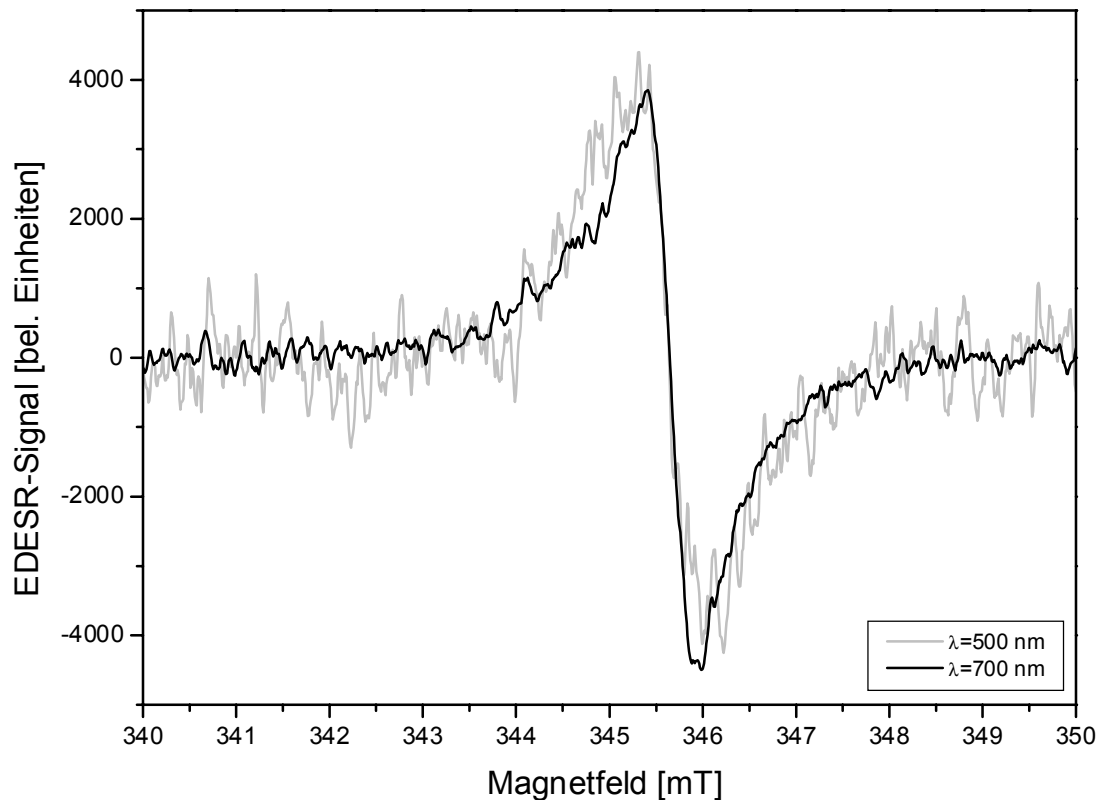


Abbildung 7.16 EDESR-Messungen an Probe p66d mit schmalbandiger Beleuchtung um 500 nm und 700 nm bei Photospannungsdetektion; $T=200$ K und $P_{MW}=200$ mW. Zur Darstellung der veränderten Signalform wurden beide Messungen in der Amplitude angeglichen.

Der Wechsel von sehr breitbandigem (weißem) zu schmalbandigem Licht reduziert die Lichtintensität und erhöht das Signalrauschen, was besonders für die Anregung mit $\lambda=500$ nm deutlich wird. Ohne die in Abbildung 7.16 vorgenommene Umskalierung wäre die Signalamplitude der Messung bei $\lambda=700$ nm etwa um den Faktor 13 größer als die der Messung bei 500 nm. Dennoch ist zu erkennen, daß die Anregung von PTCDA eine etwas breitere EDESR-Linie zur Folge hat als die Anregung von GaAs. Auch bei diesen Messungen tritt eine Phasendifferenz von $\Delta\varphi=65^\circ$ zwischen den beiden Signalen bei 500 nm und 700 nm auf.

Aus dem Handbuch des verwendeten Monochromators (Zeiss M4QIII) ergibt sich die Bandbreite $\Delta\lambda$ des Lichts bei einer eingestellten Spaltbreite von 2 mm zu:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &= 72 \text{ nm} & \text{für} & & \lambda &= 500 \text{ nm} \\ \Delta\lambda &= 180 \text{ nm} & \text{für} & & \lambda &= 700 \text{ nm} \end{aligned} \quad (7.28)$$

Die Bandbreite bezeichnet hier die volle spektrale Halbwertsbreite der Transmissionsfunktion, für die der Hersteller eine Dreiecksfunktion angibt.

Aus diesen Bandbreiten geht hervor, daß bei der Wellenlänge von 700 nm die Anregung nur im GaAs stattfindet und das Licht mit $\lambda=500$ nm ausschließlich in PTCDA absorbiert wird. Das EDESR-Signal für 500 nm muß demnach innerhalb der Exzitonendiffusionslänge vor der PTCDA/Au-Grenzschicht entstehen, da nur die Exzitonen zum Photospannungssignal beitragen können, die innerhalb dieses Tiefenbereichs erzeugt wurden (siehe Kapitel 5). Konkret bedeutet dies, daß die EDESR-Messung bei Beleuchtung im Absorptionsbereich von PTCDA auf Prozesse sensitiv ist, die innerhalb der maximalen Exzitonendiffusionslänge von etwa 80 ± 10 nm stattfinden.

Um zu klären, ob die Ursache des EDESR-Effekts bei $\lambda=700$ nm in GaAs oder PTCDA liegt, wurden EDESR-Messungen an Au/GaAs/Au-Proben durchgeführt; hierbei ergaben sich jedoch keine Signale. Aus den Erkenntnissen der Kennlinienuntersuchungen zusammen mit dem vorgeschlagenen Modell für den Verlauf der Energieniveaus in der Probe wurde abgeleitet, daß der photovoltaische Effekt in GaAs möglicherweise zu einer Injektion von Elektronen ins PTCDA führt. Mit den negativen EDESR-Ergebnissen der Au/GaAs/Au-Proben und der durch die Ladungsträgergeneration in GaAs mögliche Elektroneninjektion in das PTCDA kann mit hoher Sicherheit auf einen spinabhängigen Prozeß in der PTCDA-Schicht geschlossen werden. Somit ist davon auszugehen, daß die beiden phasenverschobenen Signalanteile durch spinabhängige Prozesse in PTCDA entstehen. Einmal liegt der Entstehungsort jedoch an der Au-Elektrode und das andere Mal an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht.

7.5.2 Beleuchtung mit Laserlicht

7.5.2.1 Apparative Voraussetzungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch untersucht werden, inwiefern eine Injektion spinpolarisierter Elektronen aus GaAs in PTCDA möglich ist und ob diese Injektion zu einer Änderung in den spinabhängigen Transportprozessen führt. Daß eine Auswirkung einer Spininjektion auf die EDESR-Signalamplitude zu erwarten ist, wurde von Margulis in einem theoretischen Modell gezeigt [Mar94]. Bei den Untersuchungen zur Spininjektion wurden die Proben mit zirkular polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge $\lambda=785$ nm beleuchtet, wodurch spinpolarisierten Elektronen im GaAs-Leitungsband erzeugt werden. Daß diese polarisierte Anregung auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten GaAs-Material zu spinpolarisierten Elektronen führt, konnte durch Lumineszenzuntersuchungen am GaAs-Substrat gezeigt werden. Eine Lumineszenzmessung, bei der ein Polarisationsgrad des

Lumineszenzlichts bei $T=20$ K von 8% bestimmt werden konnte, ist in Abbildung 7.17 dargestellt. Da der Polarisationsgrad der Lumineszenzstrahlung nur halb so groß ist, wie der der Elektronen, sind diese zu 16% spinpolarisiert. Damit wird bei weitem nicht der Maximalwert von etwa 50% erreicht, jedoch ist eine signifikante Spinpolarisation der Elektronen mit dem verwendeten GaAs-Material zu erreichen und damit die Grundvoraussetzung für die spinpolarisierte Injektion gegeben.

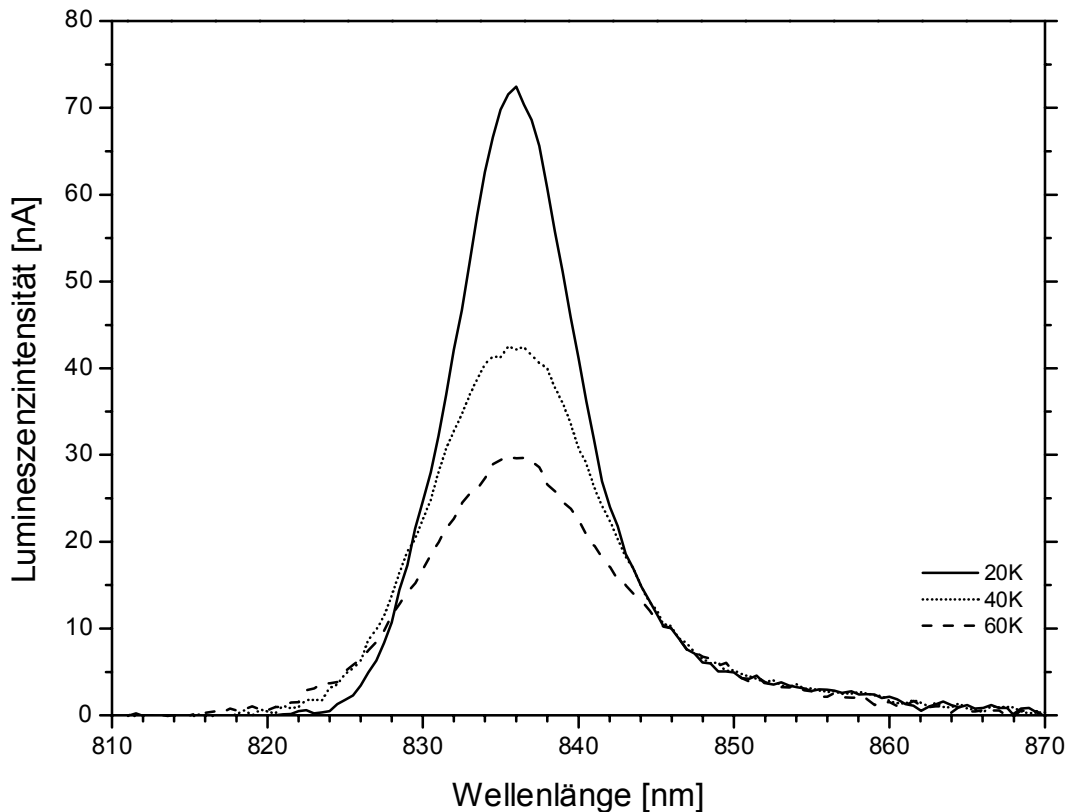


Abbildung 7.17 Spektren der GaAs-Lumineszenz bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen mit einer spektralen Bandbreite von 3 nm. Die Anregungswellenlänge betrug 785 nm. Bei $T=20$ K wurde ein Polarisationsgrad des Lumineszenzlichts von 8% ermittelt.

Zur Erzeugung des zirkular polarisierten Lichts wurde ein elektro-optischer Modulator (EOM) verwendet, bei dem die Phasenverzögerung durch die Steuerungspannung auf $\varphi=90^\circ$ eingestellt wurde, so daß aus dem linear polarisierten Laserlicht zirkular polarisiertes Licht wurde. Die Details des Aufbaus und eine Beschreibung des EOM findet sich in der Diplomarbeit von Weinzierl [Wei96]. Neben dem sorgfältigen Vorgehen bei der Einstellung der optischen Komponenten zur Erzeugung der Zirkularpolarisation muß auch darauf geachtet werden, daß diese Polarisation bis zur GaAs-Oberfläche der Probe erhalten bleibt. Insbesondere ist prinzipiell zu klären, ob die auf dem GaAs aufgedampfte PTCDA-Schicht die Polarisation erhält. Um dies sicherzustellen, wurde eine PTCDA-Schicht auf Glas

aufgedampft und diese Probe sowohl mit linear als auch mit zirkular polarisiertem Licht beleuchtet. Der transmittierte Lichtstrahl wurde mit der Methode des rotierenden Linearpolarisationsfilters, wie sie bei Weinzierl beschrieben ist, auf seinen Polarisationsgrad hin untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, daß die PTCDA-Schicht die Polarisations-eigenschaften des Lichts nur unwesentlich beeinflußt. Somit ist belegt, daß das GaAs durch die PTCDA-Schicht hindurch mit zirkular polarisiertem Laserlicht bestrahlt werden kann und demnach auch im GaAs spinpolarisierte Elektronen erzeugt werden können.

Nach dieser prinzipiellen Abklärung, ob das gewählte Probensystem überhaupt diese Art von spinpolarisierten Experimenten erlaubt, müssen alle in Strahlengang vorhandenen Komponenten ebenfalls auf ihre Polarisationserhaltung geprüft werden. Bei diesen Tests stellte sich heraus, daß das im Mikrowellenresonator verwendete transparente Dielektrikum, das vom Laserstrahl durchquert werden muß, die Zirkularpolarisation des Lichts vollständig zerstört.

Da der Resonator einen optischen Zugang besitzt, wird als Dielektrikum ein transparenter Saphir-Einkristall mit polierten Oberflächen verwendet. Dessen Doppelbrechung ist die Ursache für die Zerstörung der Zirkularpolarisation. Um nun dennoch EDESR-Messungen bei Anregung mit zirkular polarisiertem Laserlicht durchführen zu können, wurde ein neuer Saphir-Einkristall mit einer nicht durchgehenden Querbohrung im Durchmesser von 3 mm beschafft. Dadurch ist es nun möglich den Laserstrahl direkt auf die Probe zu richten, ohne durch das Saphirmaterial strahlen zu müssen.

Bei dielektrischen Resonatoren werden die Eigenschaften, also die Eigenfrequenzen, die Feldverteilungen und die Güten der Resonatormoden, sehr stark durch das Dielektrikum vorgegeben. Daher müssen bei einer Änderung am Saphir die elektrodynamischen Eigenschaften des Mikrowellenresonators neu berechnet werden. Der Wegfall von dielektrischen Material durch die notwendige Querbohrung mußte durch eine Änderung der Außenmaße wieder kompensiert werden, wobei hier jedoch Einschränkungen durch die Weiterverwendung der bestehenden Abschirmröhre und der sonstigen Resonatorbauteile bestanden. In den angestellten Berechnungen, die von Herrn Kümmerer mit dem Programmpaket MAFIA [Maf94] durchgeführt wurden, konnten die Auswirkungen einer Änderung an der Höhe und dem Außendurchmesser des Saphirs verfolgt werden. Der Variationsbereich der Saphir-Maße waren zum einen durch die geometrische Abmessungen der anderen Bauteile beschränkt und zum anderen mußte die Frequenz der ESR-tauglichen Mode in der Mitte des Frequenzbereichs der Mikrowellenanlage liegen. Es mußte auch beachtet werden, daß das angepaßte Dielektrikum eine andere Orientierung der optischen Achse besitzt und daher einen anderen Wert für ϵ_r hat als das Originaldielektrikum. Die berechneten Feldverteilungen für das magnetische und das elektrische Feld einiger Resonatormoden für die neuen Maße des Dielektrikums

sind in der Abbildung 7.19 bis Abbildung 7.25 gezeigt, der Saphir selbst ist in Abbildung 7.18 dargestellt. Die Eigenschaften des Originaldielektrikums und des angepaßten Dielektrikums sind in Tabelle 7.3 gegenübergestellt.

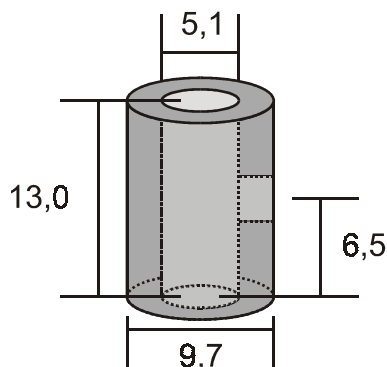


Abbildung 7.18 Maße des neuen Saphir-Dielektrikums mit der 3 mm Querbohrung.

	Original	angepaßt
Höhe [mm]	13,1	13
Durchmesser innen [mm]	5,1	5,1
Durchmesser außen [mm]	10,0	9,7
optische Achse zu Zylinderachse	⊥	∥
Querbohrung	keine	3 mm

Tabelle 7.3 Gegenüberstellung der Maße von originalem und angepaßtem Saphir

Mit den berechneten Feldverteilungen kann nun entschieden werden, welche Resonatormode für ESR-Anwendungen geeignet ist. Die Auswahlregeln für Hochfrequenzübergänge schreiben vor, daß das \mathbf{B}_1 -Feld der Mode senkrecht zum statischen \mathbf{B}_0 -Feld orientiert ein muß, damit ESR-Übergänge stattfinden können. Eine ESR-taugliche Mode muß demnach eine starke \mathbf{B}_1 -Komponente entlang der Zylinderachse besitzen und eine möglichst geringe elektrische Feldstärke am Probenort in der Resonatormitte zeigen. Anhand dieser Kriterien wurden die berechneten Moden überprüft, wobei auch berücksichtigt wurde, daß die Mode im zugänglichen Mikrowellenfrequenzbereich von 9,3 GHz bis 9,8 GHz liegen muß. Aus den in Tabelle 7.4 zusammengefaßten Eigenschaften folgt, daß nur die Mode Nummer 5 mit einer Frequenz von etwa 9,62 GHz für die ESR verwendbar ist.

Modennummer	berechnete Frequenz [GHz]	ESR-tauglich
1	8,5469	nein
2	8,6378	nein
3	8,9765	nein
4	9,4815	nein
5	9,6198	ja
6	9,6943	nein
7	11,0614	nein

Tabelle 7.4 Zusammenfassung der Eigenschaften einiger Moden des Mikrowellenresonators mit angepaßtem Dielektrikum.

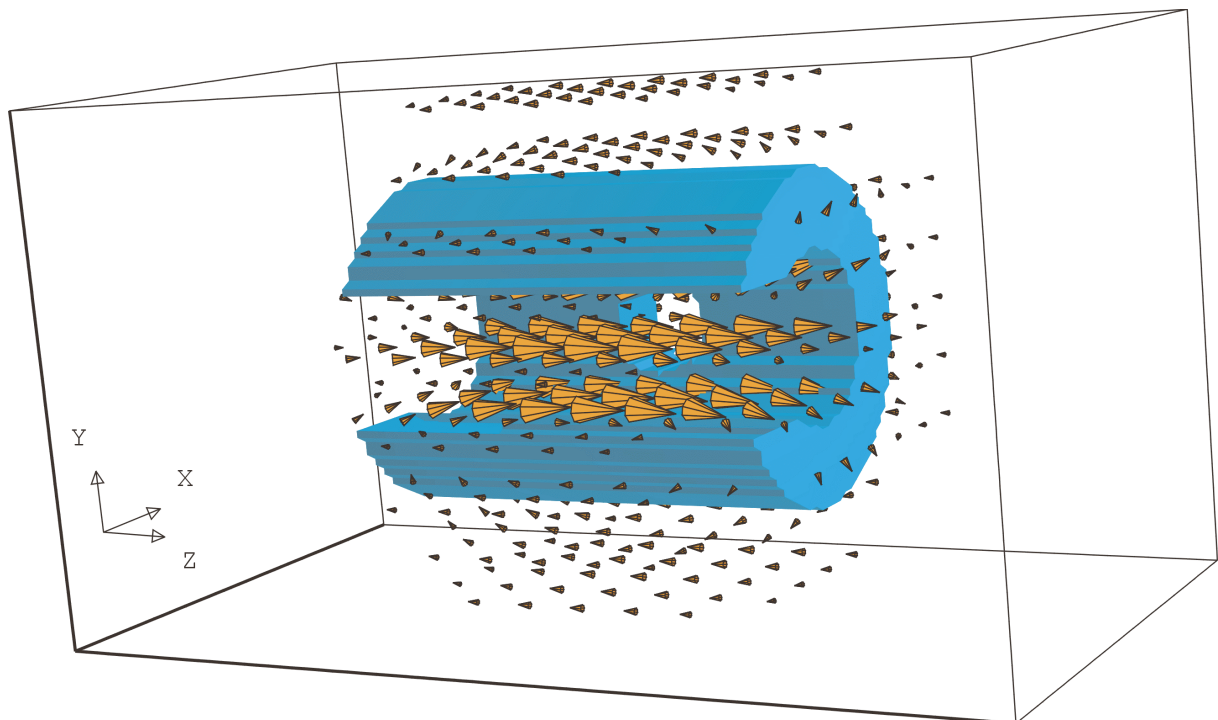


Abbildung 7.19 Dreidimensionale Darstellung der magnetischen Feldverteilung der ESR-tauglichen fünften Resonatormode (Bezeichnung B_5). Die Vorderseite des Dielektrikums (blau) wurde aus Darstellungsgründen aufgeschnitten.

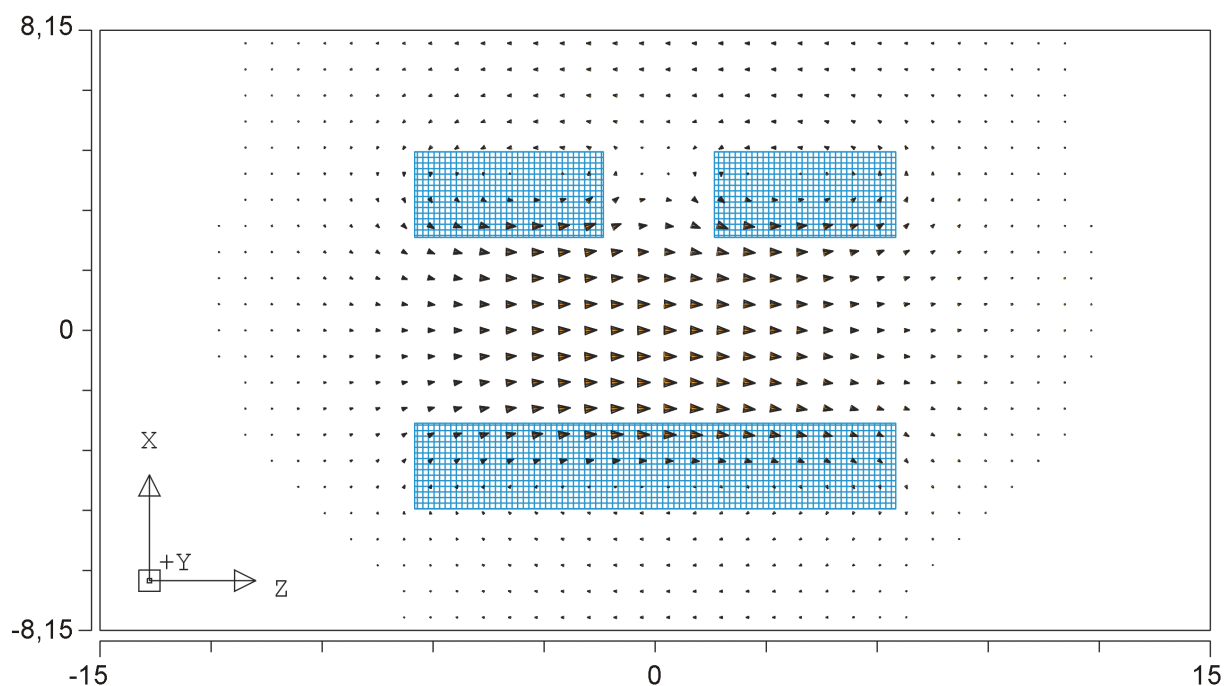


Abbildung 7.20 Zweidimensionale Darstellung der Magnetfeldverteilung von Mode 5 (B_5) aus Abbildung 7.19. Schnitt durch die Mitte des Saphirs entlang der Zylinderachse.

