

**Flugzeitmessungen von
Ladungsträgerbeweglichkeiten in
organischen Photoleitern mit hoher
Zeitauflösung**

**Diplomarbeit
von
Abdenbi Naaman**

**Universität Stuttgart
3. Physikalisches Institut
August 2002**

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1. Einleitung	3
2. Theoretische Grundlagen	5
2.2 Beweglichkeit	5
2.3 Der Beweglichkeitstensor	7
2.4 Kristallbaufehler	8
2.5 Flache Haftstellen	8
2.6 Tiefe Haftstellen und Detrapping-Mechanismen	9
2.7 Ladungsträgererzeugung und Prozesse vor der Ladungstrennung	9
2.8 Theorie zur Flugzeitmethode	10
2.9 Zeitkonstanteneffekte	13
2.10 Transmission, Absorption und Optische Dichte	13
2.11 Quantenausbeute	14
2.11.1 Berechnung der Quantenausbeute	14
2.12 Transmissionsgrad und Reflexionsgrad	16
3. Experimentelles und Apparatur	17
3.1 Lichtquellen	17
3.1.1 Der Stickstofflaser	17
3.1.2 Der Koaxialblitz	19
3.2 Aufdampfanlage	20
3.3 Graufilter	21
3.4 Schutzdiode	21
3.5 Das Polieren eines Kristalls	22
3.6 Signalsimulation mit einer Laserdiode	22
3.7 Eichung eines Oszilloskops	23
3.8 Justierung des Monochromators	23
3.9 Spektrometer	24
3.10 Verwendete Kristalle	25
3.12 Probenhalter	26
3.12 Messung der Dicke eines Kristalls	27
3.13 Eichung der Temperatur mit einem Pt1000-Meßwiderstand	27
3.14. Aufbau der elektrischen Meßeinrichtung	28
3.15 Die Flugzeitmethode	29
3.15.1 Erfahrungen mit der Flugzeitmethode	30
3.15.2 Störsignal ohne Kristall	32
3.16 Anordnung zur Messung der Quantenausbeute	33
4. Messungen und Ergebnisse	35
4.1 Terthiophen	35

4.1.1	Qualitative Quantenausbeutemessungen an Terthiophen-Kristallen.....	36
4.1.2	Terthiophen-, Quarz- und Silber-Transmission.....	38
4.1.3	Quantenausbeute des Terthiophen-Kristalls.....	39
4.2	Anthracen.....	41
4.3	2,3-Dimethyanthracen (2,3-DMA).....	47
4.4	OPDON (8-PNP-O12).....	50
4.4.1	Löcher-Transits in OPDON.....	52
4.4.2	Elektronen-Transits in OPDON.....	54
4.4.3	Anstiegszeit der OPDON-TOF-Impulse.....	56
4.5	Tetracen.....	57
4.5.1	Optische Transmission von Tetracen-Flittern.....	58
4.5.2	Piezoelektrische Oszillationen.....	59
4.5.3	TOF-Experimente mit dem Tetracen-Kristall H1.....	61
5.	Zusammenfassung.....	64
	Literaturverzeichnis.....	66

1. Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist, die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern mit der Flugzeitmessung (TOF "time of flight") zu untersuchen. Organische Stoffe werden mehr und mehr verwendet aus dem Grund der Kostengünstigkeit, z.B. können sie bei relativ niedriger Temperatur aus Lösungen abgeschieden werden. Wegen ihrer begrenzten Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerbeweglichkeit können sie nicht mit den klassischen Halbleitern konkurrieren. Sie sind begünstigt da wo keine hohen Leistungen gefordert sind und werden z.B. im Aufbau von Photodioden, Feldeffekttransistoren, Displays und Solarzellen eingesetzt. Geeignete organische Verbindungen werden u.a. aus Steinkohlenteer gewonnen. Kohlenteer ist ein Rohstoff der chemischen Industrie. Die Bestandteile des Teers sind auf mehr als zehntausend organische Stoffe abzuschätzen, davon sind rund vierhundert identifiziert (Naphthalin 10%, Anthracen 1.5%, Tetracen 0.25%, Perylen 0.25%;...). Organische Stoffe besitzen den Vorteil bei großflächigen Anwendungen und auf flexiblen Substraten leicht abscheidbar zu sein.

Organische Stoffe haben Dielektrizitätskonstanten zwischen 3 und 5 und Bandlücken im Bereich 2 bis 4 eV (typische anorganische Halbleiter 0.6-1.5 eV), typische Ladungsträgerbeweglichkeiten von einigen cm^2/Vs bei Zimmertemperatur (vergleichbar dem amorphen Silizium). Bei tiefen Temperaturen sind die Beweglichkeiten in reinen Kristallen höher: bis zu $\mu^+ = 55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 120K im Fall von Durol [9] oder $\mu^- = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 40K im Fall von Perylen [11] (Silizium $\mu^- = 1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu^+ = 480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Zimmertemperatur [7]). Sowohl die effektive als auch die mikroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit ist temperaturabhängig. Im Bändermodell ist $\mu \sim T^{-n}$ ($1 < n < 3$) und im Polaronen-Hüpfmodell ist $\mu \sim T^{-n} \cdot \exp(-E_a/kT)$ wobei E_a die modellabhängige Polaronenbindungsenergie und $0 < n < 1.5$ je nach Modell sind [8]. Die Beweglichkeit ist anisotrop und wird von flachen Haftstellen beeinflusst. Organische Stoffe können zum Analysieren der Haftstellen gezielt dotiert werden [10].

Um die Ladungsträgerbeweglichkeit mit der TOF-Methode zu messen, wird eine möglichst planparallele Kristallscheibe auf beiden Seiten mit Silberelektroden bedampft. Die Silberschicht soll lichtdurchlässig sein. Wird an dem Kristall ein elektrisches Feld von typisch 10 kV/cm angelegt und die Probe mit einem gepulsten Laser an der Vordersilberschicht bestrahlt, so werden Ladungsträgerpaare erzeugt (Elektronen und Löcher) und das eine oder das andere Vorzeichen wird je nach Spannungspolarität zu der Messelektrode beschleunigt. Dabei erreichen die Ladungsträger bei tiefen Temperaturen eine Driftgeschwindigkeit von über 10^6 cm/s . Das Strom-Signal wird durch einen Meßwiderstand in eine Spannung umgesetzt, die am Oszilloskop gemessen werden kann. Aus der Transitzeit τ , Dicke des Kristalls d und der Spannung U wird die Beweglichkeit mit Hilfe der Gleichung $\mu = d^2/\tau \cdot U$ ausgerechnet.

Aus der Flugzeitmethode kann man vieles über Mechanismen und Prozesse der Ladungsentstehung und Trennung lernen, die sich in einem Kristall ereignen. Hierzu

zählen Temperaturabhängigkeit und Anisotropie der Ladungsträgerbeweglichkeit, Elektron- bzw. Loch-Erzeugung und Rekombination, Haftstellenkonzentrationen, Haftstellentiefen und die Aufklärung des zutreffenden Transportmodells, einem Band- oder einem Hüpfmodell.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Photoleiter

Ein Photoleiter ist ein Festkörper, der durch Anregung mit einer geeigneten Photonenenergie (Lichtwellenlänge) leitend wird. Die Ursache dieses Phänomens ist, daß ein Elektron im Valenzband ein Photon mit der Energie $h\nu > \Delta E_g$ (1-4eV) absorbiert und über eine verbotene Zone ΔE_g hinweg ins Leitungsband übergeht. Es lässt im Valenzband ein positives Loch zurück. Die erzeugte Ladungsträger (Elektronen und Löcher) sind die Ursache dieser elektrischen Leitung und beeinflussen die Grundleitfähigkeit des Photoleiters [12].

2.2 Beweglichkeit

Die Beweglichkeit ist durch die Gleichung :

$$\mu = v/E \quad (2.2.1)$$

definiert, wobei v der Betrag des Driftgeschwindigkeitsvektors und E das elektrische Feld sind.

Die elektrische Leitfähigkeit ist durch die Summe der Leitfähigkeitsbeiträge der Elektronen und der Löchern gegeben :

$$\sigma = ne\mu^- + pe\mu^+ \quad (2.2.2)$$

wobei n und p die Konzentrationen der Elektronen bzw. der Löcher sind [7].

Die allgemeinste vektorielle Form des Ohmschen Gesetzes ist :

$$\mathbf{j} = \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{E} \quad (2.2.3)$$

\mathbf{j} ist die Stromdichte ($d\mathbf{I} = \mathbf{j} dA$) und $\underline{\underline{\sigma}}$ ist der Leitfähigkeitstensor, s. z.B. [8].

Ladungsträgertransport erfolgt allgemein durch bewegliche geladene Teilchen. In organischen Molekülkristallen führt die schwache intermolekulare Wechselwirkung (van der Waals W.W.) dazu, daß die Transferintegrale, die die Bandbreite bestimmen, [11] klein sind. Durch sehr effiziente Streuung ist auch die freie Weglänge, die ein Ladungsträger zwischen aufeinanderfolgenden Gitterstößen zurücklegt, bei Raumtemperatur klein, nämlich in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Dies behindert den Ladungstransport, s. z.B. [8].

Der Ladungsträgertransport in anorganischen Halbleitern erfolgt wesentlich über die kovalenten Bindungen der Einzelatome; allerdings gibt es auch gute anorganische elektrische Isolatoren.

In hoch reinen organischen Kristallen nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Regel mit sinkender Temperatur zu [12], im Gegensatz zum Verhalten in ungeordneten oder verunreinigten organischen Halbleitern.

Im Bändermodell ist:

$$\mu \sim T^{-n} \quad (1 < n < 3) \quad (2.2.4)$$

In Polaronen-Hüpfmodellen ist einem solchen Term ein thermischer Aktivierungsterm überlagert:

$$\mu \sim T^{-n} \exp(-E_a/kT) \quad 0 < n < 1.5 \quad (2.2.5)$$

E_a ist die modellabhängige Polaronenbindungsenergie.

In unreinen Systemen treten Defekte auf, die die mikroskopische (intrinsische) Beweglichkeit μ_0 streckenweise reduzieren und damit zu einer effektiven makroskopischen Beweglichkeit μ_{eff} führen ($\mu_{\text{eff}} = \theta \cdot \mu_0$, $\theta < 1$).

Die Verhältnisse in ungeordneten Materialien kann man durch Leitungs- und Valenzbänder im Mottischen Modell beschreiben. Wegen der Defekte entstehen energetische Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband, in denen die Wellenfunktion lokalisiert ist, aber die Wellenfunktion im Valenz- und Leitungsband ist delokalisiert. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird durch das Mottische Gesetz beschrieben:

$$\mu = T^{-n} \exp(-T_0/T)^p \quad (2.2.6)$$

mit $p = 1/(d+1)$ für den d-dimensionalen Fall. T_0 ist von der Zahl der Zustände in der Nähe der Fermi-Energie abhängig. T^{-n} ist von dem verwendeten Modell abhängig und kann z.B. durch die Perkolationstheorie bestimmt werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in reinen Kristallen nimmt nach dem Bändermodell mit zunehmender Temperatur ab, während sie nach dem Polaronen-Hüpfmodell zunimmt. Damit ist es möglich, Rückschlüsse auf den jeweiligen Ladungsträgertransportmechanismus zu ziehen [8].

Keller und Rast führten gegen die Anwendung des Bändermodells das Argument an, daß bei Beweglichkeiten unter $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ die mittlere freie Weglänge weniger als 1 Angström betrage und daher Ladungsträger mit Beweglichkeiten um $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nicht als delokalisierte Blochzustände zu beschreiben seien, s. z.B. [11].

Die Herleitung des Bändermodells fordert einerseits eine kleine Elektron-Phonon-Kopplung, und andererseits wegen der Unschärferelation, eine kleinere Energieverschmierung als die Bandbreite, d.h. $W > \hbar/\tau$, damit diskrete k-Zustände definiert sind; τ ist die Relaxationszeit der Ladungsträger zwischen zwei Streuprozessen mit der

mittleren freien Weglänge $\lambda = v \tau$. Für schmale Bänder ($W < k_B T$) ist $v_{\max} = Wa/2\hbar$ (mit der Näherung eines kosinusförmigen Bandes der Breite W , $a =$ Gitterkonstante) damit folgt aus:

$$W = 2\hbar \cdot \lambda_{\max}/a \cdot \tau \quad (v_{\max} = \lambda_{\max}/\tau) \quad (2.2.7)$$

und $W \cdot \tau \geq \hbar \quad (2.2.8)$

die Bedingung $\lambda_{\max} \geq a/2 \quad (2.2.9)$

d.h. die mittlere freie Weglänge muss gross gegenüber der Gitterkonstante sein. hieraus folgt eine untere Grenze für die Beweglichkeit ($\mu > ea^2W/\hbar k_B T$) [17]. Für organische Molekülkristalle mit $a = 0.7\text{nm}$ und Bandbreite $W = 10\text{mV}$ bekommt man bei $T = 300\text{K}$ für das Bändermodell eine Beweglichkeit von $\mu > 7\text{cm}^2/\text{Vs}$ [18].

2.3 Der Beweglichkeitstensor

Im dreidimensionalen Raum kann ein Tensor, T , N -ter Stufe als Grösse definiert werden, die 3^N Komponenten $T_{ijk\dots}$ (mit N Indizes) besitzt und die sich unter der Wirkung einer orthogonalen Transformation A der Koordinaten nach dem folgenden Schema transformiert [5]:

$$T'_{ijk\dots} = \sum_{l,m,n,\dots} a_{il} a_{jm} a_{kn} \dots T_{lmn\dots} \quad (2.3.1)$$

wobei die a_{il} die Komponenten der orthogonalen Transformation A sind. Ein Skalar ist demnach ein Tensor nullter Stufe. Ein Tensor erster Stufe hat drei Komponenten (Vektor), die sich gemäß

$$T'_i = \sum_j a_{ij} T_j \quad (2.3.2)$$

transformieren. Schliesslich transformieren sich die neun Komponenten eines Tensors zweiter Stufe (Matrix) wie :

$$T'_{ij} = \sum_{k,l} a_{ik} a_{jl} T_{kl} \quad (2.3.3)$$

Durch ein angelegtes elektrisches Feld werden Ladungsträger in einem Kristall auf eine mittlere Driftgeschwindigkeit v beschleunigt, die sich unmittelbar, d.h. nach einigen Gitterkonstanten einstellt. Wegen der Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Gitter und wegen der Streuprozesse mit den Molekülen im Kristall wird die Richtung des Geschwindigkeitsvektors beeinflusst. Der Driftgeschwindigkeitsvektor ist nicht mehr parallel zum elektrischen Feld und deshalb ist die Beweglichkeit μ ($v = \mu E$) kein Skalar sondern ein Tensor zweiter Stufe.

Im allgemein ist die Beweglichkeit anisotrop. Je nach Kristallsymmetrie sind im jeweiligen kristallographischen Koordinatensystem einige Tensorkomponenten null. Um den Beweglichkeitstensor zu bestimmen, muss man im Fall eines triklinen Kristalls mindestens 6 unabhängige Komponenten, im Fall eines monoklinen Kristalls 4 unabhängige, im Fall eines rhombischen Kristalls 3 unabhängige, messen [13].

2.4 Kristallbaufehler

Ein idealer Kristall ist eine ideale Beschreibung eines aus dreidimensionalen periodisch geordneten Elementarzellen zusammengesetzten Festkörpers.

Eine primitive Elementarzelle ist eine Zelle mit dem kleinstmöglichen Volumen, die durch die Einheitsvektoren aufgespannt wird [7].

Die im Kristall-Labor der Universität Stuttgart gezüchteten organischen Kristalle erreichen mit Hilfe unterschiedlicher Reinigungsverfahren einen hohen Grad der Reinheit. Trotzdem werden solche Kristalle immer noch Fehler enthalten, die die Ladungsträger-Beweglichkeit beeinträchtigen können.

In unserem Fall wurden organische Molekülkristalle studiert, in denen nur van der Waals-Kräfte für den Zusammenhalt der Moleküle verantwortlich sind. Die van der Waals-Bindung entsteht zwischen neutralen Molekülen, die abgeschlossene Elektronenschalen besitzen und deshalb nur schwache Bindungen durch induzierte Dipolmomente mit anderen Moleküle ausbilden können [15]. Manche Eigenschaften des Kristalls, die von Baufehlern beeinflusst werden, wie Festigkeit oder elektronische Eigenschaften, sind störungsempfindlich. Andere dagegen, wie Dichte und Lichtbrechung, sind störungsunempfindlich.

Chemische Defekte sind Fremd-Moleküle oder Atome im Kristall, die als Haftstellen die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kristall beeinflussen. Mit einer Reinheit von 1ppm hat man in einem 1cm^3 Kristall von 10^{22} Molekülen immer noch 10^{16} Fremdmoleküle.

Bei den physikalischen Defekten kann man zwischen Punktdefekten (Schottky- und Frenkel-Fehlordnung), Liniendefekten (Stufenversetzung, Schraubenversetzung) und Flächendefekten (Kleinwinkelkorngrenze, Stapelfehler, Zwillingsgrenze) unterscheiden [16].

Von den Erscheinungen, die die dreidimensional periodische Ordnung des Gitters durchbrechen, sind innere Spannungen, Phononen, Elektronenstörstellen, Exzitonen und andere Quasiteilchen, Farbzentren, Agglomerate, Ausscheidungen, Kristalloberflächen, Grenzflächen, Mikrokristallite zu nennen [13].

2.5 Flache Haftstellen

Flache Haftstellen sind Haftstellen, die die Ladungsträger während des Transits mehrfach einfangen, die Transitzeit wird wesentlich verlängert, aber die Ladungsträger können thermisch befreit werden. Bei einer Temperaturerhöhung werden durch thermische Energiezufuhr die Ladungsträger schneller befreit; die Transitzeit wird damit kürzer.

2.6 Tiefe Haftstellen und Detrapping-Mechanismen

Tiefe Haftstellen sind Haftstellen, die die Ladungsträger länger als eine charakteristische Zeit z.B. die trapfreie Transitzeit einfangen. Sie haben so tiefe Energieniveaus, daß eine thermische Befreiung nicht mehr innerhalb der Transitzeit erfolgen kann.

Die Befreiung der Ladungsträger von diesen Haftstellen kann durch verschiedene Detrappingsmechanismen beschrieben werden, insbesondere durch Photonen-Absorption oder thermische Anregung, die durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben wird. Die optische Befreiung von Ladungsträgern aus gefüllten Haftstellen ins Leitungs- oder ins Valenzband kann benutzt werden, um die Valenzbandbreite zu bestimmen.

Auch Exziton-Exziton-Wechselwirkung kann zur Befreiung von getrappten Ladungsträgern führen. Die Lebensdauer des getrappten Ladungsträgers ist von der Haftstellen-Energietiefe E_t abhängig, die im Fall von Elektronen gegeben ist durch :

$$\tau_t^{-1} = \nu \cdot \exp[(E_c - E_t)/kT] \quad (2.6.1)$$

wobei ν der Frequenzfaktor und E_c das Energie-Niveau des Leitungsband sind.

Aus der Betrachtung eines detaillierten Gleichgewichts zwischen Haftstellen-Einfang und -Befreiung kann man den Frequenzfaktor $\nu = N_c \cdot v \cdot \sigma$ abschätzen (siehe [14] S.430), wobei N_c die Zustandsdichte innerhalb kT bis zur Leitungsbandkante, v die thermische Geschwindigkeit des freien Elektrons und σ der Wirkungsquerschnitt des Traps sind.

Aus dem TSC-Spektrum (TSC: Thermally Stimulated Current) von Anthrazen mit Löcher-Injektion aus einem CuI-I₂-Kontakt wurde $\nu = 1.5 \cdot 10^9 \text{s}^{-1}$ gefunden [14]; mit diesem Wert wurde mit Hilfe der Gleichung (2.6.1) $(E_v - E_t) = 0.63 \text{eV}$ ausgerechnet. Der Frequenzfaktor ist sehr klein verglichen mit der Frequenz $10^{12} - 10^{13} \text{s}^{-1}$ der Gitterschwingungen. Die Lebensdauer der getrappten Ladungsträger in diesem Fall beträgt 59s ($kT_{Zi.T.} = 1/40 \text{eV}$). Für die Befreiung der Ladungsträger innerhalb einer Transitzeit von 50µs braucht man mindestens einen Energie-Zufuhr von $2,25kT_{Zi.T.}$.

2.7 Ladungsträgererzeugung und Prozesse vor der Ladungstrennung

Bei organischen Kristallen ist ein direkter Übergang ins Leitungsband durch Lichtabsorption nicht beobachtbar. Die Ladungstrennung-Prozesse gelingen über den sogenannten

Charge-Transfer-Zwischen-Zustand (CT), bei denen Elektron und Loch um eine oder wenige Gitterkonstanten getrennt werden, sich aber im Bereich ihrer Coulomb-Wechselwirkung ($> kT$) befinden.

Bestrahlt man die Oberflächen-Schicht eines Kristalls mit Licht geeigneter Wellenlänge, dann wird es dort absorbiert; es entstehen Exzitonen, die danach entweder strahlungslos in den Grundzustand zerfallen oder in die nächsten benachbarten Schichten diffundieren. Der Diffusion eines exzitonic gebundenen Elektron-Loch-Paars könnte folgen einer-seits Paar-Rekombination andererseits Elektron-Loch-Trennung insbesondere in einem Raumladung-sfeld. Während des Ladungstransports zu den Elektroden geht ein Teil der frei beweglichen Ladungen, bei nicht ausreichend grossen Felder, durch Ladungsträger-Rekombination oder in Haftstellen verloren, der Rest erreicht die Elektrode, s. z.B. [19].

Als Charge-Transfer-Exiton wird ein angeregter Zustand bezeichnet, bei dem das Elektron und das Loch nicht mehr am selben Molekül lokalisiert sind, sondern das Elektron hüpft bei der Anregung zu einem Nachbarmolekül, aber es gibt immer noch Wechselwirkung mit dem zurückgebliebenen Loch [14]. Die Bewegung eines Exzitons durch einen Kristall bedeutet Energie-Transport, jedoch nicht Ladungstransport.

Die Erzeugung freier Ladungsträger kann auch durch Photoinjektion von Elektronen oder Löchern aus einer Metallelektrode ins Leitungs- bzw. ins Valenz-Band erfolgen.

2.8 Theorie zur Flugzeitmethode

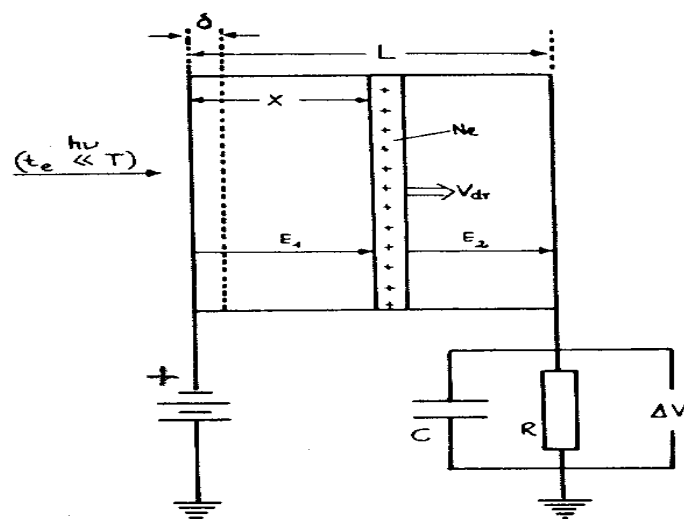


Abb. 2.8.1 Prinzip der Flugzeitmethode [20].

