

# Elektrische und optische Transportmessungen an einkristallinen organischen Feldeffekt-Transistoren

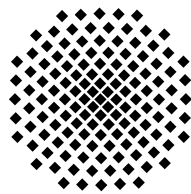
Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität  
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Matthias Fischer  
aus Bayreuth

Hauptberichter:  
Mitberichter:

Prof. Dr. M. Dressel  
Prof. Dr. Jörg Wrachtrup

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2007



1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>5</b>
<b>Summary</b>	<b>6</b>
<b>1 Einführung und Stand der Forschung</b>	<b>13</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>16</b>
2.1 Optische Anregungen lokalisierter und delocalisierter Ladungsträger . . . . .	16
2.1.1 Lorentz-Oszillator und die Linienform diskreter Übergänge lokalisierter Teilchen . . . . .	16
2.1.2 Drude-Anregung quasi freier Ladungsträger . . . . .	17
2.1.3 Frequenzabhängige Leitfähigkeit der Drude- und Lorentz-Anregung . . . . .	18
2.2 Bandtransport delocalisierter Ladungsträger . . . . .	19
2.2.1 Streuung im Bandtransport . . . . .	20
2.2.2 Breite der Bänder in Molekülkristallen . . . . .	21
2.2.3 Tests für die Bandtransport-Hypothese . . . . .	22
2.2.4 Multiple-Trapping-Modell . . . . .	25
2.2.5 Fluktuationen der Überlapp-Integrale . . . . .	27
2.3 Hüpftransport lokalisierter Ladungsträger . . . . .	28
2.3.1 Temperatur- und Feldabhängigkeit der Hüpfbeweglichkeit . . . . .	28
2.3.2 Frequenzabhängigkeit der Hüpfleitfähigkeit . . . . .	30
2.4 Polaronen . . . . .	31
2.4.1 Holstein-Peierls-Modell . . . . .	31
2.4.2 Holstein-Polaronen-Modell . . . . .	32
2.5 Raumladungsbegrenzte Ströme an der Oberfläche . . . . .	36
2.5.1 Strom-Spannungs-Verhalten . . . . .	36
2.5.2 Berechnung der Transportparameter . . . . .	37
2.6 Organische Feldeffekt-Transistoren . . . . .	40
2.6.1 Charakteristische Strom-Spannungs-Verhalten . . . . .	41
2.6.2 Abhängigkeit der Beweglichkeit von Gate-Spannung und Temperatur . . . . .	43
2.7 Transmission durch einen Feldeffekt-Transistor . . . . .	45

<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>49</b>
3.1	Auswahl, Eigenschaften und Zucht der Kristalle . . . . .	49
3.1.1	Sublimationszucht . . . . .	51
3.1.2	Defekte . . . . .	51
3.2	Präparation der OFETs und SCLC-Proben aus Einkristallen . .	52
3.2.1	Source- und Drain-Kontakte . . . . .	53
3.2.2	Gate-Isolator . . . . .	54
3.2.3	Gate-Elektrode . . . . .	56
3.3	Strom-Spannungs-Messungen . . . . .	57
3.3.1	Methodische Erwägungen . . . . .	57
3.3.2	Messaufbau für SCLC- und FET-Messungen . . . . .	58
3.4	Differenzielle Transmissionsspektroskopie an organischen Feldeffekt- Transistoren . . . . .	61
3.4.1	Grundprinzip der Spektroskopie an OFETs . . . . .	61
3.4.2	Eigenschaften der Methode . . . . .	62
3.4.3	Abschätzung des erforderlichen experimentellen Aufwands	63
3.4.4	Optimierung der Empfindlichkeit der FTIR-Spektroskopie	65
3.4.5	Messaufbau der FTIR-Spektroskopie am OFET . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Elektrische Transportmessungen</b>	<b>70</b>
4.1	Injektion und Elektrodenmaterial . . . . .	70
4.2	Raumladungsbegrenzte Ströme an der Oberfläche . . . . .	71
4.3	Feldeffekt-Messungen . . . . .	74
4.3.1	Charakteristisches Strom-Spannungs-Verhalten . . . . .	74
4.3.2	Feldeffekt-Transistor-Parameter und Kristallqualität . . .	74
4.3.3	Beweglichkeit und Gleichstromleitfähigkeit . . . . .	76
4.4	Folgerungen aus den elektrischen Messungen . . . . .	77
4.4.1	Ursprung der Fallenzustände . . . . .	77
4.4.2	Falldichte in den Tetracen- und Rubren-Kristallen . . .	78
4.4.3	Einfluss der Fallen auf den Transport . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Spektroskopische Messungen</b>	<b>81</b>
5.1	Infrarot-Spektrum der Akkumulationsschicht in Rubren-OFETs	81
5.1.1	Präzision . . . . .	81
5.1.2	Inaktives Polypropylen . . . . .	83
5.1.3	Stabilität der OFETs . . . . .	83
5.1.4	Drude-Lorentz-Kurvenanpassung . . . . .	85
5.2	Lorentz-Oszillatoren . . . . .	86
5.2.1	Breite Maxima von Fallenzuständen . . . . .	86
5.2.2	Schmale Maxima von Molekülvibrationen . . . . .	87
5.2.3	Polaronische Anregung . . . . .	88
5.3	Drude-Anregung . . . . .	89
5.3.1	Ladungsträgerdichte-Abhängigkeit im fernen IR . . . . .	89
5.3.2	Gleichstromleitfähigkeit, effektive Masse und Lebensdauer	90

<b>6 Diskussion der Bandtransport-Hypothese</b>	<b>92</b>
6.1 Kritik an der Bandtransport-Hypothese bei Molekülkristallen . . .	92
6.1.1 Polaron-Bandbreite . . . . .	92
6.1.2 Fluktuationen der Überlapp-Integrale . . . . .	93
6.2 Widerspruchsfreiheit der Bandtransport-Hypothese bei Rubren .	94
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>96</b>
<b>A Berechnung der Stromdichte raumladungsbegrenzter Ströme an der Oberfläche</b>	<b>99</b>
<b>B Modell und Formeln für organische Feldeffekt-Transistoren</b>	<b>101</b>
B.1 Berechnung des Strom-Spannungs-Verhaltens . . . . .	101
B.2 Feldeffekt-Transistor-Formeln . . . . .	102
<b>C Kristallstrukturen und Infrarot-Spektren</b>	<b>106</b>
<b>D Weitere Experimente</b>	<b>109</b>
D.1 Infrarot-Spektrum optisch angeregter Ladungsträger in Tetracen	109
D.2 Vakuumströme bei der Messung raumladungsbegrenzter Ströme	110
<b>Literatur</b>	<b>112</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>126</b>
<b>Danksagung</b>	<b>128</b>

# Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
ADC	Analog-to-Digital-Converter
CVD	Chemical Vapour Deposition
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FET	Feldeffekt-Transistor
FIR	fernes Infrarot
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MD	Moleküldynamik
MIR	mittleres Infrarot
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
MTR	Multiple-Trapping-Modell
NEP	Noise Equivalent Power
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	Organische Leuchtdiode
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PPV	Poly(p-Phenylen-Vinyl)
PPX	Poly(p-Xylylen)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RFID	Radio Frequency Identification Tags
SCLC	Space Charge Limited Currents
SNR	Signal-to-Noise Ratio
TOF	Time-of-Flight
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
VRH	Variable-Range-Hopping

# Summary

## Introduction

Organic semiconductors have gained more and more interest in the recent years, due to applications e. g. in displays of mobile phones and car radios [1]. Major advantages of organic semiconductors over inorganic are the low boiling or sublimation temperature and the solubility. These properties make low cost electronics on flexible substrates possible [2]. At present Plastic Logic invests \$100 million in a production facility for flexible displays [3]. The total market volume for organic electronics is expected to reach about \$40 billion in 2015, which was roughly the revenue of Intel in 2005 [3, 4].

The charge transport is one of the central questions for technical applications of organic semiconductors, but the mechanism is not yet fully understood [5–7]. This work will focus on organic molecular crystals, which can be prepared with a high degree of purity. Therefore the observed properties are less affected by impurities. In case of molecular crystals a vital debate is running whether the charge carriers move quasi-free in energy bands, or hop between bound states [8–11]. For instance, the temperature dependence of the carrier mobility between 30 K and 300 K in highly purified naphthalene, is similar to the temperature dependence typical for band transport [8]. On the contrary, band structure calculations show that above 130 K the assumption of band transport for naphthalene would violate the uncertainty principle [9]. In addition to this, the mean free path of the carriers drops below one lattice distance above 130 K, which does not fit to the picture of a quasi free particle [9]. The Holstein polaron model, on the other hand, incorporates both quasi-free and hopping transport [12–14]. An extended version of this model resembles the temperature dependence of the mobility between 30 K and 300 K to some extent [15]. But the concept of band transport does not comply with molecular dynamic simulations. They predict thermal fluctuations of the overlap between the molecular wave functions and hence of the bandwidth. As result the effective bandwidth is strongly reduced, which prevents the formation of bands at elevated temperature completely [16].

As illustrated above, the results from the common current-voltage and time-of-flight measurements have not been able to resolve the question of the transport mechanism in organic molecular crystals. This is mainly caused by the fact that they determine the temperature dependence of the carrier mobility,

which tends to be similar for band transport (in form of multiple trapping and release) and hopping transport [17]. A complementary method to examine charge transport is optical spectroscopy on the accumulated charge in field-effect structures [18–23]. In the present work this method will be applied for the first time on molecular crystals. The major prerequisite for these measurements are stable organic field-effect transistors (OFETs) based on single crystals, which are a rather recent achievement [24–26].

Subject of this work is to deepen the understanding of the carrier transport at room temperature in organic molecular crystals. Due to their high carrier mobility for holes, tetracene and rubrene have been chosen as model systems. As a prerequisite for this work, organic field-effect transistors of competitive quality had to be prepared and the crystals and OFETs had to be electrically characterized. To record spectra from the nanometer thin accumulations layer of the OFETs in the relevant spectroscopy range, the sensitivity of FTIR had to be well optimized.