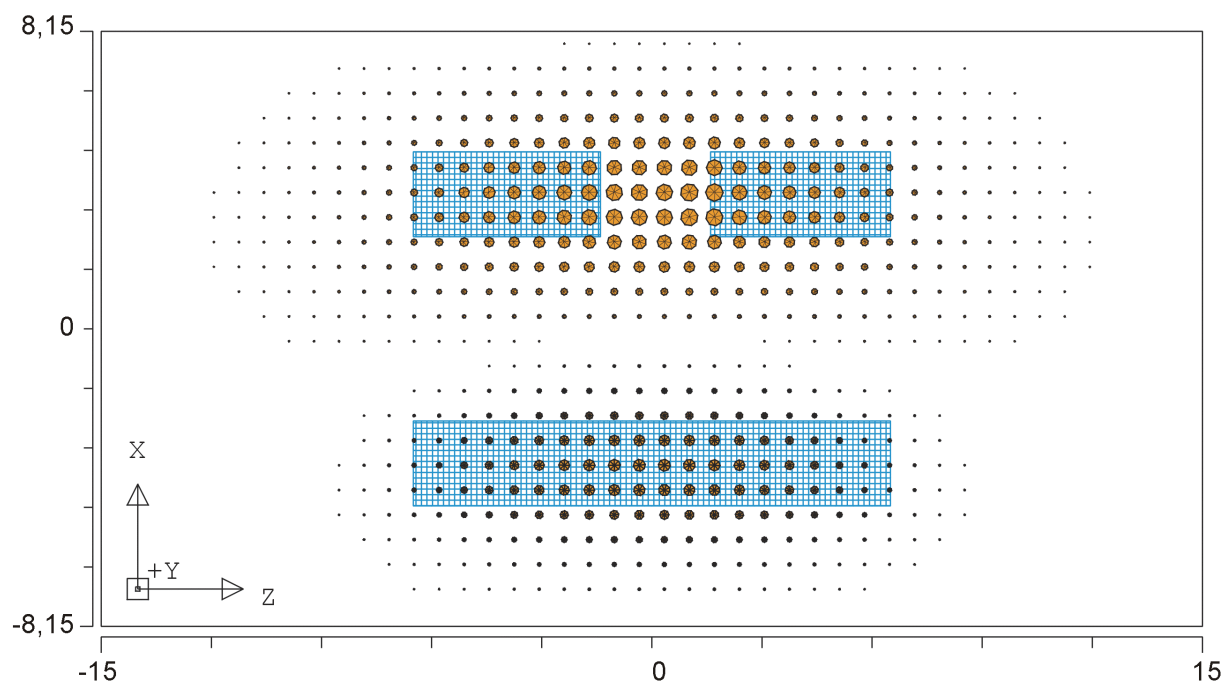


Abbildung 7.21 Zweidimensionale Darstellung der elektrischen Feldverteilung von Mode 5 (E_5). Schnitt wie in Abbildung 7.20.

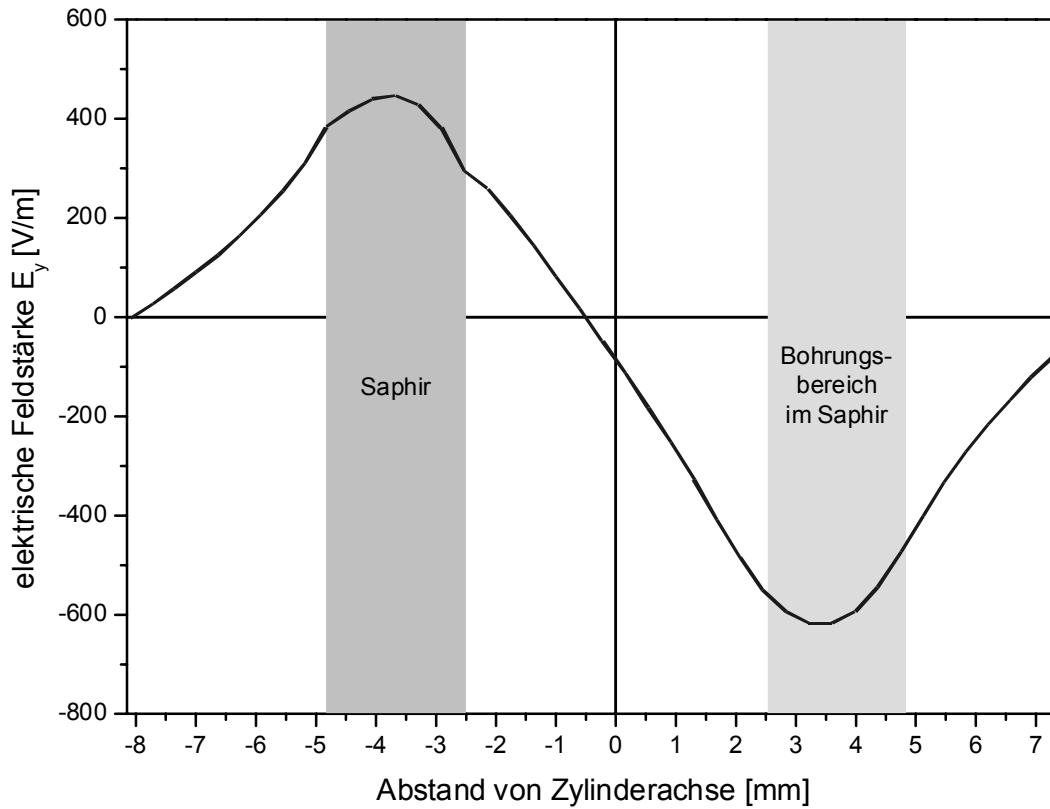


Abbildung 7.22 Berechnete elektrische Feldstärke der y -Komponente von E_5 entlang der x -Achse auf Höhe der Saphirmitte ($z=0, y=0$).

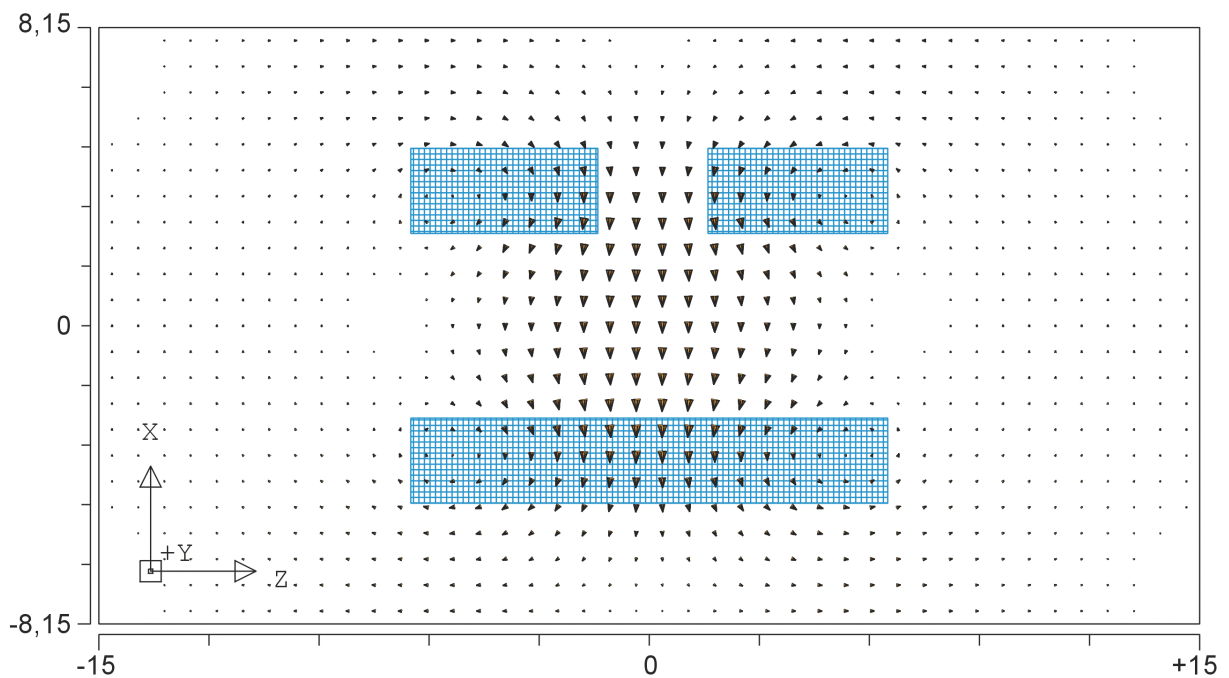


Abbildung 7.23 Zweidimensionale Darstellung der magnetischen Feldverteilung von Mode 4 (B_4). Schnitt wie in der Abbildung 7.20.

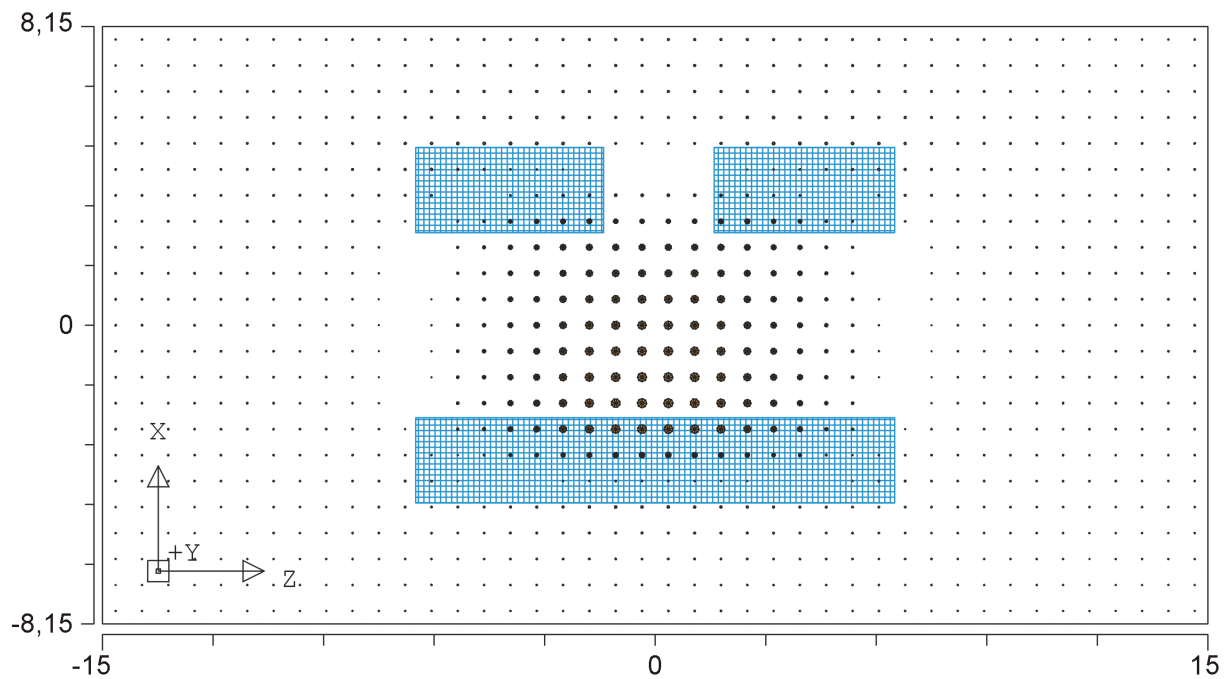


Abbildung 7.24 Zweidimensionale Darstellung der magnetischen Feldverteilung von Mode 6 (B₆). Schnitt wie in den vorherigen Abbildungen.

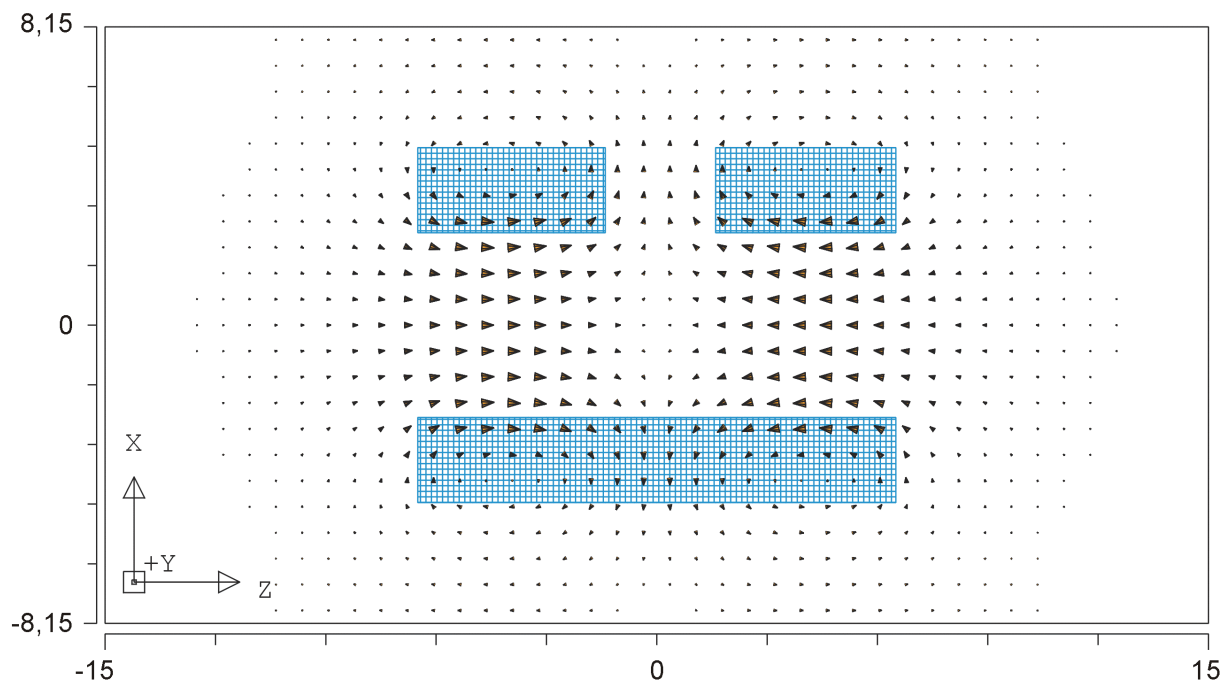


Abbildung 7.25 Zweidimensionale Darstellung der magnetischen Feldverteilung von Mode 7 (B₇). Schnitt wie in den vorherigen Abbildungen.

Aus der Auftragung der elektrischen Feldstärke in Abbildung 7.22 wird deutlich, daß die Störung der Feldgeometrie durch die Querbohrung zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke am Probenort führt.

Nachdem durch die Berechnungen die Modenstrukturen und die Modenfrequenzen in etwa bekannt waren, konnten erste Versuche des Resonators mit dem neuen Dielektrikum unternommen werden. Dabei zeigte sich, daß die Position der Einkoppelantenne des Resonators und die vorhandenen Originalteile zur Halterung des Saphirs nicht für das neue Dielektrikum übernommen werden konnten. Es mußten also sowohl neue Halterungen entworfen und angefertigt werden als auch die Position der Koppelantenne erheblich variiert werden. Das Ziel bei diesen Änderungen war es, auch nach dem Umbau eine möglichst hohe Resonatorgüte zu erhalten. Als Ergebnis der sehr aufwendigen Anpassungen und Justierungen konnte eine Güte des Resonators ohne Probe von etwa 1700 erreicht werden, gegenüber der Güte des Originalresonators von circa 6600. Diese doch deutliche Verringerung der Güte im leeren Zustand relativiert sich, wenn die Güten der mit den GaAs/PTCDA/Au-Proben beladenen Resonators verglichen werden. Hier ergeben sich ähnliche Werte für beide Aufbauten um etwa 400, so daß sich die Verwendung des neuen Saphirs nicht negativ auf die Signalqualität auswirken sollte. Die Eignung des neuen Resonatoraufbaus konnte durch erfolgreiche ESR-Messungen an DPPH gezeigt werden.

7.5.2.2 Messungen bei unpolarisierter Laserbeleuchtung

Da der Einfluß des Dielektrikums auf die Polarisation des Laserlichts zunächst nicht bekannt war, sind die Messungen, die mit dem Originaldielektrikum durchgeführt wurden, als Untersuchungen mit unpolarisiertem Laserlicht zu betrachten. Dabei ist der Begriff unpolarisiert so zu betrachten, daß keine Zirkularpolarisation des Laserlichts vorliegt und damit auch das Spinsystem nicht polarisiert werden kann.

Es sollen zunächst die Ergebnisse der Messungen besprochen werden, bei denen die Probe mit Laserlicht beleuchtet wurde und zusätzlich ein konstanter Strom durch die Probe gezogen wurde. Dabei zeigt das EDESR-Signal keine Änderung, wenn die Probe bei negativen Strömen noch zusätzlich mit Laserlicht beleuchtet wird. Für positive Ströme hingegen verändert sich das EDESR-Signal sehr stark, wenn das GaAs mit Laserlicht angeregt wird. Die Veränderung des Signals bei positiven Strömen und zunehmender Laserleistung ist in Abbildung 7.26 gezeigt.

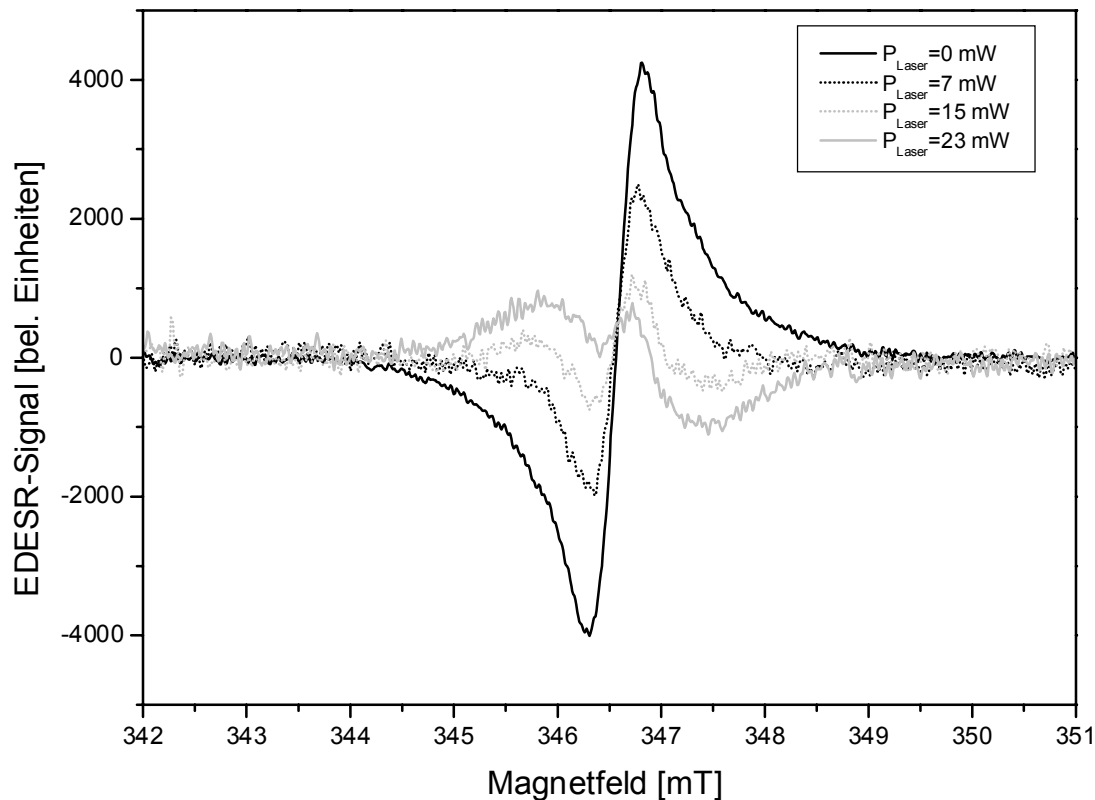


Abbildung 7.26 EDESR-Messung an Probe p66c bei verschiedenen Laserleistungen mit unpolarisiertem Licht; $I=5 \mu\text{A}$, $P_{\text{MW}}=200 \text{ mW}$, $T=150 \text{ K}$.

Bei den Messungen wird deutlich, daß die Form des EDESR-Signals stark von der Laserleistung abhängt. Das Signal ändert sich dahingehend, daß zum einen die Amplitude der schmalen Linie mit steigender Laserleistung abnimmt, zum anderen entsteht zusätzlich eine breite Linie mit einem anderen Vorzeichen als die schmale Linie. Wie schon bei der Weißlichtbeleuchtung gezeigt, so tritt auch hier eine Mischung zweier Signalkomponenten mit unterschiedlichen Detektionsphasen auf.

Auch hier besitzen die beiden Komponenten bei einer Modulationsfrequenz von 639,1 Hz eine Phasendifferenz $\Delta\varphi$ von etwa 90° , so daß durch die entsprechende Einstellung der Detektionsphase eine getrennte Messung der Signalanteile möglich ist. Diese Trennung der Linienkomponenten ist in Abbildung 7.27 gezeigt. Durch die Separation der beiden Linien ist eine relativ zuverlässige Anpassung an eine schmale Lorentzlinie und eine breite Gaußlinie möglich. Die Werte der Anpassung sind in Tabelle 7.5 mit den Werten der Dunkelmessung für $I>0$ verglichen. Dabei ist zu beachten, daß die bereits in Tabelle 7.1 aufgeführten Anpassungsparameter für den Fall von negativen Strömen gültig sind. Bei positiven Strömen ergeben sich in den Dunkelmessungen eine Lorentz- und eine Gaußlinie mit ähnlichen g-Faktoren aber weiterhin deutlich unterschiedlichen Breiten.