Die Flugzeitmethode zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeiten wurde von Kepler und LeBlanc entwickelt. Sie beruht auf der oszilloskopischen Aufnahme des Ladungsträgertransits in Stoffen mit sehr geringe Dunkelleitfähigkeit. Die Bedingungen für den Einsatz dieser Methode (auch Puls-Methode genannt) sind : $t_e \ll \tau$ und $\delta \ll L$,

wobei t_e die Pulszeit, τ die Transitzeit, L die Kristalldicke und δ die Eindringtiefe des Lichtes in den Kristall sind.

Bestrahlt man einen Kristall mit einem kurzen Lichtpuls geeigneter Lichtwellenlänge, dann wird eine dünne Ladungsträgerschicht von N Elektronen oder Löchern, je nach Polarität unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes $E = -U/L$, zu der gegenüberstehenden Elektrode wandern. Wegen der Abwanderung ändert sich das Feld zwischen den beiden Elektroden und der Schicht. Man erhält:

$$E_1(x) = E - (1-x/L) Ne/\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A \quad (2.8.1)$$

$$E_2(x) = E + (x/L) Ne/\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A \quad (2.8.2)$$

wobei x der Abstand an der die Ladungsträgerschicht steht und E_1 die Feldstärke zwischen der Vorderelektrode und der Ladungsträgerschicht, E_2 die Feldstärke zwischen der Ladungsträgerschicht und der entgegengesetzten Elektrode, A die Schichtfläche, ε_0 die Dielektrizitätskonstante und ε die relative Dielektrizitätszahl sind.

Die Ladungsträgerkonzentration muss klein genug sein, damit das Feld der Ladungsträgerschicht gegenüber dem elektrischen Feld E vernachlässigbar ist ($Ne/\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A \ll E$), und das elektrische Feld unverändert bleibt.

Dann kann man aus der Gleichungen $L = v \cdot \tau$, $E = U/L$ und $v = \mu \cdot E$ die Beweglichkeit auswerten als:

$$\mu = L^2/\tau \cdot U \quad (2.8.1)$$

Die Bedingung für einen echten Transit ist die Gleichung $\tau \cdot U = \text{konst.}$, d.h. je grösser die Spannung U ist, desto kleiner wird die Transitzeit τ . Die Gerade $\tau^{-1}(U)$ muss darüber hinaus durch den Nullpunkt gehen, gleichbedeutend mit der Abwesenheit von Raumladungsfeldern.

Um die Transitzeit zu messen, wird die Strom-Integrationsmethode oder die direkte Strommeß-Methode verwendet. Bei der ersten muss die Zeitkonstante $RC \gg \tau$ (C enthält die Kapazität der Probe -einige pF- und die der Leitung und eventuell eines Integrationskondensator, etc).

Bei der zweiten Methode muss die Zeitkonstante $RC \ll \tau$, d.h. der Messwiderstand R muss möglichst klein sein.

Für den zweiten Fall, der üblicherweise verwendet wird, nimmt das Transit-Signal verschiedene Formen an, wie unten im Bild gezeigt ist.

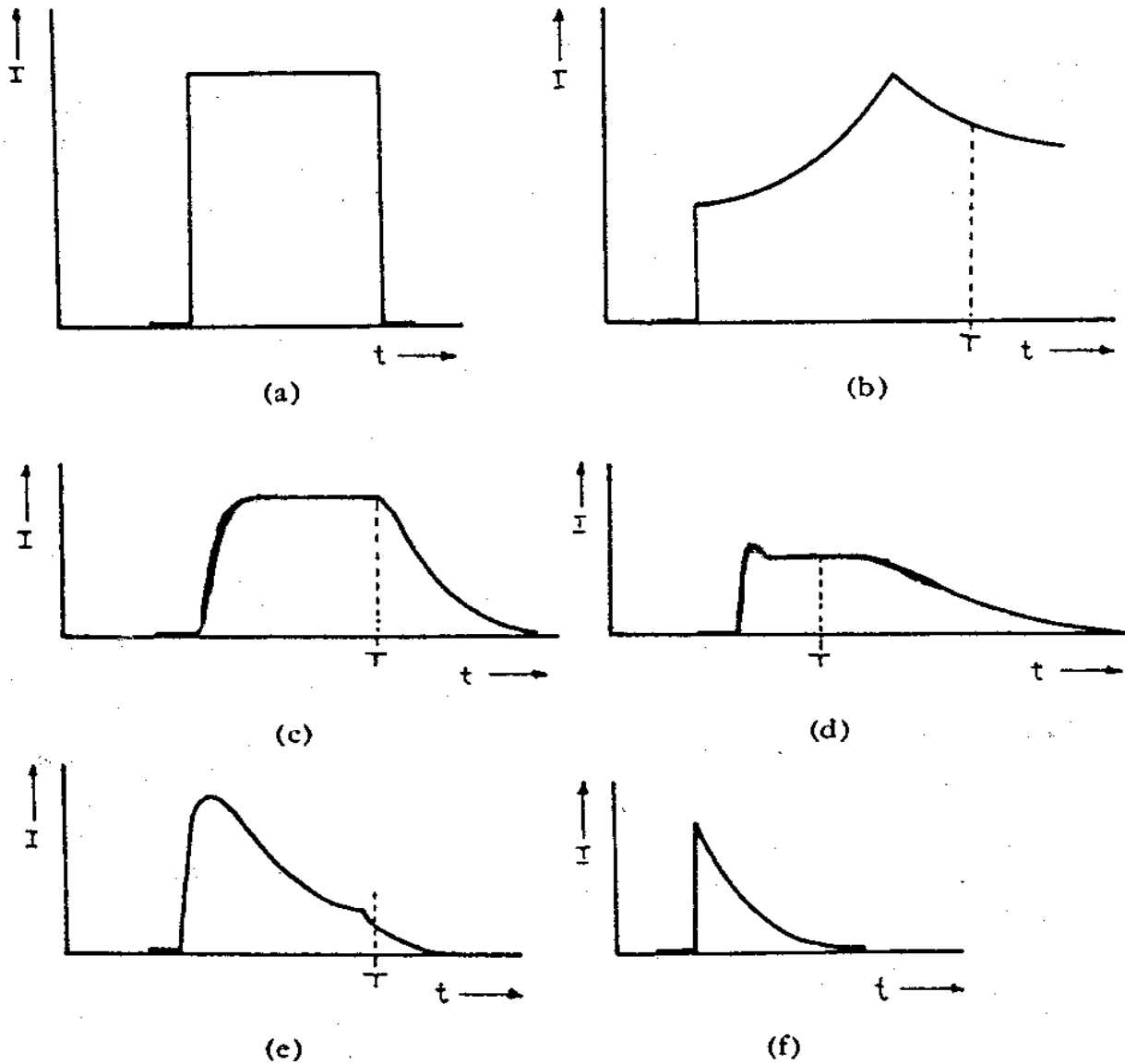


Abb.2.8.1 zeigt verschiedene Transitformen [20]

- Abb.2.8.1a. zeigt ein ideales Transitsignal ($RC = 0$) ohne Trapping.
- b. Der Strom ist raumladungsbeschränkt ($Ne/\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A$ ist nicht mehr gegen E vernachlässigbar); die Transitzeit τ_r ist kürzer als ohne Raumladungen ($\tau > \tau_r \geq 0.79\tau$). Das kann man vermeiden, indem man die Intensität des Lasers reduziert.
- c. Die Ladungsträger erreichen die Messelektrode, aber es gibt einen langsamen Anstieg und Abfall wegen der RC -Zeitkonstante.
- d. Flache Haftstellen verringern die freie Ladungsträger-Konzentration, indem die Ladungsträger während des Transits mehrmals eingefangen werden, was zu einer Verlängerung der Transitzeit führt.

e. Bei Vorliegen tiefer Haftstellen, aber mit der Bedingung $\tau_d \approx \tau$ (τ_d ist die Lebensdauer der Ladungsträger bis sie in tiefen Haftstellen eingefangen werden) erreicht noch ein gewisser Teil der Ladungsträger die Messelektrode.

f. Wegen tiefer Haftstellen einer solchen Konzentration, daß $\tau_d < \tau$ ist, sinkt die Ladungsträgerkonzentration so stark exponentiell ab, daß keine Ladungsträger mehr die Gegen-Elektrode erreichen.

Zusätzlich zu diesen Signalformen gibt es noch eine dreieckige Signalform. Wenn der Kristall eine Transmission des Lasers zulässt, entstehen in verschiedenen Tiefen Ladungsträger; die Überlagerung der Ströme der gleichen Ladungsträgerkonzentrationen aus diesen verschiedenen Tiefen führt zu dieser dreieckigen Signalform.

2.9 Zeitkonstanteneffekte

Leitungen haben verteilte Kapazitäten und diese wirken für nicht zu schnelle Signale wie ein einzelner Kondensator C. Sie brauchen genauso wie ein Kondensator, während der Messung des Signals, eine Zeit τ um aufgeladen bzw. entladen zu werden.

Das Aufladen des Kondensators geht hier über einen in Serie geschalteten Eingangswiderstand, aber das Entladen über den parallelgeschalteten Eingangswiderstand des Verstärkers oder des FET-Tastkopfes.

Man muss mit einem möglichst kleinen Eingangswiderstand messen, um einen schnellen und steilen Signal-Anstieg und Abfall registrieren zu können.

2.10 Transmission, Absorption und Optische Dichte

Ein Lichtstrahl wird mehr oder weniger, je nach verwendeter Materie, beim Eindringen in diese Materie geschwächt. Innerhalb einer sehr kleinen Schichtdicke dx wird jede Lichtintensität I um einen Bruchteil $dI/I = -\alpha \cdot dx$ geschwächt. Durch Integration folgt das Absorptions- bzw. Lambert-Beer-Gesetz :

$$I(x) = I(0) \cdot \exp(-\alpha x) \quad (2.10.1)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient der Materie (Dimension m^{-1}) ist.

Der Transmissionsgrad einer Schicht ist der Bruchteil der durchgelassenen Lichtes $\exp(-\alpha x)$.

Die optische Dichte ist der Logarithmus des Bruchteils absorbierten Lichtes $\log(1 - e^{-\alpha x})$.

Eine vollständige Theorie der Absorption ist schwierig, weil $\alpha(\nu)$ meist eine sehr komplizierte Funktion der Frequenz ist [21].

2.11 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute $\eta(\lambda)$ eines Stoffes (Kristall, Solarzelle, Photozelle ...) ist die Zahl der erzeugten Ladungsträgerpaare pro auf den Stoff eingestrahelter Photonen.

$$\eta(\lambda) = \frac{n(e)}{n(h\nu)} \quad 0 \leq \eta(\lambda) \leq 1 \quad (2.11.1)$$

$\eta(\lambda)$ ist gleich null, wenn die Photonen mit der Wellenlänge λ nicht ausreichende Energie haben, um ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen ($h\nu < E_{gap}$).

$\eta(\lambda) = 1$, wenn ein Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugen kann. Allerdings tritt dieser Fall nie ein, da verschiedene Prozesse zu einem Verlust von Photonen bzw. zu einer Minderung der Lichtintensität führen, wie z.B. Verluste durch Reflexion, Transmission (im Fall dünner Schichten), Umwandlung von Energie in Wärme, Haftstellen oder Ladungsträgerrekombination.

Die Quantenausbeute ist von der Wellenlänge und von der angelegten Feldstärke abhängig. Sie nimmt i.a. mit zunehmender Feldstärke [23] und abnehmender Wellenlänge (bzw. zunehmender Frequenz) zu [24].

2.11.1 Berechnung der Quantenausbeute

1. Zahl der erzeugten Ladungsträger im Kristall $n(e)$:

$$n(e) = \frac{Q_K}{e} = \frac{\int I \cdot dt}{e} = \frac{\int U_K dt}{R_M \cdot e} \quad (2.11.2)$$

wobei R_M der Meßwiderstand und U_K die am Kristall gemessene Spannung sind. (wenn man einen Verstärker verwendet, muss man die Gleichung (2.11.2) durch die Verstärkungszahl teilen)

2. Zahl der auf die Photodiode treffenden Photonen $n_{PD}(h\nu)$:

Das Strahlbündel wird an der vorderen und teilweise an der hinteren parallelen Fläche des 45° Quarz-Teilers reflektiert.

Die Photozelle hat einen Durchmesser von 2cm, daher treffen alle vom Strahlteiler reflektierten Photonen auf die Fläche, da das Strahlbündel einen Durchmesser von 1cm besitzt.

Das integrierte Signal am Oszilloskop (LeCroy) über einem 1 M Ω -Oszilloskop-Eingang und einem Integrationskondensator der Kapazität C ist :

$$U_{PD} = \frac{Q_{PD}}{C} = \frac{1}{C} \int I_{PD} dt \quad (2.11.3)$$

Die spektrale Empfindlichkeit S_K der Photodiode ist :

$$S_K = \frac{I_{PD}}{P_{PD}} \quad [A/Watt] \quad (2.11.4)$$

I_{PD} ist der Photostrom der Photodiode. Für die Leistung P_{PD} gilt :

$$P_{PD} = \frac{dE}{dt} = \frac{d(n_{PD} \cdot h\nu)}{dt} \quad (2.11.5)$$

Somit ist :

$$Q_{PD} = S_K \int P_{PD} dt = S_K n_{PD} \cdot h\nu \quad (2.11.6)$$

und damit ist die Photonenzahl durch das Saphirfenster der Transmission T_{QF1} an der Photodiode :

$$n_{PD}(h\nu) = \frac{U_{PD} \cdot C \cdot \lambda}{S_K \cdot h \cdot c} \quad (2.11.7)$$

Somit ist $\frac{n_{PD}(h\nu)}{T_{QF1}} = r_{ST} \cdot n_0$ (wobei n_0 die Zahl der aus dem Blitz/Laser kommenden Photonen) die Zahl der am Strahlteiler reflektierten Photonen.

3. Die Zahl der auf den Kristall treffenden Photonen ist :

$$n_K(h\nu) = n_0 T_{ST} T_{QF2} T_{Ag} \quad (2.11.8)$$

T_{ST} ist der Transmissionsfaktor des Strahlteilers ($T_{ST} = 1 - r_{ST}$).

T_{QF1} ist der Transmissionsfaktor des Saphirfensters der Vakuumphotodiode.

T_{QF2} ist der Transmissionsfaktor des Quarzfensters der Kammer.

T_{Ag} ist der Transmissionsfaktor der Silber-Schicht (-Elektrode).

r_{ST} ist der Reflektionsfaktor des Strahlteilers (9% bis 12% , je nach Wellenlänge).

Damit ist die Zahl der auf den Kristall treffenden Photonen :

$$n_K(h\nu) = \frac{n_{PD}}{r_{ST} \cdot T_{QF1}} \cdot T_{ST} \cdot T_{QF2} \cdot T_{Ag} \quad (2.11.9)$$

bzw. da die Transmissionsfaktoren des Quarzfensters und des Saphirfensters gleich sind:

$$n_K(h\nu) = \frac{U_{PD} \cdot C \cdot \lambda \cdot T_{ST} \cdot T_{Ag}}{S_K \cdot h \cdot c \cdot r_{ST}} \quad (2.11.10)$$

Die Quantenausbeute des Kristalls ist damit :

$$\eta = \frac{n(e)}{n_K(h\nu)} = \frac{\int U_K dt \cdot S_K \cdot h \cdot c \cdot r_{ST}}{R_M \cdot e \cdot U_{PD} \cdot C \cdot \lambda \cdot T_{ST} \cdot T_{Ag}} \quad (2.11.11)$$

η ist die Zahl der erzeugten Ladungsträger pro Photon.
Schließlich muss auch noch das Verhältnis des Lichtstrahlquerschnitts zu der elektrisch aktiven beleuchteten Kristallfläche einbeziehen.

2.12 Transmissionsgrad und Reflexionsgrad

Für die Messung der Quantenausbeute verwendet man Quarz-Strahlteiler, deren Transmissionsgrad und Reflexionsgrad gebraucht werden.

Geht ein Lichtbündel durch das Medium 1 (Luft) und durch das Medium 2 (Quarz) unter einem Winkel α zwischen Lichtbündel und dem Lot der Quarz-Fläche, dann wird es je nach dem Winkel α mehr oder weniger reflektiert bzw. transmittiert. Der Intensitäts-Reflektionsgrad g_r und -Transmissionsgrad g_t werden für unpolarisiertes Licht durch die Fresnelsche Formel gegeben [23]:

$$g_r = \left[\frac{(\sqrt{n_{rel}^2 - \sin^2 \alpha} - \cos \alpha)^2}{n_{rel}^2 - 1} \right]^2 + \left[\frac{n_{rel}^2 \cdot \cos \alpha - \sqrt{n_{rel}^2 - \sin^2 \alpha}}{n_{rel}^2 \cdot \cos \alpha + \sqrt{n_{rel}^2 - \sin^2 \alpha}} \right]^2 \quad (2.12.1)$$

$$g_t = \left[\frac{2 \cos \alpha \cdot \sqrt{n_{rel}^2 - \sin^2 \alpha} - 2 \cos^2 \alpha}{n_{rel}^2 - 1} \right]^2 + \left[\frac{2 n_{rel} \cos \alpha}{n_{rel}^2 \cdot \cos \alpha + \sqrt{n_{rel}^2 - \sin^2 \alpha}} \right]^2 \quad (2.12.1)$$

vobei $n_{rel} = n_2/n_1$ der relative Brechungsindex, n_1 der Brechungsindex der Luft und n_2 der Brechungsindex des Quarzes sind.

3. Experimentelles und Apparatur

3.1 Lichtquellen

3.1.1 Der Stickstofflaser

Der Stickstofflaser ist nach dem Prinzip von Salzmann und Strohwald [26] aufgebaut. Auf einer Aluminiumplatte, die auf Masse liegt, liegen Aluminium-Folien der Dicke $50\mu\text{m}$. Darauf liegen 6 Hostaphan (Mylar)-Folien einer Dicke von je $25\mu\text{m}$, die als Dielektrikum dienen. In einem Kupferblock darüber steckt eine Zündkerze. Auf den Hostaphan-Folien liegen 2 Messinglineale je der Länge 50cm , der Breite 5cm und der Dicke 0.5cm . Der Kupferblock ist in der Aluminiumplatte festgeschraubt und dazwischen Teflon als Isolator. Die beiden Messinglineale sind durch einen Widerstand von $5\text{M}\Omega$ verbunden, und an sie wird, durch einen in Serie geschalteten Widerstand von $20\text{M}\Omega$, eine Hochspannung von 15KV angelegt (siehe Abb.3.1b. und Bild.3.1a).

Das Entladen, während einer Zeit t_1 , eines Lineals durch die Funkstrecke ($a=3\text{mm}$) zwischen dem Lineal und der geerdeten Grundplatte, führt zur einer Hochspannungsdifferenz von 15KV zwischen den beiden Linealen. Es folgt daraus eine elektrische transversale Entladung zwischen den beiden Linealen, diese führt entlang des Kanals zur Anregung des Mediums (N_2 -Gas) in einer Gasentladung und damit zur Erzeugung von Inversion. Die Entladung fängt hinten an, wo der Abstand zwischen den Linealen $b=2,3\text{mm}$ ist und endet vorne beim Ausgang, wo der Abstand $c=2,7\text{mm}$ beträgt, während einer Zeit $t_2 > t_1$. Das Ganze ist in einen Stahlbehälter zur elektromagnetischen Abschirmung eingebaut. Der N_2 -Laser hat eine Wellenlänge von 337nm und eine Pulsbreite von $0,6$ bis 1ns .

Das Optimieren der Leistung des Lasers kann durch die Parameter a , b und c erfolgen. Bei festen Parametern kann die Laser-Energie und Pulsdauer durch den N_2 -Gasdruck und die Pulsrate durch den Ladestrom, d.h. durch die angelegte Hochspannung reguliert werden [25].



Bild.3.1a Seitenansicht in den Behälter des N_2 -Lasers. Man sieht die beiden über Ladewiderstände verbundenen Messinglineale und die Zündfunkenstrecke (rechts vorne).

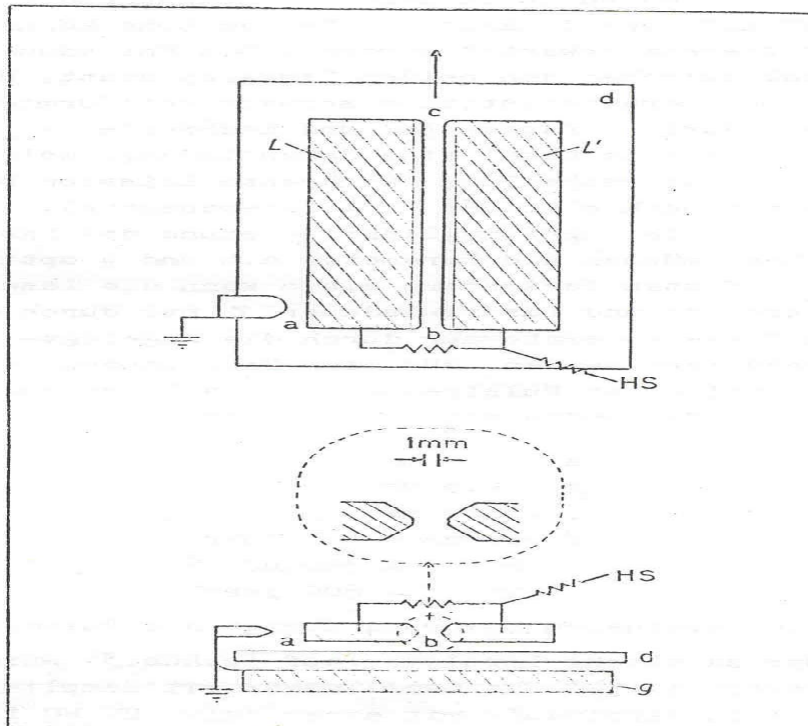


Abb.3.1b Schematische Aufsicht und Seitenansicht des N_2 -Lasers. a ist die Funkenstrecke, die hier seitlich links steht. bc der Laserkanal. HS Hochspannung. LL' die beiden Lineale. G Grundplatte. d Dielektrikum [25].

Laserbehälterfüllung

Zwei bis drei mal den Edelstahlbehälter von den Unreinheiten auspumpen, in dem man den Behälter bis ca. 200 Torr einströmen läßt und dann auspumpt, danach ca. 60 Torr Luft zulassen, weil Luft die Messinglineale oxidiert für eine bessere Funktion sorgt, dann mit Stickstoffgas auf 700 Torr auffüllen.