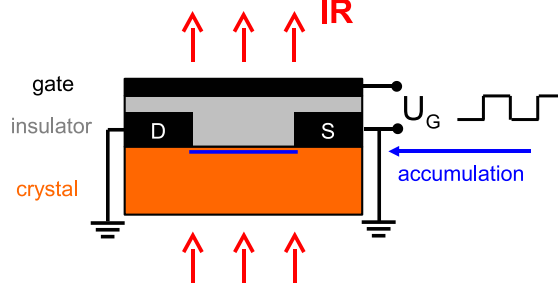
## Sample Preparation

The tetracene and rubrene single crystals have been grown by sublimation under a continuous gas flow of forming gas (90% N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>) or hydrogen by J. Niemax and A. Tripathi from the group of Dr. J. Pflaum at the 3. Physikalisches Institut of the Universität Stuttgart [27, 28]. The crystals grew along the crystal ab-plane as 20 μm to 50 μm thick platelets with a size of up to 5 mm by 5 mm and contained typically 0.2 % of impurities, according to gas chromatography measurements [27, 29]. The crystals were handled under yellow light (exclusion of UV light) and were exposed to the ambient atmosphere less than two hours, to minimize photo oxidation.

The field-effect transistors have been prepared directly on top of the crystals, similar to [25] (figure 1). Two parallel lines of manually painted silver paste acted as source and drain contacts (channel width ~1 mm, channel length 0.3 mm to 3 mm). Crystals with source and drain contacts served as samples for the measurements of space charge limited currents. The gate insulator was prepared by coating the sample with a 2 μm to 3 μm thick layer of poly(p-xylylene) (PPX,  $\epsilon_r \approx 3$  [27]) in a vacuum deposition process ( $p < 10^{-3}$  mbar) [30]. Thin films of gold (10 nm to 39 nm thick) or Ni:Cr 80:20 (6 nm to 15 nm thick), evaporated through a shadow mask at  $10^{-6}$  mbar, have been utilized as gate electrode. NiCr was chosen for the spectroscopic measurements because it has a higher transparency in the IR range compared to other metals, due to the higher resistivity [31].

## Measurement Techniques

For the measurement of space charge limited currents and the electric characteristics of the OFETs, commercial available electrometers with built in voltage source (up to 1000 V) have been used (Keithley 617 and 6517A).



**Figure 1:** To acquire differential transmission spectra of the accumulation layer of an OFET, the gate voltage  $U_G$  is used to alternate between the OFET with accumulation layer and without ("D" drain electrode, "S" source electrode).

To investigate the charge transport optically, differential transmission spectra comparing the OFET with accumulated charge carrier and the OFET depleted from charge carriers have been acquired. A Bruker IFS 66v/S Fourier transform infrared spectrometer using a Mercury Cadmium Telluride (MCT) detector in the mid IR and a Si bolometer in the far IR served as spectrometer. Transmission spectra through the OFET in accumulation  $T_{acc,i}$  and depletion  $T_{dep,i}$  have been sampled alternately. The series of ratios  $T_{acc,i}/T_{dep,i}$  is averaged after one to ten hours of measurements, resulting in the change of transmission due to the accumulated charge. For the relative change of transmission holds:

$$-\frac{\Delta T}{T_{dep}} = -\frac{T_{acc} - T_{dep}}{T_{dep}} = 1 - \frac{T_{acc}}{T_{dep}} = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{T_{acc,i}}{T_{dep,i}} \quad (1)$$

The differential transmission through the accumulations layer of an OFET  $T_{acc}/T_{dep}$  is similar to the differential transmission through a metal film on a substrate as described by the Tinkham formula [32]:

$$\frac{T_{acc}}{T_{dep}} \hat{=} \frac{T_{\text{substrate+film}}}{T_{\text{substrate}}} = \frac{1}{|1 + \sigma d \frac{Z}{n_s + 1}|^2} \quad (2)$$

The differential transmission depends on the thickness of the conducting film  $d$  (accumulation layer), the impedance of the media above the film  $Z$  (crystal), the refractive index of the substrate  $n_s$  (gate insulator) and the complex frequency dependent conductivity of the conducting film  $\hat{\sigma}(\omega)$  (figure 1).



To fit equation 2 to the acquired spectra, the complex frequency dependent conductivity

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_{\infty} + \hat{\sigma}_{\text{Drude}} + \sum_{n=1}^N \hat{\sigma}_{\text{Lorentz}, n} \quad (3)$$

will be considered to be the sum of the conductivity from a Drude excitation  $\hat{\sigma}_{\text{Drude}}$  [33], three Lorentz oscillators  $\hat{\sigma}_{\text{Lorentz}, n}$  [34] and the contribution of higher frequencies  $\hat{\sigma}_{\infty} = i \frac{\omega}{4\pi} (1 - \hat{\epsilon}_{\infty})$  (here assumed  $\hat{\epsilon}_{\infty} = 2 + i0$ ).

## Results

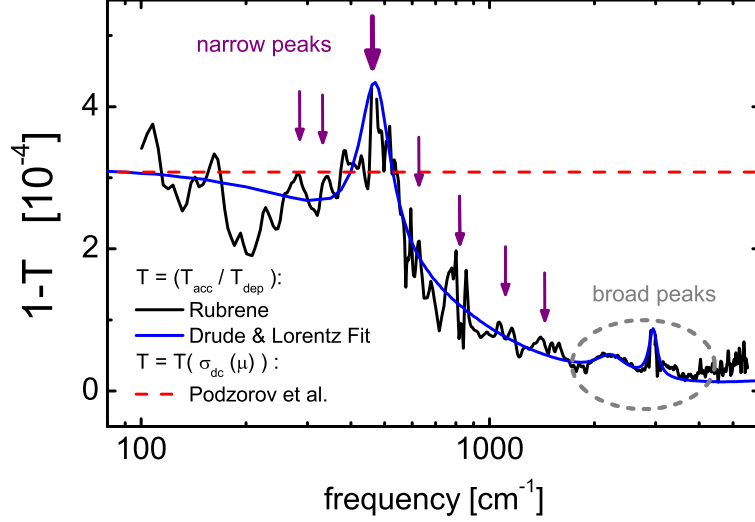
In the measurements of charge limited currents (SCLC) a trap level in the tetracene crystals with a depth of  $E_t \approx 340$  meV and a density of  $n_t \approx 4 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$  was detected. In the rubrene crystals a trap level with a depth of  $E_t \approx 380$  meV and a density of  $n_t \approx 2 \cdot 10^9 \text{cm}^{-2}$  has been found. In literature however, a trap level with a depth of  $E_t \approx 270$  meV is described [35, 36].

The conductivity measurements in two-point geometry on the OFETs results in a lower limit value of the hole mobility in the ab-plane of the crystals. The mobility in tetracene reached up to  $0.8 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . In rubrene the mobility  $6 \text{cm}^2/\text{Vs}$  reaches the state of the art level for PPX-Rubren-OFETs noted in literature [37]. Furthermore the electric characteristics of the rubrene OFETs are stable for more than 11 h under stress of a gate voltage of up to  $\pm 300$  V, which is a necessary prerequisite for the spectroscopic measurements.

The infrared spectra of the accumulation layer in a rubrene OFET contain a Drude excitation, two wide peaks and several narrow peaks (figure 2). One of the narrow peaks (at  $\sim 475 \text{cm}^{-1}$ ) exceeds the other clearly in height. The wide peaks at  $2190 \text{cm}^{-1}$  (272 meV) and  $2940 \text{cm}^{-1}$  (365 meV) can be assigned to the trap level found in the SCLC measurements and the trap level described in the literature, which resolves the discrepancy between SCLC measurements and literature.

The narrow peak at  $\sim 475 \text{cm}^{-1}$  might represent an excitation out of a polaron state. The formation of a polaron state is expected for molecular crystals and can be an explanation for the typical temperature dependence of the mobility [38]. Following the Holstein polaron model, the binding energy of this polaron would be  $W_p \approx 30$  meV [14], which is not enough to prohibit quasi free carrier movement at room temperature.

The rest of the narrow peaks can be assigned to vibrational modes in the molecule. Some of the molecules in the accumulation layer are charged with a hole. The energy of the vibrational modes and the symmetry of these cations changes with respect to the neutral molecule [39]. Due to the change of symmetry Raman active modes can get IR active. Vibrational modes with



**Figure 2:** The combination of a Drude excitation and three Lorentz oscillators can be fitted to the spectra. At low frequencies the change of transmission due to the accumulated charge reaches the change of transmission which corresponds to the intrinsic conductivity of similar PPX-Rubrene-OFETs [37].

changed energy or intensity will show up as maximum or a group of maxima and minima in the differential spectra, as it was observed.

The Drude model can be fitted to the IR spectra with a plasma frequency of  $\nu_p \approx 415 \text{ cm}^{-1}$  and a scattering rate of  $\gamma \approx 590 \text{ cm}^{-1}$  (figure 2). Following the Drude model an effective mass of the holes in the ab-plane of  $1,9 m_e$  (electron masses) can be calculated. The scattering rate is equivalent to a live time of the transport state of  $\tau = 1/(2\pi c\gamma) = 9 \text{ fs}$ . Effective mass and scattering rate corresponds to a mobility of  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  to  $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\mu = e\tau/m_{\text{eff}}$ ), which is as expected above the lower limit for the mobility from the FET measurements. Consequently the low frequency conductivity derived from the spectroscopic measurements is about the conductivity derived from dc measurements.

## Discussion

The mobility calculated from the fit of the spectroscopic data coincide with the mobility of  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  determined by four-point measurements on similar PPX-Rubrene-OFETs [37]. Consequently the Drude model for quasi free carriers describes the measured data quite well.

Electron phonon interactions result in a bandwidth narrowing at elevated temperatures [10]. In case of tetracene the bandwidth drops to 90 meV at room temperature [10]. Calculations for rubrene are lacking. In rubrene, with a carrier live time of 9 fs, a bandwidth of 90 meV would result in a mean free

path of about 0.6 lattice constant, a value that does not fit into the picture of quasi free transport, which is observed in the spectra. The bands in rubrene have to be wider than in tetracene. The bandwidth narrowing has to be weaker and consequently the electron phonon coupling has to be weaker in rubrene. This is in accordance with the low polaron binding energy of 30 meV derived from the excitation around  $475\text{ cm}^{-1}$  in the spectra.