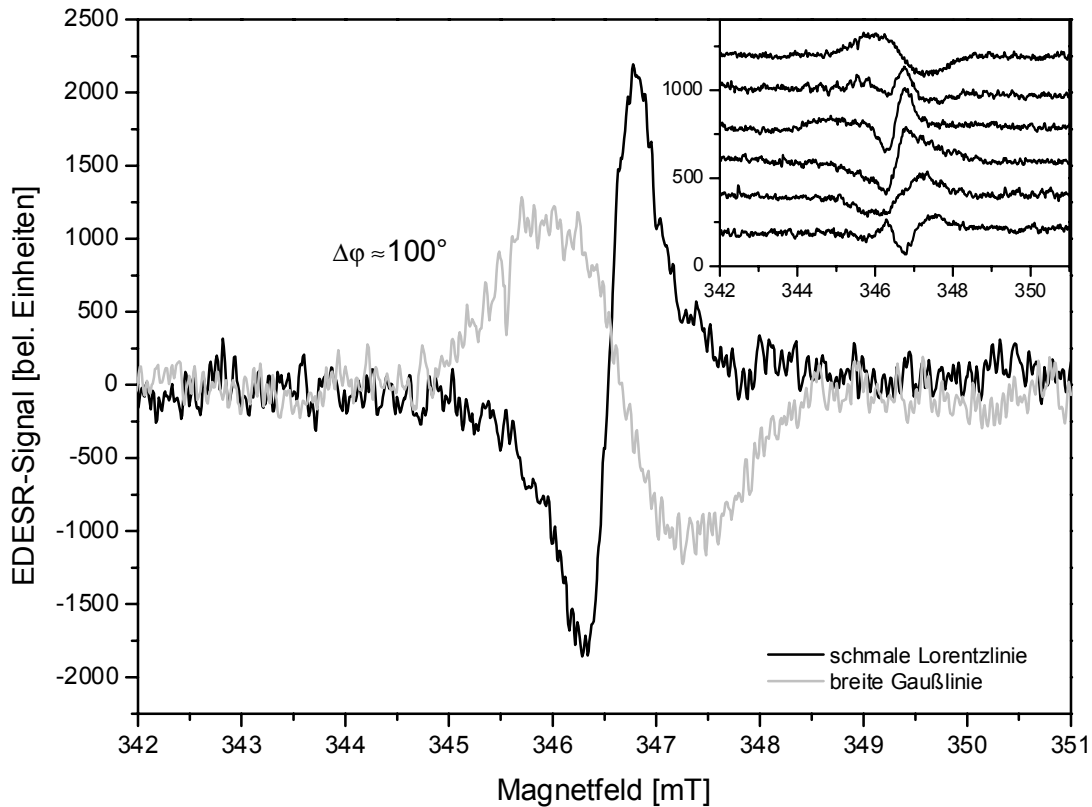


Abbildung 7.27 Trennung der beiden Linienkomponenten bei Laserbeleuchtung durch geeignete Einstellung der Detektionsphase bei $T=150\text{ K}$ und $I=10\mu\text{A}$. Die Einfügung zeigt die Entwicklung des EDESR-Signals für verschiedene Phaseneinstellungen.

	Dunkel $I>0$		mit Laser und $I>0$	
	Linie 1 Lorentz	Linie 2 Gauß	Linie 1 Lorentz	Linie 2 Gauß
Breite Γ_{FWHM} [mT]	0,8	1,95	0,8	1,58
g-Faktor	2,0048	2,0050	2,0049	2,0041

Tabelle 7.5 Linienparameter der EDESR-Messungen aus Abbildung 7.26 und Abbildung 7.27 bei positiven Strömen für Dunkelmessung und Messung mit Laserbeleuchtung

Aus den in Tabelle 7.5 aufgeführten Linienparametern ist zu schließen, daß die Lorentzlinie bei Laserbeleuchtung unverändert erhalten bleibt; in Abbildung 7.26 ist jedoch zu erkennen, daß sie an Intensität verliert. Die Gaußlinie der Dunkelmessungen mit $g=2,005$ ist bei Laserbeleuchtung durch das schlechtere

Signal/Rauschverhältnis nicht mehr identifizierbar. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, daß sie nicht mehr vorhanden ist.

Sehr eindeutig hingegen ist bei Laserbeleuchtung die Ausbildung einer breiten Gaußlinie mit einem g-Faktor von 2,0041 zu erkennen (Abbildung 7.26). Da diese Linie erst durch die Laserbeleuchtung entsteht, ist ihre Ursache in der Photogeneration von Elektron/Loch-Paaren in GaAs an der Grenzschicht zu PTCDA zu suchen. Bei der gewählten positiven Polung der Stromes driften die Elektronen im GaAs in Richtung der Grenzfläche zur PTCDA-Schicht und werden zusätzlich beim Übertritt ins PTCDA durch das anliegende elektrische Feld unterstützt.

Die in GaAs photogenerierten Löcher werden ebenfalls durch das äußere elektrische Feld transportiert. Bei positiver Polung erfolgt der Transport jedoch von der GaAs/PTCDA-Grenzschicht weg ins GaAs hinein. Um beurteilen zu können, welchen Effekt diese zusätzliche Löcherdichte durch die Laserbeleuchtung hat, kann die Abschätzung aus Kapitel 5.3 betrachtet werden. In (5.3) ergab sich eine zusätzliche Löcherkonzentration an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht von $1,7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ bei einer eingestrahlt Laserleistung von 23 mW. Der abgeschätzte Wert liegt damit weit unter der Gleichgewichtslöcherdichte in GaAs von mindestens $3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (siehe Kapitel 2.4.2) und ist daher zu vernachlässigen. Somit sollte auch der EDESR-Effekt nicht durch diese geringe Änderung der Löcherdichte beeinflusst werden.

Diese Aussage wird von den Untersuchungen an Au/GaAs/Au-Proben unterstützt, bei denen aufgrund der p-Dotierung von GaAs und der Lage der Fermienergie von Au von einem reinen Löcherstrom auszugehen ist. Bei diesen Versuchen konnte kein EDESR-Signal gemessen werden. Damit ist gezeigt, daß der Löchertransport in GaAs keine meßbare spinabhängige Komponente besitzt.

Weiterhin ist in beiden Vorspannungsrichtungen der Dunkelstrom erheblich größer als der Photostrom, womit für beide Stromrichtungen der Dunkelstrom der Löcher in der PTCDA-Schicht bestimmend ist. Somit ist die beobachtete Asymmetrie des Phaseneffekts im Stromverhalten nicht im Bild des Löchertransports erklärbar.

Da nun aufgrund der vorliegenden Hinweise die Löcherkomponente nicht als Ursache der EDESR-Signaländerung bei Laserbeleuchtung in Betracht kommt, sollten die zusätzlichen Elektronen an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht für die neu auftretende Gaußlinie verantwortlich sein. Weil alle Hinweise darauf deuten, daß der EDESR-Effekt nur in PTCDA aber nicht in GaAs stattfindet, muß die Injektion dieser photogenerierten Elektronen in die PTCDA-Schicht angenommen werden. Damit würde diese Gauß-Komponente des EDESR-Signals aus dem Bereich der GaAs/PTCDA-Grenzschicht stammen.

Um diesen Punkt noch eindeutiger abzuklären wurden Messungen durchgeführt, bei denen ohne zusätzliche Spannung die Änderung des Photostromes bei Laserbeleuchtung ($\lambda_{\text{Laser}}=785\text{ nm}$) in der EDESR gemessen wurde. Unter diesen Bedingungen wird der gesamte Stromfluß durch die Ladungsträgergeneration in GaAs hervorgerufen. Auch diese Messungen ergaben ein sehr gutes Signal bestehend aus einer Lorentz- und einer Gaußlinie. Da das negative Vorzeichen der Photospannung auf einen Transport der Elektronen vom GaAs zur GaAs/PTCDA-Grenzschicht schließen läßt, gibt es weitere Hinweise darauf, daß die phasenverschobene Gaußlinie tatsächlich durch vom GaAs in das PTCDA übertretende Elektronen verursacht wird.

Durch DC-Messungen konnte auch festgestellt werden, daß im Falle der Laserbeleuchtung ohne zusätzlichen äußeren Stromfluß die Photospannung abnimmt. Dies stellt einen erheblichen Unterschied zu den bisherigen Beobachtungen dar, bei denen immer eine Leitfähigkeitserhöhung gemessen wurde. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen werden noch bei der Diskussion der EDESR-Modelle deutlich.

Es ist nun noch die Ursache für die beobachtete Phasenverschiebung der beiden Signalkomponenten zu ermitteln. Ein Vergleich der Linienparameter für Weißlichtbeleuchtung (Tabelle 7.2) und Laserbeleuchtung mit $I>0$ (Tabelle 7.5) zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung der Werte für beide Linien. Durch die Weißlichtbeleuchtung wird wie im Fall der Laserbeleuchtung das GaAs angeregt, so daß bei der vorhandenen Übereinstimmung der Parameter der Gaußlinie die obige Begründung auch für die Weißlichtbeleuchtung übernommen werden kann. Liegt bei beiden Beleuchtungssituationen der gleiche spinabhängige Mechanismus zugrunde, der zum Auftreten der Lorentzlinie führt, so ist zur Klärung des Entstehungsorts die Weißlichtbeleuchtung besonders interessant. Hierbei wird deutlich, daß die breitbandige Beleuchtung in PTCDA zur Ladungsträgergeneration ausschließlich an der Au/PTCDA-Grenzschicht führt (Kapitel 5.2) und damit auch die Lorentzlinie aus diesem Bereich stammen muß.

Diese Argumentation, daß die Phasenverschiebung aus einer räumlichen Trennung der spinabhängigen Prozesse resultiert, wird weiter durch die EDESR-Messungen gestärkt, die mit Lichtanregung um $\lambda=500\text{ nm}$ und $\lambda=700\text{ nm}$ durchgeführt wurden (Kapitel 7.5.1). Hier sind aufgrund der Wellenlängen die Ladungsträgererzeugungsgebiete eindeutig als räumlich getrennt zu identifizieren. Auch bei diesen Messungen kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen den beiden Signalkomponenten. Weiterhin ist festzuhalten, daß diese Phaseneffekte ausschließlich bei Messungen mit Lichtanregung aufgetreten sind, niemals bei Dunkelmessungen. Damit scheint bei den beiden Signalkomponenten eine räumliche Trennung der spinabhängigen Prozesse vorzuliegen, die zu der beobachteten Phasenverschiebung führt.

Eine maximale räumliche Trennung der Signalquellen ist erreicht, wenn die Prozesse direkt an den Grenzflächen stattfinden. Für die EDESR bedeutet dies, daß die Antwort der einen Signalquelle direkt an den Detektionskreis weitergegeben wird, während das Signal der anderen Grenzschicht erst die PTCDA-Schicht durchqueren muß. Um festzustellen, ob die Phasenverschiebung durch einen Laufzeiteffekt der Ladungsträger entsteht, muß die Transitzeit betrachtet werden. Die Transitzeit der Löcher durch die PTCDA-Schicht beträgt:

$$\Delta t_{\text{Tr}} = \frac{L^2}{\mu U} \approx 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ s} \quad (7.29)$$

Dabei wurde die für die Probe aus Abbildung 7.27 gemessene Löcherbeweglichkeit von $\mu = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und eine Spannung von $U = 1 \text{ V}$ bei einer Probendicke von $L = 360 \text{ nm}$ eingesetzt wurden.

Diese Transitzeit muß nun mit der Signallaufzeitdifferenz Δt verglichen werden, die mit der Phasendifferenz $\Delta\varphi = 100^\circ$ und der Modulationsfrequenz $f_{\text{Mod}} = 639,1 \text{ Hz}$ bestimmt werden kann zu:

$$\Delta t = \frac{\Delta\varphi}{360^\circ f_{\text{Mod}}} \approx 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad (7.30)$$

Die große Abweichung der beiden Werte voneinander zeigt, daß die Phasenverschiebung nicht durch einen reinen Laufzeiteffekt der Ladungsträger entstehen kann.

Für die Signallaufzeit ist vielmehr wieder das Tiefpaßverhalten der Probe entscheidend, das bereits bei der Besprechung der verwendbaren Modulationsfrequenzen behandelt wurde (Kapitel 7.4.1). Die Begründung der Phasendifferenz durch die räumliche Trennung der Signalquellen ist hier, daß nur eine Grenzschicht und damit nur ein Signalanteil nach dem RC-Glied liegt, das von der PTCDA-Schicht gebildet wird, und dementsprechend durch dessen Tiefpaßeigenschaften verzögert wird. Die andere Signalkomponente entsteht vor dem RC-Glied und ist ohne Zeitverzögerung an den Nachweiskreis gekoppelt. Die Probe aus Abbildung 7.27 besitzt eine Kapazität von etwa $C = 800 \text{ pF}$ und unter EDESR-Meßbedingungen einen differentiellen Widerstand von $262 \text{ k}\Omega$. Aus diesen Werte ergibt sich eine Grenzfrequenz von:

$$f = \frac{1}{2\pi RC} \approx 760 \text{ Hz} \quad (7.31)$$

Bei der Grenzfrequenz erzeugt ein einfaches RC-Glied eine Phasenverschiebung von 45° , die mit zunehmender Frequenz bis 90° zunimmt. Damit kann die gemessene Phasenverschiebung von $\Delta\varphi = 100^\circ$ bei $f_{\text{Mod}} = 639,1 \text{ Hz}$ zwar nur zum Teil erklärt werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß eine Unsicherheit bei der Abschätzung

der Grenzfrequenz dadurch gegeben ist, daß die Probenkapazität bei Raumtemperatur und nicht unter EDESR-Bedingungen gemessen wurde. Dennoch gibt dieser Vergleich der Meßfrequenz mit der Grenzfrequenz einen Hinweis auf die mögliche Ursache der beobachteten Phasenverschiebung.

7.5.2.3 Messungen mit zirkularpolarisierter Laserbeleuchtung

Nach dem Umbau des Resonators auf das neue Dielektrikum mit der Querbohrung konnte sichergestellt werden, daß das Laserlicht auch tatsächlich im zirkular polarisierten Zustand auf der Probe auftrifft. Um auch den Einfluß der optischen Komponenten im Strahlengang und der Kryostatfenster zu erfassen, wurde die Möglichkeit geschaffen, die Zirkularpolarisation des Laserstrahls direkt im Resonator am Probenort messen zu können. So konnte festgestellt werden, daß die Komponenten im Strahlengang die Polarisation des Laserlichts nicht meßbar beeinflussen. Vor den EDESR-Messungen mit zirkular polarisiertem Laserlicht wurde der Strahlengang so justiert, daß eine maximale Polarisation am Probenort erreicht wurde. Die Messung der Polarisation im Resonator ist notwendig, um zu vermeiden, daß der Laserstrahl an der Querbohrung des Saphirs streifend reflektiert wird und dadurch der Polarisationsgrad beeinflußt wird. Durch die Messung der Laserintensität alleine kann eine solche Reflexion nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Anregung mit polarisiertem Laserlicht zur Erzeugung von spinpolarisierten Elektronen muß auch beachtet werden, daß die elektronische Polarisation entlang der Richtung des k -Vektors des Anregungslichts orientiert ist. Wird der Laserstrahl direkt von vorne in das Fenster des Kryostaten geleitet, der sich zwischen den Polschuhen des Magneten befindet, so ist der k -Vektor senkrecht zu \mathbf{B}_0 . In dieser Geometrie ergibt sich keine Polarisationskomponente entlang \mathbf{B}_0 , so daß das Spinsystem für die ESR beziehungsweise EDESR nur die sehr geringe thermische Polarisation aufweist. Um die Polarisation des Spinsystems für die EDESR nutzen zu können, muß daher der Kryostat so gedreht werden, daß der k -Vektor des Laserlichts eine möglichst große Komponente in \mathbf{B}_0 -Richtung besitzt. Bei dem Aufbau konnte ein minimaler Winkel von etwa 63° zwischen Einstrahlrichtung und \mathbf{B}_0 erreicht werden. Kleinere Winkel waren aufgrund der Bauform des Magneten und des Kryostaten nicht möglich.

Nach diesen sorgfältigen Abklärungen und Einstellungen wurden an mehreren Proben aus unterschiedlichen Herstellungschargen EDESR-Messungen mit zirkular polarisiertem Laserlicht durchgeführt. Die Vorspannung der Proben wurde dabei positiv gewählt, so daß die Injektion der photogenerierten Elektronen von GaAs in die PTCDA-Schicht unterstützt werden sollte. Um den Effekt der spinpolarisierten

Injektion von Elektronen in PTCDA festzustellen, wurden in diesen Messungen die Lichtpolarisation zwischen linear und zirkular umgeschaltet und dann die Änderung des EDESR-Signals betrachtet. Alle auf diese Weise untersuchten Proben zeigten zwar ein deutliches EDESR-Signal in der bereits besprochenen Form, jedoch konnte keine Signaländerung zwischen zirkular und linear polarisierter Beleuchtung festgestellt werden. Um eine möglicherweise sehr kurze Relaxationszeit der Spins bei hohen Temperaturen auszuschließen, wurden Messungen bis zu einer Temperatur von 6 K durchgeführt; auch dabei ergab sich keine Abhängigkeit des Signals von der Polarisation.

Die Ursachen, die möglicherweise dafür verantwortlich sind, daß die zirkularpolarisierte Laserbeleuchtung zu keiner meßbaren Änderung des EDESR-Signals führt, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

7.6 Diskussion der EDESR-Messungen

7.6.1 Einordnung der Ergebnisse in bekannte EDESR-Mechanismen

In diesem Abschnitt soll eine Diskussion darüber erfolgen, welche Mechanismen zum Auftreten der EDESR-Signale an den GaAs/PTCDA/Au-Proben führen können. Dazu sollen nun die aus der Literatur bekannten und in Kapitel 7.2 vorgestellten Effekte dahingehend geprüft werden, ob ihre Modellaussagen mit den Beobachtungen dieser Arbeit vereinbar sind.

Zunächst muß geklärt werden, ob bei den gemessenen Signalen eine resonante Probenerwärmung vorliegt oder ob es sich um einen echten spinabhängigen Transportprozeß handelt. Da die Leitfähigkeit der Proben mit zunehmender Temperatur steigt, also $\Delta\sigma/\sigma > 0$ für $\Delta T > 0$, und in der EDESR ebenfalls eine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet wurde, ist eine resonante Erwärmung nicht von vornherein auszuschließen. Dies gilt auch besonders deshalb, weil eine höhere Mikrowellenleistung die Leitfähigkeit außerhalb der Resonanz steigert. Da bei der bolometrischen Detektion der ESR die Probe durch die resonante Absorption der Mikrowellenstrahlung erwärmt wird, ist diese Absorption mit der konventionellen Detektionsmethode über eine Mikrowellendiode meßbar. In der Literatur werden daher auch gleiche Signale in der ESR und der EDESR beobachtet [Gué65] [Gho92] [Kis76]. Guéron zeigt auch, daß die Absorption einer zusätzlichen Probe oder eines Probenteils, das nicht am elektrischen Transport beteiligt ist, zu einer reduzierten Probenerwärmung und damit zu einem Anstieg des Widerstandes führt.

Auch das Modell von Morigaki, das die Erhöhung der kinetischen Ladungsträgerenergie und damit der Leitfähigkeit durch die Resonanzabsorption beschreibt, stellt keinen spinabhängigen Transportprozeß dar und wird daher den Erwärmungsmodellen zugeordnet [Mor72]. Um beurteilen zu können, ob es sich bei den gemessenen EDESR-Signalen um einen Erwärmungseffekt handelt, wurden auch ESR-Messungen sowohl an kompletten GaAs/PTCDA/Au-Proben als auch an reinem PTCDA-Pulver und an Leitcarbon durchgeführt. Ein Vergleich dieser ESR-Messungen mit einer EDESR-Messung ist in Abbildung 7.28 gezeigt. Aus der Literatur ist nur eine ESR-Untersuchung an PTCDA bekannt, in der etwas abweichende ESR-Parameter bestimmt wurden [Tan94] ($\Delta B_{pp}=0,36$ mT, $g=2,0025$; diese Arbeit: $\Delta B_{pp}=0,22$ mT, $g=2,0034$).

Daraus ist sehr eindeutig erkennbar, daß weder die ESR-Signale des gereinigten PTCDA-Pulvers noch die einer GaAs/PTCDA/Au-Probe mit dem EDESR-Signal bezüglich g -Faktor oder Linienbreite übereinstimmen. Somit spricht diese Beobachtung sehr stark gegen einen resonanten Erwärmungseffekt.

Durch weitere ESR-Messungen konnte gezeigt werden, daß das ESR-Signal der GaAs/PTCDA/Au-Probe durch den Epoxid-Probenhalter und das verwendete Leitcarbon verursacht wird. Das ESR-Signal des PTCDA-Pulvers war sehr schwach und konnte nur mit sehr großen PTCDA-Mengen gemessen werden. Dabei wurde ein ESR-Probenröhrchen mit einem Innendurchmesser von etwa 3,5 mm bis zu einer Höhe von 1 cm mit PTCDA-Pulver gefüllt. Dies entspricht einem Volumen von circa $1 \cdot 10^{-4}$ m³, während bei den GaAs/PTCDA/Au-Proben die PTCDA-Schicht ein Volumen von nur etwa $3 \cdot 10^{-12}$ m³ besitzt. Aus diesem Vergleich wird klar, daß die dünne PTCDA-Schicht der Proben kein meßbares ESR-Signal erzeugen kann.

Bei einem Erwärmungsmechanismus sollten also der Probenhalter und das Leitcarbon deutlich mehr Mikrowellenleistung resonant absorbieren als die PTCDA-Schicht selbst. Dadurch steht allerdings weniger Leistung für die Erwärmung der PTCDA-Schicht zur Verfügung, wodurch sich dann die Leitfähigkeit der Probe verringern sollte. Da das ESR-Signal der GaAs/PTCDA/Au-Probe um Größenordnungen stärker ist als das ESR-Signal der reinen PTCDA-Schicht, sollte sich die starke Mikrowellenabsorption der Gesamtprobe bei einem Erwärmungsmechanismus als Leitfähigkeitsverringern äußern. Dieses Verhalten wurde jedoch in keiner der zahlreichen Messungen beobachtet.

Aus den unterschiedlichen Linienformen und g -Faktoren von ESR- und EDESR-Linien und dem fehlenden Einfluß anderer absorbierender Probenteile kann eindeutig eine resonante Probenerwärmung als Ursache der gemessenen EDESR-Signale ausgeschlossen werden. Der hier vorliegende Mechanismus kann also unzweifelhaft als spinabhängiges Transportphänomen identifiziert werden.