3.1.2 Der Koaxialblitz

Um Licht mit einem breiten Spektrum zu erzeugen, wird ein Plasma mit dem Blitzverfahren erzeugt. Dabei wird ein induktionsarmes Hochspannungskondensator ($L \approx 40 \text{ nH}$), auch Impulskondensator genannt, mit der Kapazität $0,5 \mu\text{F}$ durch ein Hochspannungsgenerator (15kV) aufgeladen. Ein Draht aus Nickel des Widerstandes $R_{\text{Draht}} = 0,6 \Omega$ sorgt, dass die Entladung nicht sinusförmig hin und her schwingt, sondern aperiodisch abklingt und schnell erfolgt ($I = I_0 \exp(-R_D t / 2L) \exp(i(1/LC - R^2/4L^2)^{1/2} t)$). Je kleiner der Abstand zwischen den beiden Elektroden, desto kürzer werden die Blitzperioden.

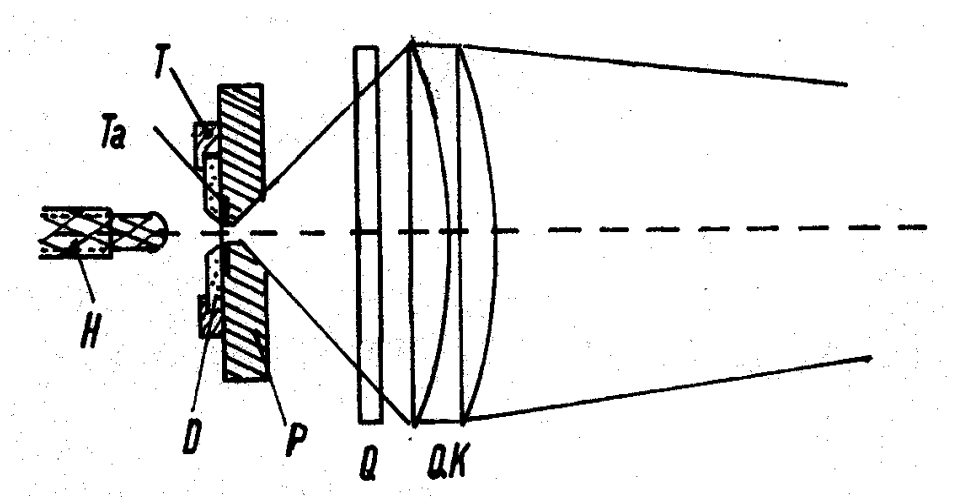


Abb.3.1.2a Funkenstrecke des Blitzes. H: Wolframelektrode, D: Al_2O_3 -Scheibe (Degussit),
P: Tantal-Gegenelektrode (geerdet), Q: Quarzfenster, QK: Quarkondensator [27].

Durch den Zündfunken von der Kathode (Thoriumlegierte Wolfram H) zur Anode (Tantal Ta), wird Luft (70% N_2 ,16% O_2 , ...) ionisiert. Es entsteht für kurze Zeit ein Plasma (von etwa 10000°C) und auch Ozon O_3 , das Gesundheit gefährdend. Daher wurde die Plasma-Kammer an dem Luft-Sauger angeschlossen. Das erzeugte weiße

Licht geht durch ein Loch von 1mm Durchmesser, das als punktförmige Lichtquelle dient, dann durch eine Quarzscheibe Q (schützt die teure Quarzlinsen) um schliesslich durch die Quarzlinsen auf den Kristall oder den Monochromatorspalt fokussiert zu werden. Die beide Linsen (QK) mit 5cm Brennweite (je hat 10cm Brennweite) sind UV durchlässig. Der Koaxialblitz liefert ein breites Spektrum von 250 bis 750nm und hat eine Pulsbreite von 1 μ s.

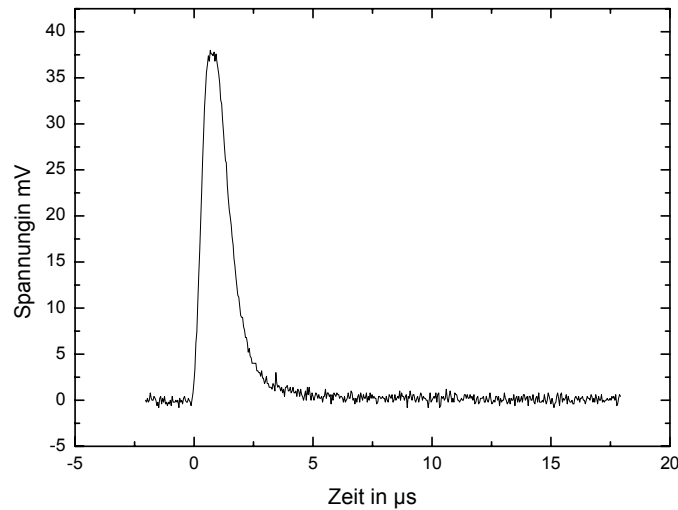


Abb.3.1.2b Zeitverlauf des Koaxialblitzes, gemessen mit einer Vakuum Photodiode (UVHC20). Die Pulsdauer ist 1,4 μ s.

3.2 Aufdampfanlage

Die Aufdampfanlage besteht aus einer zylinderförmigen Kammer von 13cm Durchmesser und 18cm Höhe. Die Kammer wird durch eine Vorpumpe (Drehschieberpumpe) und eine Diffusionspumpe auf ein Vakuum von bis zu 10^{-6} Torr gepumpt. Ab einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr kann man thermisch (Spannung 90 bis 110V) ein in ein Molybdän-Schiffchen gelegtes Silber- oder Gold-Körnchen aufdampfen. So lassen sich die Elektroden auf dem Kristall, meist Silber-Schichten wegen der guten Transmission bei $\lambda=337\text{nm}$, herstellen. Falls man die Transmission der jeweiligen Silberschicht braucht, muss man gleichzeitig auf Quarz oder Folie Silber aufdampfen und nachher die Transmission mit dem Spektrometer messen. Der Nachteil dieser Elektroden ist, dass sie schnell beschädigt werden können. Die Schiffchen sind mit einem Molybdänblech mit Loch bedeckt, damit die Kristalle und besonders die Flitter möglichst wenig Wärmestrahlung, die die Kristalloberfläche beschädigt, abbekommen.

3.3 Graufilter

Die verwendeten Graufilter sind Quarzglas der Firma Balzers (Suprasil) mit Inconel beschichtet und haben eine Transmission von 50% (2 Stück), 10% und 1% (genau 0.6%), sodaß man sie miteinander kombinieren kann um die Intensität des Laser gezielt zu reduzieren.

3.4 Schutzdiode

Das Verwenden von Schutzdioden ist notwendig, um teure Messgeräte wie das digitale Oszilloskop (Tektronix TDS 3032) vor einem eventuellen Kurzschlußstrom zu schützen. Die beide Schutzdioden sind antiparallel zueinander angeordnet und werden parallel zu den Eingängen des Verstärkers oder des FET-Tastkopfs geschaltet. Die Schutzdioden werden bei sehr hohen Störspannungen sehr niederohmig.

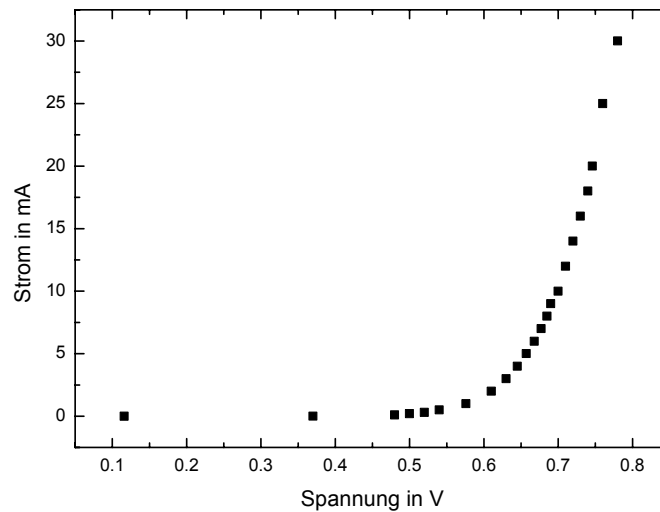


Abb. 3.4.1 Schutzdioden-Kennlinie I(U).

Aus der Schutzdioden-Kennlinie (Abb.3.4.1) kann man den effektiven Widerstand berechnen. Aus den Diagrammen lernt man, je nach gemessener Spannung, in welchem Bereich der Meßwiderstand kleiner als der Widerstand der Schutzdiode ist. Nur dann kann man mit dem Meßwiderstand rechnen.

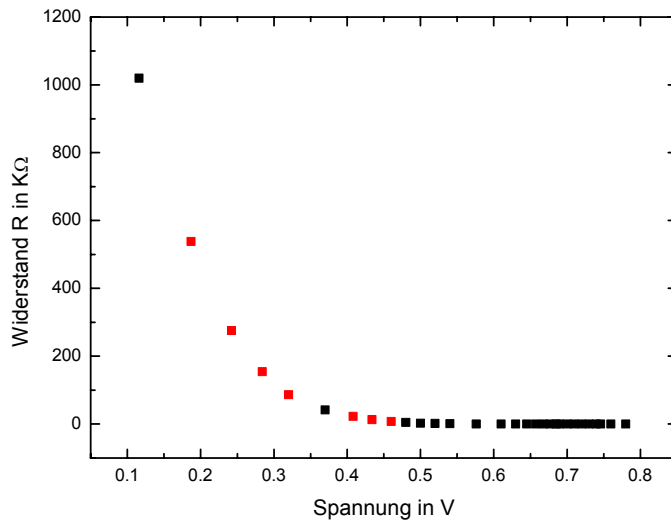


Abb. 3.4.2 Effektiver Widerstand der Schutzdioden.

3.5 Das Polieren eines Kristalls

Um den Kristall Terthiophen zu polieren, benutzt man Linsenputzpapier, weil es sehr weich ist und den Kristall nicht beschädigt, und das Lösungsmittel n-Cyclohexan + 10% Xylol. Es wird eine 10 cm x 15 cm Stück Linsenpapier auf eine glatte Glas-Fläche gelegt und mit dem Lösungsmittel getränkt, ebenso ein Scheibchen Linsenpapier auf den Stempel der Polierschraube gelegt und es wird auch mit dem Lösungsmittel getränkt. Der Kristall wird zwischen die beiden Linsenpapiere gesetzt; dann wird von Hand die Polierschraube in einer 8-förmigen Kurve langsam bewegt, damit man eine gleichmässige polierte Fläche erzielen kann. Man wiederholt diese Bewegung höchstens 10 mal, dann wird der Polierstempel um ein Skalenteil reingeschraubt und noch einmal 10 mal poliert, und so weiter und so fort bis man ein gutes Ergebnis beobachten kann. Das gleiche wird auch für die obere Fläche gemacht, indem man den Kristall umdreht. Das Polieren von anderen Kristallen verlangt andere Lösungsmitteln. Tetrazen zum Beispiel ist schwer löslich in 100% Xylol, während Terthiophen in 100% Xylol nach einigen Minuten total aufgelöst wird.

3.6 Signalsimulation mit einer Laserdiode

Das aus dem Kristall kommende Signal fließt durch die Schutzdioden, den Emitterfolger oder den FET-Tastkopf, den Verstärker und erreicht dann das Oszilloskop. Ist kein Signal sichtbar, dann ist möglicherweise ein Fehler irgendwo zwischen der Messkammer und dem Oszilloskop. Die Signalsimulation mit einer Laserdiode hilft

dem Operateur den Fehler, warum kein Signal sichtbar ist, zu finden. Die Laserdiode wird an den Puls-Output des Puls-Generators (int.Trigger) angeschlossen, und deren Ausgang an den Schutzdiode, an den Emitterfolger, an den Verstärker oder an das Oszilloskop angeschlossen. Ist ein Signal sichtbar, dann ist der Fehler irgendwo in der Messkammer.

3.7 Eichung eines Oszilloskops

Es ist immer wichtig für einen Experimentalphysiker zu wissen, wie man ein Gerät prüfen kann, damit man sicher sein kann, daß es tut, was man vom ihm erwartet.

Man eicht ein Analog-Oszilloskop, indem man einen Quarz-Oszillator (10MHz oder 100MHz) an das Oszilloskop anschliesst und die gezeigte sinusförmige Kurve auf dem in Kästchen geteilten Display justiert, sodaß die Periode der sinusförmige Funktion zu der Zeiteinstellung des Oszilloskops möglichst genau passt (siehe Bild 3.8).

Mit dieser Methode kann man auch ein Digital-Oszilloskop prüfen.

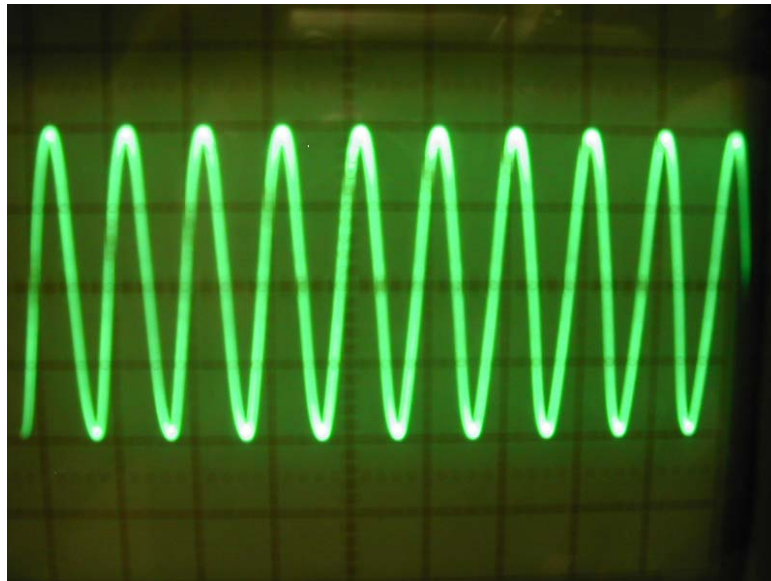


Bild 3.8 zeigt ein bezüglich der Zeitachse leicht dejustiertes Analog-Oszilloskop (100MHz-Schwingungen).

3.8 Justierung des Monochromators

Für die Messung der Quantenausbeute wurde ein Monochromator der Firma Bausch&-Lomb verwendet. Das Gitter hat 1200 Striche pro mm. Man kann verschiedene Eintritts-

und Austritts-Spalte verwenden, die unterschiedliche Intensitäten und Auflösungen liefern.

Um den dejustierten Monochromator zu justieren, wurden eine HgCd-Eichlampe mit bekannten Spektrallinien, Eintritts- und Austritts-Spalten 0,2 bzw. 0,1mm und die Photodiode PIN10, die an den Rechner angeschlossen wurde, verwendet.

Wegen der nicht zu den Aufnahme-Geschwindigkeiten des Rechners passenden Geschwindigkeiten des Monochromator-Motors und wegen der Sättigung der Photodiode, wurde zunächst eine nicht ausreichende Eichung festgestellt. Anstatt des Rechners wurde dann einfach ein Voltmeter verwendet und die Spannung gemessen. Ohne Verwenden der Graufilter wurde die Photodiode gesättigt. Zwischen 581nm und 594nm (an Monochromator-Skalen) ist die Spannung $U=6V$ konstant geblieben (Plateau eines abgeschnittenen Peaks). Die Mitte dieses Plateaus ist ungefähr 588nm. Durch das Verwenden einer Graufilterkombination einer Transmission $T=0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,01$ zwischen HgCd-Lampe und Monochromator wurde als grösste Spannung $U=0,168V$ (Peak-Spitze) bei 589nm gemessen. Diese 589nm entsprach in der Realität die Wellenlänge 643,8nm (rote Linie) der HgCd-Lampe. Damit ist die Eichung des Monochromators nach nur einer Linie gelungen.

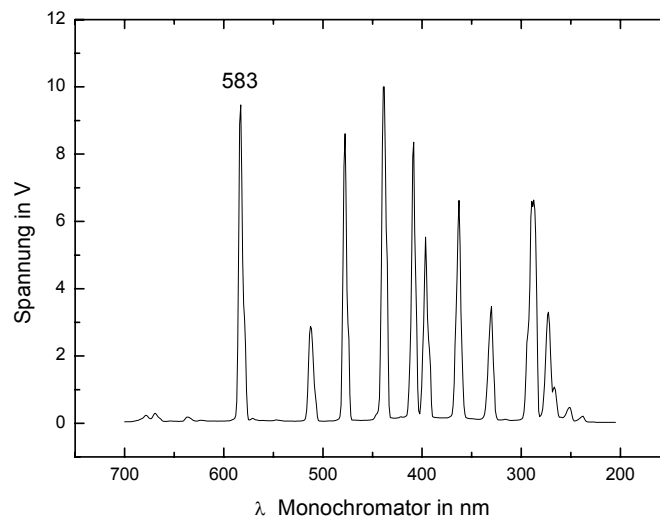


Abb. 3.9: HgCd-Spektrum mit dem Rechner (Programm SCOPE) Aufgenommen. Es wurde das Spaltpaar D(0.2;0.1mm) verwendet und ein Graufilter mit 10% Lichtdurchlässigkeit. Die Linie 583nm ist in der Wirklichkeit die rote Linie 643,8nm des HgCd-Lampe.

3.9 Spektrometer

Um die Transmission, die Absorption oder die optische Dichte von Kristallen zu messen, verwendet man das UV/VIS Spektrometer (Lambda 16 der Firma PERKIN

ELMER). Es hat zwei Lichtwege. Wenn man eine Transmission misst, vergleicht es die Lichtintensität des freien Wegs mit der durch den Kristall. Die beide Ausgangsflächen des Lichtes müssen gleich sein, sonst wird die gemessene Transmission verfälscht. Zur Messung von Kristallen mit kleinen Flächen, deckt man die beiden Lichtausgänge mit gelochter Pappe (die Lochfläche muss kleiner sein als die des Kristalls) ab. Nun wird die 100% Kurve gemessen, dann der Kristall vor ein Loch gestellt, dann kann eine genaue Messung erfolgen.

Beim Einschalten des Spektrometers macht es eine Selbst-Justierung; wenn es die Linie 640,6nm anzeigt, dann ist es richtig geeicht. Zeigt es 627nm oder 653nm, dann tritt ein Fehler von $\pm 13\text{nm}$ bei der Messung auf.

Um das Spektrometer zu kontrollieren, kann man das Spektrum eines holmiumdotierten Glases messen und mit dem bekannten Eich-Spektrum vergleichen (siehe Abb.3.9).

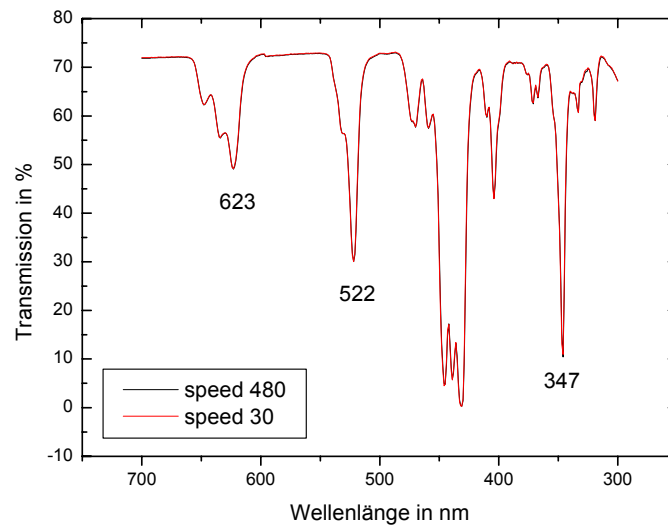


Abb. 3.9 : Holmium-Vergleichsspektrum gemessen mit dem Spektrometer Perkin Elmer Lambda 16.

3.10 Verwendete Kristalle

Die verwendete Kristalle wurden im Kristall-Labor der Universität Stuttgart gezüchtet. Es wurden vor der Züchtung spezielle Verfahren verwendet, um einen möglichst hohen Reinheitsgrad zu erreichen.

Die polykristalline Substanz, die eine Reinheit von ca. 98% hat, wird zuerst durch Vakuum-Sublimation (Temperatur-Stufensublimation) ca. 8Std. bis 1 Tag oder durch Temp.-Gradient-Sublimation in N_2 -Gasstrom gereinigt. Unzersetz schmelzbare Materia-

lien werden nach einer Sublimation durch Zonenschmelzen weitergereinigt (in Stickstoff bei 400Torr). Nach ca. 100 Zonen-Durchgängen (4 Wochen) werden vom reinsten Teil des Barrens ca. 2g für die Bridgman-Kristall-Zucht oder ca. 1g für die Platten-Sublimations-Zucht eingesetzt (beide im Vakuum, ca. 2 Wochen). Damit kann man eine bessere Qualität der gezüchteten Kristalle erreichen [29]. Eine andere Methode ist die Lipsett-Methode, eine Kristall-Zucht in der Gasphase unter dem Schutzgas Argon bei 100Torr; dabei wird ca. 10 bis 30mg Substanz benötigt. Die gezüchteten Kristalle sind Flitter einer Dicke von ca. 5 μ m bis 10 μ m.

Der gezüchtete Bridgman-Kristall wird schliesslich mit einem Faden in Scheiben zersägt, dabei wird ein geeignetes Lösungsmittel auf den Faden getropft.

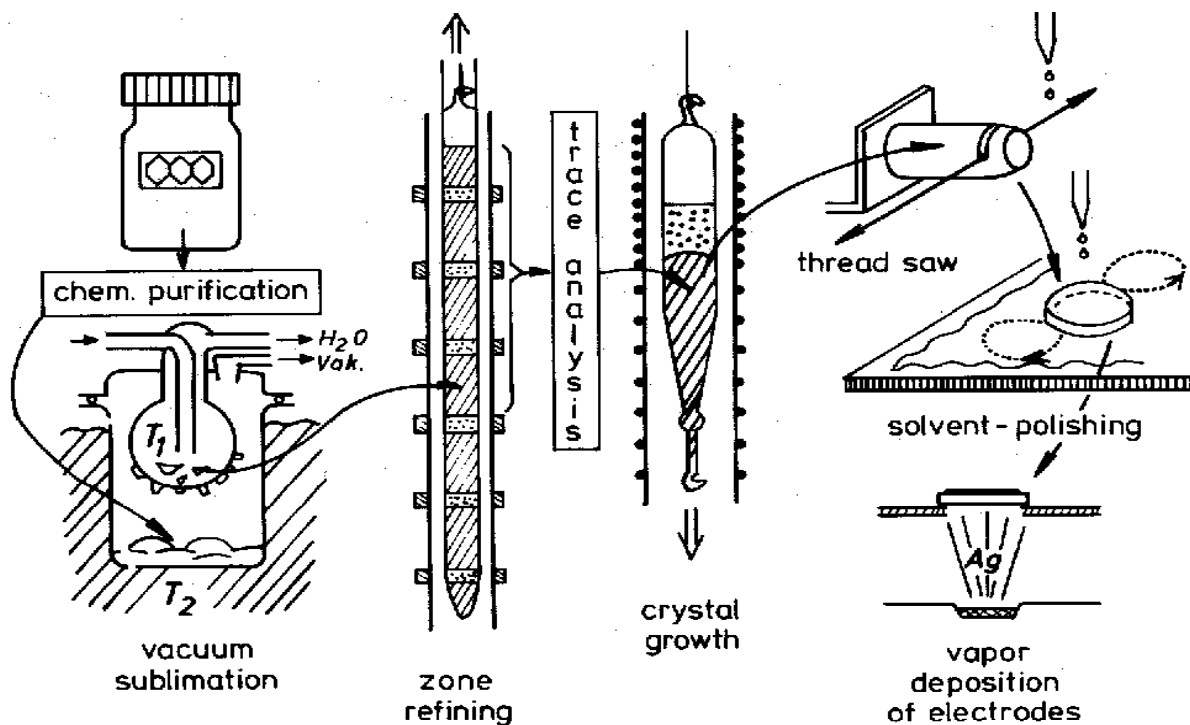


Abb 3.11 Das Bild zeigt die verschiedenen Etappen, die eine Substanz bis zur Messung durchläuft [33].