Molecular dynamic simulations predict fluctuations of the overlap between molecular orbits in pentacene [40]. At elevated temperatures the overlap fluctuates within 100 fs to 1000 fs in the same magnitude as the overlap. Fluctuations of this strength could prevent the forming of bands and hence band transport, because the bandwidth is proportional to the overlap. The transport in rubrene takes part on a two to three orders of magnitude shorter time scale, in which the fluctuations are less than 10% and hence the bandwidth is not severely changed. Consequently band transport in rubrene can not be prohibited by overlap fluctuations. Overlap fluctuations might dominate the scattering of the carriers and might be the limiting factor for the carrier transport.

Hartree-Fock band structure calculations predict a bandwidth of 341 meV in the a-direction of the rubrene crystal. This calculated bandwidth and the measured life time do not violate the uncertainty principle. Bandwidth, life time and effective mass correspond to a mean free path of more than 2 lattice constants. Therefore the assumption of band transport in rubrene does not lead to discrepancies with basic principles.

## Conclusion and Outlook

The IR spectra of the accumulation layer show clearly the Drude excitation of quasi free charge carriers. The assumption of band transport is not in contradiction to the uncertainty principle or the picture of mean free path. Consequently the holes in the ab-plane of rubrene single crystals move quasi-free in energy bands.

Using differential spectroscopy of the accumulation layer of OFETs it was possible to verify band transport, under the influence of traps. This method provides the access to the live time of the transport states, the polaron energy and the vibrational modes of the cation. Differential spectroscopy of the accumulation layer of OFETs has the potential to improve the comprehension on charge carrier transport in organic semiconductors.

Extending the differential spectroscopy on rubrene to the THz regime could increase the precision of the Drude fit. Low resolution spectra with different gate voltage for accumulation would enable to study the dependence of the transmission from charge carrier density quantitatively. With spectra at different temperatures the grasp on the vibrations and polaronic excitations can be improved.

This method should also be applied to other molecular crystals. Pentacene for example raises interest in basic and applied research due to the high mobilities in thin pentacene films. Spectra from naphthalene could be supplemented by many complementary results, like time-of-flight measurements on ultra pure crystals and band structure calculations. The influence of oxidized species can be further reduced by utilizing a glove box for sample preparation, as it is common in connection with organic light emitting diodes [41].

# 1 Einführung und Stand der Forschung

Organische Halbleiter haben in den letzten Jahren durch neue technische Anwendungen stark an Bedeutung gewonnen. So sind in den Bildschirmen einiger Mobiltelefone, Autoradios und Rasierapparaten organische Leuchtdioden (OLEDs) eingebaut [1] und die Fabrikation für flexible Bildschirme auf der Basis organischer Feldeffekt-Transistoren befindet sich im Aufbau [3]. Unabhängig von den großen Fortschritten in der Anwendung, sind wesentliche Teile der Physik organischer Halbleiter noch nicht verstanden [5, 6]. Der für die Anwendung wesentliche Mechanismus des Ladungstransports ist ungeklärt [7].

Ein wesentlicher Vorteil organischer Halbleiter gegenüber anorganischen Halbleitern im Zusammenhang mit technischen Anwendungen folgt aus ihren physikalischen Eigenschaften. Organische Halbleiter verdampfen bei viel niedrigeren Temperaturen als anorganische und lassen sich gelöst verarbeiten [2]. Folglich können sie auf eine flexible Kunststoffunterlage aufgedampft oder aufgedruckt werden. Damit werden z. B. biegsame Bildschirme möglich, die platzsparend aufgerollt werden können [42]. Die zunehmende Bedeutung organischer Halbleiter zeigt sich auch darin, dass die britische Firma Plastic Logic für die Produktion biegsamer Bildschirme 100 Millionen US-Dollar in ein Werk bei Dresden investiert [3]. Die Philips-Ausgründung Polymer Vision hat angekündigt, 2007 mit der Produktion flexibler Bildschirme zu beginnen [43, 44]. Integrierte elektronische Schaltungen zu drucken, bietet zusätzlich ein erhebliches Kosteneinsparpotenzial [45]. Die Fürther Firma PolyIC plant, gedruckte Funk-Identifikations-Etiketten (RFID-Tags, radio frequency identification tags) auf den Markt zu bringen, die eines Tages die Barcodes im Supermarkt ersetzen können. Damit wird es möglich, alle Artikel in einem Einkaufswagen in einem Schritt zu erfassen. Von den Marktforschern IDTechEx wird der Markt für Plastik-Elektronik für 2015 auf 40 Milliarden US-Dollar und für 2025 auf 250 Milliarden US-Dollar geschätzt [3]. Zum Vergleich hat Intel 2005 einen Umsatz von 39 Milliarden US-Dollar ausgewiesen [4].

Für eine Weiterentwicklung dieser Technologie ist das Verständnis der Physik organischer Halbleiter von großem Nutzen. Organische Halbleiter werden seit vielen Jahrzehnten untersucht und zeigen noch neue Effekte [46] wie z. B. ein Metall-Isolator-Übergang in Abhängigkeit von der angelegte Spannung in

Polythiophenen [47, 48]. Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie lassen starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in Polyacenen und Polythiophenen erwarten [49].

Unter den organischen Halbleitern eignen sich die Molekülkristalle sehr gut als Modellsystem. Sie verfügen als Kristalle über einen hohen Grad an Ordnung und können in für organische Materialien hoher Reinheit präpariert werden. Die aktuell in der Anwendung weit verbreiteten, organischen Halbleitern wie z. B. Poly(p-Phenylen-Vinyl) (PPV) sind wesentlich weniger geordnet und damit komplexe Systeme [50]. Im Vergleich dazu stellen die geordneten organischen Molekülkristalle ein weniger kompliziertes System dar. Jedoch ist der Mechanismus des Ladungstransports in organischen Molekülkristalle trotz ihrer geringeren Komplexität noch nicht geklärt. So beobachtete N. Karl von der Universität Stuttgart in Naphthalin-Molekülkristallen zwischen 30 K (-233 °C) und 300 K (+30 °C) eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit, wie sie typisch für Ladungstransport in Energiebändern in einem kristallinen Festkörper (Bandtransport) ist [8]. Berechnungen der Bandstruktur zeigen, dass über 130 K die Annahme von einfachem Bandtransport in Naphthalin zu Widersprüchen führt [9]. Ein erweiterter Ansatz zum einfachen Bandtransport ist polaronischer Ladungstransport, bei dem der Ladungsträger und eine Gitterschwingung koppeln und ein Quasiteilchen formen. Hannewald et al. gelingt es, mit einem Polaronen-Band-Modell die von N. Karl und W. Warta gemessene Temperaturabhängigkeit [8] der Beweglichkeit in Naphthalin qualitativ wiederzugeben [15]. Die Bildung von Bändern wird jedoch durch die Moleküldynamik-Simulationen von Troisi et al. in Frage gestellt. In diesen Simulationen fluktuiert der Überlapp zwischen den Molekülorbitalen derart stark, dass sich bei Raumtemperatur keine Bänder ausbilden und Ladungsträger nur von Molekül zu Molekül hüpfen können [16]. Die Frage nach dem Transportmechanismus in organischen Molekülkristallen bei Raumtemperatur ist nach wie vor offen und wird rege diskutiert [8–11].

Den Transportmechanismus in organischen Molekülkristallen bei Raumtemperatur aufzuklären, ist also mit den üblichen experimentellen Verfahren wie Flugzeit- und Strom-Spannungs-Messungen bisher nicht gelungen. Flugzeit- und Strom-Spannungs-Messungen bestimmen lediglich die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und damit nur die Auswirkungen der elektronischen Anregungen im Halbleiter. Als ergänzende Methode ermöglicht optische Spektroskopie dagegen die direkte Messung der elektronischen Anregungen im Halbleiter. An anorganischen Halbleitern wurde optische Spektroskopie der Akkumulationsschichten in Feldeffekt-Transistoren in den 70ern des letzten Jahrhunderts u. a. von F. Koch und Mitarbeitern durchgeführt [18–20]. Diese Methode wurde in den 90ern des letzten Jahrhunderts von Ziemelis, Friend und Sirringhaus auf organische Dünnschicht-Feldeffekt-Transistoren übertragen [21–23]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode zum ersten Mal auf organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) auf Basis von or-

ganischen Molekülkristallen angewandt [28].

Der Feldeffekt in organischen Molekülkristallen wurde 1971 von H. Bauser et al. nachgewiesen [51]. Erste organische Feldeffekt-Transistoren konnten erst mit leitfähigen Polymeren 1983 von Ebisawa et al. und 1986 von Tsumura et al. hergestellt werden [52, 53]. Organische Dünnschicht-Feldeffekt-Transistoren auf Basis von Polymeren oder kleinen Molekülen, wie Pentacen oder Hexathiophen, haben inzwischen eine stetige Weiterentwicklung erfahren [7, 54, 55]. OFETs auf organischen Molekülkristallen sind nach ersten Versuchen von Horowitz et al. [56] erst in den letzten vier Jahren vor allem durch die Arbeiten von Gershenson und Podzorov zu einem handhabbaren Untersuchungsobjekt geworden [24–26].

Ziel dieser Arbeit ist es, den Mechanismus des Ladungstransports in organischen Molekülkristallen bei Raumtemperatur besser zu verstehen. Dafür werden Infrarot-Spektren der Akkumulationsschicht in OFETs auf der Basis organischer Molekülkristalle aufgenommen. Die untersuchten Kristalle sind aus Tetracen und Rubren, da sie gute Modellsysteme darstellen und eine hohe Beweglichkeit ( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) für Löcher aufweisen. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Löchertransport, da in Tetracen und Rubren sowie in vielen anderen Molekülkristallen Elektronentransport schwierig zu beobachten ist, weil es nicht gelingt Elektronen zu injizieren oder die Elektronen in Fallen lokalisiert werden [25, 27]. Die notwendigen Voraussetzungen für die optischen Messungen sind funktionierende OFETs, in denen die Kristalle eine hohe Beweglichkeit zeigen und deren charakteristischen Eigenschaften über Stunden im Betrieb stabil bleibt. Daher muss für diese Arbeit ein Messstand aufgebaut werden, der sich zur elektrischen Charakterisierung der OFETs eignet (Abschnitt 3.3). Die Präparation der OFETs muss den Stand der Technik erreichen (Abschnitt 3.2). Für die optischen Messungen wird Fourier-Transform-Spektroskopie eingesetzt, deren Empfindlichkeit optimiert werden muss, weil das Signal von der nur Nanometer dünnen Akkumulationsschicht sehr schwach ist (Abschnitt 3.4).