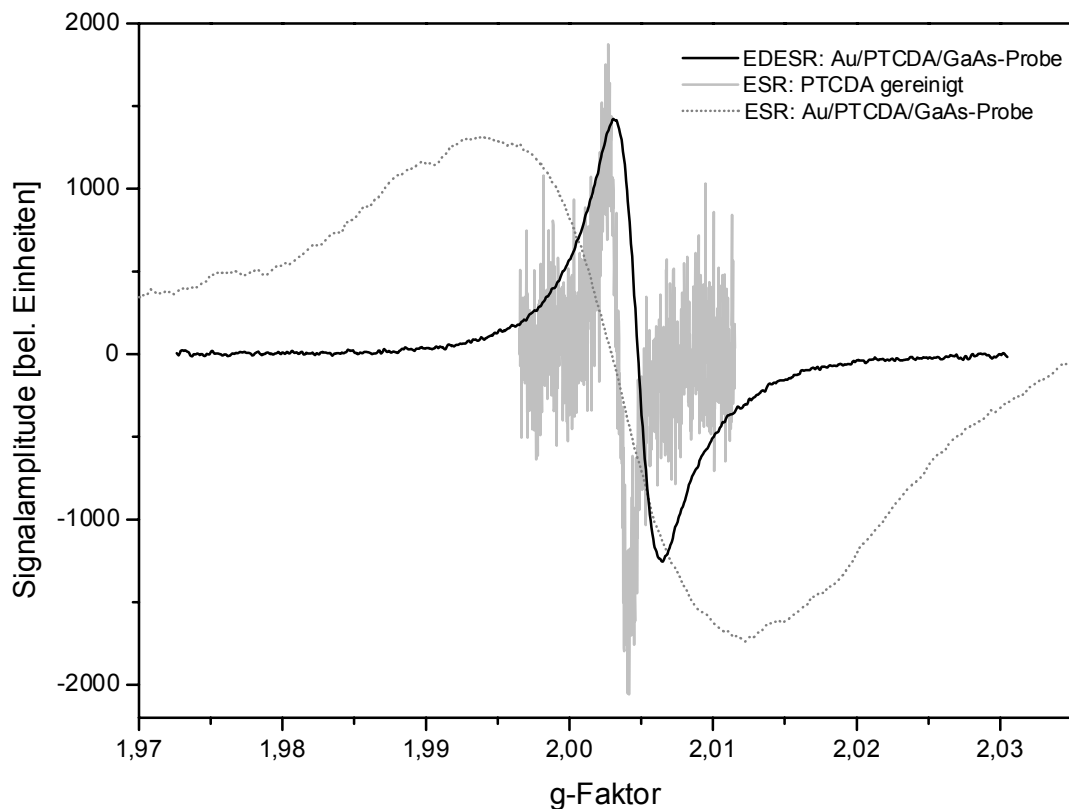


Abbildung 7.28 Vergleich von ESR- und EDESR-Messungen an GaAs/PTCDA/Au-Probe und gereinigtem PTCDA-Pulver.

Wie bereits in Kapitel 7.2 erwähnt, können die drei spinabhängigen Prozesse Streuung, Tunneln und Rekombination zu EDESR-Signalen führen. Durch die Einstrahlung der Mikrowellenleistung wird eine vorhandene Polarisation des Spinsystems verringert und im Sättigungsfall vollständig aufgehoben. Für die Anzahl von Singulett- und Triplett-Spinpaaren bedeutet dies, daß durch die Resonanzabsorption die Triplett-Population zugunsten der Singulett-Zustände verringert wird.

Für den Fall der spinabhängigen Streuung bilden der Spin des Streuzentrums und der Spin des gestreuten Ladungsträgers ein Spinpaar entweder im Singulett- oder im Triplett-Zustand. Von diesen besitzt der Singulett-Zustand den größeren Streuquerschnitt, da die Streupartner eine symmetrische Ortswellenfunktion besitzen und dadurch eine geringere Distanz einnehmen als im Triplett-Paar. Bei einer geringeren Distanz werden die Streupotentiale und damit auch der Streuquerschnitt größer. Für den Streuprozess stellt sich durch die Änderung der Spinstatistik somit eine geringere Leitfähigkeit im Resonanzdurchgang ein.

Bei allen EDESR-Dunkelmessungen konnte jedoch durch DC-Messungen zweifelsfrei nachgewiesen werden, daß sich hier ausschließlich eine Erhöhung der Leitfähigkeit in Resonanz ergibt. Aufgrund der vorliegenden Erkenntnisse scheidet die spinabhängige Streuung als Ursache der EDESR-Dunkelsignale aus.

Bei der spinabhängigen Rekombination oder dem spinabhängigen Falleneinfang bilden der bewegliche Ladungsträger und der Fallenzustand beziehungsweise das Rekombinationszentrum ein Spinpaar. In beiden Fällen gilt, daß der Endzustand (Ladungsträger+Zentrum) mit Singulett-Charakter wegen des Pauli-Prinzips bevorzugt wird. Werden nun in Resonanz mehr Singulettts erzeugt, so bedeutet dies eine erhöhte Rekombination oder einen erhöhten Ladungsträgereinfang durch Fallenzustände, wodurch sich die Leitfähigkeit verringert.

Es sind in der Literatur zwei Spezialfälle bekannt, bei denen auch bei Zugrundelegung eines Rekombinationsprozesses die Resonanzübergänge zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen können. Maier und Mehring zeigen in ihrem Modell, daß dies bei Singulett-Exzitonen der Fall ist, die durch Lichtanregung erzeugt wurden und noch vor ihrer Trennung in freie Ladungsträger wieder miteinander rekombinieren [Mai98]. Diese spezielle Situation ist für die Dunkelmessungen nicht gegeben, so daß auch dieses Modell nicht zur Erklärung der Leitfähigkeitszunahme herangezogen werden kann. Weiterhin führt die vermehrte Rekombination in Resonanz zu einer Abnahme des Widerstandes, wenn der Stromfluß durch den Rekombinationsstrom begrenzt ist, wie dies in p-n-Dioden der Fall ist [Rei95] [Lip93]. Der Transport in den GaAs/PTCDA/Au-Proben wurde bislang als reiner Löcherstrom betrachtet und es konnten auch keine Anzeichen für Elektroneninjektion ohne Beleuchtung festgestellt werden. Somit wäre nicht erklärbar, wie es für die Löchermajorität ohne den fehlenden Rekombinationspartner zu einem relevanten Rekombinationsprozeß kommen sollte. Diese Beschreibung einer Leitfähigkeitszunahme ist also ebenfalls nicht auf die GaAs/PTCDA/Au-Proben anwendbar. Movaghar entwickelte ein Modell, in dem der Charakter der Rekombinationsänderung (Zunahme oder Abnahme) wesentlich von der Modulationsfrequenz abhängt [Mov80]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde auch die Modulationsfrequenz variiert, ohne dabei jedoch ein Anzeichen einer Vorzeichenumkehr des Signals zu erhalten.

Mit den dargestellten Argumenten kann der spinabhängige Rekombinationsprozeß unter Beachtung seiner Spezialfälle als Ursache für die EDESR-Dunkelsignale ausgeschlossen werden.

Es bleibt nun noch zu prüfen, ob die EDESR-Signale der GaAs/PTCDA/Au-Proben mit dem spinabhängigen Tunnelmodell erklärt werden können. Mehrere Autoren führen die gemessenen Leitfähigkeitserhöhungen auf eine durch die Resonanzübergänge gesteigerten Tunnelrate der Ladungsträger zurück [Der84] [Kis81] [Gra97] [Bra91] [Kaw96] [Bra91]. Da der ursächliche Prozeß bei den verschiedenen hopping-Modellen ebenfalls ein Tunnelvorgang ist, wird mit der Resonanzabsorption auch eine Erhöhung der hopping-Rate verbunden. Damit der Hüpfprozeß spinabhängig wird, muß der Zustand, der den beweglichen Ladungsträger aufnimmt, paramagnetisch sein. Ist dies gegeben, so bilden der

Ladungsträger und der Fallenzustand gemeinsam ein Spinpaar, wobei sich wieder die Möglichkeiten der Singulett- oder Triplett-Bildung ergeben. Bei der Ladungsträgerfalle handelt es sich um einen lokalisierten Zustand, der den beweglichen Ladungsträger nach dem Pauli-Prinzip nur dann aufnehmen kann, wenn das gemeinsam gebildete Spinpaar ein Singulett-Zustand ist, also eine antiparallele Spineinstellung besitzt. Mit der Erhöhung der Singulett-Anzahl durch die Mikrowellenübergänge wird somit die Aufnahme der Ladungsträger in die Transportzentren begünstigt und daher die Leitfähigkeit gesteigert.

Durch die Vorzeichenübereinstimmung der Leitfähigkeitsänderung aus dem spinabhängigen Tunnel- oder hopping-Modell und den Dunkelmessungen ergibt sich ein deutlicher Hinweis darauf, daß dieses Modell eine Erklärung des EDESR-Effekts geben kann. Dies kann weiterhin dadurch unterstützt werden, daß die temperaturabhängige Leitfähigkeit unter EDESR-Meßbedingungen (siehe Kapitel 7.4.4) mit dem variable-range hopping-Modell beschrieben werden können. Dadurch ist gezeigt, daß eine hopping-Leitung in den der PTCDA-Schicht gegeben ist und somit die Grundvoraussetzung für das spinabhängige Tunnelmodell erfüllt ist. Der hopping-Prozeß ist allerdings nur dann spinabhängig, wenn der Fallenzustand einen ungepaarten Spin besitzt. Daher werden in der EDESR auch nur diese paramagnetischen Fallen gemessen, während bei den $I(U)$ -Kennlinien alle Fallenzustände wirksam sind. Diese Tatsache kann erklären, warum der Fallenübergangsbereich in den Kennlinien eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten eines EDESR-Signals ist. Da intakte PTCDA-Moleküle keine ungepaarten Elektronenspins besitzen, werden die paramagnetischen Fallenzustände durch chemische Verunreinigungen erzeugt. Dazu zählen auch chemisch veränderte PTCDA-Moleküle, die entweder durch thermische Spaltung oder Reaktion mit anderen Verbindungen unabgesättigte Bindungen haben.

7.6.2 Beurteilung der EDESR-Messungen bei Beleuchtung

Im vorigen Abschnitt wurde aufgezeigt, daß ein Rekombinationseffekt nicht zum beobachteten EDESR-Signal mit $\Delta\sigma/\sigma > 0$ führen kann. Eine andere Betrachtung ist allerdings für den Fall der Laserbeleuchtung notwendig, bei dem eine Abnahme der Photospannung und des Photostromes in den DC-Messungen nachgewiesen werden konnte. Wie bereits dargestellt, gibt es mehrere Hinweise darauf, daß es durch die Laserbeleuchtung zur Injektion von Elektronen aus dem Leitungsband von GaAs in das PTCDA kommt. Hier wäre nun eine Rekombination der injizierten Elektronen mit den im PTCDA vorhandenen Löchern möglich. Zur besseren Beurteilbarkeit der verschiedenen Rekombinationsmodelle soll nun ein kurzer Überblick über diese gegeben werden.

Die erste Erklärung des EDESR-Effekts im Rahmen eines Rekombinationsmodells stammt von Lepine [Lep72]. Er geht von spintragenden Rekombinationszentren aus, die für die beiden relativen Spineinstellungen mit den Ladungsträgern (parallel und antiparallel) verschiedene Einfangquerschnitte zeigen, die dann zu unterschiedlichen Rekombinationsraten führen. Da der rekombinierte Endzustand den Gesamtspin $S=0$ besitzt, ist die Rekombination für den unpolarisierten Zustand effektiver als für den polarisierten. Der Einfangquerschnitt Σ ergibt sich in Abhängigkeit von der Polarisation der Ladungsträger p_T und der Rekombinationszentren p_R nach Lepine zu:

$$\Sigma = \Sigma_0(1 - p_T p_R) \quad (7.32)$$

Dabei bezeichnet Σ_0 den spinunabhängigen Anteil des Einfangquerschnitts.

Aus (7.32) geht hervor, daß der Einfangquerschnitt und damit auch die Rekombinationsrate mit kleiner werdender Polarisation ansteigt. Bei zunehmender Sättigung eines der Spinsysteme durch die Resonanzübergänge nimmt dadurch die Leitfähigkeit ab. Bei vollständiger Sättigung ($p_T=0$ oder $p_R=0$) wird der maximale EDESR-Effekt erreicht. Dieser beträgt für die relative Leitfähigkeitsänderung:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = p_T p_R \quad (7.33)$$

Bei $T=150$ K, $B_0=346$ mT und $g=2,0048$ ergibt sich aus (7.33) eine relative Leitfähigkeitsänderung von etwa $2 \cdot 10^{-6}$. Die gemessenen Werte liegen jedoch mit bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ erheblich höher, so daß dieses einfache Modell den Mechanismus nicht korrekt beschreibt.

Lepine beschreibt die Polarisation der Spinsysteme als eine thermische Polarisation, die durch die unterschiedliche Besetzung der Spinniveaus nach der Boltzmann-Statistik erzeugt wird. Er vernachlässigt dabei jegliche Wechselwirkung der beiden Spins miteinander. Diesen Mangel am Lepine-Modell haben Kaplan, Solomon und Mott erkannt und die Betrachtung der beiden Einzelspins als schwach wechselwirkendes Spinpaar eingeführt (KSM-Modell) [Kap78]. Danach werden die Spinpaare mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/4$ als Singulett und zu $3/4$ als Triplett gebildet. Die hohe Rekombinationsrate der Singulett gegenüber den Triplett führt zu einem starken Überschuß an Triplett-Zuständen. Die Resonanzabsorption ändert nun die Spinstatistik in einem Spinsystem (Ladungsträger oder Rekombinationszentren) und erzeugt so aus einem Triplett- einen Singulett-Zustand, der nun wieder schnell rekombinieren kann. Dadurch ist verständlich, warum die Mikrowellenabsorption die Rekombinationsrate und folglich den Probenwiderstand erhöht. Dieses Modell erklärt die Abweichung von der isotropen Spinverteilung nicht mit der Polarisation durch das magnetische Feld sondern durch die unterschiedlichen Rekombinationsraten für Singulett und Triplett. Da die Spinpaare entweder mit

der Rate W_D wieder dissoziieren oder, falls sie im Singulett-Zustand sind, mit der Rate W_S rekombinieren können, ist das Verhältnis dieser beiden Raten der entscheidende Parameter in diesem Modell. Für $W_D/W_S=0,3$ kann ein maximaler Effekt von 10% erreicht werden. Die Rekombination wird dabei so beschrieben, daß das Elektron an einem Donator und das Loch an einem Akzeptor gebunden sind und diese beiden Ladungsträger das Spinpaar bilden. Der Prozeß wird demnach auch mit Donator-Akzeptor-Rekombination (D-A-Rekombination) bezeichnet.

Ausgehend von gewissen Widersprüchen des KSM-Modells bei der Paarbildung schlägt Rong einen anderen Mechanismus vor, bei dem die Rekombination über ein einzelnes Rekombinationszentrum erfolgt [Ron91]. Diese Shockley-Read-Rekombination (SR-Rekombination) [Sho52] erlaubt in Verbindung mit der EDESR einen detaillierten Einblick in den genauen Ablauf der Rekombination. Darüber hinaus liefert Rong auch eine quantenmechanische Begründung für die Umwandlung von Triplet- in Singulett-Zustände durch die Resonanzabsorption.

Für den Hamilton-Operator eines Spinpaares aus Elektron und Loch mit isotroper Austauschkopplung J ergibt sich:

$$\hat{\mathbf{H}} = \underbrace{g_e \mu_B B_0 \hat{\mathbf{S}}_e}_{\hat{\mathbf{H}}_{Ze,e}} + \underbrace{g_h \mu_B B_0 \hat{\mathbf{S}}_h}_{\hat{\mathbf{H}}_{Ze,h}} + \underbrace{J(\hat{\mathbf{S}}_e \hat{\mathbf{S}}_h)}_{\hat{\mathbf{H}}_{Exc}} \quad (7.34)$$

mit den g-Faktoren g_e und g_h für Elektron und Loch, den zugehörigen Spinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}_e$ und $\hat{\mathbf{S}}_h$ sowie dem statischen Magnetfeld B_0 und dem Bohrschen Magneton μ_B . Die Eigenfunktionen in der Basis $|S, M_S\rangle$ lauten [Ron91]:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= |1, 1\rangle \\ \psi_2 &= [(1-Q)|0, 0\rangle + (1+Q)|1, 0\rangle] / \sqrt{2(1+Q^2)} \\ \psi_3 &= [-(1+Q)|0, 0\rangle + (1-Q)|1, 0\rangle] / \sqrt{2(1+Q^2)} \\ \psi_4 &= |1, -1\rangle \end{aligned} \quad (7.35)$$

mit $Q = \frac{J}{(g_e - g_h)\mu_B B + \sqrt{(g_e - g_h)^2 \mu_B^2 B^2 + J^2}}$

Aus (7.35) ist ersichtlich, daß die Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_4 reine Triplet-Zustände sind, die Funktionen ψ_2 und ψ_3 dagegen Mischungen aus Triplet- und Singulett-Zuständen darstellen. Durch den Singulett-Charakter dieser Mischzustände besitzen sie eine höhere Rekombinationsrate als die reinen Triplet-Funktionen, so daß sich für ψ_2 und ψ_3 eine geringere Besetzung ergibt als für die übrigen Zustände. Die Mikrowellenübergänge koppeln nun ψ_1 mit ψ_2 und ψ_3 sowie ψ_4 mit ψ_2 und ψ_3 . Dadurch wird in Resonanz die Besetzung der Niveaus 2 und 3 erhöht und es kommt dadurch zu einer verstärkten Rekombination. Weitere

Verfeinerungen des EDESR-Modells bei Annahme einer SR-Rekombination stammen von Xiong und Miller [Xio93] [Xio95a] [Xio95b].

Im Rahmen des Spinpaarmodells läßt sich die Abnahme des photovoltaischen Effekts in Resonanz wie folgt erklären. Aufgrund der energetischen Verhältnisse an der PTCDA/GaAs-Grenzfläche (Abbildung 5.4) werden die in GaAs photogenerierten Elektronen ins PTCDA injiziert. Dabei ist durch die große Energiedifferenz zwischen GaAs-Leitungsband und PTCDA-Transportenergieniveau eher eine Injektion in Fallenzustände von PTCDA wahrscheinlich, die sich energetisch verteilt in der Energielücke befinden. Diese Elektronen können nun mit den Löchern in PTCDA ein Spinpaar bilden und durch den oben beschriebenen spinabhängigen Prozeß miteinander rekombinieren. Durch diese Rekombination wird der Löcherstrom reduziert, der im wesentlichen den Photostrom verursacht. Die Aussagen aus dem Spinpaarmodell stimmen also für den Fall der Laserbeleuchtung mit den experimentellen Befunden überein. Ob der Rekombinationsmechanismus nun vom Shockley-Read- oder Donator-Akzeptor-Typus ist, kann aus den EDESR-Messungen nicht entschieden werden.

Bei den Weißlichtmessungen konnten keine DC-Messungen durchgeführt werden, so daß hier keine zweifelsfreie Aussage über das Vorzeichen des EDESR-Effekts möglich ist. Da die Weißlichtbeleuchtung ebenfalls eine starke Ladungsträgergeneration in GaAs bewirkt, kann für den von der PTCDA/GaAs-Grenzschicht stammenden Signalanteil geschlossen werden, daß der gleiche Rekombinationsmechanismus wie bei der Laserbeleuchtung das EDESR-Signal erzeugt.

Weil die EDESR-Meßergebnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Signalamplitude keine eindeutigen Ergebnisse liefern und auch die Modelle zu unterschiedlichen Aussagen kommen, beschränkt sich der Vergleich der Meßergebnisse mit den Modellen auf eine qualitative Betrachtung.

In Bezug auf die Dunkelmessungen wurde bereits gesagt, daß das erwartete Vorzeichen aus den Rekombinationsmodellen nicht mit dem experimentell beobachteten Leitfähigkeitsanstieg übereinstimmt. Daneben ergibt sich aus obiger genauerer Darstellung des EDESR-Effekts noch ein weiteres Argument, das gegen eine Erklärung der Dunkelmessungen durch Rekombination spricht. So wird bei den Rekombinationsmodellen das Spinpaar aus einem Elektron und einem Loch gebildet. Die Kennlinienmessungen und das entwickelte Modell für die Energieniveaus in der Probe führen jedoch zu dem Schluß, daß der Dunkelstrom ein reiner Löcherstrom ist. Somit fehlen bei Dunkelmessungen die für die Bildung eines Spinpaares notwendigen Elektronen. Umgekehrt ist die Abnahme des Photostroms beziehungsweise der Photospannung im Rekombinationsmodell sehr gut erklärbar, wenn die für die Rekombination notwendigen Elektronen durch die Lichtanregung erzeugt und ins PTCDA transferiert werden. Damit ergibt sich ein weiterer Hinweis auf die Injektion von Elektronen aus GaAs in die PTCDA-Schicht.

7.6.3 Beurteilung des ausbleibenden Effekts der zirkularpolarisierten Laserbeleuchtung

Im Abschnitt 7.5.2.3 wurde dargestellt, daß unter verschiedenen experimentellen Bedingungen keine Änderung des EDESR-Signals gemessen werden konnte, wenn die Anregung von GaAs mit zirkularpolarisiertem anstelle von linearpolarisiertem Laserlicht erfolgte. Da aber eine Reaktion des EDESR-Signals auf die zirkularpolarisierte Anregung zu erwarten gewesen wäre, müssen die möglichen Ursachen für ein Ausbleiben des Effekts untersucht werden.

Es ist nun zunächst zu betrachten, ob die spinpolarisierten Elektronen aufgrund von Rekombination oder Spinrelaxation überhaupt die GaAs/PTCDA-Grenzschicht erreichen können. Nach Kikkawa beträgt die Spinlebensdauer 29 ns [Kik99] und liegt damit im Bereich der Minoritätslebensdauer von etwa 10 ns [Sze81]. Die Messungen der polarisierten Lumineszenzstrahlung belegen auch, daß die Spinlebensdauer im Bereich der Minoritätslebensdauer liegen muß; wäre sie erheblich geringer, ist die Lumineszenzstrahlung nach (2.4) unpolarisiert. Bei einer Elektronenbeweglichkeit von $\mu_e = 0,85 \text{ m}^2/\text{Vs}$, einer Spannung von $U = 0,1 \text{ V}$ und einer Gesamtprobendicke von $d = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ergibt eine Elektronengeschwindigkeit v :

$$v = \mu_e \frac{U}{d} \quad (7.36)$$

Damit können die Elektronen innerhalb ihrer Lebensdauer eine Strecke von etwa $2 \mu\text{m}$ zurücklegen. Die Eindringtiefe des Laserlichts beträgt circa $0,7 \mu\text{m}$ bei 785 nm , so daß die überwiegende Mehrzahl der photogenerierten Elektronen die Grenzfläche im spinpolarisierten Zustand erreichen sollte. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die Laufweite durch eine zu große Beweglichkeit überschätzt wurde. Kikkawa zeigt für n-dotiertes GaAs, daß der Spintransport bei $T = 1,6 \text{ K}$ bis über eine Distanz von $100 \mu\text{m}$ erfolgen kann.

Die fehlende Wirkung der Spinpolarisation muß also auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Dabei ist zu überlegen, ob bei einem spinpolarisierten Elektronenstrom überhaupt mit einem Effekt zu rechnen ist. Das EDESR-Signal konnte ja bereits im Dunkelstrom sehr gut gemessen werden und die Kennlinienuntersuchungen ergaben, daß dieser ein reiner Löcherstrom ist. Damit ist für das EDESR-Dunkelsignal kein Strombeitrag von Elektronen notwendig.