3.12 Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus einem Kupfer-Block, in dem sich in einer Bohrung eine Lampe befindet, die zum Heizen dient. Ein Teil dieses Blocks ist ein Kupfer-Blech auf dem eine sehr gute wärmeleitende und elektrisch isolierende Scheibe Berylliumoxid sitzt. Auf der Berylliumoxidscheibe sitzt eine Kupferscheibe, auf die der Kristall mit Leitsilber befestigt wird; das Ganze ist auf dem Kupferblech mit Teflonhalterungen

festgeschraubt. Für eine gute Wärmeleitung wird die Berylliumoxid-Scheibe beidseitig mit einer flüssigen Galium-Indium Legierung bestrichen.

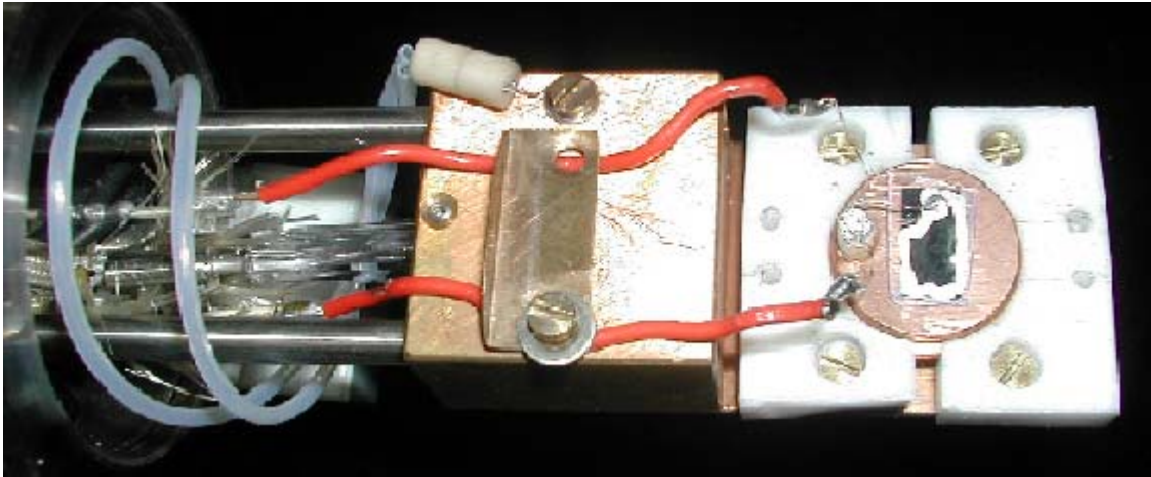


Abb 3.11 Bild des Probenhalters. Auf der Kupfer-Scheibe befindet sich ein Anthracen-Kristall der Dicke 0,606mm, auf den Silber aufgedampft wurde. Die Silberschicht ist von einem Leitsilberring aus Leitsilber umgeben.

3.12 Messung der Dicke eines Kristalls

Es gibt verschiedene Methoden zur Messung der Dicke. Optisch unter einem Mikroskop mit einem Meßokular, indem man den Kristall senkrecht stellt und mit der Messlinie von einem zum anderen Rand des Kristalls fährt. Das Meßokular wird mit einem Objekt-mikrometer geeicht.

Bei der zweiten optischen Methode wird der Kristall waagrecht auf einen Halter gelegt und es wird monochromatisches oder weisses Licht zur Bildung von Interferenzen innerhalb des Kristalls benutzt. Man sucht Interferenzen, zählt die Interferenz-Linien von einer Kante bis zur Kristallmitte; daraus kann die Dicke bestimmt werden.

Alternativ kann man Fabry-Perot Ringe oder konoskopische Achsenbilder auswerten.

Die optischen Methoden verwendet man hauptsächlich bei Flittern, damit man sie nicht mechanisch beschädigt.

Eine andere Methode zur Messung ist mit einer Meßuhr oder mit einer Digital Mikrometerschraube; diese Dickenmeßmethoden haben eine Meßgenauigkeit von $\pm 1\mu\text{m}$.

3.13 Eichung der Temperatur mit einem Pt1000-Meßwiderstand

Zur Eichung der Temperaturanzeige eines eingebauten Thermoelements in der Meßkammer wurde ein Platin-Meßwiderstand Pt1000 verwendet.

Dieser wurde auf der Kupferscheibe anstatt des Kristalls befestigt (Vergl. Abb.3.11).

Tab. 3.13a:

Temp. des Cu-Blockes nahe an der Heizlampe [°C]	Pt1000-Temp. [°C]	$\Delta T = T_{RK} - T_{Pt}$ [°C]
25 bis 39	25 bis 39	+0
39 bis 60	39 bis 59	+1
60 bis 96	59 bis 94	+2
96 bis 118	94 bis 114	+4
118 bis 164	114 bis 159	+5
164 bis 187	159 bis 181	+6

Tab. 3.13a zeigt, daß in Luft die Temperatur des Cu-Blockes nahe an der Heizlampe bis zu 6°C höher als die des Kristalls ist, der auf der Kupfer-Scheibe sitzt. Es findet also eine Wärme-Abfuhr durch die Luft statt.

Tab.3.13b:

Vak.-Druck [mbar]	Cu-Block-Temp. [°C]	Pt1000-Temp. [°C]	$\Delta T = T_{RK} - T_{Pt}$ [°C]
$8 \cdot 10^{-5}$	27	27	-0
$7 \cdot 10^{-5}$	30	30	-0
$6 \cdot 10^{-5}$	38	39	-1
$6 \cdot 10^{-5}$	60	62	-2
$5,5 \cdot 10^{-5}$	86	90	-4
$5,5 \cdot 10^{-5}$	123	126	-3
$8 \cdot 10^{-5}$	166	174	-8
$9 \cdot 10^{-5}$	195	204	-9

Tab. 3.13b zeigt, daß in der evakuierten Kammer die Temperatur am Kristallort bis zu 9°C höher als an der Thermoelement-Meßstelle ist. Dieser Effekt kann zur Zeit nicht erklärt werden.

3.14. Aufbau der elektrischen Meßeinrichtung

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt die Abbildung 3.14. Für die Quantenausbeute-Mesung braucht man das zusätzlich gezeichnete Oszilloskop 1, die Kapazität C, die Vakuum-Photodiode UVHC 20 (Valvo), einen Spannungsgenerator für die Vor-spannung der Photodiode (1000V), einen Monochromator, den Koaxialblitz und gegebenenfalls Graufilter, wenn es notwendig ist, um die Photodiode vor zu viel Licht zu schützen.

Für die Flugzeitmessung benutzt man einen N₂-Laser als gepulste Lichtquelle; am Eingang des FET-tastkopfes (Tektronix) die Schutzdioden SD und einen wählbaren Meßwiderstand R_M. Der N₂-Laser wird von einem Multivibrator oder von einem Handschalter über einen zwischengeschalteten Pulsgenerator (HP) und eine Hochspannungs-Triggerbox gezündet. Zum Triggern des Oszilloskops 2 (Tektronix) durch den Laserlicht-Impuls dient eine Trigger-Photodiode.

Den Multivibrator benutzt man zum Justieren des Laserstrahls. Er hat eine Periode von ca.2s.

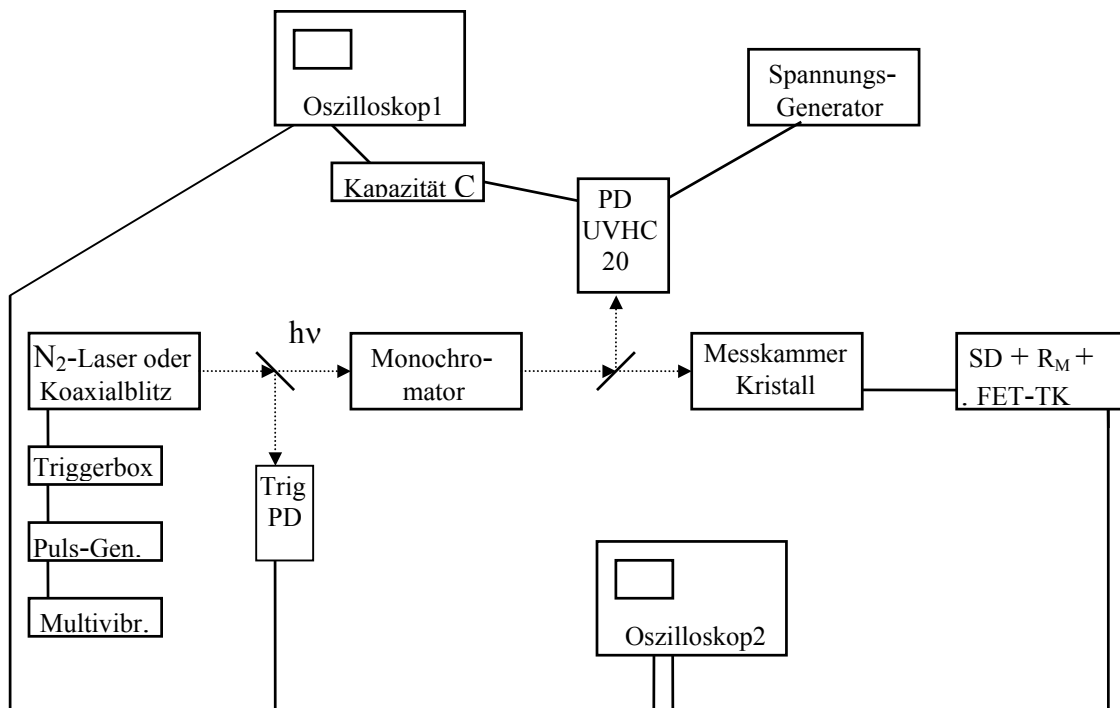


Abb. 3.14 Aufbau der Messeinrichtung.

(Bei einer Messung mit dem Stickstofflaser entfällt der Monochromator. Triggern mit Triggerbox, Pulsgenerator, Multivibrator (oder Handauslösung) ist nur bei Verwendung des N₂-Lasers möglich.)

3.15 Die Flugzeitmethode

Die Flugzeit (time of flight, TOF) -Methode wurde 1960 von Kepler und LeBlanc erstmals auf organische Kristalle angewendet [42]. Sie dient zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ^+ der Löcher oder μ^- der Elektronen in der senkrechten Richtung

durch eine planparallele Kristallplatte, im Gegensatz zur FET-Methode, die in paralleler Richtung mißt. Bei der TOF-Methode wird ein elektrisches Feld an den Kristall gelegt (vergl. Abb.3.15); dann bestrahlt man ihn mit einem gepulsten Laser, sodaß Ladungsträger erzeugt werden. Je nach Polarität der vorderen Elektrode werden die Elektronen oder die Löcher zu der hinteren Elektrode wandern.

Innerhalb der Transitzeit τ werden die Ladungsträger durch den Kristall der Dicke d unter der Spannung U_0 (Feld $E = U_0/d$), mit der Geschwindigkeit $v = d/\tau$ fliegen.

Das Ohmsche Gesetz $v = \mu \cdot E$ liefert die Beweglichkeit $\mu = d^2/\tau \cdot U_0$ [cm^2/sV]. Die Bedingung für einen echten Transit ist $\tau \cdot U_0 = \text{konstant}$, d.h. je grösser U_0 ist, desto kleiner wird die Transitzeit.

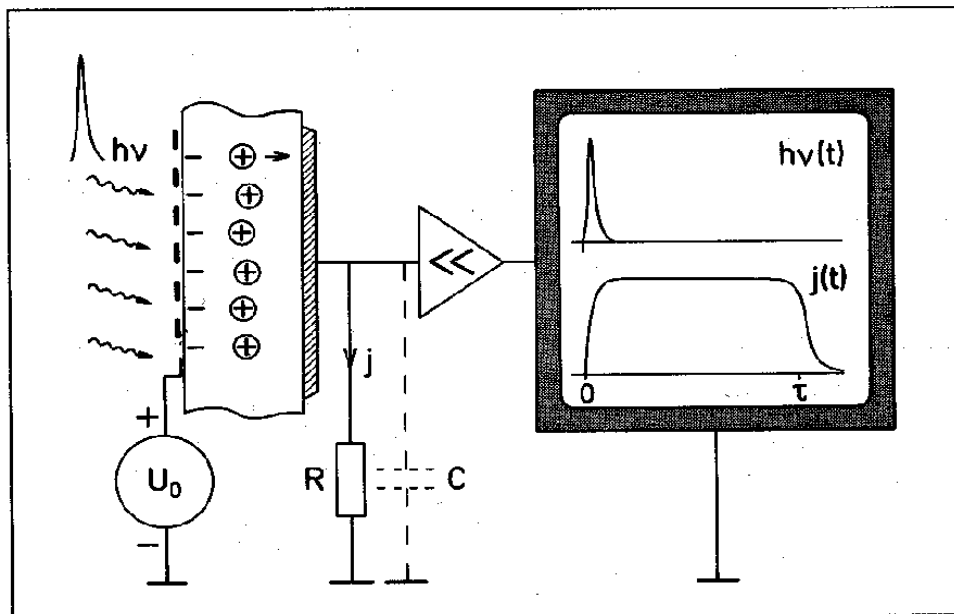


Abb.3.15 Mess-Prinzip der Flugzeitmethode [12].

3.15.1 Erfahrungen mit der Flugzeitmethode

Es gibt wichtige Schritte, um ein richtiges, nicht verfälschtes TOF-Signal bei der Flugzeitmethode zu messen. Verfälschte Signale können durch verschiedene Umstände verursacht werden.

Der Kristall muss mit Leitsilber an der Meßelektrode kontaktiert werden. Ein schlechter Kontakt hat folgende Konsequenzen: die erzeugten Ladungsträger erreichen die Meßelektrode, fließen aber nicht alle weiter, ein Teil davon bleibt haften. Wenn es um Löchertransit geht, und man danach einen Elektronentransit messen will, bewirken die

getrapten Löcher ein zusätzliches Feld und vergrössern das gesamt Feld. Damit wird die Transitzeit der Elektronen kürzer.

Man muss immer mit den kleinsten Spannungen anfangen und schrittweise zu den grösseren gehen, das Gegenteil bewirkt, daß unnötige grosse Raumladungen zurückbleiben können und die Transitzeit kürzer wird.

Die vordere Elektrode ist entweder eine aufgedampfte Silber-Schicht oder ein feines Drahtgitter G. Im zweiten Fall ist der Abstand zwischen dem Gitter und der Meßelektrode M unter Umständen nicht vernachlässigbar; die ausgewertete Beweglichkeit wird zu klein ($E_K d_K + \epsilon E_K d_{GM} = U_0$).

Die Meßelektrode muss möglichst abgeschirmt werden, damit Photoemission nicht das Signal, besonders bei einer Quantenausbeute-Messung, verfälschen kann (siehe 3.15.2).

Die Photonenenergie des Lasers soll Ladungsträger erzeugen können und gleichzeitig muss der Kristall diese Wellenlänge stark absorbieren. Schwach absorbiertes Licht kann unter Umständen auch Ladungsträger in verschiedenen Tiefen des Kristalls erzeugen, was im grenzfall sehr schwach absorbierten Lichts zu einem Dreieck-Signal führt.

Die durch den Meßwiderstand R_M und die Streukapazität C gegebene Zeitkonstante $\tau_{RC} = R \cdot C$ muss klein gegen die Transitzeit τ sein, damit das TOF-Stromsignal nicht verfälscht wird. Bei der Messung mit zu grossem Widerstand R_M kann ausserdem der Verstärker in die Sättigung gehen, was fälschlicherweise als TOF-Rechtecksignal interpretiert werden kann.

Der Tastkopf (Tektronix) und der Verstärker haben eine Sättigungs-Spannung von 0,6V bzw. 1V. Wenn das gemessene Signal einen Wert grösser als 0,6 oder 1V hat, dann wird das Signal (ein Peak oder eine exponentielle Funktion) bei diesem Wert abgeschnitten.

Die Lichtintensität muss mit Graufiltern soweit verringert werden, daß raumladung-beschränkte Ströme vermieden werden.

Als rückwärtige Meßelektrode wird Leitsilber oder aufgedampftes Silber verwendet, indem die hintere Fläche des Kristalls mit Leitsilber bestreicht wird oder mit Silber bedampft. Leitsilber enthält organische Stoffe, diese können unter Umständen als Haftstellen wirken.

Der Kontakt zwischen der hinteren Silber-Elektrode und der Kupfer-Elektrode soll am besten nur durch einen Leitsilber-Kontaktpunkt erfolgen, damit der Kristall einfach und unbeschädigt entfernt werden kann, um Röntgenbeugung für eine Orientierungsbestimmung durchzuführen. Das Leitsilber ist erst sehr gut leitend, wenn es trocken ist.

Wenn man mit der Photodiode triggert und den Trigger-Eingang des Oszilloskops auf $1\text{M}\Omega$ einstellt, dann ist die Pulsbreite des Triggersignals (PD+ $1\text{M}\Omega$ wirkt integrierend) u.U. grösser als die Transitzeit. Das Triggern geschieht aber bei richtiger Einstellung nur mit der schnellen Anstiegsflanke. Das ist kein Widerspruch zu der Tatsache, daß die Transitzeit immer viel grösser als die Pulsbreite des Laser-Pulses ist. Stellt man den Eingang des Oszilloskops für das Triggersignal auf 50Ω um, dann sieht man, daß die Transitzeit viel grösser als die des Laserpulses.

Es ist nützlich, vor der Aufnahme eines guten Signals die Spannung auf 0V umstellen, den Kristall mehrmals auszuleuchten, damit die Haftstellen entleert werden, bis das Signal auf die Nulllinie zurückgeht; dann die Spannung auf den gewünschten Wert einstellen und bei dem ersten Schuss das Signal aufnehmen.

Niemals die Spannung bei höheren Spannungen direkt umpolen, das kann zu einem Kurzschluss führen und den Kristall lokal verbrennen.

Mit aufgedampften Silber-Elektroden ist eine Glimmentladung besser vermeidbar. Bei der Anwendung der Gitter-Elektrode ist je nach Dicke des Kristalls eine Glimmentladung möglich, das Einsetzen eines Vakuums ist in diesem Fall sinnvoller.

Bei Anwesenheit von Traps können eingefangene Elektronen die Löcher-Transits beeinflussen und umgekehrt.

Der Wert des Meßwiderstands muss immer kleiner als der der Schutzdioden bei der höchsten Signalspannung sein (siehe 3.5).

3.15.2 Störsignal ohne Kristall

Zwischen die beiden Elektroden wurde kein Kristall gelegt und es wurde auf Anordnung mit dem Blitz geschossen. Es wurde ein "Löcher"-Signal gemessen, das schon beim Zwischenlegen eines 280nm Kantenfilter verschwand (mit Schutzdiode und Meßwiderstand $10\text{k}\Omega$). Es wurde auch ein, im Vergleich zu dem der Löcher, sehr kleines Elektronen-Signal beobachtet.

Beim Blitzen durch den Monochromator (Spalte C 1.34;0.75) ist das Signal bis 250nm sichtbar, für grössere Wellenlängen nicht mehr (ohne Schutzdiode, Meßwiderstand $1,2\text{M}\Omega$).

Die gemessenen Elektronen bzw. "Löcher" sind also aus den Elektroden durch Photoemission entstanden; um unverfälschte Signale zu messen, müssen daher die Elektroden vom Anregungslicht möglichst abgeschirmt werden.

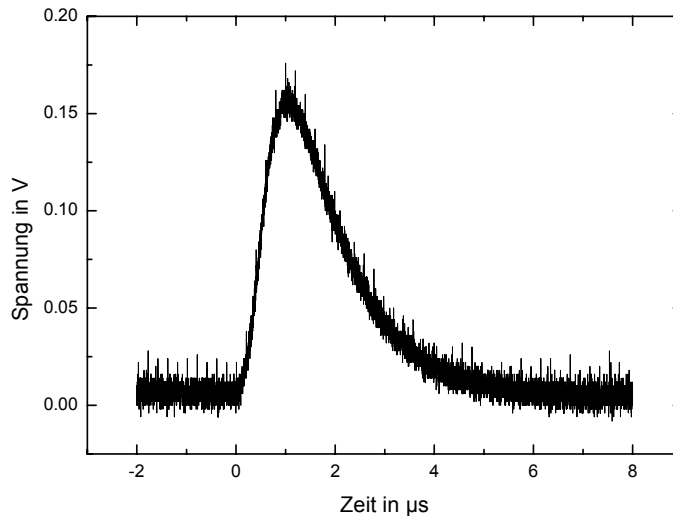


Abb.3.15.2 Gemessenes Signal ohne Kristall zwischen den Elektroden.
Die Pulsform gibt grob den Blitzzeitverlauf wieder (vergl. 3.1.2).

3.16 Anordnung zur Messung der Quantenausbeute

Um die Quantenausbeute eines Terthiophenkristalls bei verschiedenen Wellenlängen zu messen, wurden folgende Apparaturen benutzt:

Eine Lichtquelle mit einem breitem Spektrum: der Koaxialblitz.

Ein Hochintensitäts-Monochromator der Firma Bausch & Lomb von 180 bis 750 nm.

Ein Quarz-Strahlteiler, der einen Teil des monochromatischen Lichtes (9 bis 12%) zu einer Vakuum-Photodiode reflektiert und den anderen Teil zum Kristall transmittiert.

Eine Vakuum-Photodiode UVHC 20; diese hat einen Durchmesser von 2 cm (eine Fläche von $\pi \text{ cm}^2$) und eine spektrale Empfindlichkeit $S_k(\lambda)$ nach Herstellerangaben; sie wird mit 1000V betrieben.

Ein Kondensator der Kapazität $C = 1,005\text{nF}$ (+0,24nF Kabel-Kapazität) integriert die Ladungen aus der Photozelle ($Q=CU_0$; $U(t)=U_0 \exp(-t/RC)$).