## 2 Theoretische Grundlagen

Der Ladungstransport wird in der vorliegenden Arbeit mit der Messung raumladungsbegrenzter Ströme, mit Feldeffekt-Transistoren und optischer Transmissionsspektroskopie untersucht. Anhand der Messergebnisse werden Bandtransport, Hüpftransport und Polaron-Modelle diskutiert.

### 2.1 Optische Anregungen lokalisierter und delokalierter Ladungsträger

Die optischen Anregungen lokalisierter und delokalierter Ladungsträger unterscheiden sich in der Frequenzabhängigkeit des optischen Parameters und damit in der Linienform im Transmissionsspektrum [57]. Optische Parameter sind z. B. die komplexe frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}(\omega)$ , die Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\omega)$  und der Brechungsindex  $\hat{N}(\omega)$ .

Die Gleichungen in diesem Abschnitt sind, soweit nicht anders angegeben, im CGS-System formuliert (Elementarladung im CGS-System  $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1}$  [58]).

#### 2.1.1 Lorentz-Oszillator und die Linienform diskreter Übergänge lokalisierter Teilchen

Ein lokalisiertes Teilchen befindet sich auf einem diskreten Energieniveau. Wird es angeregt, geht es auf ein anderes diskretes Niveau oder in ein Energieband, bzw. Kontinuum über und erhöht seine Energie um  $\Delta E$ . Dieser angeregte Zustand zerfällt nach einer endlichen Lebensdauer  $\tau$  [59]. Weil die Zerfälle statistisch unabhängig sind, ist die Zerfallsrate konstant. Sind zu Beginn  $N_0$  Teilchen angeregt, so nimmt die Anzahl angeregter Teilchen  $N$  exponentiell mit  $N(t)/N_0 = \exp[-t/\tau]$  ab. Daher fällt auch die elektrische Feldstärke der Lichtwelle exponentiell mit der Zeit ab. Die Fouriertransformierte der exponentiell abfallenden Lichtwelle hat die Form der Lorentzverteilung (Cauchyverteilung, Breit-Wigner-Verteilung) [59]. Daher hat auch die Linie im Spektrum die Form einer Lorentz-Verteilung. In organischen Halbleitern sind die Niveaus oft durch Unordnung in ihrer Energie nach Gauß verteilt. In diesen Fällen



wird die Lorentz- mit der Gaußverteilung gefaltete. Dieses Voigt-Profil wird zunehmend gaußförmig, je breiter die Gaußverteilung ist [60].

Klassisch lässt sich die Linienform nach Lorentz aus einem getriebenen, gedämpften, harmonischen Oszillator herleiten und wird daher als Lorentz-Oszillator bezeichnet [34]. Quantenmechanisch lässt sich die Lorentz-Linienform mit zeitabhängiger Störungsrechnung begründen [34]. Für die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}_{\text{Lorentz}}(\omega)$  des Lorentz-Oszillators mit Eigenfrequenz  $\omega_0$ , Dämpfung  $1/\tau$  und Oszillatorstärke  $\omega_p$  gilt:

$$\hat{\epsilon}_{\text{Lorentz}}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega/\tau} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad . \quad (2.1)$$

Die Oszillatorstärke hängt von der Ladungsträgerdichte  $N$  und Masse  $m$  der Ladungsträger und der Elementarladung  $e$  ab.

### 2.1.2 Drude-Anregung quasi freier Ladungsträger

Das Drude-Modell beschreibt Ladungsträger, die sich quasi-frei mit einer effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$  bewegen und dabei im Mittel alle  $\tau$  Sekunden gestreut werden. Alle Wechselwirkungen des Ladungsträgers mit dem Festkörper werden im Drude-Modell mit den Parametern  $m_{\text{eff}}$  und  $\tau$  berücksichtigt. Wird der Ladungsträger durch ein periodisches elektrisches Feld<sup>1</sup>  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp[-i\omega t]$  getrieben, so gilt:

$$\left( \frac{d^2}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \right) \mathbf{r} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad . \quad (2.2)$$

Aus dieser Differentialgleichung lässt sich die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}_{\text{Drude}}(\omega)$  der Drude-Anregung ableiten [33]:

$$\hat{\epsilon}_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad . \quad (2.3)$$

Die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstanten der Drude-Anregung entspricht der des Lorentz-Oszillators mit Eigenfrequenz  $\omega_0 = 0$ .

In einem kristallinen Festkörper verschiebt ein äußeres elektrisches Feld die Fermi-Kugel um  $\Delta \mathbf{k} = e\mathbf{E}\tau/\hbar$ . Auch aus diesem Zusammenhang lässt sich die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Drude-Modells ableiten [33].

---

<sup>1</sup>Das Formelzeichen für das elektrische Feld (als Vektor  $\mathbf{E}$ , als Skalar  $E$ ) ist in der vorliegenden Arbeit nicht kursiv gesetzt, um es von dem Formelzeichen für die Energie ( $E$ ) zu unterscheiden.

### 2.1.3 Frequenzabhängige Leitfähigkeit der Drude- und Lorentz-Anregung

In das Modell, das an die gemessenen Spektren angepasst wird (Abschnitt 2.7), geht die frequenzabhängige spezifische Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\omega)$  des Lorentz-Oszillators

$$\hat{\sigma}_{\text{Lorentz}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\omega}{i(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega/\tau} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad (2.4)$$

und der Drude-Anregung

$$\hat{\sigma}_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{1/\tau - i\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad (2.5)$$

ein. Die frequenzabhängige Leitfähigkeit<sup>2</sup> wird nach

$$\hat{\epsilon} = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \hat{\sigma} \quad \leftrightarrow \quad \hat{\sigma} = i \frac{\omega}{4\pi} (1 - \hat{\epsilon}) \quad (2.6)$$

aus den jeweiligen Dielektrizitätskonstante (Gleichung 2.1 und 2.3) berechnet [57]. Für  $\omega = 0$  geht die frequenzabhängige Leitfähigkeit (Gleichung 2.5) in die DC-Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  quasi-freier Ladungsträger nach dem Drude-Modell über:

$$\sigma_{dc} = \frac{N e^2}{m} \tau = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \tau \quad . \quad (2.7)$$

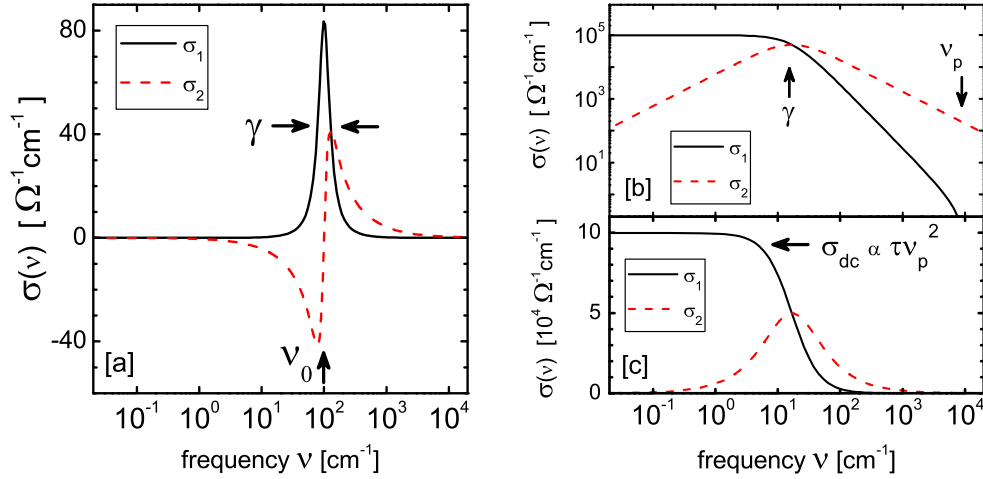
Der Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit des Lorentz-Oszillators hat ein Maximum bei  $\omega_0 = 2\pi c\nu_0$  mit der Halbwertsbreite  $\gamma = 1/(2\pi c\tau)$  (Abbildung 2.1a). Der Realteil der Leitfähigkeit der Drude-Anregung zeigt den DC-Wert bis die Leitfähigkeit bei Streurate bzw. Halbwertsbreite  $\gamma = 1/(2\pi c\tau)$  abfällt (Abbildung 2.1b). Zwischen Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  und Wellenzahlen  $\nu$  ( $[\nu] = 1/\text{cm}$ ) erfolgt die Umrechnung nach  $\omega = 2\pi c\nu$  mit  $c \approx 3 \cdot 10^{10}$  cm/s.

In einer Veröffentlichung zu dieser Arbeit [28] wird eine Definition der Leitfähigkeit in SI-Einheiten benutzt die zusätzlich zu  $\epsilon_0$  auch  $\epsilon_\infty$  enthält [61]:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^{*2}}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_p^{*2} = \frac{N_{free} e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_{eff}} \quad . \quad (2.8)$$

Hierbei werden mit dem Faktor  $\epsilon_\infty$  Anregungen bei höheren Frequenzen berücksichtigt. Statt der Plasmafrequenz wird in dieser Definition die Frequenz  $\omega_p^*$  verwendet, die um den Faktor  $\sqrt{\epsilon_\infty} \sim 1,7$  kleiner ist als  $\omega_p$ .