Es wurde allerdings auch gezeigt, daß bei Laserbeleuchtung ein EDESR-Signal durch die Injektion von Elektronen in PTCDA entsteht und dieses auf eine Paar-Rekombination zurückzuführen ist. Dieser Rekombinationsprozeß muß spinsensitiv sein, da er sonst nicht zu einem EDESR-Signal führt. Danach sollte dieser Effekt durch eine Spinpolarisation der Elektronen und der damit verbundenen Änderung der Spinstatistik von Singulett- und Triplett-Zuständen in seiner Amplitude zu

beeinflussen sein. Dieses erwartete Verhalten konnte jedoch in den Messungen nicht beobachtet werden.

Sollte diese Änderung der Leitfähigkeit durch Rekombination jedoch klein gegen das Dunkelstromsignal sein, so wäre sie durch das Signalrauschen verdeckt und nicht erkennbar. Daher wurden auch Messungen mit zirkular polarisiertem Laserlicht unternommen, bei denen nur die Photospannung ohne zusätzliche äußere Vorspannung gemessen wurde. Wie bereits dargestellt führt auch diese Versuchsführung zu EDESR-Signalen. Wenn der injizierte Elektronenstrom spinpolarisiert ist, so ist mit dieser Methode eine Abhängigkeit des EDESR-Signals vom Grad der Spinpolarisation zu erwarten. Auch diese Messungen zeigten keine Abhängigkeit von der Polarisation des Laserlichts, obwohl auch bis zu sehr tiefen Temperaturen von 6 K hin gemessen wurde.

Somit ist aus all diesem Meßversuchen zu folgern, daß zwar die Erzeugung von spinpolarisierten Elektronen in GaAs erfolgt, die Injektion in PTCDA ebenfalls gelingt und zu einem EDESR-Signal führt, jedoch beim Übertritt über die Grenzfläche die Spinpolarisation des Elektronenstroms zerstört wird. Mit einer starken Spinrelaxation ist zu rechnen, wenn auf der GaAs-Oberfläche paramagnetische Verunreinigungen angelagert sind, wie zum Beispiel Sauerstoff. Aus diesem Grund wurde in einigen Probenherstellungsgängen in situ gereinigtes (H_2 -Plasma-Ätzung) oder Se-passiviertes GaAs-Substratmaterial verwendet, bei dem diese Oberflächenverunreinigungen nicht auftreten sollten. Da an diesen Proben ebenfalls keine Änderungen des EDESR-Signals festgestellt werden konnten, scheint die Spinrelaxation durch den Materialwechsel an der Grenzfläche verursacht zu werden. Neue Untersuchungen zeigen, wie empfindlich die Polarisationserhaltung von der GaAs-Oberflächentopologie abhängt [LaB01]. Daß es erst vor kurzem gelungen ist, einen spinpolarisierten Elektronenstrom aus GaAs in eine darauf aufgebraute Epitaxieschicht aus ZnSe ohne wesentlichen Polarisationsverlust zu transferieren, zeigt die grundsätzliche Problematik dieses Schrittes [Mal01].

7.7 Einfluß der Proben Degradation

Es wurde bei vielen Proben eine Degradation der EDESR-Signalamplitude mit wachsender Meßdauer festgestellt, so daß nach einiger Zeit an ehemals sehr guten Proben kein EDESR-Signal mehr gemessen werden konnte. Diese Probenalterung, die bereits in Abschnitt 7.4.2 angesprochen wurde, scheint zum einen durch die Temperaturwechsel, zum anderen durch höhere Stromdichten bei den Messungen verursacht zu werden. Diese Probenalterung und der damit verbundene Signalverlust in der EDESR bereitete sehr große Probleme in der Arbeit, da es kaum möglich war, den Einfluß mehrerer Parameter (z.B. Temperatur, Mikrowellenleistung, Stromdichte, Beleuchtung) auf die EDESR-Signale an einer Probe zu untersuchen. Weiterhin war es dadurch auch nicht möglich, nach längerer Zeit die vormals durchgeführten Messungen an der gleichen Probe zu reproduzieren.

Der Degradationseffekt ist auch deswegen ein sehr störender Faktor, da er nicht alleine mit zunehmendem Probenalter auftritt, sondern durch die EDESR-Messungen mit der Strombelastung und den Temperaturwechseln selbst verursacht wird. Es stellte sich allerdings im Laufe der Arbeit an vielen Proben heraus, daß die Verschlechterung der EDESR-Signale mit einer merklichen Änderung der $I(U)$ -Kennlinie verbunden ist. Aus diesem Grund wurden vor und nach den EDESR-Messungen jeweils unter EDESR-Bedingungen $I(U)$ -Kennlinien gemessen. In Abbildung 7.29 sind zwei EDESR-Messungen mit identischen Meßparametern gezeigt, die zu unterschiedlichen Zeiten einer Meßserie an einem Meßtag aufgenommen wurden. Zum Vergleich sind in der Einfügung die Kennlinien zu Beginn und am Ende des Meßtages dargestellt.

Die EDESR-Messungen lassen sehr deutlich die Abnahme der Signalintensität erkennen, wobei der Rauschpegel der beiden Messungen unverändert scheint. Aus den Anpassungsparametern der Messungen ist zu entnehmen, daß die Linienlage und die Linienbreite erhalten bleiben, so daß sich durch die Degradation ausschließlich die Signalamplitude verringert. In den $I(U)$ -Kennlinien wirkt sich die Alterung in einer starken Abnahme der Asymmetrie zwischen positiver und negativer Vorspannung aus; die beiden Zweige sind aufeinander zugelaufen. Daneben zeigt sich aber auch, daß die Kennlinienzweige nach den EDESR-Messungen geringere Krümmungen zeigen als zuvor.

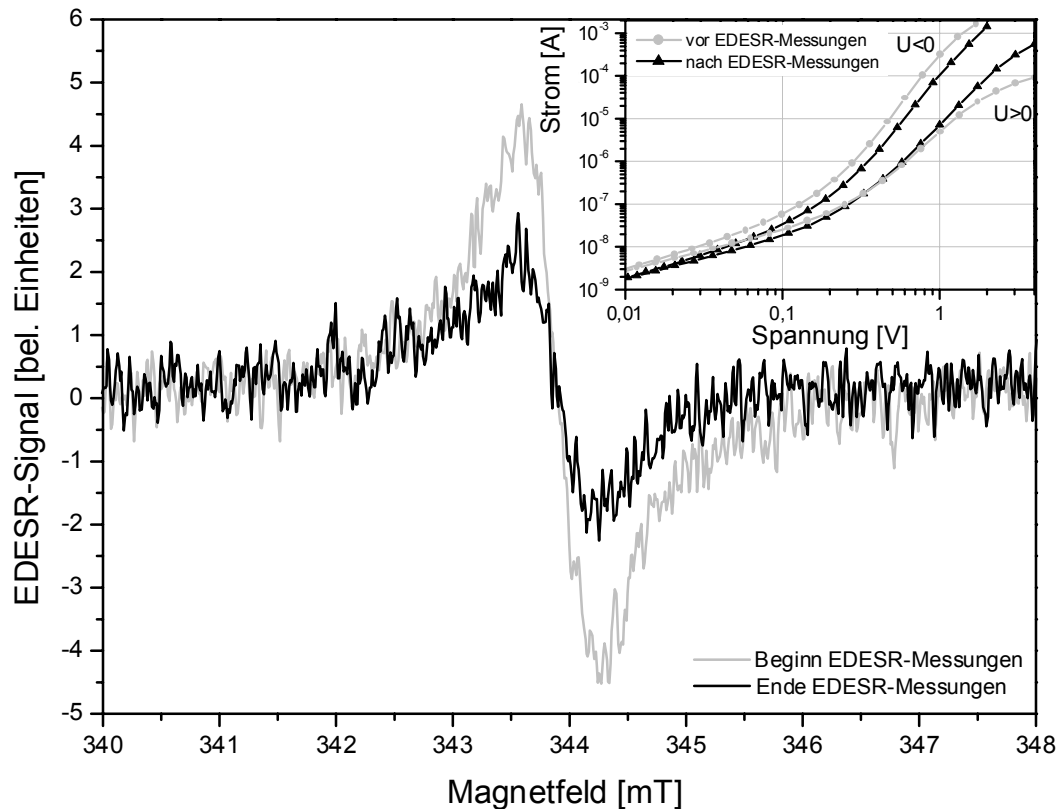


Abbildung 7.29 Verringerung der EDESR-Signalamplitude durch Probendegradation während einer EDESR-Meßreihe und Vergleich mit den $I(U)$ -Kennlinien vor und nach den EDESR-Messungen. Die EDESR-Messungen erfolgten bei $I = -1$ mA.

Die Anpassungsparameter an das Modell der kontinuierlichen Fallenverteilung für die negative Spannungsrichtung zeigen, daß sich die Beweglichkeit durch die Degradation halbiert, während die Ladungsträgerkonzentration und die Fallendichte annähernd unverändert bleiben. Es fällt auf, daß die Signalamplitude in Abbildung 7.29 ebenfalls um etwa den Faktor zwei abnimmt. Da dieser quantitative Zusammenhang allerdings nicht systematisch untersucht werden konnte, kann diese Beobachtung eher einen Hinweis auf die Degradationswirkung geben als einen tragfähigen Beweis liefern.

Auch bei der Probendegradation zeigt sich wieder der enge Zusammenhang zwischen den $I(U)$ -Kennlinien und den EDESR-Messungen.

Durch Ursache dieser Degradation ist bislang nicht bekannt. Der Einfluß von Luftfeuchtigkeit kann aufgrund der Verkapselung der Proben unter Stickstoffatmosphäre weitgehendst ausgeschlossen werden. Dadurch sollten die Proben auch vor Sauerstoff geschützt sein. Doch selbst wenn Restmengen Sauerstoff im Gas vorhanden sind, mit denen die Proben eingekapselt wurden, so zeigen Untersuchungen, daß Sauerstoff keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit von PTCDA hat [Sch94].

7.8 Zusammenfassung der EDESR-Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde die EDESR-Anlage vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut wurde, um eine Leistung von bis zu 700 mW zur Verfügung zu haben. Die apparativen Voraussetzungen für die Erzeugung spinpolarisierter Elektronen in GaAs wurden aufgezeigt, sowie die dafür notwendige Modifikation des dielektrischen Mikrowellenresonators.

Manche der vermessenen GaAs/PTCDA/Au-Proben zeigen ein sehr deutliches EDESR-Signal, allerdings ist die Streuung zwischen den verschiedenen Proben in Bezug auf die Signalamplitude sehr groß; Linienbreiten und g -Faktoren hingegen sind gut reproduzierbar. Das EDESR-Signal tritt bereits im Dunkelstrom auf und besteht für $I < 0$ aus einer schmalen ($\Gamma \approx 1$ mT, $g \approx 2,0048$) und einer breiten Lorentzlinie ($\Gamma \approx 2,3$ mT, $g \approx 2,0067$). Beide Linien unterscheiden sich auch in ihrer Mikrowellenleistungsabhängigkeit voneinander, wobei im gemessenen Leistungsbereich bis 700 mW keine Signalsättigung zu beobachten war. Durch verschiedene Tests konnte gezeigt werden, daß das EDESR-Signal ausschließlich von der PTCDA-Schicht stammt und nicht etwa ein Effekt in GaAs ist.

Bei abnehmender Temperatur nimmt bei beiden Linien sowohl die Linienbreite als auch der g -Faktor zu. Daraus und aufgrund der ebenfalls verringerten Leitfähigkeit beziehungsweise Beweglichkeit der Löcher bei tieferen Temperaturen wurde geschlossen, daß die Wechselwirkung der Löcher mit den Fallenzuständen in PTCDA unter diesen Bedingungen zunimmt.

Aus EDESR-Messungen ohne Effektmodulation (DC-Messungen) konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß im Resonanzdurchgang eine Erhöhung der Leitfähigkeit erfolgt. Aus diesen Messungen wurde auch die relative Leitfähigkeitsänderung bestimmt, die bei sehr guten Proben bis zu $\Delta\sigma/\sigma \approx 5 \cdot 10^{-4}$ betrug. Mit dieser Kenntnis der Größe des Effekts wurde ein Umrechnungsverfahren entwickelt, mit dem auch aus den modulierten Messungen die relative Leitfähigkeitsänderung berechnet werden konnte.

EDESR-Signale waren auch für den Fall der Weißlichtbeleuchtung oder der Laserbeleuchtung meßbar, wobei sich hier wieder die schmale Lorentzlinie ergibt, aber dieses Mal zusammen mit einer breiten Gaußlinie ($\Gamma \approx 1,6$ mT, $g \approx 2,004$). Diese Gaußlinie tritt immer dann auf, wenn eine optische Anregung von GaAs erfolgt und der Transport der photogenerierten Elektronen aufgrund innerer oder äußerer elektrischer Felder zum PTCDA hin erfolgt.

Unter diesen Bedingungen (Laser und $I > 0$; Weißlicht) trat bei einigen Proben eine Phasendifferenz von $\Delta\phi \approx 90^\circ$ (bei $f_{\text{Mod}} = 639$ Hz) zwischen der Lorentz- und der Gaußlinie auf. Dadurch konnten die beiden Signalkomponenten durch die Einstellung einer geeigneten Signalphase getrennt voneinander gemessen werden.

Zusammen mit den Ergebnissen aus den $I(U)$ -Kennlinienuntersuchungen, den frequenzabhängigen Impedanzmessungen und den Photospannungsmessungen wurde abgeleitet, daß die Phasendifferenz aus einer räumlichen Trennung der Entstehungsgebiete des EDESR-Signals herrührt. Die Lorentzlinie wird demnach der Au/PTCDA-Grenzschicht zugeordnet und die Gaußlinie der PTCDA/GaAs-Grenzschicht. Zur Erklärung der Phasendifferenz ist ein reiner Laufzeiteffekt der Ladungsträger nicht ausreichend, sondern es muß das Tiefpaßverhalten der Probenstruktur beachtet werden.

Um den zugrundeliegenden Mechanismus für die EDESR-Signale herauszufinden, wurden die Meßergebnisse mit den in der Literatur genannten EDESR-Modellen verglichen. Es wurde gezeigt, daß durch die Auswertung von ESR-Messungen und den Vergleich mit EDESR-Messungen ein resonanter Erwärmungseffekt als EDESR-Ursache ausgeschlossen werden kann. Somit liegt ein echter spinabhängiger Transportprozeß in den GaAs/PTCDA/Au-Proben vor. Von der besprochenen Modellen sagt das spinabhängige hopping-Modell eine Erhöhung der Leitfähigkeit in Resonanz voraus und erklärt damit gut die EDESR-Ergebnisse. Auch die temperaturabhängige Leitfähigkeit läßt auf einen hopping-Transport schließen und stützt damit das hopping-EDESR-Modell für die vorliegenden Proben.

Im Falle der Laserbeleuchtung stellt sich der Phaseneffekt nur für $I > 0$ ein, nicht jedoch für $I < 0$. Daraus wurde auf die Injektion der im GaAs photogenerierten Elektronen in die PTCDA-Schicht geschlossen. DC-Messungen zeigen hier eine Abnahme der Photospannung und des Photostromes. Dieser Effekt wurde im Rahmen des Rekombinationsmodells erklärt, bei dem ein Loch und ein aus GaAs injiziertes Elektron ein Spinpaar bilden und dieses nun in Resonanz eine erhöhte Rekombinationsrate besitzt.

Für die Annahme einer Injektion von Elektronen aus GaAs ins PTCDA gibt es zwar keine direkten Beweise, es liegen jedoch mehrere Hinweise für einen solchen Elektronentransfer vor. Dies ist zum einen das Vorzeichen der Photospannung bei Anregung von GaAs. Zum anderen ist die Abnahme der Photospannung durch Rekombination nur dann erklärbar, wenn in PTCDA neben den Löchern auch Elektronen zur Verfügung stehen. Da diese, wie im Dunkelstrom gezeigt, in PTCDA nicht vorhanden sind, müßten sie aus dem GaAs ins PTCDA injiziert worden sein. Weiterhin tritt der Phaseneffekt des EDESR-Signals nur bei Laserbeleuchtung auf. Der einzige Parameter der sich durch die Beleuchtung wesentlich ändert ist die Elektronendichte an der GaAs/PTCDA-Grenzschicht. Da der EDESR-Effekt jedoch in der PTCDA-Schicht stattfindet, sollte die erzeugte Elektronendichte die Prozesse im PTCDA stark beeinflussen, was bei einer Injektion am deutlichsten gegeben ist. Verstärkt wird diese Argumentation durch die Tatsache, daß der Phaseneffekt nur für $I > 0$ aber nie für $I < 0$ auftrat. Bei positiven Strömen werden die Elektronen durch das äußere Feld verstärkt vom GaAs zur PTCDA-Schicht transportiert.

Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist die gemeinsame Betrachtung der Ergebnisse aus den $I(U)$ -Kennlinienuntersuchungen und den EDESR-Messungen. Dabei wurde eine Korrelation zwischen dem Auftreten eines stark ausgeprägten Fallenbereichs der Kennlinie und dem EDESR-Signals beobachtet. Aus dem hopping-Modell folgt, daß die EDESR-aktiven Fallenzustände paramagnetisch sein müssen, so daß der Fallenbereich der Kennlinie nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Auftreten eines EDESR-Signals sein kann. Die EDESR ist folglich nur für paramagnetische Fallen sensitiv, während die Kennlinienmessung alle Fallenzustände erfaßt.

In der EDESR liegt bei Dunkelmessungen eine deutliche Asymmetrie der Signalamplitude für die beiden Stromrichtungen vor, wobei die negative Richtung größere Signale liefert. Diese Asymmetrie ist bereits aus den Kennlinien bekannt und wurde dort durch unterschiedliche Fallendichten und Beweglichkeiten an den beiden Grenzschichten von PTCDA begründet. Demnach sollte das EDESR-Signal für $I < 0$ aus dem Bereich der Au/PTCDA-Grenzschicht stammen, da diese die Löcheraustrittselektrode bildet, für $I > 0$ dann von der PTCDA/GaAs-Elektrode. Unterschiedliche Fallendichten an den Elektroden würden im hopping-Modell auch in der EDESR zu verschiedenen Signalamplituden führen, so daß die Betrachtungen für die Kennlinien und die EDESR-Messungen konsistent sind.

Die Degradation des EDESR-Signals ist ebenfalls mit einem abnehmenden Einfluß der Fallen auf die Kennlinie verknüpft und zeigt auch hier die enge Kopplung zwischen den Kennlinienuntersuchungen und den EDESR-Messungen.

Kapitel 8

Magnetfeldabhängige Leitfähigkeit

Im Rahmen einer Suche nach weiteren EDESR-Signalen bei anderen Magnetfeldern wurde ein neues, bislang auch in der Literatur nicht beschriebenes PTCDA-Probensignal gefunden. Da dieses Signal erst sehr kurz vor Beendigung dieser Arbeit entdeckt wurde, konnten keine umfangreicheren Untersuchungen mehr durchgeführt werden. Aus dem Grund soll hier nur eine Beschreibung des Signals gegeben werden und gezeigt werden, unter welchen Voraussetzungen es gemessen werden konnte.

Bei geringen Magnetfeldstärken wurde das in Abbildung 8.1 gezeigte Signal entdeckt, das unter Mikrowelleneinstrahlung und bei $T=200$ K aufgenommen wurde.

In Abbildung 8.1 ist zu erkennen, daß es sich um einen Effekt handelt, der bei niedrigen Magnetfeldstärken zu einer Änderung der Leitfähigkeit führt. In der dargestellten Messung wurde nicht über mehrere Meßdurchläufe gemittelt. Bereits die Einzelmessung besitzt demnach ein so gutes Signal/Rausch-Verhältnis, daß das Signal als deutlicher Effekt identifiziert werden kann.

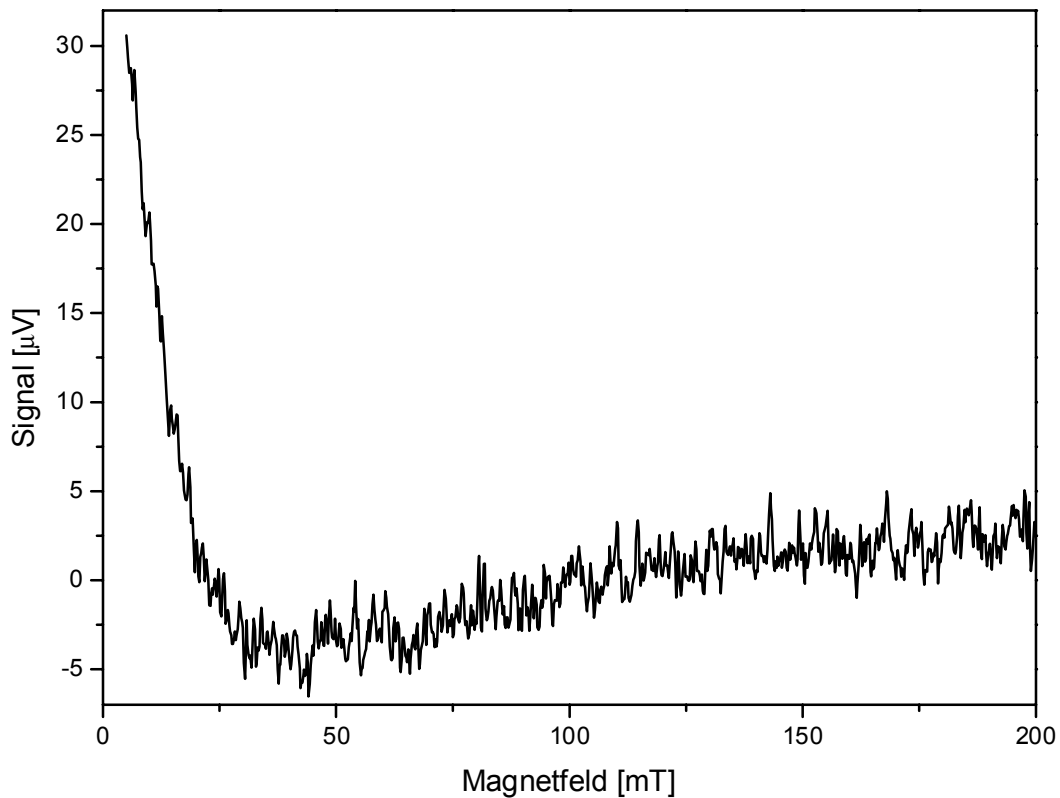


Abbildung 8.1 Niederfeld-Leitfähigkeitssignal gemessen bei $T=200\text{ K}$, $I=-10\mu\text{A}$ und einer Mikrowellenleistung von $P_{\text{MW}}=280\text{ mW}$. Bei der Messung wurde eine mit Magnetfeldmodulation mit einer Amplitude von 1 mT verwendet.

Aufgrund der Remanenz des Elektromagneten konnte mit dem unipolaren Magnetnetzteil nur ein minimales Feld von 5 mT noch zuverlässig eingeregelt werden. Unterhalb dieses Feldwerts konnten mit dem vorhandenen Netzteil keine Meßpunkte aufgenommen werden, daher beginnt die Messung in Abbildung 8.1 erst bei 5 mT .