Ein Oszilloskop (LeCroy9410), dessen Eingang auf DC $1\text{M}\Omega$ eingestellt wird, zur Messung des Integrals..

Das Signal der in dem Kristall erzeugten Ladungsträger wird durch einen Meßwiderstand ($R=1,2 \text{ M}\Omega$), durch einen Emitterfolger bzw. einen FET-Tastkopf und durch einen HF-Vestärker (15x) in das Oszilloskop (Tektronix TDS 3032) eingespeist und als Spannung aufgenommen.

Zum Triggern des Signals wird eine schnelle Si-Photozelle (mit 5V betrieben) verwendet. Das Licht aus dem Blitz wird durch einen Lichtleiter zur Photozelle geleitet. Das Trigger-Signal aus der Photozelle wird mit Hilfe eines 50Ω Signalteilers in zwei

Triggersignale an die beiden Oszilloskope weitergeleitet. Es wurde extern getriggert und nicht intern, damit die Oszilloskope auch bei kleinen Signalen sicher auslösten.

4. Messungen und Ergebnisse

4.1 Terthiophen

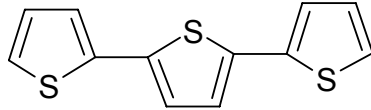


Abb. 4.1a Strukturformel von Terthiophen

Terthiophen hat eine molekulare Masse von 248,39 u, die molekulare Formel $C_{12}H_8S_3$, und einen Schmelzpunkt von 96°C . Die Zusammensetzung des Moleküllgewichtes ist $C = 57,93\%$, $H = 3,40\%$ und $S = 38,66\%$.

Die gemessenen Terthiophen-Kristalle wurden im Kristall-Labor der Universität Stuttgart von Herrn Herb aus mäßig zonengereinigtem Material (76 Schmelzzonen-durchgänge) mit dem Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezüchtet.

Es wurden mehrere Terthiophen-Kristallscheiben mit einer Fadensäge abgesägt, poliert, mit Silber bedampft und gemessen, aber leider ohne Erfolg. Es wurden keine eindeutigen Transit-Signale beobachtet, was an starkem Trapping der Löcher und noch stärkerem der Elektronen lag. Auch eine Erhöhung der Temperatur bis 86°C hat nichts bewirkt, im Gegensatz zu Beobachtungen bei Anthrazen und 2,3-Dimethylanthrazen.

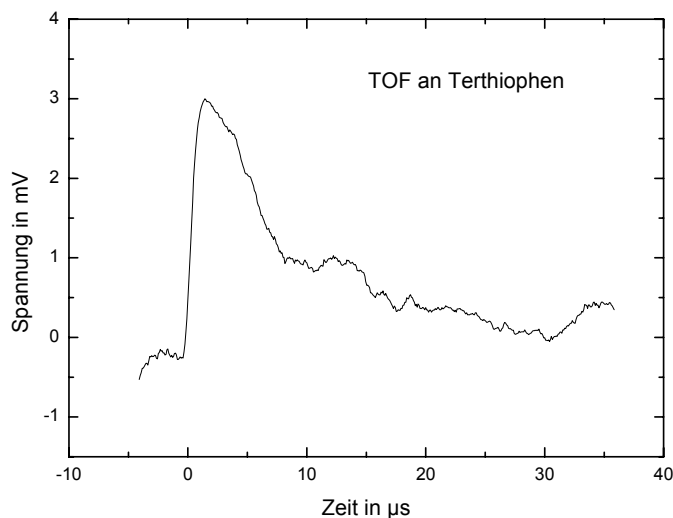


Abb. 4.1b Aufnahme eines gemessenen TOF-Löcher-Signals eines Terthiophen-Kristalls der Dicke 0,4mm bei +1000V. $R_M=200K\Omega$, 100% Lichtintensität, 25°C. Man sieht nur Trapping und Rauschen.

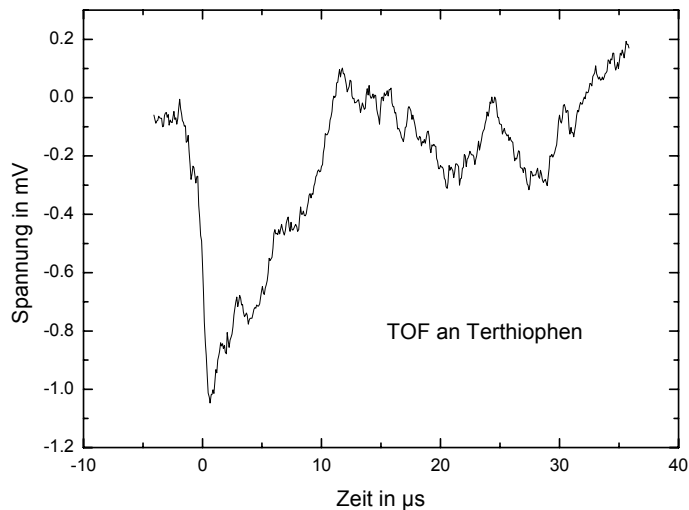


Abb.4.1c Aufnahme eines gemessenen Elektronen-Signals des gleichen Terthiophen-Kristalls der Dicke 0,4mm bei -1000V. $R_M=200K\Omega$, 100% Lichtintensität, 25°C. Auch hier ließ sich keine eindeutige von der Spannung abhängige Transitzeit feststellen.

Der Terthiophen-Kristall braucht eine grosse Laserintensität und schon mit 50% wird das Signal signifikant kleiner oder kann sogar verschwinden. Das beobachtete Signal der Löcher ist drei mal grösser als das Elektronen-Signal. Die Elektronen werden effizienter als die Löcher getrappt, was mit grosser Wahrscheinlichkeit auf chemische Verunreinigungen, insbesondere Oxidationsprodukte durch Sauerstoff zurückzuführen ist, da diese als Elektronen-Akzeptor wirkt.

4.1.1 Qualitative Quantenausbeutemessungen an Terthiophen-Kristallen

Zur qualitativen Messung des spektralen Quantenausbeute-Verlaufs verwendet man Kantenfilter. Es sind bezeichnete Filter von 230nm bis 830nm, die ein breites Spektrum ab einer bestimmten Stellen abschneiden. Das Kantenfilter 230 zum Beispiel schneidet das Spektrum bei 230nm (50%-Punkt) ab und lässt nur die Wellenlängen, die grösser als 230nm sind, durch.

Bei der Verwendung der HgCd-Lampe hat sich gezeigt, daß einige Kantenfilter etwas fluoreszieren.

Es wurden alle Kantenfilter nacheinander zwischen den Blitz und die Meßkammer gehalten und die Höhe des Signals in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen (siehe Abb.4.1.1a und Abb. 4.1.1b).

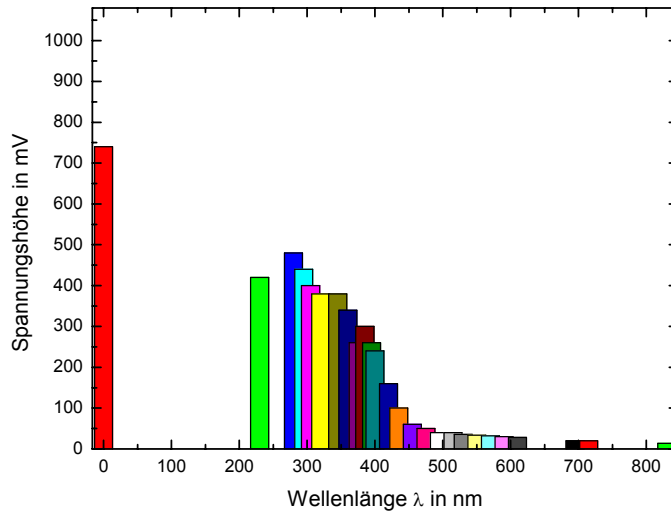


Abb. 4.1.1a TOF-''Quantenausbeute'' an Terthiophen K1233, bei +500V, 1,2M Ω Signalhöhe in mV in Abhängigkeit von der Kantenlage der Kantenfilter (50% Transmission). Der linke rote Balken bezeichnet das erhaltene Signal ohne Kantenfilter.

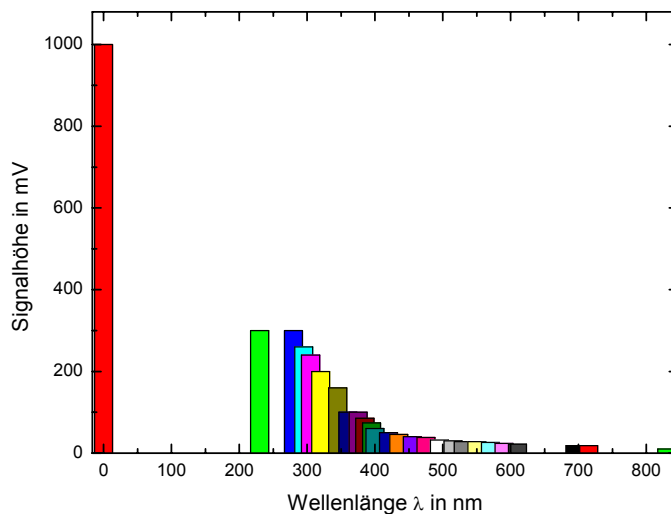


Abb. 4.1.1b TOF-''Quantenausbeute'' an Terthiophen K1233, bei -500V, 1,2M Ω . Signalhöhe in mV in Abhängigkeit von der Kantenlage der Kantenfilter (50%

Trans.).

Die beiden Abbildungen, die der Löcher (a) und die der Elektronen (b) zeigen deutlich, daß die Quantenausbeute der Löcher grösser als die der Elektronen ist. Dies läßt darauf schliessen, daß Löcher nicht nur durch Paarerzeugung sondern auch durch Photoinjektion aus der Elektrode entstehen.

Die erste rote Linie ist eine Aufnahme ohne Kantenfilter, d.h. mit dem ganzen Blitz-Spektrum.

4.1.2 Terthiophen-, Quarz- und Silber-Transmission

Die Transmission-Spektren wurden mit einem optischen Absorptions-Spektrometer (Lambda16) gemessen. Das Spektrum des Terthiophen-Kristalls K1234 der Dicke 0,523mm zeigt, daß Terthiophen zwischen 200nm und 430nm 100% Licht absorbiert. Mit dieser Messung kann man auch prüfen, ob ein Kristall die Wellenlänge des Stickstofflasers absorbieren wird oder nicht, auch in welchem Bereich der Kristall lichtdurchlässig ist. Ab 440nm ist Terthiophen für grössere Wellenlängen lichtdurchlässig.

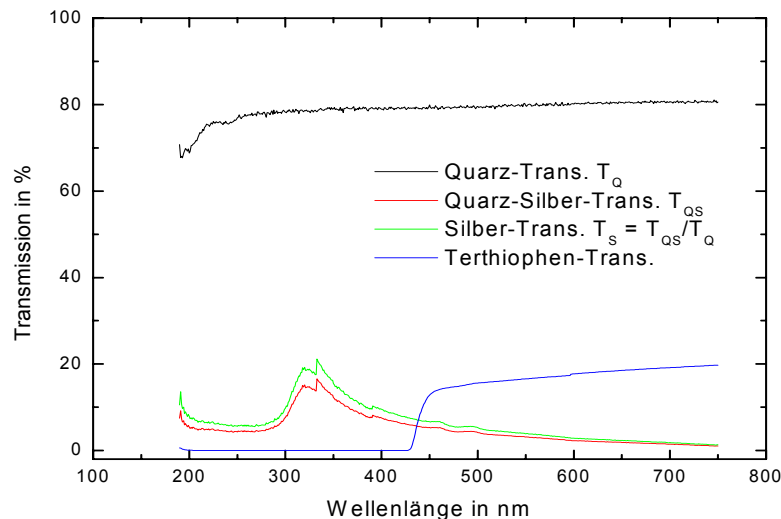


Abb.4.1.2 Transmissions-Spektrum von Silber, Quarz und Terthiophen. Die geringe Transmission des Terthiophen-Kristalls für $\lambda > 450\text{nm}$ ist vermutlich auf Streuung an der rauhen Oberfläche zurückzuführen.

Für die Messung der Silber-Transmission muss man eine Silber-Schicht auf Quarzglas in der Aufdampfanlage aufdampfen. Am Spektrometer misst man die Null-Linie, die Transmission von Quarz und die Transmission von Quarz-Silber. Man teilt den Trans-

missionskoeffizienten des Quarz-Silbers auf den des Quarzes, dann erhält man den Transmissionskoeffizienten des Silbers.

Man kann auch die Quarz-Transmission als 100% Linie einmessen, und dann direkt das Silber-Spektrum messen. Man sieht aus Abb.4.1.2, daß Silber für die N₂-Laserwellenlänge ($\lambda=337\text{nm}$) ein Transmissionsmaximum hat, obwohl es durchgehend metallisch leitend ist.

4.1.3 Quantenausbeute des Terthiophen-Kristalls

Für die Ausrechnung der Quantenausbeute des Terthiophen-Kristalls braucht man auch den Reflexionskoeffizienten und den Transmissionskoeffizienten des Quarz-Strahlteilers, um die Zahl der auf den Kristall treffenden Photonen auszurechnen. Die benötigten Daten wurden von [30] entnommen und r und T wurden mit Hilfe der Formeln (2.12.1-2) als Diagramm abgebildet (siehe Abb. 4.1.3a).

Der Transmissionskoeffizient nimmt mit abnehmender Wellenlänge ab, während der Reflexionskoeffizient zunimmt (Anstieg des Brechungsindex).

Die Quantenausbeute des Terthiophen-Kristalls wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge zwischen 250nm und 450nm gemessen (siehe Abb.4.1.3b,c). Die grösste gemessene Quantenausbeute der Löcher bzw. der Elektronen zwischen 250nm und 450nm ist $2,96 \cdot 10^{-4}$ e/hv bzw. $4,2 \cdot 10^{-6}$ e/hv bei der Wellenlänge 300nm.

Bei der Elektron-Loch-Trennung werden eben soviele Löcher als Elektronen erzeugt, d.h die Quantenausbeute der Löcher und die der Elektronen muss gleich sein. Bei den Elektronen geht entweder einen grosser Teil durch Trapping verloren und deshalb ist die Quantenausbeute kleiner als die der Löcher, oder es werden Löcher durch Photoinjektion erzeugt.

Eine Fehlerrechnung ist nicht sinnvoll, da die Werte so stark schwanken.

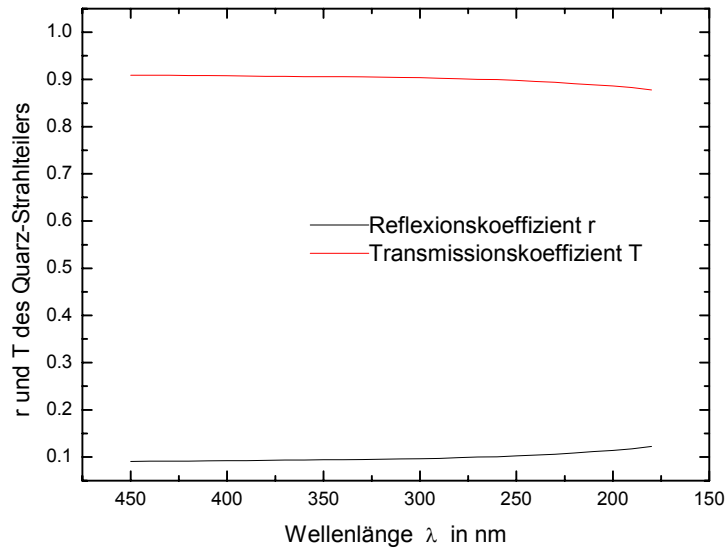


Abb.4.1.3a Reflexions- und Transmissionskoeffizient des Quarz-Strahlteilers bei einem Einfallswinkel von 45° (für eine Grenzfläche).

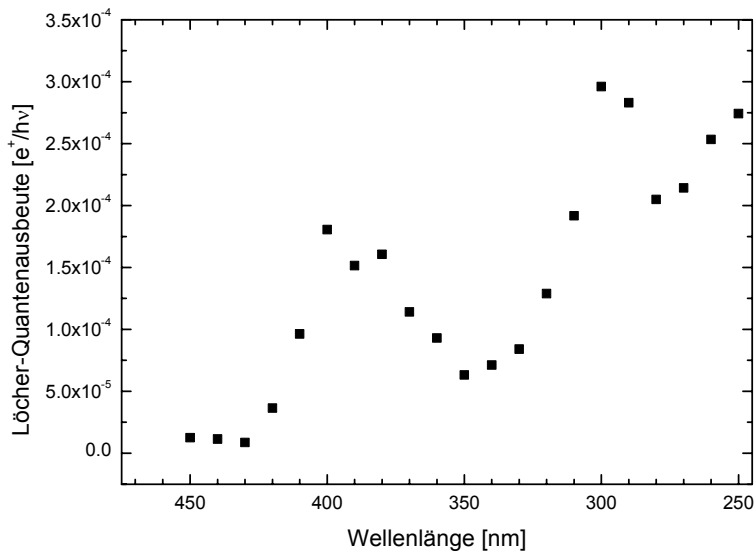


Abb.4.1.3b Quantenausbeute der Löcher des Terthiophen-Kristalls K1234.

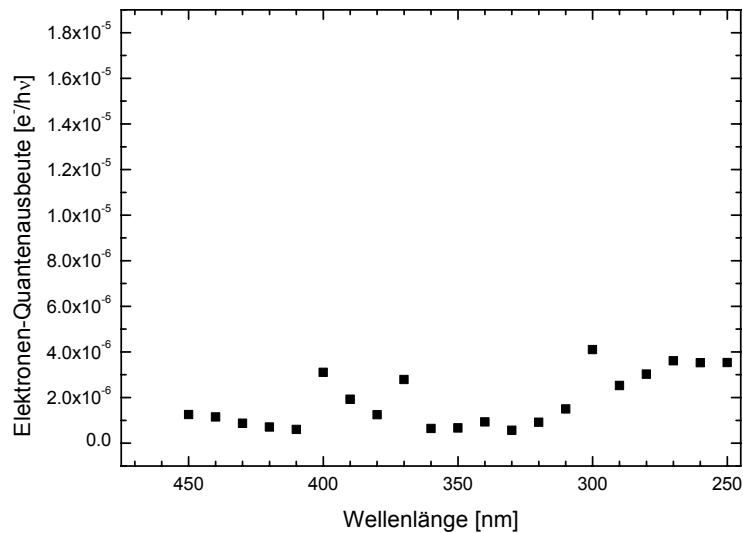


Abb.4.1.3c Quantenausbeute der Elektronen des Terthiophen-Kristalls K1234.

Aus der Abhängigkeit der Ladungsträgerausbeute von der Lichtintensität I kann man auch lernen, welcher Prozess der Ladungsträger-Erzeugung in einem Kristall stattfindet. Ist die Ausbeute proportional zur Lichtintensität I , dann folgt aus einer Verdoppelung der Lichtintensität eine Verdoppelung der Ladungsträgerausbeute. Der Proportionalitätsfaktor ist als Quantenausbeute η definiert.

Ist die Ausbeute $\sim I^2$, dann ist das ein Exziton-Exziton-Prozess, dabei wird bei einer Verdoppelung der Lichtintensität I eine vierfache Ausbeute erreicht. Bei quadratischer Erzeugung kann man keine lichtintensitätsunabhängige Quantenausbeute definieren.

Die Intensität ist die Energie (Zahl der Photonen $nh\nu$), die durch die Einheitsfläche pro Zeiteinheit hindurchgeht [$nh\nu/\text{cm}^2\text{s}$] (es gibt andere Definitionen der Intensität).

Aus der Steigung einer Kurve der erzeugten Elektronen in Abhängigkeit von der Photonenzahl kann man auf die Art des Prozesses schliessen [31].

Eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der elektrischen Feldstärke wurde schon erwähnt. Die Zunahme der Feldstärke reduziert die Ladungsträger-Rekombination, daher eine Erhöhung der Quantenausbeute.

4.2 Anthracen

Der gemessene Anthracen-Kristall Kx (c' Richtung) hatte eine Dicke von 0,606mm; beide Seiten wurden mit Silber bedampft. Es wurden Transits sowohl bei Löchern als auch bei Elektronen gemessen. Die Transitzeit der Löcher nahm ab mit zunehmender Temperatur und ab 90°C blieb sie ziemlich konstant. Man hat damit die mikroskopische

Beweglichkeit erreicht. Die Erhöhung der Temperatur hatte keinen Einfluss auf die Elektronen-Transits. Die Transitzeit der Elektornen blieb konstant (s. Abb. 4.2.2-3).

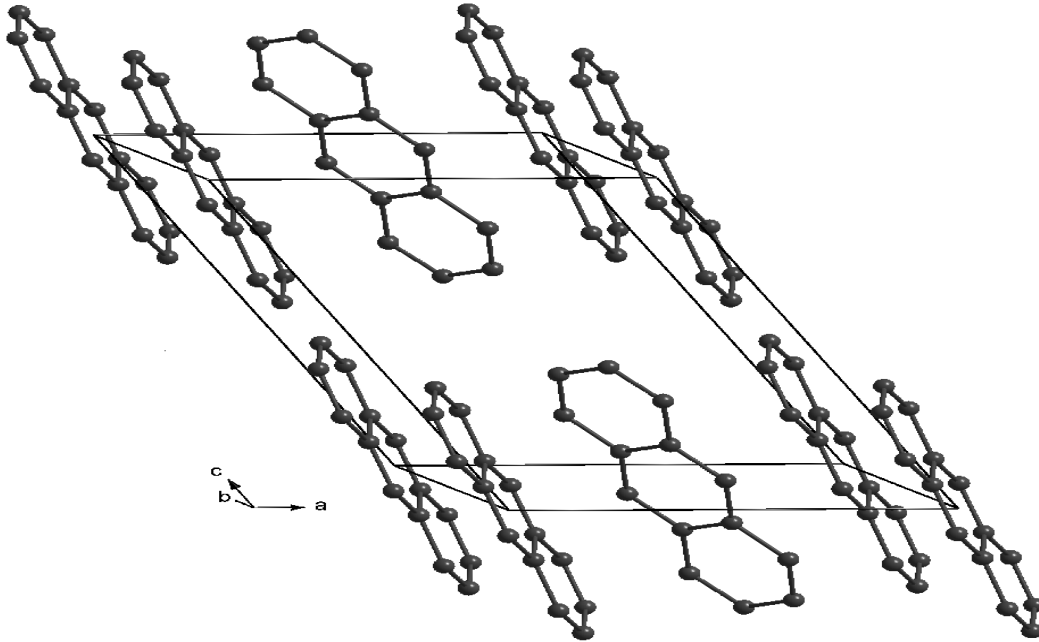


Abb. 4.2.1 Elementarzelle von Anthracen

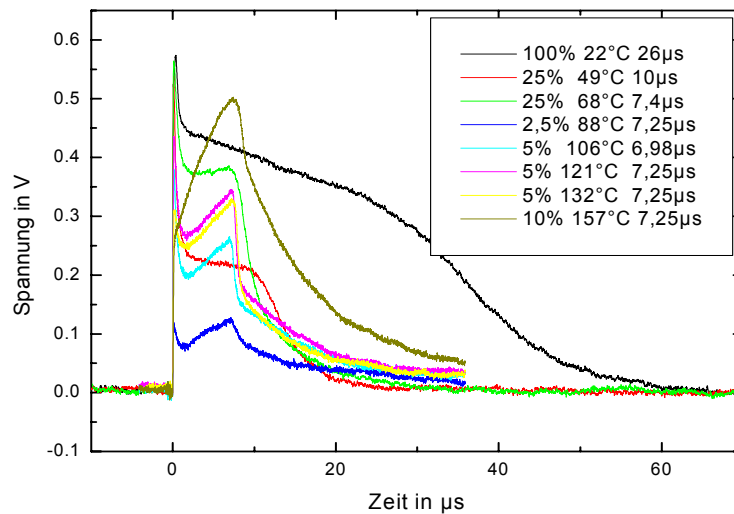


Abb.4.2.2 Unter Luft gemessene Löcher-Transits des Anthracen-Kristalls Kx bei +800V, 2,4KΩ Meßwiderstand; unterschiedliche Temperaturen in °C und Laser-Intensitäten in %.