<sup>2</sup>In dieser Arbeit wird die von der Probengeometrie unabhängige spezifische Leitfähigkeit auch kurz als Leitfähigkeit bezeichnet ( $[\sigma] = \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 2.1:** [a] Der Realteil  $\sigma_1$  der komplexen frequenzabhängigen Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\nu) = \sigma_1 + i\sigma_2$  des Lorentz-Oszillators hat ein Maximum um  $\nu_0$ , dessen Höhe von der Oszillatorstärke bzw. Plasmafrequenz  $\nu_p$  abhängt. Die Halbwertsbreite  $\gamma = 1/(2\pi c\tau)$  wird durch die Lebensdauer des Zustandes  $\tau$  bestimmt (im Graph:  $\nu_0 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_p = 500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$ , mit  $\nu = \omega/(2\pi c)$ , nach [34]). [b] & [c] Der Realteil  $\sigma_1$  der komplexen Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\nu) = \sigma_1 + i\sigma_2$  der Drude-Anregung ist von  $\nu = 0$  bis zum Abfall durch die begrenzte Lebensdauer  $\tau = 1/(2\pi c\gamma)$  der Anregung konstant  $\sigma_1(0)$ . Diese DC-Leitfähigkeit ist mit der Plasmafrequenz  $\nu_p$  verknüpft (im Graph:  $\nu_p = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 16,8 \text{ cm}^{-1}$ , mit  $\nu = \omega/(2\pi c)$ , nach [33]).

## 2.2 Bandtransport delokalierter Ladungsträger

Wegen der Translationssymmetrie des Molekülkristalls und daraus folgend des Hamilton-Operators und der Eigenzustände bilden sich Energiebänder im Molekülkristall aus [62]. Daher wird für organische Molekülkristalle Ladungstransport in Bändern (Bandtransport) diskutiert [5, 6]. Die Bewegung des delokalisierten Ladungsträgers im Band wird nach dem Drude-Modell quasi-freier Ladungsträger beschrieben und die Wechselwirkungen zwischen dem Ladungsträger und seiner Umgebung durch die Streuzzeit  $\tau$  und einen effektiven Wert für die Masse  $m_{\text{eff}}$  (effektive Masse) berücksichtigt [63]. In diesem Fall gilt für die Leitfähigkeit

$$\sigma = Ne\mu \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{e\tau}{m_{\text{eff}}} \quad , \quad (2.9)$$

in Abhängigkeit von der Elementarladung  $e$ , der Ladungsträgerdichte  $N$  und der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ .

Generell bilden Kristalle kein einfach kubisches Gitter, deshalb sind die spezifische Leitfähigkeit  $\underline{\underline{\sigma}}$  im ohmschen Gesetz und die Beweglichkeit  $\underline{\underline{\mu}}$  tensorielle Größen ( $\mathbf{j}$  Stromdichte,  $\mathbf{v}_D$  Driftgeschwindigkeit des Ladungsträgers):

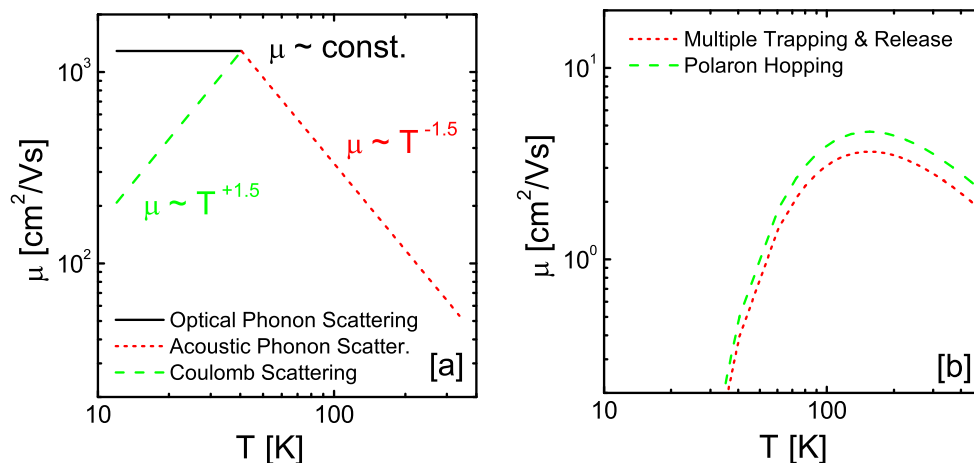
$$\mathbf{j} = qN \langle \mathbf{v}_D \rangle = qN \underline{\underline{\mu}} \mathbf{E} = \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{E} \quad . \quad (2.10)$$

Diese Anisotropie wird in der vorliegenden Arbeit generell vernachlässigt, da andere Faktoren viel stärker ins Gewicht fallen. In hochreinen Naphthalin-Einkristallen z. B. hat das Verhältnis der Beweglichkeiten von Löchern bei Raumtemperatur in **a**- und **b**-Richtung den Wert  $\mu_{\mathbf{a}}/\mu_{\mathbf{b}} = 1,6$ , während die Löcherbeweglichkeit in **a**-Richtung sich zwischen 30 K und 300 K um mehr als zwei Größenordnungen unterscheidet [64].

## 2.2.1 Streuung im Bandtransport

Die Streuung des Ladungsträgers an akustischen Phononen, geladenen Verunreinigungen oder optischen Phononen begrenzt seine Lebensdauer  $\tau$  im Band und bestimmt die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ( $\mu(T)$  wegen  $\mu = e\tau/m_{\text{eff}}$ ).

Bei hohen Temperaturen streuen die Ladungsträger im Halbleiter überwiegend an akustischen Phononen. Mit fallender Temperatur werden weniger Phononen-Zustände besetzt und die Beweglichkeit steigt mit  $T^{-3/2}$  (Abbildung 2.2a) [65].



**Abbildung 2.2:** Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit: [a] Bei nicht von Fallen beeinflusstem Bandtransport streut der Ladungsträger bei höheren Temperaturen überwiegend an akustischen Phononen (Acoustic Phonon Sc.). Bei niedrigen Temperaturen streuen die Ladungsträger entweder an Verunreinigungen (Coulomb Sc.) oder an optischen Phononen (Optical Phonon Sc.). [b] Multiple-Trapping-Bandtransport und Hüpftransport (Polaron Hopping) können eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit zeigen (Multiple-Trapping-Modell nach Gleichung 2.29 mit  $E_0 = 0,02$  eV und  $T_1 = 1000$  K; Polaron Hopping nach Gleichung 2.35 mit  $E_b = 0,04$  eV und  $E_0^2 = 0,08$  e<sup>2</sup>V<sup>2</sup>).

Bei niedrigeren Temperaturen überwiegt meist die Streuung an ionischen Störstellen (z. B. Fremdatomen) durch die Coulomb-Wechselwirkung (Ruther-

ford-Streuung). Mit fallender Temperatur sinkt die thermische Energie der Elektronen, und schwächere Coulomb-Potenziale lenken den Ladungsträger ab. Die Beweglichkeit nimmt bei fallender Temperatur mit  $T^{+3/2}$  ab (Abbildung 2.2a) [65].

In hochreinen Molekülkristallen wird bei niedrigen Temperaturen und hohen elektrischen Feldern (für die Feldenergie gilt  $E_{\text{Feld}} \geq E_{\text{opt. Phonon}}$ ) eine temperaturunabhängige Beweglichkeit beobachtet (Abbildung 2.2a). In Ermangelung anderer Streumechanismen können die Ladungsträger genug Energie aufnehmen, um optische Phononen anzuregen und um an ihnen gestreut zu werden [8].

Generell wird bei Bandtransport ein Potenzgesetz für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit erwartet ( $\mu \sim T^n$ ), wobei verfeinerte Modelle für Streuprozesse auch andere Exponenten als die genannten vorhersagen [5, 66]. Die Beobachtung eines Potenzgesetzes mit negativem  $n$  wird oft als Nachweis für Bandtransport herangezogen. Es spiegelt jedoch nur die Temperaturabhängigkeit des Streuprozesses und nicht den delokalisierten Charakter des Bandtransportes wieder.

## 2.2.2 Breite der Bänder in Molekülkristallen

Lange Zeit wurde die Breite der Bänder (Bandbreite) in organischen Molekülkristallen auf nur  $W_b \approx k_B T = 26$  meV (bei Raumtemperatur) geschätzt [8, 27, 67]. Jüngere Bandstrukturrechnungen zu linearen Polyacenen (Naphthalin, Anthrazen, Tetracen, Pentacen) sagen Bandbreiten von einigen 100 meV voraus [9, 68, 69].

Cheng et al. z. B. berechnen die Bandstruktur von Naphthalin-, Anthrazen-, Tetracen- und Pentacen-Einkristallen in semi-empirischer Hartree-Fock-Näherung [9]. Die Bandstrukturen wurden für niedrige Temperaturen berechnet, bei denen Elektron-Phonon-Wechselwirkungen schwach sind, die Bandbreite in guter Näherung unabhängig von der Temperatur ist [10] und Bandtransport vorliegt [9]. Die berechneten totalen Bandbreiten  $W_b$  für die Valenzbänder in a-Richtung liegen zwischen 163 meV (Naphthalin) und 738 meV (Pentacen). Hummer et al. erhalten für die gleichen Molekülkristalle aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnung vergleichbare totale Bandbreiten zwischen 140 meV und 520 meV [68]. Mit Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) wurde für polykristalline Pentacen-Filme auf Graphit die Bandbreite bei Raumtemperatur um 200 meV bestimmt [70].

## 2.2.3 Tests für die Bandtransport-Hypothese

Die Vermutung von Bandtransport wird üblicherweise anhand von zwei Kriterien geprüft: Die Lebensdauer im Band muss zusammen mit der Bandbreite die Unschärferelation einhalten und die mittlere freie Weglänge muss größer als die Gitterkonstante sein [5, 71].

### Unschärferelation

Für die Bandbreite  $W_b$  in organischen Molekülkristallen werden Werte zwischen 10 meV und 700 meV erwartet [9, 67]. Die Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad \rightarrow \quad \tau \geq \frac{\hbar}{W_b} \quad (2.11)$$

fordert, dass die Lebensdauer  $\tau$  in breiten Bändern über 1 fs ( $W_b = 700$  meV) und in schmalen Bändern über 70 fs ( $W_b = 10$  meV) liegen muss.