Zur genaueren Vermessung des Signals war es wünschenswert, den nutzbaren Magnetfeldbereich so zu erweitern, daß das Magnetfeld von positiven Werten, über den Nullpunkt, bis hin zu negativen Feldwerten in einer durchgängigen Messung gefahren werden kann. Dazu wird zunächst ein extern ansteuerbares, bipolares Leistungsnetzteil benötigt, das für diese Arbeit beschafft wurde und somit genutzt werden konnte. Für den Bipolarbetrieb muß aber auch die vorhandene Hallregelung modifiziert werden, da deren Meß- und Regelbereich nur von -5 mT bis 2300 mT reicht und damit für diese Messungen kein ausreichend großer Bipolarbereich zur Verfügung stand. Diese Erweiterung der Hallregelung wurde so realisiert, daß in den Signalpfad der Hallsonde ein Wechselrelais eingebaut wurde, das die beiden Signalleitungen der Sonde bei Aktivierung des Relais miteinander vertauscht. Dadurch wird die Signalpolarität umkehrt und entspricht nun für negative

Magnetfelder der Polarität von positiven Feldern. Auf diese Weise kann die Hallregelung auch für Magnetfeldstärken $B_0 < -5$ mT eingesetzt werden. Das Relais wird über eine Spannungsquelle vom Meß-PC aus angesteuert, so daß mit diesem Aufbau der Magnetfeldregelung ein Feldbereich von -120 mT bis $+120$ mT durchfahren werden kann und während der Messung kein Eingriff des Benutzers notwendig ist. Die Eingrenzung des Magnetfeldes auf die angegebenen Werte ist durch die maximale Ausgangsspannung des Bipolarnetzteils von ± 20 V gegeben.

Mit diesem bipolaren Magnetregelaufbau wurden weitere Messungen des Niederfeld-Leitfähigkeitssignals unternommen (Abbildung 8.2). Das sich so ergebende Signal ist symmetrisch zu $B_0 = 0$ und besitzt zwei deutlich sichtbare Signalkomponenten. Deren peak-to-peak-Linienbreiten können zu etwa 5 mT und 68 mT bestimmt werden. Durch den auf ± 120 mT begrenzten Magnetfeldbereich wird an den Rändern des Meßbereichs noch nicht die Leitfähigkeit erreicht, die sich bei hohen Magnetfeldern einstellt. Das ist in Abbildung 8.1 erkennbar, da dort die Leitfähigkeit von 110 mT bis 200 mT noch leicht zunimmt.

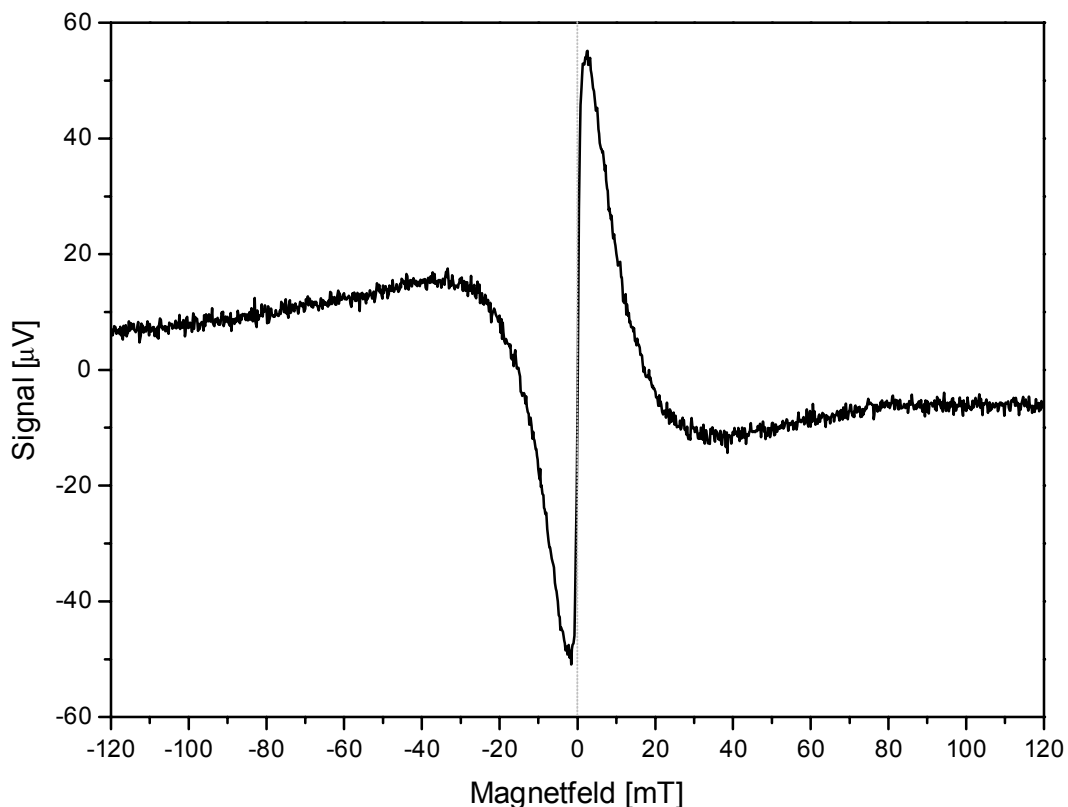


Abbildung 8.2 Niederfeld-Leitfähigkeitssignal gemessen bei Raumtemperatur und $I = -10 \mu\text{A}$ ohne Mikrowelleneinstrahlung. Die Modulationsamplitude betrug 1 mT.

Die Signale in der dargestellten Form wurden zunächst unter EDESR-Bedingungen gemessen, das heißt bei tieferen Temperaturen (150 K bis 200 K) und unter Einstrahlung von Mikrowellenleistung. In weiteren Messungen konnte gezeigt werden, daß dieses Signal auch ohne Mikrowelleneinstrahlung vorhanden ist und somit kein resonanter Effekt zugrunde liegt. Die Verwendung tiefer Temperaturen ist ebenfalls nicht notwendig, da das Signal bei Raumtemperatur sogar eher stärker ist und einen etwas geringeren Rauschpegel zeigt.

Durch Untersuchungen mehrerer Proben aus verschiedenen Herstellungschargen konnte belegt werden, daß es sich bei diesem Effekt nicht um eine singuläre Probeneigenschaft handelt. Jedoch war die Signalamplitude und das Signalrauschen, wie auch schon bei anderen Messungen in dieser Arbeit, einer sehr großen Probenstreuung unterworfen. Bei allen Versuchen konnte nur dann erfolgreich ein Signal beobachtet werden, wenn ein negativer Strom durch die Probe geleitet wurde; bei positiven Stromrichtungen wurde nie ein Signal gemessen. Somit liegt eine Asymmetrie zwischen den beiden Stromrichtungen vor, wie sie bereits aus den $I(U)$ -Kennlinien und den EDESR-Messungen bekannt ist. Eine Parallelität zum Verhalten der EDESR-Messungen ist auch in Bezug auf die Probendegradation gegeben, bei der sich das Leitfähigkeitssignal mit wachsender Meßdauer und zunehmenden Temperaturzyklen bis zur Unmeßbarkeit verschlechtert.

Da schon einige ähnliche Verhaltenweisen bei dem Leitfähigkeitssignal und der EDESR vorlagen, wurde systematisch nach einem korrelierten Auftreten dieser beiden Signale gesucht. Dabei wurden Proben vermessen, die tatsächlich beide Signale zeigten. Es gab aber auch Gegenbeispiele, die nur EDESR-Signal oder nur Leitfähigkeitssignal zeigten. Somit kann nicht von einer strengen Korrelation im Auftreten der beiden Effekte ausgegangen werden.

Weil aus den modulierten Messungen keine Aussage über das Vorzeichen der Leitfähigkeitsänderung gemacht werden kann und die Signalamplitude ausreichend groß erschien, wurden auch Messungen ohne Magnetfeldmodulation durchgeführt. Bei diesen DC-Messungen wurde die Probenspannung mit einem Multimeter im DC-Betrieb unter Konstantstrombedingungen gemessen. Daß diese Messungen möglich sind und auswertbare Ergebnisse liefern, zeigt die Abbildung 8.3.

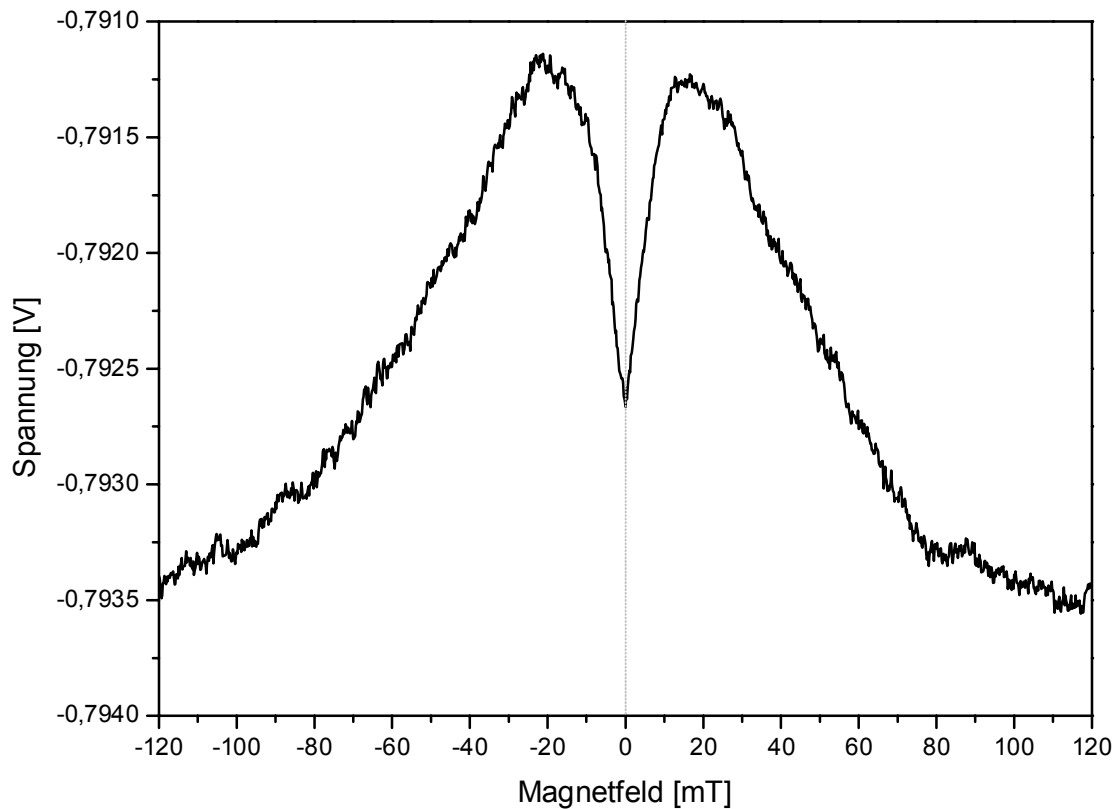


Abbildung 8.3 DC-Messung der Leitfähigkeitsänderung unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 8.2.

Aus Abbildung 8.3 kann nun eindeutig bestimmt werden, daß die Leitfähigkeit ausgehend von $B_0=0$ zunächst stark zunimmt, bei etwa ± 18 mT ein Maximum annimmt, dann zu höheren Magnetfeldern hin wieder abnimmt und einem konstanten Wert zustrebt. Auch hier zeigt sich, daß das Signal seinen Ursprung bei $B_0=0$ hat und symmetrisch dazu ist. Da der Elektromagnet im Bereich um $B_0=0$ nicht sehr gut regeln kann, ist hier mit einem kleinen Remanenzfeld zu rechnen. Daher ist nicht völlig eindeutig zu belegen, welchen genauen Wert die Leitfähigkeit bei $B_0=0$ annimmt. Die relative Leitfähigkeitsänderung wird deshalb aus dem Werten am Maximum und dem bei $B_0=120$ mT ermittelt. Daraus ergibt sich eine relative Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma/\sigma$ von etwa $3 \cdot 10^{-3}$.

In weiteren Messungen wurden auch Au/GaAs/Au-Proben untersucht, um sicherzustellen, daß der an den GaAs/PTCDA/Au-Proben gemessene Effekt nicht von GaAs, Gold oder den Kontaktierungen stammt. Alle diese Messungen ergaben kein Signal, so daß die beobachtete Niederfeld-Leitfähigkeitsänderung vom PTCDA verursacht sein muß. Bei dieser Beurteilung ist es wichtig, die Überlegungen aus der Vernachlässigung der Grenzflächeneigenschaften bei raumladungsbegrenztem Transport einzubringen. Danach sind die Grenzflächeneffekte an der Injektionselektrode zu vernachlässigen, was für die negative Stromrichtung in diesen

Messungen bedeutet, daß die löcherinjizierende GaAs/PTCDA-Grenzfläche nicht die Ursache dieser Signale sein sollte. Somit kommen als weitere Möglichkeiten noch ein PTCDA-Volumeneffekt oder die PTCDA/Au-Grenzschicht in Betracht. Bei einem Volumenprozeß ist es schwer vorstellbar, daß das doch recht starke Signal bei einer Umkehrung der Stromrichtung nicht mehr meßbar ist, zumal in beiden Stromrichtungen ein Löchertransport vorliegt. Es kann daher auf einen Mechanismus an oder bei der PTCDA/Au-Grenzschicht geschlossen werden. Da eingehendere Messungen jedoch fehlen, ist dies zu diesem Zeitpunkt wohl noch Spekulation.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche GaAs/PTCDA/Au-Proben hergestellt und mit verschiedenen Meßmethoden untersucht. Dazu wurden sowohl die apparativen Möglichkeiten zur Probenherstellung verbessert und erweitert, als auch die verschiedenen, benötigten Meßeinrichtungen aufgebaut. Der aufwendigste Teil bestand hierbei sicherlich im Aufbau eines vollständigen EDESR-Spektrometers bestehend aus der Mikrowelleneinheit, der Magnetfeldregelung und der Stickstoffkühlung.

Mit den Strom-Spannungskennlinien wurden die Transporteigenschaften der Proben unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Als eindeutiges Ergebnis ist daraus festzuhalten, daß in der PTCDA-Schicht der Stromtransport raumladungsbegrenzt erfolgt und ein deutlicher Falleneinfluß vorliegt. Somit existiert an beiden Elektroden der PTCDA-Schicht eine Ladungsträgeranreicherungszone, durch die die Energiebarrieren an den Kontakten bei moderaten Stromdichten keinen Einfluß auf den Stromtransport haben. Dies wird auch durch den Vergleich mit Messungen an InP/PTCDA/Au-Proben belegt. Aus dem kontaktbegrenzten Stromfluß, der bei einigen Proben für höhere Stromdichten auftritt, konnte eine Energiebarriere für Ladungsträgerinjektion ins PTCDA bestimmt werden. Die Auswertung der Kennlinien ergab, daß eine energetische Verteilung von Fallenzuständen existiert. Darüber hinaus wurde die gemessene Asymmetrie der beiden Vorspannungsrichtungen durch eine inhomogene Beweglichkeit und Fallendichte in der PTCDA-Schicht beschrieben.

Aus wellenlängenabhängigen Photospannungsmessungen ergab sich, daß GaAs und PTCDA jeweils einen photovoltaischen Effekt mit gegensätzlichen Vorzeichen zeigen. Aus diesen Vorzeichen der Photospannungen wurde ein Modell entwickelt,

das die Verbiegung der Energieniveaus an den wesentlichen Grenzschichten der Probe qualitativ beschreibt. Mit diesem Modell und den Informationen aus den $I(U)$ -Kennlinienauswertungen folgt, daß der Dunkelstrom in den GaAs/PTCDA/Au-Proben ein reiner Löcherstrom ist. Aus den Photospannungsmessungen wurden zwei deutlich unterschiedliche Diffusionslängen für Exzitonen in PTCDA bestimmt, die jedoch im Rahmen der bekannten Modelle nicht begründet werden können. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß die spektral unterschiedlichen Photostromanteile in ihrer Größe durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflußt werden können. Das Verhalten ist dabei konsistent mit den Voraussagen aus dem Modell der Energieniveauverbiegungen an den Grenzschichten und dem raumladungsbegrenzten Kennlinienmodell.

Die vorspannungsabhängigen Kapazitätsmessungen lassen sich gut mit einem erweiterten Schottky-Modell beschreiben. Die daraus bestimmten Fallenkonzentrationen stimmen mit den Werten aus den $I(U)$ -Messungen überein und bestätigen somit diese. Das Schottky-Modell wurde zwar für kontaktbegrenzte Systeme entwickelt, dennoch lassen sich die Ergebnisse des hier vorliegenden volumenbegrenzten Transports gut damit auswerten. Modelle für das spannungsabhängige Kapazitätsverhalten sind für den raumladungsbegrenzten Transport nicht bekannt. Die Gültigkeit einer einfachen Ersatzschaltung für die GaAs/PTCDA/Au-Proben, bestehend aus zwei Widerständen und einem Kondensator, konnte durch frequenz- und spannungsabhängige Impedanzmessungen belegt werden. Die aus diesen Messungen bestimmten Parameterwerte der Ersatzschaltung waren wichtig, um das Zustandekommen einer Phasenverschiebung zwischen den zwei Signalkomponenten in der EDESR zu erklären.

Die GaAs/PTCDA/Au-Proben ergaben mit und ohne Beleuchtung deutliche EDESR-Signale, die sich für die beiden Fälle leicht voneinander unterscheiden. Alle EDESR-Signale bestehen dabei aus zwei Einzellinien, von denen die g -Faktoren, Linienbreiten und relativen Leitfähigkeitsänderungen bestimmt wurden. Es konnte in nichtmodulierten Messungen zweifelsfrei festgestellt werden, daß im Falle der Dunkelmessungen die Leitfähigkeit durch die Resonanzübergänge erhöht wird. Durch den Vergleich mit ESR-Messungen wurde begründet, daß nicht ein resonanter Erwärmungseffekt zu den gemessenen EDESR-Signalen führt, sondern daß es sich tatsächlich um einen spinabhängigen Transportmechanismus handelt. Aus temperaturabhängigen $I(U)$ -Kennlinienuntersuchungen wurde das variable-range-hopping als zugrundeliegender Transportmechanismus in PTCDA identifiziert. Damit und mit der resonanten Leitfähigkeitserhöhung wurde gefolgert, daß die EDESR-Signale durch einen spinabhängigen Tunneleffekt verursacht werden. Damit konnte in dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, daß in PTCDA ein spinabhängiger Transportprozeß stattfindet.

Bei Lichtanregung von GaAs und geeigneter Vorspannungsrichtung wurde eine erhebliche Differenz in der Signalphase der beiden EDESR-Linienkomponenten festgestellt, die eine getrennte Messung dieser Komponenten ermöglichte. Diese wurde mit mehreren Erkenntnissen aus anderen Meßverfahren so interpretiert, daß eine Signalkomponente an der Au/PTCDA-Grenzschicht und die andere an der PTCDA/GaAs-Grenzschicht entsteht. Damit wurde in der EDESR eine räumliche Trennung der Signalentstehung beobachtet, was in der konventionellen ESR nicht möglich ist. Trotz der Tatsache, daß im verwendeten GaAs-Material spinpolarisierte Elektronen erzeugt und nachgewiesen wurden, konnte in der EDESR keine Abhängigkeit des Signals von der Polarisation der Elektronen festgestellt werden. Somit konnte die Injektion spinpolarisierter Elektronen in die PTCDA-Schicht nicht gezeigt werden. Da es in den verschiedenen angewendeten Meßmethoden mehrere Hinweise auf eine Injektion von photogenerierten Elektronen aus GaAs ins PTCDA gibt, muß gefolgert werden, daß die Elektronen ihre Spinpolarisation beim Übertritt in die PTCDA-Schicht verlieren.

In einem letzten Teil wurde ein bislang in der Literatur nicht bekanntes Signal vorgestellt, das eine deutliche Änderung der Leitfähigkeit von PTCDA bei niedrigen Magnetfeldstärken aufweist. Es handelt sich dabei nicht um ein Resonanzsignal, da es auch ohne Mikrowelleneinstrahlung gemessen werden kann.

Als sehr wichtiger Punkt bei der vorliegenden Arbeit ist hervorzuheben, daß für das Verständnis der Transportmechanismen in den GaAs/PTCDA/Au-Proben mehrere unabhängige Meßverfahren angewendet werden mußten. So waren schlüssige Erklärungen für die Meßergebnisse einer Methode oft nur dann zu finden, wenn zusätzliche Informationen aus anderen Meßverfahren zur Verfügung standen. Dies gilt besonders für die Ergebnisse der $I(U)$ -Kennlinienuntersuchungen, die eine wesentliche Grundlage zum Verständnis anderer Messungen darstellen. Trotz der Vielzahl von Einzelergebnissen und ihrer gegenseitigen Beeinflussung der Interpretationen konnte dennoch ein konsistentes Bild über die Transportvorgänge in den Proben entwickelt werden.

Kapitel 10

Abstract

10.1 Introduction

In the past few years organic materials gained an increasing importance in electronic research. Today's electronic components such as diodes, transistors and integrated circuits are based on inorganic semiconductors with very few exceptions. The aim of molecular electronics is to realize these functional units with semiconducting organic materials. Molecular electronics means that both organic film and even single molecules can be the functional parts of an electronic device [Pet96]. In this sense the well known liquid crystal display is an example of molecular electronics.

In different research studies many applications of organic semiconductors were shown. For example diodes [Lon97] [For89], field effect transistors (FET) [Gar94], solar cells [Gho78] [Sch00] and organic light emitting diodes are developed [Lei93]. Especially the discovery of the electroluminescence of the polymer PPV (poly-para-phenylene vinylene) by Burroughes in 1990 caused many activities in the field of organic semiconductor devices [Bur90].

From the development so far it can be seen, that organic materials will go into electronic applications if they are superior to inorganic semiconductors concerning their properties or if they offer an economical benefit. This means that in the not-to-distant future the main part of electronic components will still be based on inorganic materials. The selective use of organic materials in inorganic circuits demands an understanding of the interplay of the two material components. Therefore investigations of the interface and the transport properties of such devices are important fields of research.

Such a device consisting of an organic and an inorganic semiconductor is the subject of this work. The purpose here is the investigation of the transport properties by optical and electrical methods. A main focus is set on the spin-dependent transport of carriers in these samples. A special detection method of electron spin resonance (ESR), the so-called electrically detected ESR (EDES), is applied to measure these spin-dependent effects. Most EDES-work in literature is done on inorganic semiconductors and only a few publications report about spin-dependent transport in organic materials. Therefore it should be determined whether spin-dependent processes exist in the organic material used here and which reasons are responsible for this effect.

The spin-dependent transport is influenced by the spin-orientation of the carriers. So it should be tested if the injection of spin-polarized electrons in the organic layer is possible and results in a change of the observed EDES-signal. An increased EDES-signal amplitude is expected due to the large polarization of injected electrons compared to the low thermal spin-polarization [Mar94].