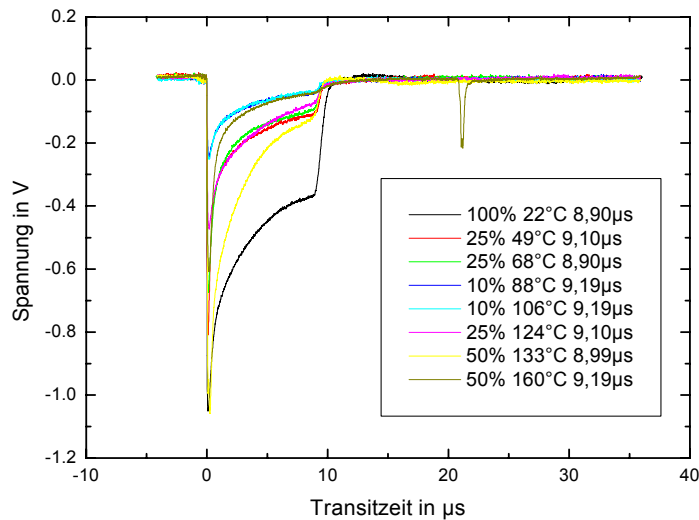


Abb. 4.2.3 Unter Luft gemessene Elektronen-Transits des Anthracen-Kristalls Kx bei -800V, 2,4K Ω Meßwiderstand; unterschiedliche Temperaturen in °C und Laser-Intensitäten in %.

Es fehlten einige wichtige Temperaturen und es wurde deshalb noch zwischen 22°C und 78°C gemessen (Abb.4.2.4). Dabei wurden folgende Beobachtungen bei allen gemessenen Kristallen gemacht :

Nach dem Abkühlen wurden die ursprünglichen Transitzeiten wieder erhalten aber die Signale mit dem gleichen verwendeten Meßwiderstand und mit der gleichen Laser-Intensität waren kleiner geworden. Ob es eine Änderung der Absorption der vorderen Silber-Elektrode oder des Kristalls gab, wurde nicht überprüft. Deshalb ist es sinnvoll, alle Temperatur-Schritte bei einem einmaligen Erhitzungszyklus des Kristalls durchzuführen (Abb. 4.2.4-5).

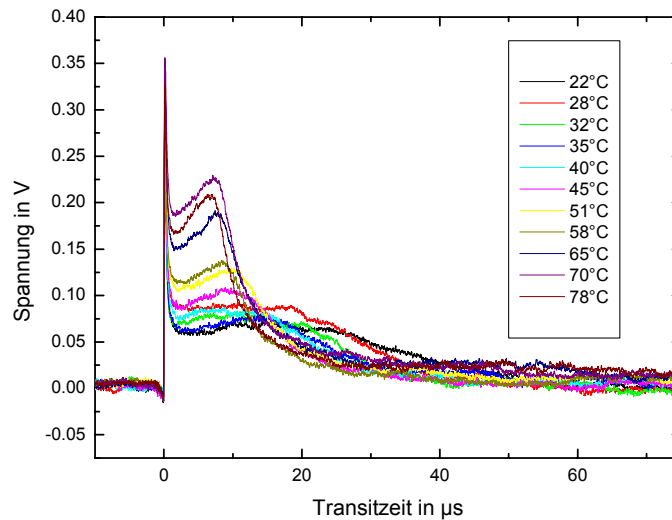


Abb.4.2.4 Löcher-Transits des Anthracen-Kristalls Kx bei +800V, 2,4K Ω Meßwiderstand, Temperaturänderung von 22°C bis 78°C, 100% Laserintensität.

Um zu kontrollieren, ob es eine Änderung der Dicke des Kristalls nach dem Erhitzen gab, wurde wieder ein Elektronentransit bei Raumtemperatur gemessen (Abb.4.2.5). Die Transitzeit war konstant geblieben.

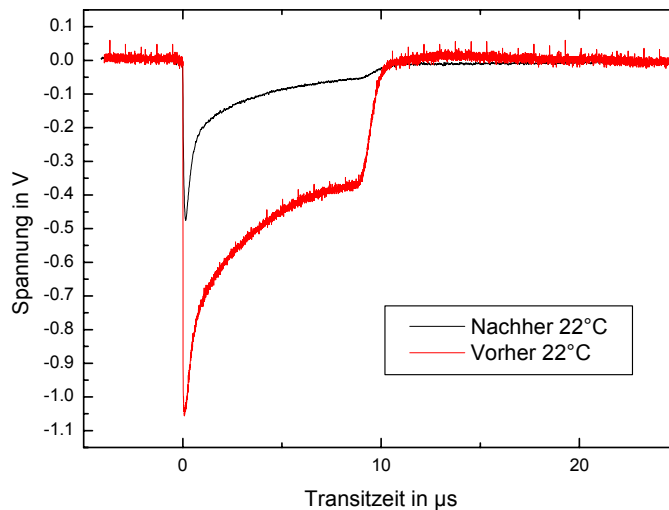


Abb.4.2.5 Elektronentransits vor der Erhitzung und nach dem Abkühlen des Kristalls Kx bei 2,4K Ω Meßwiderstand, 22°C, 100% Laserintensität.

Aktivierungsenergie E_H

Weil die Beweglichkeit μ_{eff}^+ des Anthracen-Kristalls in erster Näherung proportional zu $\exp(-E_H/kT)$ erwartet wurde, wurde $\ln\mu_{\text{eff}}^+$ gegen $1/T$ aufgetragen, um aus der Steigung die Haft-stellentiefe der Löcher ausrechnen zu können.

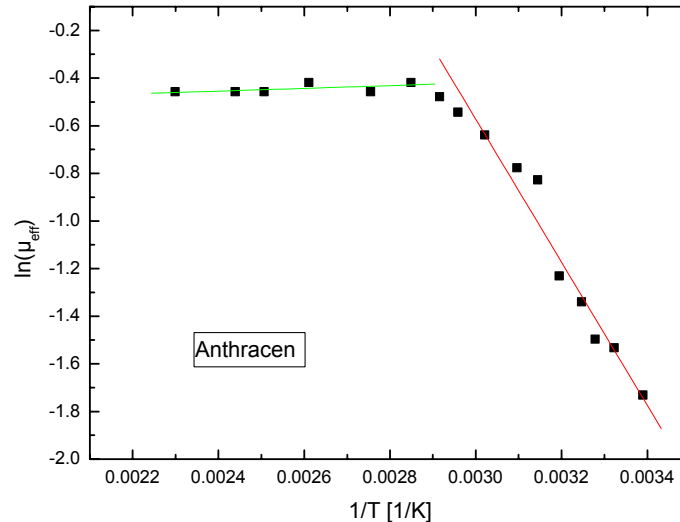


Abb. 4.2.6 Anthracen, c' -Richtung, $\ln(\mu_{\text{eff}}^+)$ gegen $1/T$ von 295°K bis 435°K.

Aus der Steigung der roten Gerade mit der Gleichung :

$$y = (-2,83 \cdot 10^3 \pm 208) \cdot x + (7,88 \pm 0,66)$$

ergab sich eine Aktivierungsenergie von $E_H = 0,24 \pm 0,02$ eV.

Nach den Messungen von Probst hat ein mit Tetracen dotierter Anthracen-Kristall eine Löcher-Haftstellentiefe von 0,42eV [10]. Also kann es sich bei der hier vorliegenden Verunreinigung vermutlich nicht um Tetracen handeln.

Eine genauere Auswertung erfordert, auch die Temperaturabhängigkeit der mikroskopischen Beweglichkeit $\mu_0(T)$ mit zuberücksichtigen [32]. $\mu_0^+(T)$ für die c' -Richtung des Anthracens ist in [33] angegeben zu $\mu_0^+(T) = \mu_0(300\text{K}) \cdot (T/300\text{K})^{-2,8}$ mit $\mu_{0,c'}(300\text{K}) = 0,846 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Aus der Beweglichkeit eines hoch "reinen" Kristalls $\mu_0(T)$ und aus der effektiven Beweglichkeit μ_{eff} des gleichen Kristall mit einem Substanz dotiert, kann man die Haftstellentiefe dieser Dotierung genauer bestimmen, indem man $\ln(\mu_0/\mu_{\text{eff}} - 1)$ gegen $1/T$ aufträgt [32].

Mit den abgeschätzten Fehlern $\Delta\tau = \pm 0,5\mu\text{s}$, $\Delta U = \pm 2\text{V}$ und $\Delta d = \pm 2\mu\text{m}$ wurden die Löcher-Beweglichkeiten ausgerechnet (siehe Tab.4.2.1).

Temp.[°C]	Tr.-Zeit [μs]	$\mu^+_{c'c'}$ [cm^2/Vs]
22	26	0,18±0,01
49	10	0,46±0,03
68	7,4	0,62±0,05
88	7,25	0,63±0,05
106	6,98	0,66±0,05
121	7,25	0,63±0,05
132	7,25	0,63±0,05
157	7,25	0,63±0,05

Tab.4.2.1 Löcherbeweglichkeiten des Anthracen-Kristalls Kx in c' -Richtung.

Die Elektronen-Beweglichkeit ist konstant geblieben und der ausgerechnete Wert ist:

$$\mu^-_{c'c'} = 0,52 \pm 0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}.$$

Die über ca. 70°C gefundenen nicht mehr thermisch aktivierten Beweglichkeitswerte passen gut zu Literaturwerten: $\mu^+_{c'c'} = 0,846 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 300K [32].

Peaks der Transitsignale

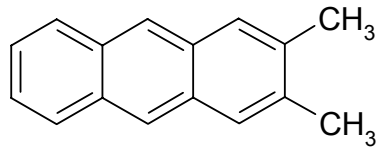
Bei den Löchertransitsignalen kommt meistens ein Anfangs-Peak vor. Die Ursachen dieser Peaks sind entweder die Elektronen, die anfänglichen Rekombinationsverluste oder eine eingestreute HF-Störung vom Funken des Lasers.

Die erzeugte Elektronen werden von der positiven vorderen Elektrode angezogen, dieser Effekt ist nicht vermeidbar, da man Elektron-Loch-Paar erzeugen muss, aber er ist verringerbar, wenn die Eindringtiefe, je nach Wellenlänge, möglichst gross ist, aber immer noch klein gegenüber der Dicke des Kristalls, was bei dünnen Kristallen nicht erreichbar ist.

Den Rekombinationsverlust kann man verringern mit grösseren Feldern und weniger Lichtintensität. Mehr Lichtintensität führt zu mehr Rekombination.

Wenn die Spannung Null ist und der Peak immer noch vorhanden ist, dann ist die Ursache eine elektromagnetische Störung durch die Laserfunkenentladung [29].

4.3 2,3-Dimethyanthracen (2,3-DMA)



4.3.1 Strukturformel von 2,3-DMA

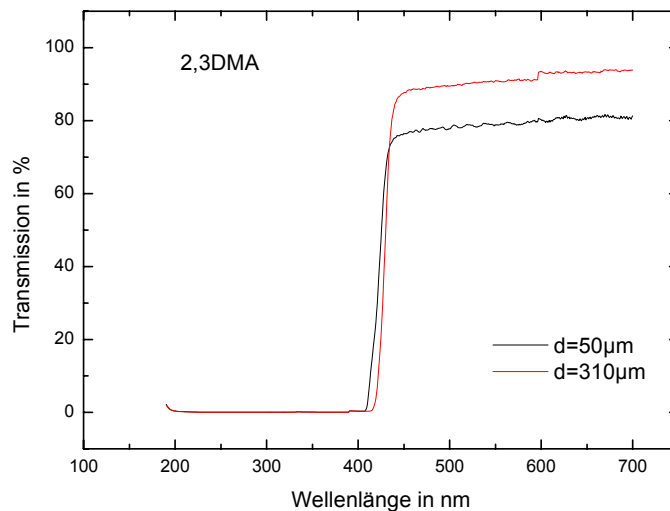


Abb. 4.3.2 Transmissions-Spektrum von zwei 2,3-DMA-Kristallen der Dicken 50µm und 310µm (bei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen).

Der erste mit TOF gemessene 2,3-DMA-Kristall hatte eine Dicke von 0,444mm. Es wurden keine Transists gesehen, da die Ladungsträger entlang dieser Dicke in vielen Traps eingefangen wurden. Mit einer Klinge und auch einem Klebeband konnte Herr Karl den Kristall in dünnere Kristalle (c' Richtung) spalten. Beide Seiten der Kristalle wurden mit Silber bedampft und gemessen. Nun ließ sich erfolgreich in die c'-Richtung die Löcherbeweglichkeit von 20°C bis 120°C messen. Je höher die Temperatur wurde, desto kleiner wurde die Differenz bei weiterer Temperaturenerhöhung zwischen den Transitzeiten bzw. Beweglichkeiten. Ab 110°C blieb die Transitzeit konstant; damit ist die mikroskopische Beweglichkeit erreicht worden (siehe Abb.4.3.3).

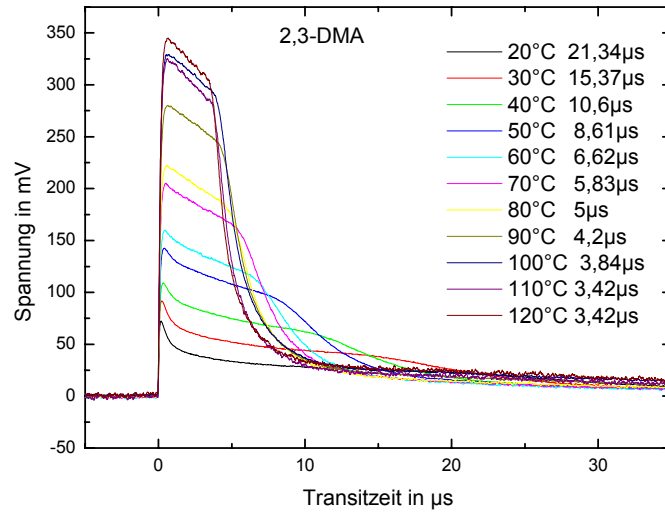


Abb. 4.3.3 Löchertransits des 2,3-DMA-Kristalls Ky2 der Dicke $d=0,169\text{mm}$ bei verschiedenen Temperaturen, $+1000\text{V}$, $5,1\text{K}\Omega$ Meßwiderstand und 100% Laserintensität.

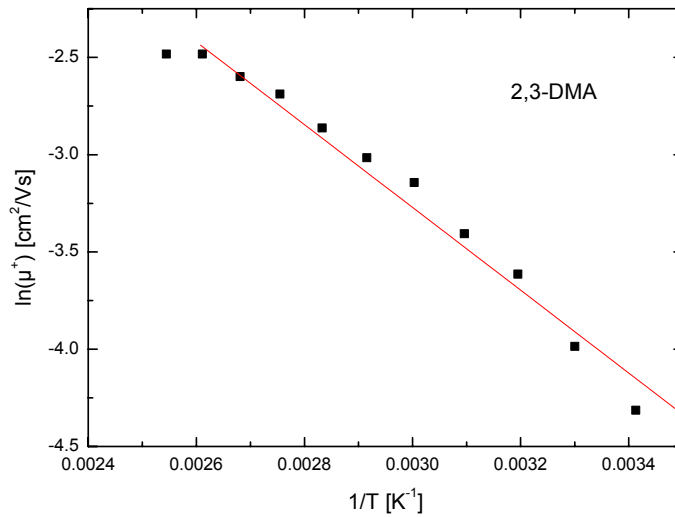


Abb. 4.3.4 2,3-DMA, $\ln(\mu^+_{e,c'})$ in Abhängigkeit von T^{-1} .

Aus der Steigung der roten Gerade :

$$y = (-2,12 \cdot 10^3 \pm 120) \cdot x + (3,11 \pm 0,35)$$

wurde die Löcher-Aktivierungsenergie des 2,3-DMA-Kristalls Ky2 ausgerechnet zu:

$$E_H = 0,18 \pm 0,01 \text{ eV.}$$

Die Beweglichkeit der Löcher nahm mit zunehmender Spannung zu. Es wurde aber das Gegenteil bei den Elektronen beobachtet. Die Transitzeiten wurden grösser, je grösser die Spannung wurde. Das heisst die Beweglichkeit nahm mit zunehmender Spannung ab, was der Gleichung $\tau \cdot U = \text{konstant}$ widerspricht. Eine Erklärung dazu ist :

Zuviel Lichtintensität erzeugt eine grosse Ladungswolke, was das Gesamtfeld kleiner und die Transitzeit grösser macht. Eine grössere Spannung reduziert den Rekombinationsprozess, daraus entsteht eine noch grössere Ladungswolke, was das Gesamtfeld noch kleiner macht und damit die Transitzeit noch grösser.

Reduziert man die Lichtintensität, dann wird die Ladungswolke kleiner, das Gesamtfeld grösser und damit die Transitzeit kleiner (siehe Abb. 4.3.5, -900V).

Die Elektronen-Signale bei -900V zeigten auch den Effekt der raumladungsbeschränkte Ströme.

Die Elektronensignale veränderten sich mit der Spannung jedoch nicht so, wie für TOF-Signale gefordert werden muss. Folglich sind die in Abb.4.3.5 gezeigten Impulse keine echten TOF-Impulse.

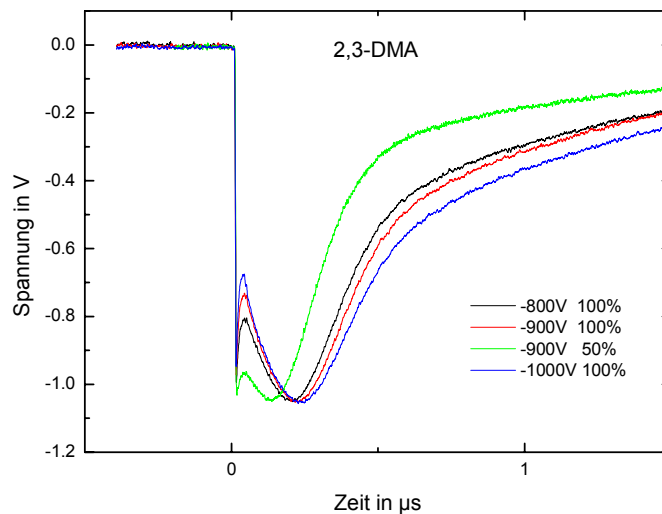


Abb. 4.3.5 Elektronen-Transits des 2,3-DMA-Kristalls Ky2 bei Raumtemperatur, 2,4K Ω , verschiedenen Spannungen und verschiedenen Intensitäten.

Mit den abgeschätzten Fehlern für die Löcher $\Delta\tau = \pm 0,5\mu\text{s}$, $\Delta U = \pm 2\text{V}$ und $\Delta d = \pm 2\mu\text{m}$ wurden die Löcher-Beweglichkeiten des 2,3-DMA-Kristalls ausgerechnet (siehe Tab.4.3.1).

Temp. [°C]	Transit-Zeit [μs]	$\mu^+(2,3\text{-DMA}) [\text{cm}^2/\text{Vs}]$
20	21,34	$(1,34 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
30	15,37	$(1,89 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$
40	10,6	$(2,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$
50	8,61	$(3,32 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$
60	6,62	$(4,31 \pm 0,43) \cdot 10^{-2}$
70	5,83	$(4,89 \pm 0,55) \cdot 10^{-2}$
80	5	$(5,71 \pm 0,72) \cdot 10^{-2}$
90	4,2	$(6,80 \pm 0,98) \cdot 10^{-2}$
100	3,84	$(7,44 \pm 1,16) \cdot 10^{-2}$
110	3,42	$(8,35 \pm 1,44) \cdot 10^{-2}$
120	3,42	$(8,35 \pm 1,44) \cdot 10^{-2}$

Tab. 4.3.1 c' -Löcherbeweglichkeiten des 2,3-DMA-Kristalls Ky2 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das grüne Elektronen-Signal (siehe Abb. 4.3.5) hat eine Transitzeit von $1,36 \cdot 10^{-7}$ s. Mit einem abgeschätzten Fehler der Zeit $\Delta\tau = \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$ s wurde mit Vorbehalt eine Beweglichkeit der Elektronen des 2,3-DMA-Kristalls berechnet zu: $\mu^- = 2,33 \pm 0,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert ist erstaunlich gross (2,3-DMA ist dipolar ungeordnet). Vermutlich handelt es sich um eine Verstärkersättigung.

4.4 OPDON (8-PNP-O12)

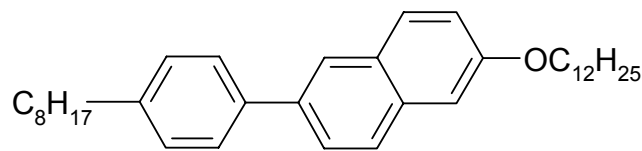


Abb.4.4.1 Strukturformel von OPDON (6-(4'-Octylphenyl)-2-Dodecyloxynaphthalene).

OPDON (6-(4'-Octylphenyl)-2-Dodecyloxynaphthalene) von Prof. Hanna wurde im Kristall-Labor der Universität Stuttgart zonengereinigt. Es bildet je nach Temperatur verschiedene flüssigkristalline Phasen aus. Zwischen 81°C und 101°C die smektische Phase SmB (siehe Abb.4.4.2), zwischen 101°C und 121°C die smektische Phase SmA und ab 121°C die isotrop Phase. Die Phasenübergangstemperaturen lassen sich mit der differentiellen Abtastkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) bestimmen [34].

Der Ladungstransport könnte in Flüssigkristallen durch Ladungsträger und Ionen stattfinden. Bei einem angelegten elektrischen Feld driften die ionisierten Moleküle durch den Raum, wenn der an das Molekül lokalisierte Ladungsträger nicht schneller an die benachbarten Moleküle weitergeleitet wird. Geringe Beweglichkeiten lassen sich u.U. ionischem Transport zuordnen. Um die langsamen Transits des ionischen Teils zu klären, wird der Bruchteil der geflossenen Ladungen Q/Q_0 studiert, wobei Q der Teil der elektronischen Leitung und Q_0 der Summe der elektronischen und ionischen Leitung sind [35].