### Abschätzung der mittleren freien Weglänge

Die mittlere freie Weglänge  $\ell_{\text{free}}$  ist das Produkt aus mittlerer Driftgeschwindigkeit  $\langle v \rangle$  und der Lebensdauer  $\tau$ . Wenn die Größen unabhängig von einander sind, gilt:

$$\ell_{\text{free}} = \langle v \rangle \tau \quad . \quad (2.12)$$

Sind die elektrische Feldstärken moderat ( $e \mathbf{a} \cdot \mathbf{E} \ll k_B T$  mit dem Molekülabstand  $\mathbf{a}$ ), so ist es üblich für die Driftgeschwindigkeit die thermische Geschwindigkeit  $\langle v \rangle_{\text{thermal}} = \sqrt{3 k_B T / m}$  einzusetzen [8].

Passend zur Annahme von Bandtransport wird hier als Driftgeschwindigkeit ein Wert für die Fermi-Geschwindigkeit aus der Banddispersion  $E(\mathbf{k})$  abgeschätzt. Die Banddispersion soll der Banddispersion aus der Näherung starker Bindung („tight binding“) entsprechen, weil der Ladungsträger im Molekülkristall stark an ein Molekül und damit an einen Gitterplatz gebunden ist [72]. In dieser Näherung ist die Banddispersion

$$E(\mathbf{k}) \approx E_0 - 2t (\cos [k_x a] + \cos [k_y a] + \cos [k_z a]) \quad (2.13)$$

in einem kubisch primitiven Gitter und mit s-Atomzuständen mit dem Überlapp  $t$  kosinusförmig [73].  $E_0$  sind die Energieeigenwerte des Ladungsträgers im Potenzial des Atoms am Gitterplatz, korrigiert um die Potenziale der anderen Gitteratome. Der Ladungsträger soll sich entlang  $k_x$  bewegen, so dass für die Driftgeschwindigkeit

$$v_x = \hbar^{-1} \frac{\partial}{\partial k_x} E(\mathbf{k}) = \frac{2ta}{\hbar} \sin(k_x a) \quad (2.14)$$

gilt. Die Komponente des Wellenvektors  $k_x$  wird aus der effektiven Masse entlang der a-Richtung im Kristall berechnet:

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \hbar^{-2} \frac{\partial^2}{\partial k_x^2} E(\mathbf{k}) = \frac{2ta^2}{\hbar^2} \cos(k_x a) \quad . \quad (2.15)$$

Für die mittlere freie Weglänge gilt dann mit der Bandbreite entlang einer Kristallrichtung  $W_b = 4t$ :

$$\ell_{\text{free}} \approx \tau \frac{W_b a}{2\hbar} \sin \left[ \arccos \left( \frac{2\hbar^2}{W_b a^2 m_{\text{eff}}} \right) \right] \quad . \quad (2.16)$$

Wird die mittlere freie Weglänge aus  $\langle v \rangle_{\text{thermal}}$  abgeschätzt, so muss die effektive Masse nicht bekannt sein, sondern  $m_{\text{eff}}$  wird aus der Banddispersion (Gleichung 2.13) berechnet, die um  $\mathbf{k} = 0$  bis zur quadratischen Ordnung entwickelt wird. Für diesen Fall gilt dann:

$$\ell_{\text{free}} \approx \frac{\tau}{\hbar} \left[ \frac{3}{2} k_B T W_b \right]^{1/2} a \quad . \quad (2.17)$$

## Berechnung der mittleren freien Weglänge

Steht die gemessene Temperaturabhängigkeit des Beweglichkeitstensors  $\mu_{ij}$  und eine berechnete Bandstruktur zur Verfügung, so lässt sich die mittlere freie Weglänge genauer als mit vorgenannter Abschätzung bestimmen und die Lebensdauer berechnen. Für Naphthalin ist das mit den Arbeiten von Cheng et al. und Karl et al. der Fall [9, 64]. Mit diesen Daten bestimmen Cheng et al.  $\tau(T)$  und  $\lambda(T)$ , in dem sie den Beweglichkeitstensor aus der Bandstruktur nach dem Boltzmann-Formalismus berechnen [9, 67, 74]:

$$\mu_{ij} = \frac{e}{kT} \langle \tau_0(\mathbf{k}) v_i(\mathbf{k}) v_j(\mathbf{k}) \rangle \quad . \quad (2.18)$$

Um die Berechnung von  $\mu_{ij}$  zu vereinfachen, wird entweder eine von  $\mathbf{k}$  unabhängige Lebensdauer  $\tau_0(\mathbf{k})$  oder eine konstante mittlere freie Weglänge  $\ell_{\text{free}}(\mathbf{k})$  angenommen:

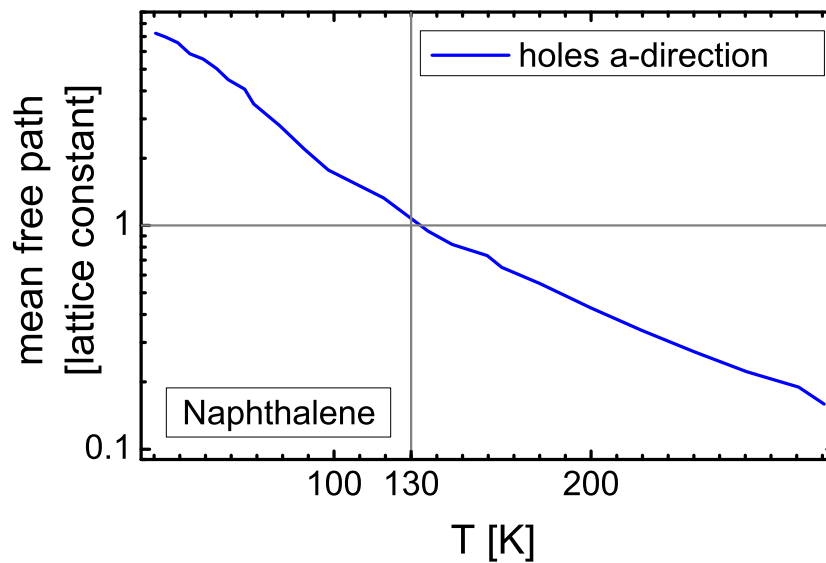
$$\mu_{ij} = \frac{e}{kT} \tau_0(T) \langle v_i v_j \rangle \quad , \quad (2.19)$$

$$\mu_{ij} = \frac{e}{kT} \ell_{\text{free}}(T) \left\langle \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}(\mathbf{k})|} \right\rangle \quad . \quad (2.20)$$

Die mittlere Geschwindigkeit wird aus der ersten Ableitung der Banddispersion ermittelt ( $v_i(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} \partial E(\mathbf{k}) / \partial k_i$ ). Der so formulierte Mobilitätstensor ( $\mu_{ij}[\tau(T)]$  oder  $\mu_{ij}[\lambda(T)]$ ) wird an den gemessenen Tensor [8, 75] angepasst und

so die Streurrate  $\tau(T)$  und die mittlere freie Weglänge  $\ell_{\text{free}}(T)$  als Funktion der Temperatur bestimmt.

Bei Naphthalin wird über 130 K der Wert für die mittlere freie Weglänge kleiner als die Gitterkonstante (Abbildung 2.3 für a-Richtung) und die Unschärferelation wird nicht mehr erfüllt [9]. Im Rahmen dieser Berechnung kann für Temperaturen über 130 K kein Bandtransport vorliegen. Die Näherungen konstanter, isotroper Lebensdauer oder mittlerer freier Weglänge im anisotropen Kristall vereinfachen die Rechnung deutlich, beschränken aber die Genauigkeit dieser Berechnung [5].



**Abbildung 2.3:** Berechnete Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Löchern in a-Richtung für Naphthalin (aus [9]): Über 130 K unterschreitet die mittlere freie Weglänge den Abstand zum nächsten Molekül („1x lattice constant“), was dem Bild des Bandtransports widerspricht.

Aus diesen Berechnungen [9] für Naphthalin kann nicht wie in [71] geschlossen werden, dass in keinem linearen Polyacen Bandtransport bei Raumtemperatur vorliegt. Die Bandbreite in den längeren Polyacenen, Tetracen und Pentacen, ist mit bis zu 738 meV (Valenzband in a-Richtung) deutlich größer als in Naphthalin mit 163 meV (Valenzband in a-Richtung). Das lässt erwarten dass auch die mittlere freie Weglänge und die Lebensdauer in den längeren Polyacenen deutlich größer als in Naphthalin ist und die Kriterien für Bandtransport auch bei höheren Temperaturen erfüllt werden.



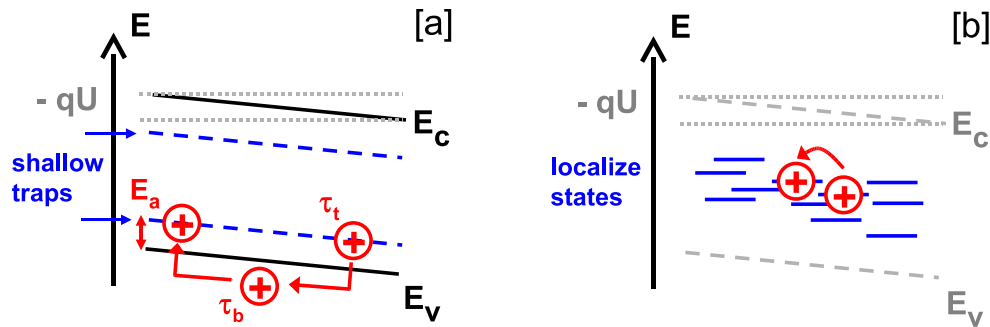
## 2.2.4 Multiple-Trapping-Modell

Multiple-Trapping-Modelle (MTR, multiple trapping and release) sind zurzeit die Standardmodelle für Ladungstransport in amorphem Silizium [54, 76, 77] und werden auch zur Beschreibung des Ladungstransports in organischen Halbleitern herangezogen [78–80]. Das MTR-Modell, wie es von von Hoesterey und Letson aufgestellt wurde, beschreibt Bandtransport unter dem Einfluss von Fallen [27, 81]. Ladungsträger können von Fallenzuständen eingefangen werden und nach einer Zeit  $\tau_t$  wieder für eine Zeit  $\tau_b$  am Transport teilnehmen (Abbildung 2.4a). Dies führt zu einer effektiven Beweglichkeit  $\mu_{\text{eff}}$  die sich aus dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ , der mittleren effektiven Driftgeschwindigkeit  $\langle v_{\text{eff}} \rangle$ , bzw. der mittleren freien Weglänge  $\ell_{\text{free}}$  und der effektiven Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  bestimmen lässt:

$$\mu_{\text{eff}} \mathbf{E} = \langle v_{\text{eff}} \rangle = \frac{\ell_{\text{free}}}{\tau_{\text{eff}}} \quad \rightarrow \quad \mu_{\text{eff}} = \frac{\ell_{\text{free}}}{\mathbf{E}} \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \quad . \quad (2.21)$$