The organic dye PTCDA (perylene-tetracarboxylic dianhydride) was used as the organic component of the system. PTCDA is known since many years as an organic semiconductor and its properties are subject of many studies. Thin films of PTCDA are produced by vacuum sublimation and are stable at atmospheric conditions. In addition to the use in varnishes PTCDA is also applied in molecular electronics. Here for example energy barriers for carrier transport in organic LEDs are designed by PTCDA-layers [Bur94] [Chk00]. Rectifier diodes [For84b], photovoltaic cells [Kar94] and mixer/detector diodes for microwave applications are built with PTCDA [Ubr98].

Though silicon is widely used in electronic components it is not used as the inorganic material in the samples of this work. Here GaAs is selected as the inorganic semiconductor because it offers the possibility to generate spin-polarized electrons in the conduction band by light excitation. These electrons should be injected into the PTCDA-layer by assistance of an external electric field.

10.2 Material aspects

In this work organic/inorganic semiconductor samples consisting of GaAs and PTCDA were fabricated and investigated. These materials are selected for several reasons. As already mentioned spin-polarized electrons can be created by illumination of GaAs with circular-polarized laserlight. The special band structure of III-V-semiconductors and the selection rules for absorption of circular polarized light

allow the generation of spin-polarized electrons in the conduction band of GaAs (Fig. 2.2). This effect is known since many years and so GaAs is used as a source of spin-polarized electrons [Par69] [Pie76]. A maximum spin polarization up to 43% is achieved with such a system [Pie80]. Because the effect of spin-polarized electrons injected into the organic layer should be tested, GaAs is selected as the inorganic component.

The organic material has to meet several requirements, for example a good long time stability at ambient conditions. It has to be optically transparent at the excitation wavelength of GaAs ($\lambda=785$ nm) and a strong electron acceptor behaviour is needed to obtain a low injection barrier for electrons which are optically pumped in GaAs. PTCDA satisfies these points and is therefore a good choice for the purpose of this work.

The important material data of PTCDA and GaAs are listed in Chapter 2.4.1 .

The schematic device structure of the GaAs/PTCDA-samples is shown in Fig. 3.1 . A brief overview of the sample preparation steps is given now. First lines are scratched into the back-side of the GaAs-substrate with a diamond tool. These lines are parallel to the crystal axes and allow an easy cleaving of the completely processed samples with a scalpel. Then the GaAs is ultrasonic cleaned before the Au-electrode is evaporated on the back-side of GaAs. Now the prepared GaAs can be stored for further processing. The GaAs is again carefully cleaned directly before the PTCDA-layer is evaporated on the substrate. The used PTCDA-powder is highly purified by two steps of gradient sublimation. After the PTCDA-layer has reached the desired thickness (typ. 350 nm) a front-electrode of Au is evaporated on PTCDA. This Au-electrode must be semi-transparent (typ. 12 nm-15 nm) to allow the illumination of GaAs through the PTCDA.

For the next steps the PTCDA-covered piece of GaAs is transferred into a glove-box with nitrogen atmosphere. This is necessary to avoid the exposure of the samples to humid air and oxygen. The piece of GaAs-wafer is cleaved into the single samples and each sample is fixed on a special designed sample holder with conductive carbon. This sample holder provides copper leads for electrical measurements, a drawing is shown in Fig. 3.4 . A thin copper wire (diameter: 0,04 mm) is attached to the front electrode of PTCDA with conducting carbon and soldered to the copper layer of the sample holder. The samples are sealed in glass tubes to protect them from mechanical damage and humidity.

10.3 Current-voltage characteristics

The current-voltage measurement is used as a standard tool to characterize each prepared sample in this work. To extract some information from these measurements it is necessary to introduce the relevant models for the current-voltage characteristics. The presented models are listed below with the chapters in which they are discussed.

- space charge limited current (SCLC)
 - without traps (Chap. 4.3)
 - perfect insulator => no thermal free carriers (Chap. 4.3.1)
 - insulator with thermal free carriers (Chap. 4.3.2)
 - with traps (Chap. 4.4)
 - single trap level (Chap. 4.4.1)
 - shallow traps (Chap. 4.4.1.1)
 - deep traps (Chap. 4.4.1.2)
 - energetic distribution of trap levels (Chap. 4.4.2)
 - exponential trap distribution (Chap. 4.4.2.1)
 - uniform trap distribution (Chap. 4.4.2.2)

All these models are based on the solution of the Poisson equation under different trap conditions. The main result of the models including traps is, that the current-voltage characteristics has three different regions (e.g. Fig. 4.10):

- ohmic behaviour for low voltage and low current density
- strong increase of the current for medium voltage and evident influence of traps
- region of trap free SCLC with $I \propto V^2$ at higher voltage

All the measured characteristics of GaAs/PTCDA-samples show this typical SCLC behaviour (Fig. 4.12). A diode-like type as expected for thermoionic emission over an energy barrier is never observed in this samples. So the comparison between the measurements and the SCLC-models shows very clearly, that the current is bulk limited in this samples and not injection limited by energy barriers at the electrode interfaces. This important result implies that a carrier accumulation zone in PTCDA at both electrodes must exist. This carrier reservoirs act as virtual electrodes inside PTCDA, so that even at low voltages a significant current flow is obtained. This

would be not possible if the current is limited by an energy barrier at the PTCDA-electrodes. As a consequence of the virtual electrode concept all the interface effects are neglected in the SCLC-models.

A quantitative evaluation of the measured data is only possible, if the different SCLC-models can be fitted to them. This can be done for these models where an analytic solution of the Poisson equation is possible. But the physically important cases of trap levels distributed in energy (exponential and uniform) cannot be solved analytically. For the evaluation of the measured characteristics with these models a numerical computer program was developed using a Romberg integration-algorithm. This software offers the possibility to fit all the discussed models to the experimental data. From these fits it can be stated that the uniform trap distribution results in the best agreement with the measured data (Fig. 4.13). The mobility of carriers μ is in the range of $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ up to $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{Vs}$, the carrier concentration n_0 varies between $2 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ and $8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ and trap densities between $200n_0$ and $3 \cdot 10^4 n_0$ (Tab. 4.2). The wide spread of the parameters is typical for these samples. A variation between different sample charges can easily be understood by the influence of changing preparation parameters, but even within one charge parameters can vary by a factor of 100.

The current-voltage characteristic of the GaAs/PTCDA-samples is not symmetric in the two bias directions. Because the SCLC-models predict a symmetric characteristic this behaviour is not expected and not explained by the models discussed so far. For the investigation of the effect of inhomogeneities the developed software was extended to handle an inhomogeneous trap distribution and an inhomogeneous mobility. It was shown that an inhomogeneity has only a strong influence on the device characteristics if it is located near the injecting electrode. An inhomogeneous trap distribution shifts the current rise along the voltage-axis with respect to the homogeneous case (Fig. 4.15). The inhomogeneous mobility alters the current densities of the current rise and the trap-free SCLC region (shift along current-axis) while the ohmic part stays approximately unchanged (Fig. 4.16).

The current density of some samples at high positive voltages shows saturation as it is expected for a depletion of the carrier accumulation zone in PTCDA (Fig. 4.19). If the virtual electrode cannot provide the necessary carrier density the current transport becomes injection limited and contact properties are important. From the measured saturation current density the value of the relevant energy barrier can be calculated with the thermoionic emission model. The injection barrier is determined between 0,55 eV and 0,59 eV.

Several papers are published concerning the current-voltage characteristics of PTCDA, but in most cases Si is used as the substrate material. Forrest reports about GaAs/PTCDA/In samples with a high rectification ratio, but his results are not comparable with this work, because he used In for the metallic electrode on PTCDA.

Hirose showed that In on PTCDA is chemically reactive whereas the Au used in this work is not [Hir96]. So a direct comparison between this work and the results in results is not possible.

10.4 Photovoltaic properties

Because a strong photoresponse of the GaAs/PTCDA-samples is observed at white light illumination, the photovoltage is measured wavelength dependent. Two different spectral components with opposite signs can be identified in this spectra (Fig. 5.2) which are recorded with chopped light and lock-in detection. The polarity given by DC-measurements is positive for illumination between 420 nm and 575 nm, whereas it is negative for wavelengths between 600 nm and 800 nm. The polarity is referred to the ground potential at the Au-electrode of GaAs. A look at the absorption spectra of PTCDA and GaAs shows, that the positive photoresponse must be a result of carrier generation and separation in PTCDA. The negative photovoltage is generated by carrier excitation in GaAs. A model of energy level bending at the interfaces of PTCDA can now be developed from this known polarities and known assignment to the materials (Fig. 5.4).

With this model of energy levels and the result of the SCLC-transport it can be concluded that an accumulation of holes exists at both electrodes of PTCDA. This means that under dark conditions a pure hole current is obtained in the samples. No indication of electron transport is given by the model of energy levels or the current-voltage characteristics.

By the application of an external electric field it is shown that the signal amplitude of both spectral photovoltaic components are influenced by this field (Fig. 5.5). But the behaviour of the two components is different. The GaAs photoresponse is increased by a factor of about 3 for positive voltages and reduced for negative voltages (Fig. 5.6). At higher negative fields even an inversion of the photovoltage is observed. In contrast to this the PTCDA signal just shows a strong effect for negative voltages where the signal is enhanced by a factor of more than 100. This can be understood with the SCLC-model where the illuminated Au/PTCDA-electrode is the hole exiting contact in this field direction. The internal electric field is altered by the external field only at the exiting contact and not at the injecting contact. Because the internal electric field between virtual and real electrode is given by the carrier accumulation it remains almost constant up to the depletion case. It can be stated that this results are consistent with the energy level model and the SCLC-model.

The influence of laser illumination ($\lambda=785$ nm) of GaAs on the current-voltage characteristic is also discussed. Here the photovoltage and photocurrent is seen in the characteristic (Fig. 4.18) with an increase for positive bias and almost unchanged for negative bias. Together with the results of the photoresponse measurements a first indication to injection of photogenerated electrons into PTCDA is given.

A special experimental setup is used to measure the wavelength dependent photoresponse with constant light intensity. From this spectra the average exciton diffusion length can be determined if the inverse photovoltage is plotted over the absorption length, which is $1/\alpha$. The intersection of the straight line of data points and the x-axis defines the negative value of the diffusion length (Fig. 5.9). As a clear result of this plot two distinct diffusion lengths in PTCDA are seen with 20 nm and 58 nm. To obtain two diffusion lengths there must exist two different types of excitons. The exciton-model of Bulovi• contains two different types of excitons which would be able to explain the two diffusion lengths [Bul96a]. He assumed a charge-transfer exciton (CT) at 555 nm and a Frenkel exciton transition with several vibronic progressions above 525 nm. But this model is in review and probably not defensible [Vra01]. Other models such as Davydov-splitting and a mixture of the two different crystal phases (α and β) showing slightly different absorption spectra were considered as possible reasons for the two excitons. But none of these models are able to give a satisfying interpretation of the experimental results so that a explanation for the observation of two two excitonic diffusion lengths cannot be given at this time.

10.5 Capacity measurements

With voltage dependent capacity measurements it was clearly shown that the behaviour of the GaAs/PTCDA-samples is determined by two different space charge regions with opposite bias dependence. If two regions contribute to the capacity change, they represent a anti-serial circuit of two bias dependent capacitors. In such a circuit the total capacity is dominated by the smaller one. To associate the two capacities to physical regions of the sample the space charge capacities in GaAs were estimated. The result of more than 100 nF is much to large to cause the measured capacities which are 20 nF for the highest values. Therefore it is concluded that the bias dependent capacity is an effect of the altered space charge regions in PTCDA near the electrodes. The opposite bias dependence is consistent with the counter directed energy level bending of PTCDA at the electrodes (Fig. 5.4).

The standard Schottky-model, which is frequently used to explain these bias dependent capacity measurements, cannot describe the behaviour of the two anti-serial capacities correctly (Fig. 6.1 and Fig. 6.2). The result of this model only including the carrier depletion at the interface has its minimum near zero bias while the experimental data have their maximum near zero bias. An extension of Schottky's-model on carrier accumulation and inversion leads to calculated values which fit the measured data well. Though the Schottky-model is based on blocking contacts while injecting electrodes are given here, the trap-densities determined by evaluation of $C(V)$ -measurements are between 10^{19} m^{-3} and 10^{22} m^{-3} and in good agreement with the values obtained from the current-voltage measurements. There are no models known up to now which are concerned with the bias dependent capacity of SCLC-devices. A description of capacity variations due to changes of the accumulated charge is necessary for this case and in addition a model for changes in trap occupation which may also result in a capacity. These models are not available but too complex to be developed in this work.

The structure and the parameter values of the equivalent circuit of the GaAs/PTCDA-samples is an important information which can be obtained by frequency dependent impedance measurement. Here the real and imaginary part of the complex resistance is recorded while the frequency is swept from 100 Hz up to 1 MHz. The equivalent circuit proposed for the GaAs/PTCDA-samples consists of a resistor R_p and a capacitor C in parallel and an additional resistor R_s in series (Fig. 6.5). These circuit parameters were determined directly from the experimental data without any further assumptions. The ohmic parts of the sample like the leads, the conductive carbon and the GaAs are represented by the series resistance, which is bias independent as expected. The parallel resistance is decreased for increasing bias as expected from the current-voltage characteristic and therefore consistent with other results. For low frequencies the capacity is well comparable to the $C(V)$ -data and decreases for high frequencies as also observed in $C(V)$ -experiments. The trap filling and emptying cannot follow the high frequency and so the reduced amount of transferred carriers decreases the capacity. The knowledge of the equivalent circuit is important for the understanding of the phase-effect in EDESR-measurements.

The bias dependent capacity measurements and the impedance spectra give additional insight in the sample behaviour and electrical structure and are in good agreement with the results of the other methods.

10.6 Electrically detected electron spin resonance

The electrically detected electron spin resonance (EDESr) is a special method of ESR-detection which is not very common. The microwave transitions are detected by a change of the electrical conductivity. For this method it is necessary to have electrical connections to the sample and a sufficient conductivity. This EDESr-investigations were performed on GaAs/PTCDA-samples with the result, that they show a very clear EDESr-signal consisting of two components. Under dark conditions and negative currents a narrow Lorentzian ($\Gamma \approx 1$ mT, $g = 2,0048$) and a broad Lorentzian ($\Gamma \approx 2,3$ mT, $g = 2,0067$) are observed (Fig. 7.2). EDESr-tests with Au/GaAs/Au-samples had no success, so that the detected EDESr-signals are generated within the PTCDA-layer.

The two components have different microwave power dependencies concerning their signal-amplitude and their line-broadening (Fig. 7.9 and Fig. 7.10). There was no signal-saturation found up to a microwave power of 700 mW. Both lines show an increased linewidth and an increased g-factor when the temperature is decreased (Fig. 7.12 and Fig. 7.13). A possible explanation of this effect is that the coupling of the mobile holes to the traps is enhanced due to the reduced hole-mobility at low temperature. The low mobility reduces the dynamic line-narrowing and the lines become broader. A stronger coupling to the traps can change the g-factor of the holes by admixing of different wave-functions.

The samples under investigation showed a wide spread in EDESr-signal qualities and signal-intensities, but the more relevant parameters such as the g-factor and the linewidth have a good reproducibility. For the samples showing the best signal-to-noise ratio it was even possible to detect the EDESr-signal without any effect-modulation. In this so called DC-measurements the change of conductivity is directly observed as a change in the DC-voltage under constant current conditions. The great advantage of this DC-method is that the determination of the sign of the conductivity change at resonance is possible without any doubt. A clear evidence for an enhanced conductivity generated by the microwave transitions is given by this measurements. The size of the effect is also accessible and gives a maximum value of the relative conductivity change of $\sigma\Delta/\sigma \approx 5 \cdot 10^{-4}$.

EDESr-signal are not only detectable under dark conditions but also under illumination with white light or laserlight ($\lambda = 785$ nm). These signals consist of the already seen narrow Lorentzian and a new broad Gaussian line ($\Gamma \approx 1,6$ mT, $g = 2,004$), which only arises when the GaAs is optically excited and the transport of photogenerated electrons in GaAs is directed to the PTCDA-interface by internal or external electric fields.

Under these conditions a signal-phase difference is observed between the Lorentzian and the Gaussian signal-component at several samples. By an appropriate setting of the signal-phase it was possible to detect the two components separately. Together with the results of the current-voltage measurements and the equivalent circuit it was concluded, that the phase difference is due to a spatial separation of the signal origins. The Lorentzian is attributed to the Au/PTCDA-interface and the Gaussian to the PTCDA/GaAs-interface. The phase difference is not generated by different carrier transit times but by the low-pass characteristic of the sample.

To find an explanation for the EDESR-signal in PTCDA the known EDESR-models are presented and discussed with respect to the observed signal features of the GaAs/PTCDA-samples. There are four relevant EDESR-models known in the literature:

1. Spin-dependent scattering:
Scattering of two carriers is spin dependent by Pauli's principle. EDESR enhances the scattering and reduces the conductivity.
2. Spin-dependent tunneling:
Tunneling of carriers in paramagnetic levels is spin dependent by Pauli's principle. EDESR enhances the tunneling and increases the conductivity.
3. Spin-dependent trapping or recombination:
Trapping or recombination are spin dependent by transition selection rules (final-state: $S=0$). EDESR enhances the recombination and decreases the conductivity.
4. Resonant heating:
In contrast to models 1.-3. this is not a spin-dependent transport process. The sample absorbs power in resonance and the sample temperature is increased. EDESR increases conductivity of samples with $d\sigma/dT > 0$.

A comparison between EDESR and ESR measurements show clearly that a resonant heating process is not the origin of the observed EDESR-signals. Therefore a true spin-dependent transport process exists in PTCDA. The spin-dependent tunneling is the only model which describes the observed enhanced conductivity correctly. The variable range hopping is a special kind of carrier transport where the carriers are tunneling from one trap to another. The distance between the two transport states is not constant but has a distribution. The experimental data of temperature dependent conductivity fit well to this model, therefore the spin dependent variable range hopping is a possible explanation of the EDESR-Signals. Again a model is found which is supported by two different experimental methods, the current-voltage experiments and the EDESR-investigations.

A special case is given for laser illumination without external field. Here a DC-detection of the photocurrent or photovoltage showed a decrease of these two parameters. Here the experimental result is described as an enhanced recombination of holes and electrons, which are injected by the GaAs into the PTCDA. The excitation of GaAs and the transport of electrons to the GaAs/PTCDA-interface is the only situation where electrons and holes are present in PTCDA and recombination can occur.

There was no direct evidence found for the injection of photogenerated electrons into the PTCDA-layer but several indications of electron transfer. The first is the appearing negative photovoltage if GaAs is excited by light. The second is that the phase effect of the two EDESR-components exists only with laser illumination and an external field which supports the transport of photogenerated electrons in GaAs to the PTCDA-layer ($I > 0$); this phase difference is never observed at reversed external field ($I < 0$). Further the reduced photoresponse by enhanced recombination at laser illumination is only possible if the holes in PTCDA have electrons as recombination partners. These electrons are not present in PTCDA under normal conditions as can be seen from the dark current-voltage measurements. A consistent picture of all these processes can be given if the injection of photogenerated electrons from GaAs into PTCDA is assumed.

Though a lot of experiments with spin polarized electrons were performed no influence of the electronic spin polarization on the EDESR-signal was found. The generation of spin polarized electrons was checked by measurement of the polarization of the luminescence light. As a result the electrons were polarized by 16%. Because the spins are polarized within GaAs and injected into the PTCDA, the missing effect on the EDESR-signal is probably due to a loss of spin-polarization at the GaAs/PTCDA-interface.

A very important aspect is the correlation between the current-voltage characteristics and the EDESR-results. It is remarkable that the trap transition region in the $I(V)$ -plots coincides with the current values where the EDESR-signals are strong (Fig. 7.7 and Fig. 7.8). This means that trap levels are a key factor for the EDESR-mechanism. This is also confirmed by the fact that strong EDESR-signals are only obtained from samples with pronounced trap influence on the current-voltage characteristics. No EDESR-signal was found when the trap transition region was absent or very weakly developed. So the trap influence seems to be necessary for the EDESR-signals but not sufficient. This is because there are samples with pronounced trap region and no detectable EDESR-signal. A possible interpretation is that the spin-dependent hopping transport is just sensitive to paramagnetic trap states but all traps are considered by the current-voltage measurements.

A further parallelism between $I(V)$ and EDESR is obvious in the asymmetry of the two bias directions (Fig. 4.13 and Fig. 7.6). This asymmetry was explained for the transport measurements by inhomogeneous trap distributions and the same would lead to different EDESR-amplitudes in the spin-dependent hopping model for the two current directions. The close relationship of the two methods is also seen in the case of sample degradation. This ageing of the samples is due to temperature cycles in EDESR-measurements and results in a reduced trap influence on $I(V)$ -characteristics and a decrease of EDESR-amplitude.

10.7 Magnetic field dependent conductivity

At the very end of the experimental part of this work a new signal was found, which is not known in the literature up to now. Just a short description of the signal features should be given here. The signal is a non resonant effect of the conductivity (no microwave applied), which is detected at room-temperature by sweeping the magnetic field in the range of -120 mT to 120 mT. The signal was recorded under constant current conditions for $I < 0$ by measuring the voltage drop over the sample by lock-in technique (magnetic field effect modulation) or DC (Fig. 8.2 and Fig. 8.3). A magnetic field effect on the conductivity was never observed for positive currents, so again a clear asymmetry exists between the two bias directions.

The DC-measurement shows that the conductivity is symmetric to $B_0 = 0$ with a dip at this point and two maxima at about ± 18 mT. After that the conductivity is reduced with increasing magnetic field. The maximum relative conductivity change was $\Delta\sigma/\sigma \approx 3 \cdot 10^{-3}$ between the maxima at $B_0 = \pm 18$ mT and $B_0 = \pm 120$ mT.

10.8 Concluding remarks

Several different experimental methods were applied to the GaAs/PTCDA-samples in this work. An important fact is that a deeper insight in the results of one method was only possible if additional information of other measurements were available. From the current-voltage characteristics we concluded the SCLC-transport in GaAs/PTCDA-samples. And this SCLC-transport is essential for the interpretation of many other experimental data. Despite the large number of observations a consistent picture was found including all the applied methods.