Bei den Messungen wurden nahezu dreieckige Signale beobachtet; diese könnten zwei Ursachen haben: entweder Volumenerzeugung von Ladungsträgern wegen hoher Lichtdurchlässigkeit der Substanz oder das Zusammenspiel der elektronischen und der ionischen Leitung.

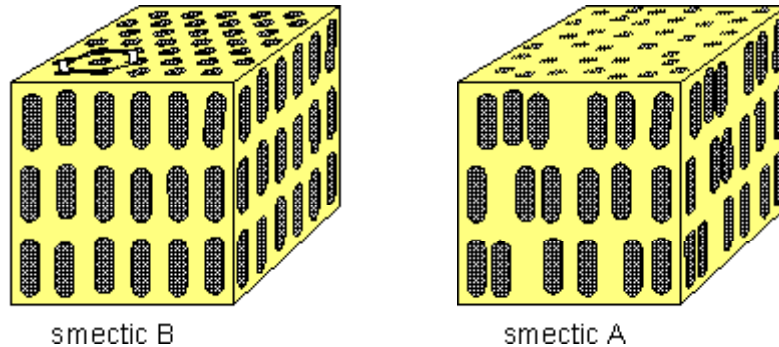


Abb. 4.4.2 Smektische Phasen SmA und SmB eines Flüssigkristalls [36].

TOF-Impulse von flüssigkristallinen Materialien werden in Dünnschicht-Zellen der Dicke von $4\mu\text{m}$, $9\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$ oder in noch dickeren Zellen gemessen. Die Zelle ist aus zwei Gläsern aufgebaut. Auf die Gläser sind zwei lichtdurchlässige Aluminium- oder ITO (Indium-Zinn-Oxid)-Elektroden aufgedampft, die man an den überstehenden Rändern sehr leicht mit Leitsilber kontaktieren kann (Abb.4.4.3) [34].

Zur Füllung wird die Zelle auf eine heiße Platte von ca. 150°C gelegt und die Substanz mit einem sauberen Spatel an den Spalt der Zelle gelegt. Beim Verflüssigen der Substanz wird sie von der Zelle eingesaugt. Dieser Schritt sollte normalerweise unter dem Schutzgas Argon durchgeführt werden, damit der Kristall möglichst rein bleibt und nicht von Sauerstoff kontaminiert wird, aber die hier gemessenen Zellen wurden unter Luft präpariert. Es wurden Löchertransits und Elektronentransits bei verschiedenen Temperaturen gemessen (siehe Abb. 4.2.1a,b,c).

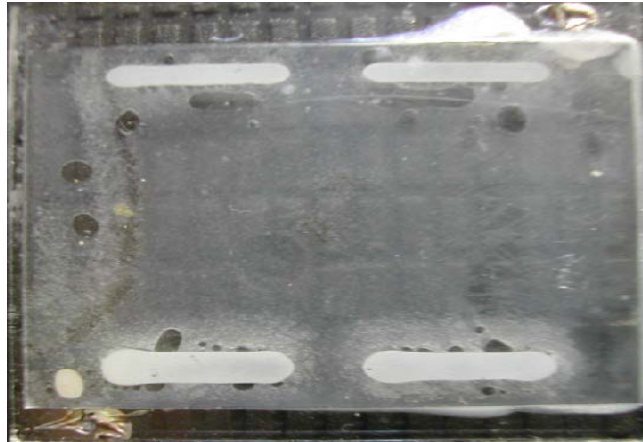


Abb.4.4.3 Gefüllte Glas-Dünnschichtzelle mit 4 weissen Distanzhaltern und 2 Leitsilberkontakten.

4.4.1 Löcher-Transits in OPDON

Löcher-Transit-Impulse wurden bei 91°C, 112°C und 148°C gemessen (s. Abb.4.4.1a-c).

Die Lichtintensität wurde reduziert, wenn raumladungsbeschränkte Ströme auftraten. Die Temperaturen mussten lang genug stabil bleiben. Die Messungen unter Luft ergaben ähnliche Löcherbeweglichkeiten wie die Messungen, die in Japan in der Gruppe von Prof. Hanna unter Schutzgas durchgeführt worden waren.

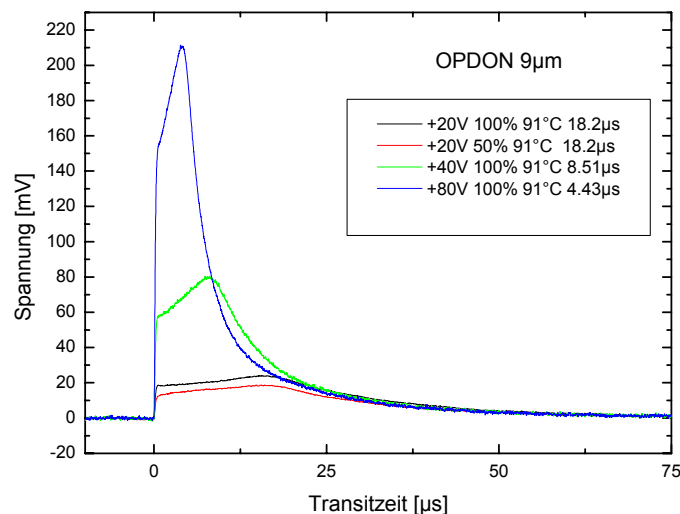


Abb. 4.4.1a Löcher-Transits von OPDON (9µm) bei 920Ω Meßwiderstand, 91°C und verschiedenen Spannungen.

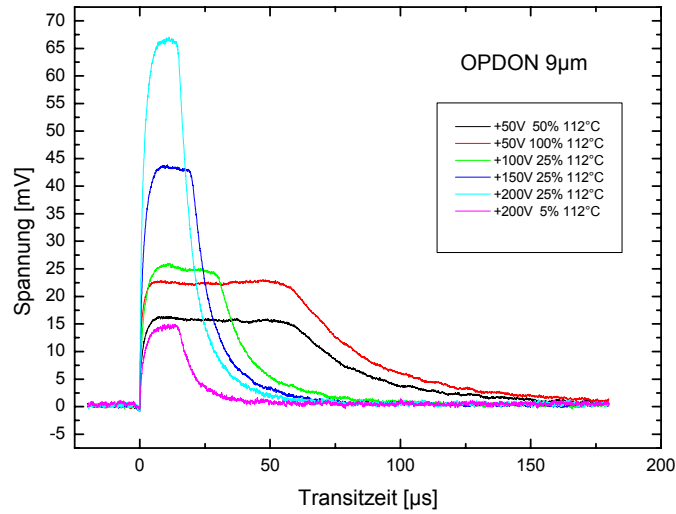


Abb. 4.4.1b Löcher-Transits von OPDON (9µm) bei 2,4KΩ Meßwiderstand, 112°C und verschiedenen Spannungen

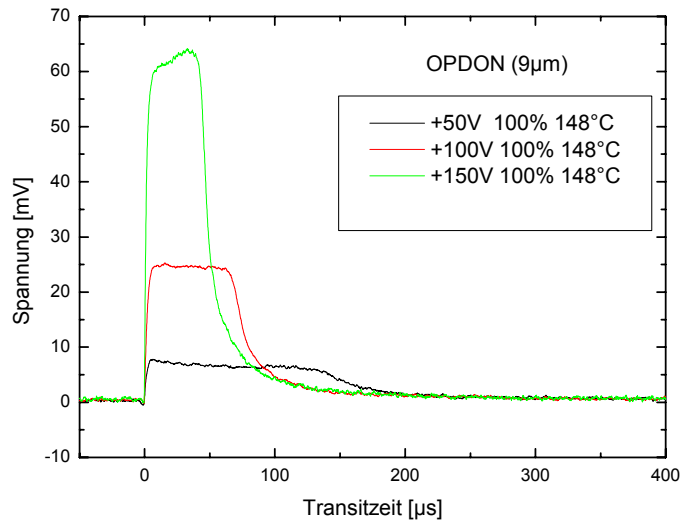


Abb. 4.4.1c Löcher-Transits von OPDON (9µm) bei 5,1KΩ Meßwiderstand, 148°C und verschiedenen Spannungen.

Aus den Transitzeiten wurden die Löcherbeweglichkeiten ausgerechnet (siehe Tab. 4.4.1).

Temperatur [°C]	Phase	Beweglichkeit μ^+ [cm^2/Vs]
91	SmB	$(2,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
112	SmA	$(2,77 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$
148	isotrop	$(1,23 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$

Tab. 4.4.1 Löcherbeweglichkeiten von OPDON (9 μm) in verschiedenen Phasen.

4.4.2 Elektronen-Transists in OPDON

Auch ``Elektronen-Transists`` wurden unter Luft gemessen (siehe Abb 4.4.2a,b,c); brauchbare Signale konnten aber nur bei hohen Spannungen von 200V bis 300V erhalten werden, im Vergleich zu den niedrigeren Spannungen, bei denen die Löcher-Transists gemessen wurden (+20V bis 80V siehe Abb.4.4.1a). Die Elektronenbeweglichkeiten erwiesen sich als sehr klein im Vergleich zu den von Funahashi [41] unter Schutzgas gemessenen Elektronenbeweglichkeiten. Es gab sowohl dreieckige Signale als auch gemischte Transists, die auf eine elektronisch-ionische Leitung hindeuten (siehe Abb.4.4.2b).

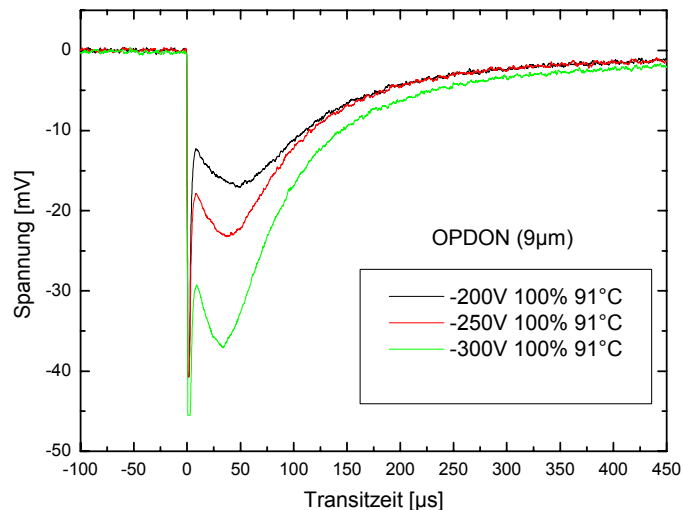


Abb. 4.4.2a Elektronen-Transists von OPDON (9 μm) bei 5,1K Ω Meßwiderstand, 91°C und verschiedenen Spannungen.

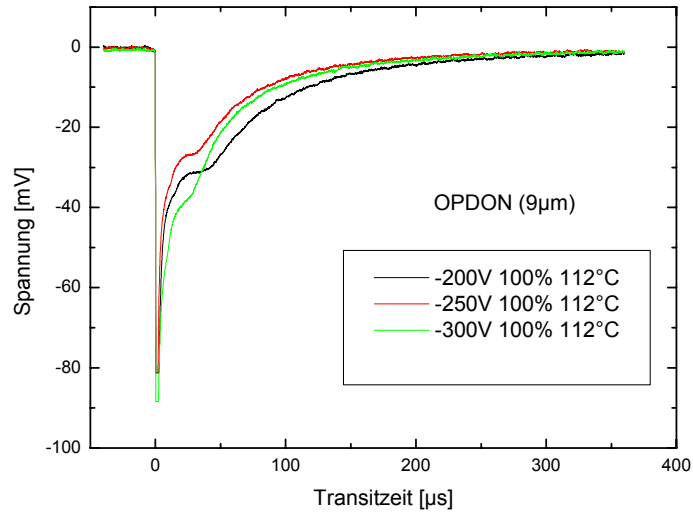


Abb. 4.4.2b Elektronen-Transists von OPDON (9µm) bei 5,1KΩ Meßwiderstand, 112°C und verschiedenen Spannungen.

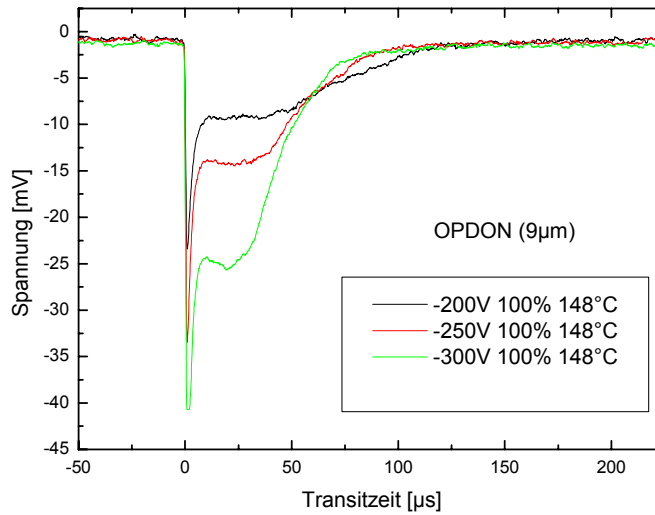


Abb. 4.4.2c Elektronen-Transists von OPDON (9µm) bei 5,1KΩ Meßwiderstand, 148°C und verschiedenen Spannungen.

Aus den Transitzeiten wurden die Elektronenbeweglichkeiten ausgerechnet (siehe Tab. 4.2.2).

Temperatur [°C]	Phase	Beweglichkeit μ^- [cm^2/Vs]
91	SmB	$(7,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$
112	SmA	$(9,96 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$
148	isotrop	$(7,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$

Tab. 4.2.2 Elektronenbeweglichkeiten von OPDON (9 μm) je nach Phase.

Es ist sehr deutlich, daß die gemessenen Elektronenbeweglichkeiten unter Luft sehr klein im Vergleich zu den Löcherbeweglichkeiten sind. Funahashi et al. geben an, daß die Beweglichkeiten der Löcher und die der Elektronen in der SmB und SmA Phase gleich gross sind. In der isotropen Phase sind die Elektronenbeweglichkeiten kleiner als die der Löcher (siehe Abb.4.2.2d). Daraus kann geschlossen werden, daß die Anwesenheit von Sauerstoff in der Luft besonders die Elektronen-Beweglichkeit reduziert, da Sauerstoff als Akzeptor wirkt.

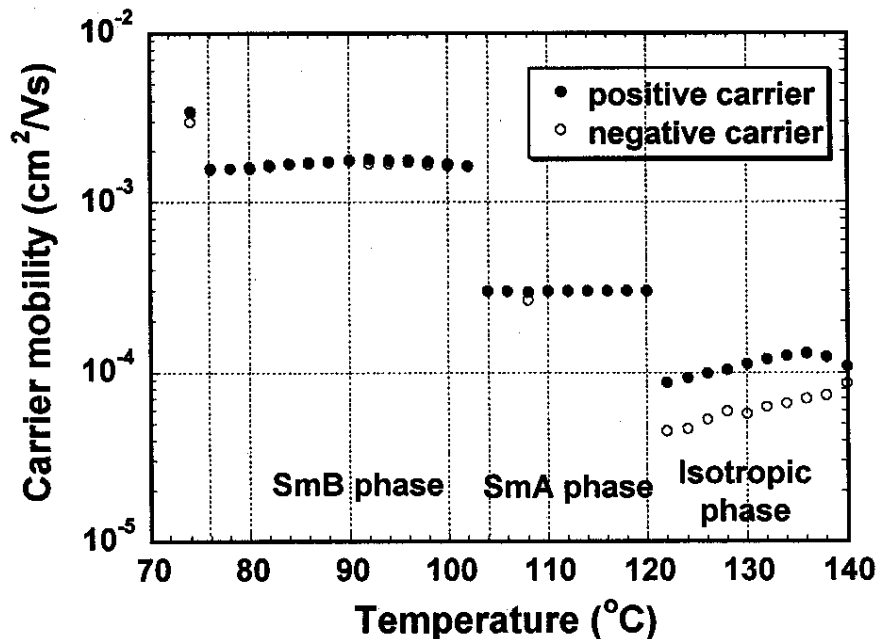


Abb. 4.2.2d Löcher- und Elektronen-Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [41].

4.4.3 Anstiegszeit der OPDON-TOF-Impulse

Die Anstiegszeit ist ein Mass für die mittlere Zeit, die vergeht bis ein Ladungsträger nach der Absorption eines kurzen Lichtpulses erzeugt wird. Sie ist definiert als die Differenz zwischen 10% und 90% des Maximums eines Signales. Um diese zu messen, muss man einen sehr kleinen Meßwiderstand R_M verwenden, sodaß die Zeitkonstante $R_M C$ kleiner

als die Anstiegszeit ist. Wenn R_M zu gross ist, wird er die Anstiegszeit beeinflussen und man misst keine Anstiegszeit, sondern die $R_M C$ -Zeitkonstante.

Bei OPDON wurde eine Elektronen-Anstiegszeit von 30ns mit 507Ω und 207Ω gemessen. Das zeigt, daß beide Meßwiderstände klein genug waren, um die richtige Anstiegszeit zu messen. Mit $5,1K\Omega$ wurde eine Löcher-Anstiegszeit von 500ns gemessen. Das ist aber eine von dem Meßwiderstand verfälschte Anstiegszeit. Die mit 507Ω richtige gemessene Löcher-Anstiegszeit ist 54ns.

Beide Ladungsträgererzeugungs-Anstiegszeiten sind gross gegenüber der von Anthracen, die Werte 2 bis 5ns hat.

4.5 Tetracen

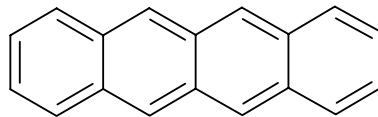


Abb. 4.5.1 Strukturformel von Tetracen.

Tetracen hat die Molekülmasse 228,3u, die Molekülformel $C_{18}H_{12}$, den Schmelzpunkt $337^\circ C$ und einen Massenanteil von 94,70% Kohlenstoff und 5,30% Wasserstoff.

Tetracen ist schwer zu reinigen, da sich die Moleküle beim Schmelzen zersetzen. Es hat eine Verunreinigungskonzentration von mindestens 1%. Zusätzlich zu den physikalischen Kristalldefekten bildet diese Unreinheit ein schweres Hindernis, die wahre Ladungsträgerbeweglichkeit zu messen, da die Tetracen-Kristalle aufgrund dieser Verunreinigungen sehr grosse Haftstellen-Konzentrationen enthalten. Es wurden Bridgman-Kristalle E 80 13-36 der Dicke 0,3mm bis 0,5mm gemessen, aber leider ohne Erfolg. Sowohl Löcher als auch Elektronen wurden sehr stark getrappt, was nur exponentiell abklingende Meßsignale zur Folge hatte.

Auch gemessenen Tetracen-Flitter der Dicke $6\mu m$ bis $15\mu m$, die nach der Lipsett-Methode im Kristalllabor gezüchtet wurden, wiesen keine Transits auf. Ein Tetracen-Flitter der Dicke $8\mu m$ gab veränderliche nicht reproduzierbare Löcher-Transitsignale (siehe Abb. 4.5.2), deren Ursache nicht geklärt werden könnte; aber er hat auf keinen Fall Elektronentransits geliefert, weil die Elektronen stärker als die Löcher in Haftstellen getrappt wurden. Das zeigt, daß die Ladungsträger trotz des Transits innerhalb einige μm stark getrappt werden.

Im Fall von 2,3-DMA wurden die Löcher nicht so stark getrappt, je dünner der Kristall wurde. Das zeigt, daß man auch bei sehr dünnen Tetracen-Kristallen im Bereich von einigen μm , wegen der Unreinheit keine Chance hat, die Ladungsträgerbeweglichkeit zu

messen. Eine Erhöhung der Temperatur bis zu 176°C hat auch nichts bewirkt, was auf sehr grosse Konzentrationen tiefer Haftstellen hindeutet.

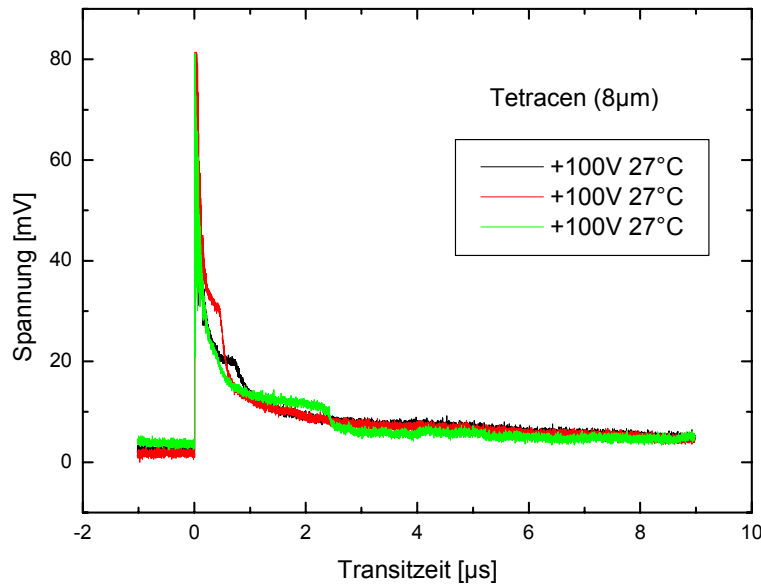


Abb. 4.5.2 Nichtreproduzierbare Löchertransits eines 8µm dicken Tetracen-Flitters bei +100V, 2,4KΩ Meßwiderstand und 100% Lichtintensität.

Unter der Annahme echter TOF-Signale sind die ``Transitzeiten`` der drei Signale 0,78µs, 0,5µs, und 2,4µs. Daraus ergibt sich mit Vorbehalt eine Löcherbeweglichkeit von $8,2 \cdot 10^{-3}$, $12,8 \cdot 10^{-3}$ und $2,7 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs.

4.5.1 Optische Transmission von Tetracen-Flittern

Das Transmission-Spektrum eines Tetracen-Flitters der Dicke von ca. 20µm zeigt, daß Tetracen bei der Wellenlänge 337nm des Stickstofflasers ziemlich durchlässig ist. Wenn Ladungsträger aus verschiedenen Schichten erzeugt werden, führt diese Überlagerung zu einem Dreieck-TOF-Signal bei sehr schwacher Absorption, bzw. zu einem exponentiell abfallenden Signal bei stärkerer Absorption.