Die effektive Lebensdauer ist die Summe aus der Verweildauer in der Falle und der Lebensdauer im Transportzustand:

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_b + \tau_t \quad . \quad (2.22)$$



**Abbildung 2.4:** [a] Im Multiple-Trapping-Modell wird der Ladungsträger thermisch aus flachen Fallen nahe dem Transportband (shallow traps) in das Band angeregt. In diesem delokalisierten Transportzustand bewegt sich der Ladungsträger, bis er gestreut wird. Bei angelegter Spannung  $U$  verringern die positiven Ladungsträger ihre Energie im Banddiagramm durch Aufsteigen. [b] Beim Hüpftransport bewegt sich der Ladungsträger diskontinuierlich zwischen lokalisierten Zuständen. Leitungs- und Valenzband ( $E_C$  und  $E_V$ ) sind in Grau dargestellt, da sie nicht am Transport teilnehmen.

Mit der Beweglichkeit im Transportzustand

$$\mu_b = \frac{\ell_{\text{free}}}{\tau_b \mathbf{E}} \quad \text{aus} \quad \mu_b \mathbf{E} = \langle v_b \rangle = \frac{\ell_{\text{free}}}{\tau_b} \quad (2.23)$$

lässt sich die effektive Beweglichkeit in Abhängigkeit von den Lebensdauern  $\tau_b$  und  $\tau_t$  ausdrücken:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_b \frac{\tau_b}{\tau_b + \tau_t} = \mu_b \left[ 1 + \frac{\tau_t}{\tau_b} \right]^{-1} . \quad (2.24)$$

Es wird ein Fallenniveau mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  und die Boltzmann-Verteilung zu Grunde gelegt. Das Verhältnis der Lebensdauern  $\tau_t/\tau_b$  hängt dann von dem Verhältnis der Konzentration an Transportzuständen  $N_c$  zur der Konzentration an Fallen  $N_t$  und der Boltzmann-Verteilung ab:

$$\frac{\tau_b}{\tau_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] . \quad (2.25)$$

Die resultierende temperaturabhängige Beweglichkeit

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \mu_b \left[ 1 + \frac{N_t}{N_c} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \right]^{-1} \quad (2.26)$$

ist noch nicht auf Bandtransport festgelegt und kann auch Hüpftransport beschreiben [66].

Im Band dominiert bei höheren Temperaturen die Phononenstreuung und führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Bandbeweglichkeit von  $\mu_b \sim T^{-3/2}$  (Abschnitt 2.2.1). Für die Beweglichkeit bei Bandtransport unter dem Einfluss von Fallen gilt damit (Hoesterey-Letson-Modell mit Bandtransport):

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \mu_0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{N_t}{N_c} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \right)^{-1} . \quad (2.27)$$

Häufig findet man in organischen Halbleitern kontinuierliche Fallenverteilungen [66, 82, 83]. Zu einer Fallenverteilung

$$\varrho(E) = \begin{cases} \varrho_0 \exp \left[ -\frac{E_0}{k_B T_0} \right] & E_{\text{band}} < E < E_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} , \quad (2.28)$$

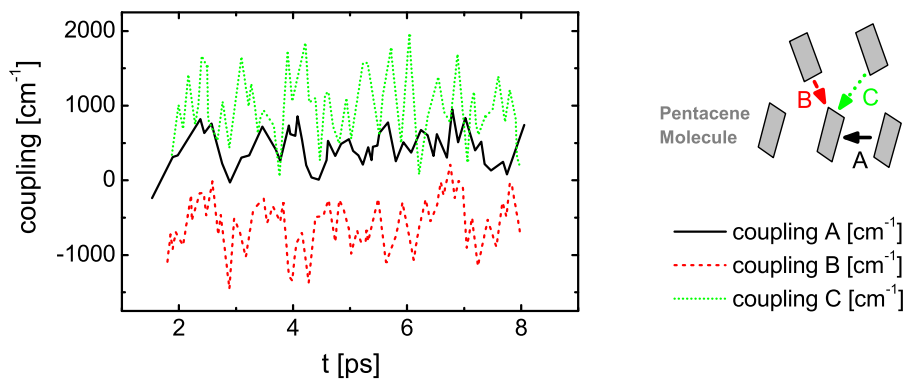
die exponentiell vom Transportband  $E_{\text{band}}$  bis zu einer minimalen Energie  $E_0$  mit einer Breite von  $k_B T_0$  abfällt, kann die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit berechnet werden. Kann eine Feldabhängigkeit der Beweglichkeit vernachlässigt werden, weil die E-Feldern kleiner als  $10^5$  V/cm sind, und streuen die Ladungsträger im Band an Phononen, dann ist die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur durch einen Potenz- und einen Boltzmann-Term gegeben [84, 85]:

$$\mu_{\text{eff}} \sim \left( \frac{T_1}{T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{E_0}{k_B T} \right] . \quad (2.29)$$

Das Multiple-Trapping-Modell zeigt, dass bei Bandtransport die Beweglichkeit nicht unbedingt einem Potenzgesetz ( $\mu \sim T^n$ ) folgen muss, sondern auch thermisch aktiviert sein kann ( $\mu \sim \exp[-E_a/k_B T]$ ) (Gleichung 2.27).

## 2.2.5 Fluktuationen der Überlapp-Integrale

Ein wesentlicher Einwand gegen die Annahme von Bandtransport bei organischen Molekulkristallen ist die möglicherweise starke Fluktuation der Überlapp-Integrale [40]. In Dichtefunktional-Bandstrukturrechnungen hängt der Überlapp bei Pentacenderivaten empfindlich von der Position der Moleküle zueinander ab [86], d. h. der Überlapp ist empfindlich gegen kleine Störungen. Troisi et al. argumentieren, dass der Überlapp zwischen Molekülorbitalen benachbarter Moleküle thermisch stark fluktuiert (dynamische Unordnung) und sich daher über etwa 100 K keine Bänder ausbilden können. In einer Moleküldynamik-Simulation eines Pentacen-Kristalls aus einer  $3 \times 2 \times 2$  Einheitszelle (24 Moleküle Pentacen) haben Troisi et al. die Fluktuation der Kopplung (nicht-diagonale Terme im Hamilton-Operator) zwischen den Pentacen-Molekülen berechnet. Dabei wurde die Bewegung der Atome alle 2 fs nach klassischer Mechanik mit einem anharmonischen MM3 Kraftfeld [87] berechnet und periodische Randbedingungen angenommen. Die Temperatur wurde über eine Kopplung an ein thermisches Bad (Berendsen Algorithmus) konstant gehalten.



**Abbildung 2.5:** In der Moleküldynamik-Simulation fluktuiert der Überlapp zwischen den Molekülen eines Pentacen-Kristalls in der gleichen Größenordnung, in der auch das Überlappintegral („coupling“) liegt. Der Überlapp wurde in den mit A, B und C bezeichneten Richtungen in der a-b Ebene des Kristalls berechnet. Im Graph sind die Maxima, Minima und die wesentlichen Wendepunkte aus Referenz [40] dargestellt.

Die Beträge der Überlappintegrale schwanken erheblich (Abbildung 2.5). Die Halbwertsbreite der gaußverteilten Schwankungen ist mit  $250 \text{ cm}^{-1}$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  in etwa so groß wie ihre Mittelwerte, die zwischen  $500 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Dadurch wird die Translationsymmetrie aufgehoben und die Bandbreite schwankt stark ( $W_b \sim t$ ). Es bilden sich keine Bänder aus und die Ladungsträger sind lokalisiert. In diesem Fall kommt es zu Hüpftransport. Eine experimentelle Bestätigung dieses Modells steht noch aus.

## 2.3 Hüpftransport lokalisierter Ladungsträger

In organischen Halbleitern sind die Ladungsträger im allgemeinen stark lokalisiert [72]. So sind Exzitonen vom Frenkel-Typ und nicht vom Wannier-Typ und haben einen Radius von etwa einer Gitterkonstanten [50]. Daher wird als Transportmechanismus in organischen Molekülkristallen neben Bandtransport auch Hüpftransport diskutiert [88]. Beim Hüpftransport bewegt sich der Ladungsträger von einem lokalisierten Zustand zu einem anderen lokalisierten Zustand durch Tunneln oder Anregung auf ein höheres Niveau und Relaxation (siehe auch Abbildung 2.4b). Im Gegensatz zum Bandtransport muss der Ladungsträger eine Energiebarriere mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  überwinden.

### 2.3.1 Temperatur- und Feldabhängigkeit der Hüpfbeweglichkeit

Unter den Hüpf-Modellen sind hier drei von besonderem Interesse. Für das Variable-Range-Hopping [89, 90] ist in der Literatur eine frequenzabhängige Leitfähigkeit angegeben. Das Bässler-Modell [91] ist bei der Beschreibung organischer Halbleiter sehr verbreitet [50]. In organischen Molekülkristallen wird die Bildung von Polaronen erwartet [72] und infolgedessen Polaron-Hopping (vgl. Abschnitt 2.4).