Literaturverzeichnis

- [Ath93] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, New York (1993)
- [Bra92] M.S. Brandt, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2569 (1992)
- [Bul95] V. Bulovič, S.R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **238**, 88 (1995)
- [Bul96a] V. Bulvič, P.E. Burrows, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson, *Chem. Phys.* **210**, 1 (1996)
- [Bul96b] V. Bulvič, S.R. Forrest, *Chem. Phys.* **210**, 13 (1996)
- [Bur90] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
- [Bür92] D. Bürgler, G. Tarrach, *Ultramicroscopy* **42-44**, 194 (1992)
- [Bur92] P.E. Burrows, Y. Zhang, E.I. Haskal, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2417 (1992)
- [Bur94] P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2285 (1994)
- [Car97] W.E. Carlos, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2019, (1997)
- [Cha82] R.P.H. Chang, C.C. Chang, S. Darack, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 45 (1982)
- [Cho83] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, *Thin Sol. Films* **102**, 1 (1983)
- [Chk00] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1093 (2000)
- [Chr92] P. Christmann, C. Wetzel, B.K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1857 (1992)
- [Chr95] P. Christmann, W. Stadler, B.K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1521 (1995)
- [Dar90] R.B. Darling, *J. Appl. Phys.* **67**, 3152 (1990)
- [Der83] H. Dersch, L. Schweitzer, J. Stuke, *Phys. Rev. B* **28**, 4678 (1983)
- [Dor95] E. Dormann, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Herausg.: D. Haarer, H.W. Spiess, Steinkopf, Darmstadt (1995)
- [Dya84] M.I. Dyakonov, V.I. Perel, in *Optical Orientations*, Herausg.: F. Meier, B.P. Zakharchenya, Elsevier Science Publishers B.V. (1984)

- [Dya94] V. Dyakonov, N. Gauss, G. Rösler, S. Karg, W. Rieß, M. Schoerer, *Chem. Phys.* **189**, 687 (1994)
- [Dya96] V. Dyakonov, G. Rösler, M. Schwoerer, S. Blumstengel, K. Lüders, *J. Appl. Phys.* **79**, 1556 (1996)
- [Els76] A.R. Elsharkawi, K.C. Jao, *Sol. State Electron.* **19**, 939 (1976)
- [Fan77] J.C.C. Fan, F.J. Bachner, G.H. Foley, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 773 (1977)
- [Fen97] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger, S.R. Forrest, *Phys. Rev. B* **56**, 3046 (1997)
- [Fie99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L.W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999)
- [For82] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, W.L. Feldmann, E. Yanowski, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 90 (1982)
- [For84] S.R. Forrest, P.H. Schmidt, R.B. Wilson, M.L. Kaplan, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1199 (1984)
- [For84a] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **56**, 543 (1984)
- [For84b] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **55**, 1492 (1984)
- [For85] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, J.V. Gates, *J. Appl. Phys.* **57**, 2892 (1985)
- [For85a] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, J.M. Parsey Jr., *J. Appl. Phys.* **58**, 867 (1985)
- [For86a] S.R. Forrest, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **59**, 513 (1986)
- [For86b] S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **60**, 2406 (1986)
- [For88] S.R. Forrest, F.F. So, *J. Appl. Phys.* **64**, 399 (1988)
- [For89] S.R. Forrest, L.Y. Leu, F.F. So, W.Y. Yoon, *J. Appl. Phys.* **66**, 5908 (1989)
- [For94] S.R. Forrest, P.E. Burrows, E.I. Haskal, F.F. So, *Phys. Rev. B* **49**, 11309 (1994)
- [For97] S.R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997)
- [Fra67] R.I. Frank, J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **38**, 832 (1967)

- [Fra78] E.L. Frankevich, M.M. Tribel, I.A. Sokolik, A.I. Pristupa, *phys. stat. sol. (b)* **87**, 373 (1978)
- [Fra78] E.L. Frankevich, D.I. Kadyrov, I.A. Sokolik, A.I. Pristupa, V.M. Kobryanskii, N.Y. Zurabyan, *phys. stat. sol. (b)* **132**, 283 (1985)
- [Fre96] Freiburger Compound Materials GmbH Freiberg, Werksprüfungszeugnis für Kristallnummer 40583 (1996), Daten des verwendeten GaAs-Substratmaterials
- [Gar94] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994)
- [Gho78] A.K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* **49**, 5982 (1978)
- [Gho92] R. N. Ghosh, R.H. Silsbee, *Phys. Rev. B* **46**, 12508 (1992)
- [Gra94] C.F.O. Graeff, M. Stutzmann, M.S. Brandt, *Phys. Rev. B* **49**, 11028 (1994)
- [Gra96] C.F.O. Graeff, M. Stutzmann, S. Miyazaki, *J. Appl. Phys.* **79**, 9166 (1996)
- [Gra97] C.F.O. Graeff, M.S. Brandt, R.M. Faria, G. Leising, *phys. stat. sol. (a)* **162**, 713 (1997)
- [Gra99] C.F.O. Graeff, M.S. Brandt, M. Stutzmann, M. Holzmann, G. Abstreiter, F. Schäffler, *Phys. Rev. B* **59**, 13242 (1999)
- [Gué65] M. Guéron, I. Solomon, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 667 (1965)
- [Gup93] C.L. Gupta, A. Gupta, T.R. Parashar, V.K. Jain, *Thin Sol. Films* **230**, 45 (1993)
- [Has92] E.I. Haskal, F.F. So, P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3223 (1992)
- [Has95] E.I. Haskal, Z. Shen, P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Phys. Rev. B* **51**, 4449 (1995)
- [Hel67] W. Helfrich, in *Physics and chemistry of the organic solid state* Vol III, Ed.: D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger, Interscience Publishers, New York (1967)
- [Hen99] M.H. Hennesy, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr., A. Girlando, *Chem. Phys.* **245**, 199 (1999)
- [Hil98] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 662 (1998)

- [Hil00] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr., Chem. Phys. Lett. **327**, 181 (2000)
- [Hir66] T. Hirose, H. Yoshioka, K. Horai, J. Phys. Soc. Japan **21**, 559 (1966)
- [Hir94] Y. Hirose, W. Chen, E.I. Haskal, S.R. Forrest, A. Kahn, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2616 (1994)
- [Hir94a] Y. Hirose, W. Chen, E.I. Haskal, S.R. Forrest, A. Kahn, Appl. Phys. Lett. **64**, 3482 (1994)
- [Hir95] Y. Hirose, S.R. Forrest, A.Kahn, Appl. Phys. Lett. **66**, 944 (1995)
- [Hir95a] Y. Hirose, S.R. Forrest, A.Kahn, Phys. Rev. B **52**, 14040 (1995)
- [Hir96] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S.R. Forrest, Phys. Rev. B **54**, 13748 (1996)
- [Hir97] Y. Hirose, C.I. Wu, V. Aristov, P. Soukiassian, A. Kahn, Appl. Surf. Sci. **113/114**, 291 (1997)
- [Hir97a] I. Hiromitsu, Y. Kaimori, T. Ito, Sol. State Commun. **104**, 511 (1997)
- [Hof00] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V.M. Agranovich, K. Leo, Chem. Phys. **258**, 73 (2000)
- [Hon66] A. Honig, Phys. Rev. Lett. **17**, 186 (1966)
- [Kao81] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford (1981)
- [Kap78] D. Kaplan, I. Solomon, N.F. Mott, J. de Physique **39**, L-51 (1978)
- [Kar92] N. Karl, N. Sato, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **218**, 79 (1992)
- [Kar93] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Synth. Metals **54**, 427 (1993)
- [Kar94] N. Karl, A. Bauer, J. Holzäpfel, J. Marktanner, M. Möbus, F. Stölzle, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **252**, 243 (1994)
- [Kar98] N. Karl, J. Marktanner, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **315**, 163 (1998)
- [Kar99] N.Karl, K.H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, H.-M. Uhde, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2318 (1999)
- [Ke98] Y. Ke, S. Milano, X.W. Wang, N. Tao, Y. Darici, Surf. Sci. **415**, 29 (1998)

- [Ken98] C. Kendrick, A. Kahn, Appl. Surf. Sci. **123/124**, 405 (1998)
- [Kik99] J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom, Nature **397**, 139 (1999)
- [Kis76] N. Kishimoto, K. Morigaki, J. Phys. Soc. Japan **42**, 137 (1977)
- [LaB01] V.P. LaBella, D.W. Bullock, Z. Ding, C. Emery, A. Venkatesan, W.F. Oliver, G.J. Salamo, P.M. Thibado, M. Mortazavi, Science **292**, 1518 (2001)
- [Lam56] M.A. Lampert, Phys. Rev. **103**, 1648 (1956)
- [Lam70] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York (1970)
- [Lan82] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Neue Serie, Gruppe III, Band 17a: Halbleiter, Springer Verlag Berlin (1982)
- [Lei93] G. Leising, Phys. Bl. **49**, 510 (1993)
- [Len84] P.M. Lenahan, W.K. Schubert, Phys. Rev. B **30**, 1544 (1984)
- [Leo99] M. Leonhardt, O. Mager, H. Port, Chem. Phys. Lett. **313**, 24 (1999)
- [Leo] M. Leonhardt, Dissertation, Universität Stuttgart, zu veröffentlichen
- [Lep72] D.J. Lepin, Phys. Rev. B **6**, 436 (1972)
- [Lip93] K. Lips, W. Fuhs, J. Appl. Phys. **74**, 3993 (1993)
- [Lon97] M.C. Lonergan, Science **278**, 2103 (1997)
- [Lov84] A.J. Lovinger, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, T. Venkatesan, J. Appl. Phys. **55**, 476 (1984)
- [Lu91] Z. Lu, M.T. Schmidt, D. Chen, R.M. Osgood Jr., Appl. Phys. Lett. **58**, 1143 (1991)
- [Lud94] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, Z. Phys. B **93**, 365 (1994)
- [Maf94] Programmpaket MAFIA Version 3.220, The Mafia Collaboration, 1994
- [Mai96] A. Maier, A. Grupp, M. Mehring, Sol. State. Commun. **99**, 623 (1996)
- [Mai97] A. Maier, Dissertation, Universität Stuttgart (1997)

- [Mal01] I. Malajovich, J.J. Berry, N. Samarth, D.D. Awschalom, *Nature* **411**, 770 (2001)
- [Mar62] P. Mark, W. Helfrich, *J. Appl. Phys.* **33**, 205 (1962)
- [Mar94] A.D. Margulis, V.A. Margulis, *Physica B* **193**, 179 (1994)
- [Mar95] J. Marktanner, Dissertation, Universität Stuttgart (1995)
- [Max66] R. Maxwell, A. Honig, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 188 (1966)
- [Möb88] M. Möbus, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1988)
- [Möb92] M. Möbus, N. Karl, T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **116**, 495 (1992)
- [Möb92a] M. Möbus, N. Karl, *Thin Sol. Films* **215**, 213 (1992)
- [Mor72] K. Morigaki, M. Onda, *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 1031 (1972)
- [Mor74] K. Morigaki, M. Onda, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 1049 (1974)
- [Mor00] A.O. Morozov, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, *Surf. Sci.* **446**, 193 (2000)
- [Mot93] N.F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford (1993)
- [Mov80] B. Movaghar, B. Ries, L. Schweitzer, *Phil. Mag. B* **41**, 141 (1980)
- [Ohn99] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999)
- [Ons34] L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **2**, 599 (1934)
- [Ons38] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938)
- [Ost97] J.R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A.J. Lovinger, E.W. Kwock, T.M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H.E. Katz, *J. Appl. Phys.* **81**, 6804 (1997)
- [Par69] R.R. Parsons, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1152 (1969)
- [Par00] S. Park, T.U. Kampen, D.R.T. Zahn, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3200 (2000)
- [Pau75] R. Paul, *Halbleiterphysik*, Dr. Alfred Hüttig Verlag, Heidelberg (1975)
- [Pet96] M.C. Petty, *Meas. Sci. Technol.* **7**, 725 (1996)
- [Pie76] D.T. Pierce, F. Meier, *Phys. Rev. B* **13**, 5484 (1976)
- [Pie80] D.T. Pierce, R.J. Celotta, G.-C. Wang, W.N. Unertl, A. Galejs, C.E. Kuyatt, S.R. Mielczarek, *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 478 (1980)

- [Pik84] G.E. Pikus, A.N. Titkov, in *Optical Orientations*, Herausg.: F. Meier, B.P. Zakharchenya, Elsevier Science Publishers B.V. (1984)
- [Poo83] C.P. Poole, *Electron Spin Resonance*, 2nd Ed., Wiley, New York (1983)
- [Pop82] Z.D. Popovic, J. Chem. Phys. **77**, 498 (1982)
- [Pop88] Z.D. Popovic, A.M. Hor, R.O. Loutfy, Chem. Phys. **127**, 451 (1988)
- [Pop99a] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (2nd Ed.), S. 390ff, Clarendon Press, Oxford (1999)
- [Pop99b] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (2nd Ed.), S. 240ff, Clarendon Press, Oxford (1999)
- [Pop99c] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (2nd Ed.), Kap. II.E.3, Clarendon Press, Oxford (1999)
- [Pop99d] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (2nd Ed.), S. 202ff, Clarendon Press, Oxford (1999)
- [Pop99e] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (2nd Ed.), Kap. III.A.2, Clarendon Press, Oxford (1999)
- [Por01] H. Port, 3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung im Juli 2001
- [Pra90] V. Prabhakar, S.R. Forrest, J.P. Lorenzo, K. Vaccaro, IEEE Photonics Technol. Lett. **2**, 724 (1990)
- [Pre92] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge (1992)
Vollständige Online-Ausgabe als pdf-Datei unter: <http://www.nr.com>
- [Rai96] T. Rais, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1996)
- [Raj98] A. Rajagopal, C.I. Wu, A. Kahn, J. Appl. Phys. **83**, 2649 (1998)
- [Ray99] K. Ray, S.P. Ananthavel, D.H. Waldeck, R. Naaman, Science **283**, 814 (1999)
- [Rei95] N.M. Reinacher, M.S. Brandt, M. Stutzmann, Mat. Sci. Forum **196-201**, 1915 (1995)
- [Rei96] N.M. Reinacher, M.S. Brandt, M. Stutzmann, J. Appl. Phys. **80**, 4541 (1996)
- [Ron91] F.C. Rong, W.R. Buchwald, E.H. Poindexter, W.L. Warren, D.J. Keeble, Sol. State Electron. **34**, 835 (1991)

- [Ros55] A. Rose, Phys. Rev. **97**, 1538 (1955)
- [Sch67] R.B. Schilling, H. Schachter, J. Appl. Phys. **38**, 841 (1967)
- [Sch71] F. Schneider, M. Plato, *Elektronenspin-Resonanz*, Verlag Karl Thiemig, München (1971)
- [Sch94] D. Schlettwein, N.R. Armstrong, P.A. Lee, K.W. Nebesny, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **263**, 161 (1994)
- [Sch97] U. Schuhmacher, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1997)
- [Sch98] M. Schulte, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1998)
- [Sch99] R. Schlaf, P.G. Schroeder, M.W. Nelson, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny, N.R. Armstrong, J. Appl. Phys. **86**, 1499 (1999)
- [Sch00] J.H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, Nature **403**, 408 (2000)
- [Sch01] R. Scholz, Institut für Physik, Universität Chemnitz, persönliche Mitteilung im Juli 2001
- [Sea92] C.H. Seager, E.L. Venturini, W.K. Schubert, J. Appl. Phys. **71**, 5059 (1992)
- [She95] Z. Shen, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M. Ziari, W.H. Steier, Chem. Phys. Lett. **236**, 129 (1995)
- [She97] Z. Shen, S.R. Forrest, Phys. Rev. B **55**, 10578 (1997)
- [Sho52] W. Shockley, W.T. Read Jr., Phys. Rev. **87**, 835 (1952)
- [Sil80] E.A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Springer Series in Solid-State Sciences 16, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [Sil80a] E.A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Kap. 5.11, Springer Series in Solid-State Sciences 16, Springer Verlag, Berlin (1980)
- [Sim71a] J.G. Simmons, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1987 (1971)
- [Sim71b] J.G. Simmons, J. Phys. Chem. Solids **32**, 2581 (1971)
- [Sin74] J. Singh, H. Baessler, phys. stat. sol. (b) **63**, 425 (1974)
- [Sli90] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd Ed., Springer Series in Solid-State Sciences 1, Springer Verlag, Berlin (1990)
- [Sol76] I. Solomon, Sol. State Commun. **20**, 215 (1976)

- [So88] F.F. So, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. **63**, 442 (1988)
- [So88a] F.F. So, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **52**, 1341 (1988)
- [So91] F.F. So, S.R. Forrest, Phys. Rev. Lett. **66**, 2649 (1991)
- [Soo98] Z.G. Soos, M.H. Hennessy, G. Wen, Chem. Phys. **227**, 19 (1998)
- [Sta82] J.P. Stagg, J. Appl. Phys. **53**, 3680 (1982)
- [Stö93] F. Stölzle, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1993)
- [Sta85] M. Stavola, J.M. Parsey Jr., S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, M.S.S. Young, Appl. Phys. Lett. **46**, 506 (1985)
- [Sti95] B. Stich, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, J. Appl. Phys. **77**, 1546 (1995)
- [Stu00] M. Stutzmann, M.S. Brandt, M.W. Bayerl, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 1 (2000)
- [Sze81] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., Wiley, New York (1981)
- [Tan94] K. Tanaka, S. Nishio, Y. Matsuura, T. Yamabe, Synth. Metals **64**, 209 (1994)
- [Tho76] D.D. Thomas, L.R. Dalton, J.S. Hyde, J. Chem. Phys. **65**, 3006 (1976)
- [Toy70] S. Toyotomi, K. Morigaki, Sol. State Commun. **8**, 1307 (1970)
- [Umb91] E. Umbach, Progr. Surf. Sci. **35**, 113 (1991)
- [Umb96] E. Umbach, M. Sokolowski, R. Fink, Appl. Phys. A **63**, 565 (1996)
- [Umb98] E. Umbach, K. Glöckler, M. Sokolowski, Surf. Sci. **402-404**, 20 (1998)
- [Urb98] P. Urbach, F. Felbier, A. Sörensen, W. Kowalsky, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1660 (1998)
- [Vra01] I. Vragović, R. Scholz, M. Schreiber, Europhys. Lett., in Druck, (2001)
- [Vui94] D. Vuillaume, D. Deresmes, D. Stiévenard, Appl. Phys. Lett. **64**, 1690 (1994)
- [Wah61] H. Wahlquist, J. Chem. Phys. **35**, 1708 (1961)
- [Wat93] M. Wattenbach, H. Alexander, phys. stat. sol. (a) **138**, 607 (1993)

- [Wei94] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley, New York (1994)
- [Wei96] C. Weinzierl, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1996)
- [Wie92] R. Wiesendanger, I.V. Shvets, D. Bürgler, G. Tarrach, H.-J. Güntherodt, J.M.D. Coey, *Ultramicroscopy* **42-44**, 338 (1992)
- [Wim98] T. Wimbauer, M.S. Brandt, M.W. Bayerl, N.M. Reinacher, M. Stutzman, D.M. Hofmann, Y. Mochizuki, M. Mizuta, *Phys. Rev. B* **58**, 4892 (1998)
- [Wri61] G.T. Wright, *Sol. State Electron.* **2**, 165 (1961)
- [Wu97] C.I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 43 (1997)
- [Xio93] Z. Xiong, D.J. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 352 (1993)
- [Xio95a] Z. Xiong, D.J. Miller, *J. Appl. Phys.* **77**, 5201 (1995)
- [Xio95b] Z. Xiong, D.J. Miller, *J. Appl. Phys.* **78**, 4895 (1995)
- [Zan91] D.Y. Zang, F.F. So, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 823 (1991)
- [Zel88] Y.B. Zel'dovich, A.L. Buchachenko, E.L. Frankevich, *Sov. Phys. Usp.* **31**, 385 (1988)

Lebenslauf

Name: Thomas Jürgen Rais
Geburtsdatum: 21. September 1968
Geburtsort: Marbach am Neckar
Eltern: Peter Rais und Irene Rais, geb. Rauschnabel
Familienstand: verheiratet mit Christina Rais, geb. Klafsky

Ausbildung:

1975 - 1978 Grundschule in Marbach am Neckar
1978 - 1988 Friedrich-Schiller-Gymnasium in Marbach am Neckar
5/1988 Abitur
1988 - 1989 Grundwehrdienst
1989 - 1996 Physikstudium an der Universität Stuttgart
1995 - 1996 Diplomarbeit am 2. Physikalischen Institut der
Universität Stuttgart
1996 - Juli 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am 2. Physikalischen
Institut der Universität Stuttgart,
Anfertigung der Dissertation

Mein herzlicher Dank gilt folgenden Personen:

- Herrn Prof. G. Denninger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Ich habe dabei besonders geschätzt, daß ich durch seine hervorragenden Kenntnisse auch weit über die Physik hinaus (z.B. Programmierung, Elektronik u.v.a.) viel von ihm lernen konnte und dabei noch große Freiheiten in der Gestaltung meines Arbeitsgebietes hatte.
- Herrn Prof. J. Wrachtrup, der freundlicherweise dazu bereit war, den Mitbericht dieser doch etwas umfangreicheren Arbeit zu übernehmen.
- Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die hervorragende Zusammenarbeit auch über die einzelnen Aufgabengebiete hinweg und die tolle Stimmung im Labor. Besonders möchte ich hier die langjährigen Wegbegleiter erwähnen, die in dieser Zeit weit mehr als gute Arbeitskollegen geworden sind: Hans-Jürgen Kümmerer, Daniel Reiser, Markus Schulte, Marcus Vidal und Christian Weinzierl.
- Ute Schuhmacher und Markus Schulte, die im Rahmen ihrer Diplomarbeit zum Fortschritt des Themas beigetragen haben und Ulrike ???, die das durch ihre Lehramtsarbeit tat.
- Hermann Neumann, Andreas Heidebrecht und Heinz Erhardt, die immer aufopferungsvoll den Betrieb der Rechner und Drucker sichergestellt haben.
- Den Herren Prof. N. Karl, Dr. H. Port, Michael Münch und Stephan Hirschmann vom 3. Physikalischen Institut, die mir besonders durch ihre Kenntnisse über organischen Materialien geholfen haben, aber auch durch die Bereitstellung von PTCDA und der Aufdampfanlagen.
- Herrn Prof. Zahn, Herrn Dr. Kampen und Frau Georgetta Salvan vom Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz und den Herren Prof. Kowalsky und Achim Böhler vom Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig. Sie haben einige Zeit und Mühe investiert, um für mich Proben unter speziellen Bedingungen herzustellen, die in Stuttgart nicht realisierbar waren.
- Allen Mitarbeitern des Instituts, daß sie mir stets gerne durch Diskussionen, Ratschläge oder das Ausleihen von Geräten weitergeholfen haben. Mein besonderer Dank gilt Ulrike Offenbeck, die auch durch die geöffnete Sekretariatstüre ihre Hilfsbereitschaft und Offenheit für die Anliegen der Mitarbeiter dokumentierte.

- Allen Mitarbeitern der Werkstätten (Mechanik, Elektronik, Tieftemperatur, Glastechnik, Elektro), die durch ihr Können und Mitplanen viele der experimentellen Methoden erst möglich gemacht haben. Mit ihnen habe ich sehr gerne zusammengearbeitet und daraus auch viel gelernt.
- Meinen Eltern, daß sie mich in meiner Berufswahl unterstütz haben und mir das Studium ermöglichten.
- Besonders meiner Frau Christina, die mir in schwierigen Phasen durch ihre Liebe und ihr Verständnis sehr geholfen hat. In der Endphase hat sie mir viel abgenommen, damit ich für die Fertigstellung der Arbeit die notwendige Zeit und Ruhe hatte.