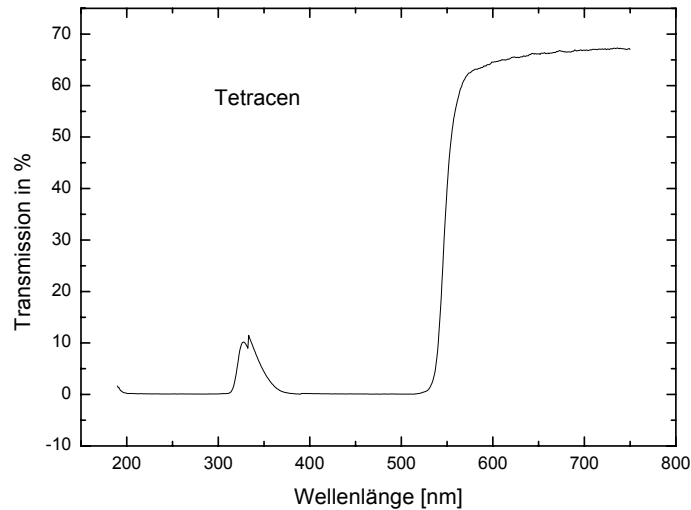


Abb. 4.5.1a Transmission eines Tetracen-Flitters der Dicke ca. 20µm.

4.5.2 Piezoelektrische Oszillationen

Wenn eine Kristallfläche einer plötzlichen lokalen Zunahme der Temperatur ausgesetzt ist, verursachen die erzeugten Verspannungen Schallwellen. Die momentane lokale Zunahme der Temperatur erfolgt durch das Bestrahlen des Kristalls mit geeigneter absorbierter Licht-Wellenlänge. Wenn der Kristall piezoelektrisch ist, erzeugt die entstehende Welle periodische Schwingungen des elektrischen Oberflächenpotentials, die als Oszillation des Stroms mit dem Oszilloskop beobachtet werden können. Aus der Periode der Oszillationen kann man die Schallwellengeschwindigkeit ausrechnen. Diese Methode wurde ``thermally induced electrical oscillations`` (TIEO) genannt [37]. Mit Hilfe der Formel Schallgeschwindigkeit $v = (E/\rho)^{1/2}$ (E : Elastizitätsmodul , ρ : Dichte) kann man den Elastizitätsmodul eines Kristalls ausrechnen (genau genommen handelt es sich um ein kompliziertes Problem: Der Elastizitätsmodul ist ein Tensor 4. Stufe).

Bei dem gemessenen Tetracen-Flitter (durch Lipsett-Methode gezüchtet) der Dicke 8µm wurden Oszillationen, die das Signal begleiten, beobachtet. Die Schwingungsperiode blieb bei verschiedenen Temperaturen, Meßwiderständen, Lichtintensitäten und Spannungen konstant, sowohl bei Löcher- als auch bei Elektronen-TOF-Signalen. Ein Beispiel von solchen Schwingungen ist in Abb.4.5.2a,b wiedergegeben.

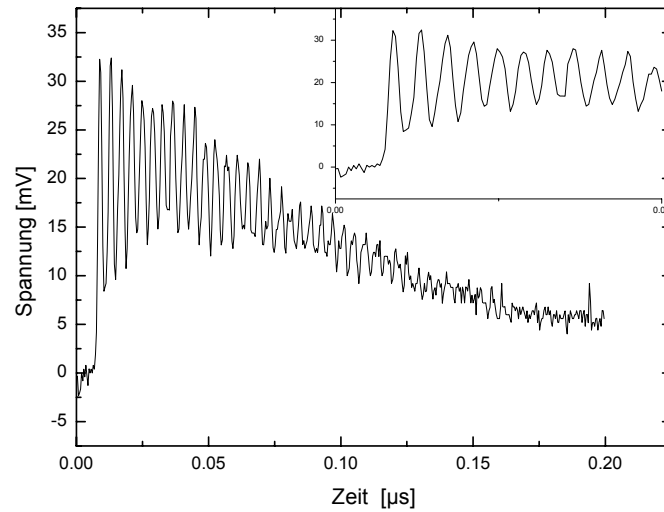


Abb. 4.5.2a Schwingungen bei der TOF-Messung eines Tetracen-Flitters der Dicke $\sim 8\mu\text{m}$ bei $+10\text{V}$, $2,4\text{K}\Omega$, 100% Lichtintensität und 25°C .

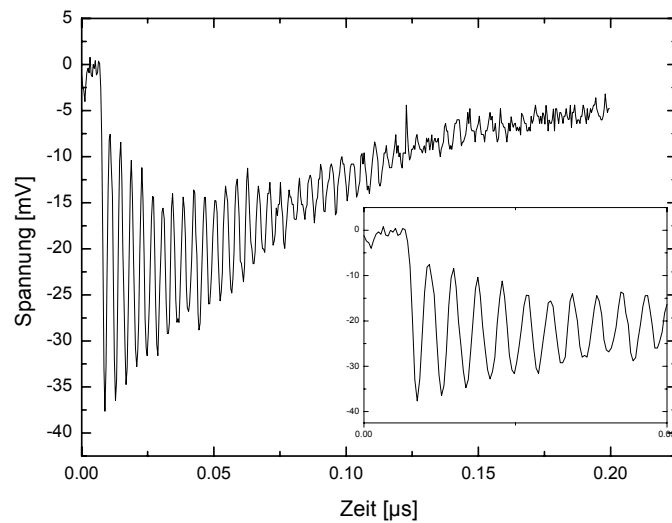


Abb. 4.5.2b Schwingungen bei der TOF-Messung des Tetracen-Flitters ($d = 8\mu\text{m}$) bei -10V , $2,4\text{K}\Omega$, 100% Lichtintensität und 25°C .

Die Schwingungen haben eine Periode $T = 4\text{ns}$ bzw. eine Frequenz $\nu = 250\text{Mhz}$. Es wurden auch bei dem Kristall Tetracene H1 der Dicke ca. $15\mu\text{m}$ zwei verschiedene

Schwingungen und zwar die gleiche Schwingung der Periode $T = 4\text{ns}$ und eine andere Schwingung der Periode $T = 7\text{ns}$ (siehe Abb. 4.5.2c) beobachtet. Die Schwingungen mit der Frequenz 250MHz könnten elektrische Oszillationen sein, die durch das elektromagnetische Stör-Feld des Lasers bei der Bestrahlung der Probe verursacht werden.

Die Amplitude ist für eine Einstreuung viel zu gross. Deshalb können die Schwingungen auch echt sein.

Mit einer Dicke von $15\mu\text{m}$ und einer Periode von 7ns ist eine berechnete Schallgeschwindigkeit $v=2140\text{m/s}$ nicht unvernünftig.

In Perylen wurde von Stehle in den Richtungen a b c' die folgende Schallgeschwindigkeiten gemessen : $v_a = 2900\text{m/s}$, $v_b = 2500\text{m/s}$, $v_c = 4000\text{m/s}$ [11].

Aus dieser Schallgeschwindigkeit und aus der Dichte von Tetracen $\rho = 1,24\text{g/cm}^3$, sollte Tetracen für die vorliegende Geometrie in der b-Richtung einen Elastizitätsmodul von $E = 5,7 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ haben. Literaturwerte sind mir nicht bekannt. Nach Landolt-Börnstein hat Anthracen einen Elastizitätsmodul von $12 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ [40].

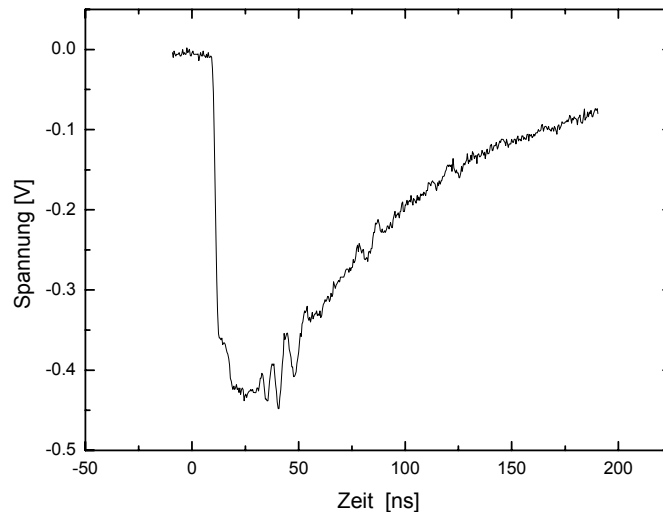


Abb. 4.5.2c Gemessene Schwingungen des Tetracen-Kristalls H1 bei einem Elektronen-Transit (-100V, 920Ω , 10% Lichtintensität). Die geringere Oszillationsamplitude gegenüber Abb.4.5.2 könnte durch eine geringere Planparallelität des Kristalls H1 verursacht sein.

4.5.3 TOF-Experimente mit dem Tetracen-Kristall H1

Der Tetrace-Kristall H1 wurde in Wasserstoff gezüchtet. Im Vergleich zu dem vorher gemessenen Tetracen-Flitter wies er bessere Signale auf. Er ist nicht gleichmässig dick und lässt einen Teil des Lichts der Wellenlänge 337nm durch (siehe 4.5.1a). Mit diesen

beiden letzteren Faktoren kann man kaum einen rechteckförmigen Transitspuls erwarten. Deshalb wurde vor das Tetracen ein Anthracen-Flitter vorgehalten. Anthracen absorbiert die Wellenlänge 337nm und fluoresziert mit der Wellenlänge 415nm, allerdings mit einer breiteren Pulsdauer als die des N₂-Lasers, weil die Exzitonen in Anthracen ca. 5ns Lebensdauer haben. Die Wellenlänge 415nm aus dem Anthracen wurde vom Tetracen-Kristall absorbiert und es wurden tatsächlich Signale gemessen aber leider wieder keine ausgeprägten Transists.

Temperaturerhöhung bis 144°C hatte teilweise Einwirkung auf die Befreiung der Ladungsträger, d.h. das Signal wurde ein bisschen grösser aber nicht schmaler (Dazu war der Anthracen-Flitter entfernt worden).

Das in Abb. 4.5.3 rote gekennzeichnete TOF-Signal zeigt auch einige Schwingungen der Periode 5,57ns (180Mhz, mit Hochspannungsgerät). Bei der Verwendung einer Spannung von 81V aus einer gut abgeschirmten Batteriequelle wurden Schwingungen der Periode 13,5ns (74Mhz) bei den Löcher- und Elektronen-Signalen gemessen.

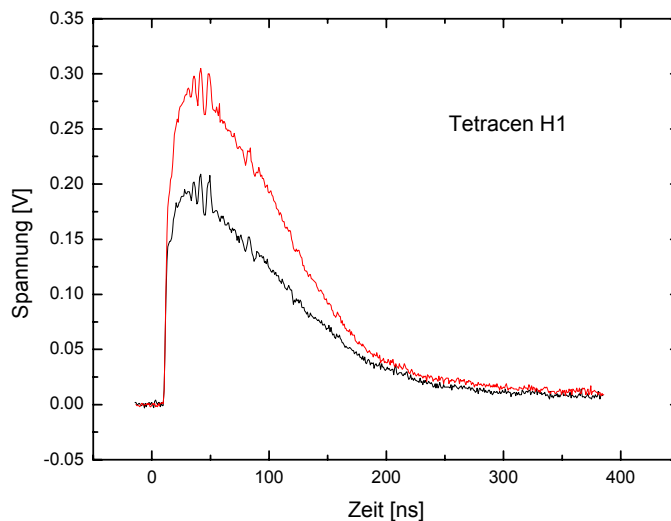


Abb. 4.5.3 Gemessene TOF-Signale bei 40° (schwarz) und 144°C (rot), +100V, 507Ω Meßwiderstand und 5% Lichtintensität.

Zusammenfassung der Tetracen-Versuche

TOF-Messungen an Tetracen-Flittern machten auf auf folgende Probleme aufmerksam:

1. Die Kristalle waren nicht ausreichend planparallel.
2. Die Eindringtiefe (Absorptionslänge) der N₂-Laser-Strahlung (337nm) ist zu gross.

3. Es traten unterschiedlich stark ausgeprägte Oszillationen auf. Durch den Laserpuls ausgelöste raumladungsbedingte piezoelektrische Oszillationen konnte noch nicht eindeutig zugeordnet werden.
4. Eindeutig interpretierbare TOF-Signale wurden nicht erhalten.

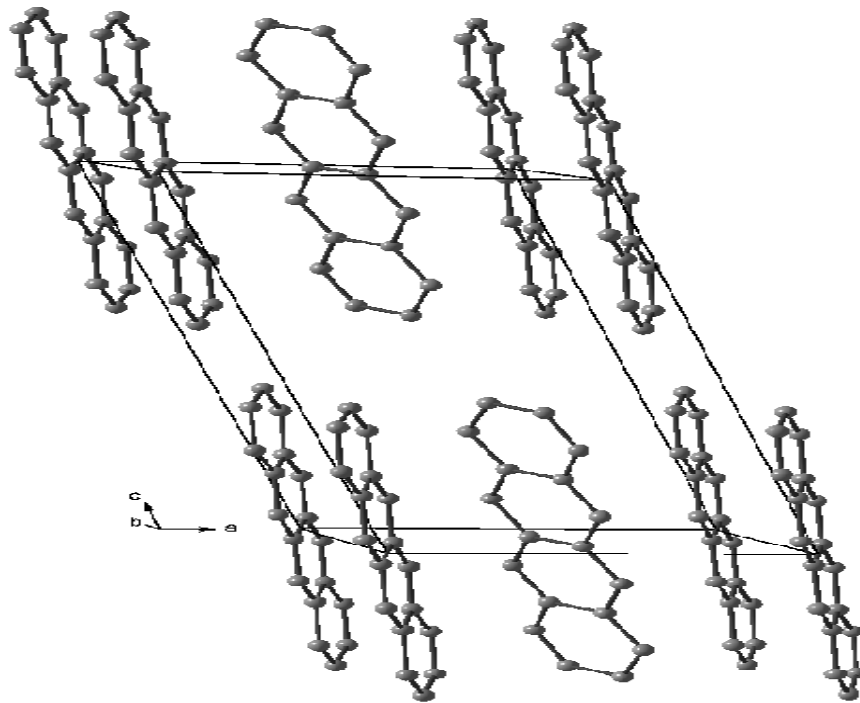


Abb. 4.5.4 Einheitszelle von Tetracen.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Ladungsträger-Beweglichkeiten von Terthiophen, Anthracen, 2,3-DMA, OPDON und Tetracen mit Hilfe der Flugzeitmethode gemessen. Es gab mehr Erfolg bei Löchern als bei Elektronen, da die Elektronen stärker als die Löcher in Haftstellen eingefangen werden. Die Messung des Spektralverlaufs der Quantenausbeute von Terthiophen war ein sehr schönes Experiment, bei dem man viele Einzelheiten lernte.

Es erwies sich oft als nicht einfach, mit der Flugzeit (TOF) -Methode auswertbare Impulssignale zu erhalten. Eine wesentliche Ursache war der Einfang der Ladungsträger in Haftstellen (Traps). Dieses Problem ist teilweise durch Schmelzzonenreinigung überwindbar. Ein besserer Ausschluß des Luftsauerstoffs bei der Sublimations-Züchtung der Kristalle könnte noch ein Faktor sein, mehr Erfolg zu erzielen.

In Terthiophen-Kristallen konnte weder die Löcher- noch die Elektronen-Beweglichkeit ermittelt werden. Dies lag offenbar daran, daß der Bridgman-Kristall aus einem noch nicht ausreichend zongereinigt Material gezüchtet wurde. Es wurde aber die Quantenausbeute von Terthiophen gemessen. Die grösste gemessene Quantenausbeute der Löcher bzw. der Elektronen ist $3 \cdot 10^{-4} e/h\nu$ bzw. $4,2 \cdot 10^{-6} e/h\nu$; sie lag bei der Wellenlänge 300nm. Die Quantenausbeute der Löcher ist grösser als die der Elektronen, wahrscheinlich weil Elektronen viel schneller als Löcher in tiefen Haftstellen eingefangen wurden.

Bei dem untersuchten Anthracen-Kristall wurde bei verschiedenen Temperaturen über Zimmertemperatur gemessen. Die Temperatur hat keine Wirkung auf die Elektronen-Beweglichkeit gehabt. Der errechnete Wert in die c' Richtung ist $\mu_{c'}^- = 0,52 \pm 0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dagegen nahm die Löcher-Beweglichkeit von $0,18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 295K mit zunehmender Temperatur zu und es wurde die mikroskopische Beweglichkeit von $\mu_{c'}^+ = 0,63 \pm 0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 361K erreicht. Es wurde auch die Aktivierungsenergie der Löcher-Haftstellenbefreiung zu $E_H = 0,24 \pm 0,02 \text{ eV}$ ermittelt.

Bei dem 2,3-DMA-Kristall wurde ebenfalls erst bei höheren Temperaturen die mikroskopische Löcher-Beweglichkeit in die c' Richtung $\mu_{c'}^+ = (8,35 \pm 1,44) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Bei den Elektronen gab es eine nicht reproduzierbare Beweglichkeit von $\mu_{c'}^- = 2,33 \pm 0,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Für die Löcher konnte eine Haftstellentiefe von $E_H = 0,18 \pm 0,01 \text{ eV}$ ermittelt werden.

Bei dem Flüssigkristall OPDON hat sich gezeigt, daß die Elektronen-Beweglichkeit sehr stark von Sauerstoff in der Luft reduziert wurde. Dagegen ist die Löcher-Beweglichkeit fast identisch geblieben mit der, die schon von der Gruppe von Prof.

Hanna gemessen worden war (siehe 4.4.1). Die Anstiegszeit der Ladungsträgererzeugung in dem Flüssigkristall OPDON ist länger als die in üblichen festen Kristallen.

Die Beweglichkeit in Tetracen-Kristall-Flittern war wegen der noch vorhandenen Verunreinigungen schwer zu messen. Die erhaltene nicht reproduzierbare Löcherbeweglichkeit von $12,8 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ist sehr klein im Vergleich zu einem Literaturwert $0,8 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [40]. Die Elektronen wurden stark getrappt, daher konnte keine Elektronenbeweglichkeit ermittelt werden. An den Tetracen-Flittern wurden in den TOF-Signalen starke Oszillationen gemessen mit Periodendauern von 4ns, 7ns, 5,57ns und 13,5ns. Die wahre Ursache der gemessenen Schwingungen ist noch unklar. Es könnte sich um piezoelektrisch angeregte Kristallschwingungen in mit Raumladung gefüllten Kristallen handeln.

Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Kepler, Phys. Rev. 119, 1226 (1960)
- [2] Oliver H. LeBlanc, Jr. J. Chem. Phys. 33, 626 (1960)
- [3] Oliver H. LeBlanc, Jr. J. Chem. Phys. 30,1443 (1959)
- [4] N. Karl and G. Sommer, Phys. Stat. Sol. (a) 6, 231 (1971)
- [5] Herbert Goldstein "Klassische Mechanik" Aula-Verlag Wiesbaden 1989.
- [6] Christian Hof, Dipl.-Arbeit Univ. Stuttgart (2001)
- [7] Charles Kittel "Einführung in die Festkörperphysik" Oldenburg Verlag 1996.
- [8] Michael Münch, Dr.-Arbeit, Univ. Stuttgart (2001)
- [9] Wilhelm Warta, Dr.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1985)
- [10] Karl-Heinz Probst, Dr.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1974)
- [11] Roland Stehle, Dr.-Arbeit, "Elektronen- und Löchertransport in einkristallinem Perylen" Univ. Stuttgart (1984)
- [12] Dietrich Haarer und H. W. Spiess, "Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper", Steinkopf-Verlag Darmstadt (1995)
- [13] Kleber, Bausch, Bohm, "Einführung in die Kristallographie", Verlag Technik Berlin, München (1990)
- [14] M. Pope, C. E. Swenberg "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers" 2 ed. Oxford University Press, 1999.
- [15] H. Haken H.C. Wolf "Molekülphysik und Quantenchemie" Springer Verl. Berlin 1998
- [16] Borchardt-Ott, "Kristallographie", Springer Verlag Berlin (1997)
- [17] Frieder Haag, Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1987)
- [18] Jörg Marktanner, Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1991)
- [19] Jörg Holzäpfel Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1992)
- [20] H. Meier, "Organic Semiconductors", Verl. CHEMIE, Bamberg (1974)
- [21] Gerthsen Kneser Vogel, "Physik", Springer Verlag Heidelberg (1977)
- [22] Martin Wagner, Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (2001)
- [23] Bergmann Schaefer, "Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3 Optik", Walter de Gruyter Verlag Berlin (1987).
- [24] R. R. Chance and C. L. Braun, J. Chem. Phys. 59, 2269 (1973)
"Intrinsic photoconduction in anthracene single crystals: Electric field dependance of hole and electron quantum yields"
- [25] Anibal Valera, Dr.-Arbeit "Laser Emission aus Frenkelexcitonenzuständen von reinem Anthrazen und 2,3-DMA" Univ. Stuttgart (1978)
- [26] H. Strohwald and H. Salzmann, Applied Phys. Letters 28, 272 (1976)
"Picosecond uv laser pulses from gas discharges in pure nitrogen at pressures up to 6 atm"
- [27] Gerd Sommer, Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1969)

- [28] A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen und H. Dosch, *Advanced Materials* 14, 961 (Jul. 2002) "Morphology und Thermal Stability of Metal Contacts on Crystalline Organic Thin Films"
- [29] N. Karl and G. Sommer, *Phys. Stat. Sol. (a)*6, 231 (1971) "Field dependent losses of electrons and holes by bimolecular volume recombination in the excitation layer of anthracene single crystals studied by drift current pulses." *phys. stat. sol.(a)* 6, 231 (1971).
- [30] *Handbook of Chemistry and Physics* 62ND Edition 1981-1982, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [31] Rudolf Wache, "Photoemissionmessungen zur Untersuchung der Energieniveaulagen und des Emissionsmechanismus in organischen Molekulkristallen" Dipl.-Arbeit, Univ. Stuttgart (1973).
- [32] N. Karl "Getting beyond impurity limited transport in organic photoconductors" in K. Sumino ed., "Defect Control in Semiconductors", Vol.II Amsterdam 1990.
- [33] N. Karl and J. Marktanner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 355 (2001) 149.
- [34] M. Funahashi and J. Hanna, *Applied Phys. Lett.* 71 (602) (1997) "Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenylnaphthalene liquid crystal".
- [35] Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna (April 29, 2002) " Charge carriers lifetimes in an smectic liquid crystalline photoconductor of 2-phenylnaphthalene derivative"
- [36] J. Pflaum "Vorlesung Kristallphysik I".Univ. Stuttgart SS2002.
- [37] J. Sworakowski, *Chem. Phys. Lett.* 76 442 (1980) "Elastic and piezoelectric properties of carbazole-trinitrobenzene crystals as studied by thermally induced electrical oscillations".
- [38] J. Sworakowski *Materials Science* 7, 441 (1981) " Thermally induced electric oscillations: a novel method of detection of piezoelectricity".
- [39] J. Sworakowski *Ferroelectrics* 48, 225 (1983) "Thermal pulse induced dynamic pyroelectric response and piezoelectric oscillations in polyvinylidene fluoride"
- [40] Landolt-Börnstein, New Series, Vol.17 "Semiconductors" Subvolume 17i Springer Verl. Berlin 1985
- [41] M. Funahashi, Dr.-Arbeit "Creation of liquid crystal semiconductors and study of their electric conduction" Univ. Tokyo, Institute of Technology (1999).
- [42] R. Farchioni and G. Grosso "Organic Electronic Materials" Springer Verlag 2001.