#### Variable-Range-Hopping

Das Variable-Range-Hopping-Modell von Mott beschreibt Ladungstransport in lokalisierten Zuständen in der Bandlücke eines Halbleiters. Die Ladungsträger hüpfen dabei zwischen Zuständen in einem schmalen Bereich um die Fermi-Energie, so dass die Zustandsdichte als konstant angenommen werden kann. Im allgemeinen reicht die Anregungsenergie nicht für einen Sprung des Ladungsträgers zum nächsten Nachbarn, daher springen die Ladungsträger auf ein energetisch tiefer liegendes Niveau in variabler Entfernung. Die Sprungwahrscheinlichkeit wird auf Basis einer Miller-Abrahams-Hüpftrate  $\nu_{nm}$  berechnet [92, 93]:

$$\nu_{nm} = f_0 \exp[-2\alpha\Delta R] \begin{bmatrix} \exp\left[-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right] & E_m > E_n \\ 1 & E_m < E_n \end{bmatrix}. \quad (2.30)$$

Diese Hüpftrate hängt von der Differenz zwischen den Energien der Zustände  $E_a = E_m - E_n$  in einem Boltzmannfaktor und dem Abstand zwischen den beiden Hüpfzentren  $\Delta R$  ab. Der Vorfaktor  $\nu_0$  ist beim Variable-Range-Hopping

eine Konstante. Für den Abstand der Hüpfzentren wird eine mittlere Hüpfentfernung eingesetzt. Bei Variable-Range-Hopping nimmt die Leitfähigkeit nach Mott einem Exponentialgesetz folgend mit der Temperatur zu [90]:

$$\sigma_{\text{VRH}} = A \exp \left[ -B/T^{1/4} \right] \quad . \quad (2.31)$$

### Bässler-Modell

Der Ladungstransport in molekularen Gläsern, molekular dotierten Polymeren und  $\pi$ -konjugierten Polymeren lässt sich mit dem Modell von Bässler, dem so genannt Unordnungsformalismus, sehr gut beschreiben [50, 94, 95]. Da die Gläser und Polymere ungeordnete Festkörper sind, wird für die Zustandsdichte  $\rho(E)$  eine Gaußverteilung, mit dem Erwartungswert  $E_0$  und der Varianz  $\sigma$  angenommen (Gleichung 2.32):

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad . \quad (2.32)$$

Das Bässler-Modell beschreibt einen einzelnen Ladungsträger, der zwischen lokalisierten Zuständen mit einer Miller-Abrahams-Rate hüpf (Gleichung 2.30). Das heißt, der Ladungsträger springt mit der Wahrscheinlichkeit eins in einen energetisch tieferen Zustand und mit nach Boltzmann verteilter Wahrscheinlichkeit in einen energetisch höheren Zustand. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird aus Monte-Carlo-Simulationen berechnet. Die Beweglichkeit steigt exponentiell mit der Temperatur [96]:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ -\left( \frac{2}{3} \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad . \quad (2.33)$$

Liegen elektrische Felder über  $10^5$  V/cm an der Probe an, wie z. B. bei Flugzeit-Messungen, dann muss die Energieaufnahme des Ladungsträgers im Feld berücksichtigt werden. In der Miller-Abrahams-Hüpftrate wird von der Energiedifferenz der Zustände  $E_m - E_n$  die elektrische Feldenergie abgezogen:  $E = E_m - E_n - e\mathbf{E} \cdot [\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j]$ . Wegen des Skalarprodukts fällt nur die Feldkomponente entlang des Stroms ( $\parallel \Delta \mathbf{x}_{ij}$ ) ins Gewicht. Die Beweglichkeit

$$\mu(\mathbf{E}) = \mu(\mathbf{E} = 0) \exp \left[ \beta \sqrt{E} \right] \quad (2.34)$$

nimmt exponentiell mit dem Feld zu, so wie es empirisch von Poole und Frenkel beschrieben wurde [91, 96].

## Polaron-Hopping

Koppeln die Ladungsträger stark an die Phononen, so kommt es zum Polaron-Hopping. Der Vorfaktor  $f_0$  in der Miller-Abrahams-Hüpftrate (Gleichung 2.30) wird temperaturabhängig und führt zu einem Vorfaktor der Form  $(1/T)^n$ . Die Aktivierungsenergie  $E_a$  im Boltzmann-Term der Beweglichkeit ist gleich der halben Polaronenergie  $W_p$  (siehe auch Abschnitt 2.4) [54]:

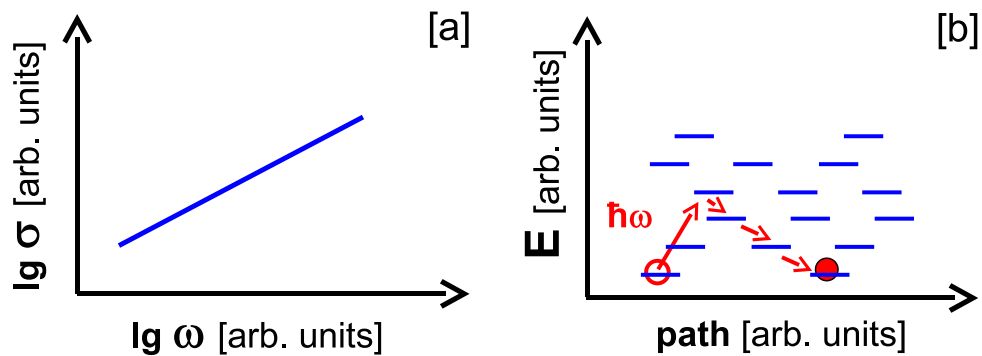
$$\mu \sim W_p^{-1/2} (k_B T)^{-3/2} \exp \left[ -\frac{W_p}{2k_B T} \right] . \quad (2.35)$$

Enthält die Hüpfbeweglichkeit einen  $T^n$ -Term und einen Boltzmann-Faktor, dann kann das dazu führen, dass Hüpf- und Multiple-Trapping-Bandtransport in temperaturabhängigen Beweglichkeitsmessungen nicht zu unterscheiden sind, wie Bässler et al. gezeigt haben [17] (vgl. Abbildung 2.2b Abschnitt 2.2.4). Andere Hüpfbeweglichkeiten lassen sich von Multiple-Trapping-Beweglichkeiten oft nur unterscheiden, wenn die Beweglichkeit über einen großen Temperaturbereich gemessen wird. Der messbare Temperaturbereich ist jedoch beschränkt, da bei hohen Temperaturen die Proben sich zersetzen und bei sehr niedrigen Temperaturen der Messfehler sehr groß wird, weil die Leitfähigkeit stark abfällt.

### 2.3.2 Frequenzabhängigkeit der Hüpfleitfähigkeit

Mott berechnete für Variable-Range-Hopping eine quadratische Zunahme der Leitfähigkeit mit der Frequenz  $\sigma \sim \omega^2$ , Efros und Shklovskii unter Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen eine lineare Zunahme  $\sigma \sim \omega$  [97, 98]. Auch Emin beschreibt für „Optical-Phonon-Assisted Hopping“ eine mit der Frequenz steigende Leitfähigkeit [99]. Mit zunehmender Frequenz wird der Ladungsträger auf höhere Niveaus angeregt. Aus den höheren Niveaus kann der Ladungsträger häufiger hüpfen und bewegt sich eine größere Strecke, bevor er vollständig relaxiert (Abbildung 2.6b). Die Leitfähigkeit steigt von tiefen Frequenzen mit der Frequenz an (Abbildung 2.6a), bis Streuprozesse oder Lücken in der Zustandsdichte einen weiteren Anstieg verhindern.

Zusätzlich zum Anstieg der Leitfähigkeit werden im Leitfähigkeitsspektrum lorentz- oder gaußförmige Linien beobachtet, wenn Ladungsträger in energetisch höhere elektronische Zustände angeregt werden. In manchen Hüpf-Systemen, wie z. B. in amorphem Germanium [100], hängt bei erhöhten Temperaturen die Leitfähigkeit in einem Teil des Spektrums wie bei der Drude-Anregung nicht von der Frequenz ab. Diese frequenzunabhängige Leitfähigkeit geht auf Ladungsträger zurück, die thermisch ins Band angeregt werden, und wird folglich von quasi-freien Teilchen (Bandtransport) hervorgerufen [97, 98, 101].



**Abbildung 2.6:** [a] Bei Hüpfb-Prozessen erwartet man einen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Frequenz. [b] Mit zunehmender Frequenz werden die Ladungsträger in höhere Niveaus angeregt und können häufiger hüpfen, bevor sie vollständig relaxieren. So legen sie eine weitere Steckle zurück.

Band- und Hüpftransport lassen sich an der Linienform im Spektrum unterscheiden. Bei Bandtransport ist die Leitfähigkeit von niedrigen Frequenzen bis zum Einsetzen von Streuung konstant, bei Hüpftransport steigt sie mit der Frequenz an.

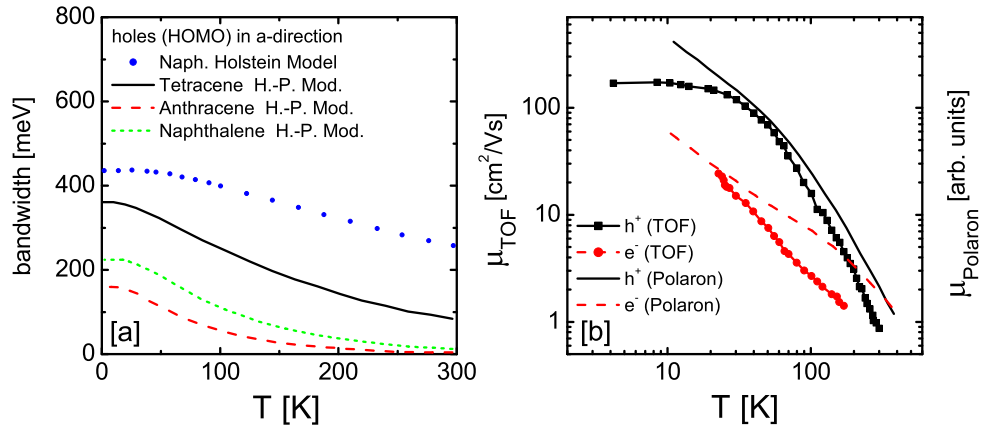
## 2.4 Polaronen

In organischen Molekulkristallen wird wegen der starken Bindung des Ladungsträgers an das Molekül, die Bildung eines Polarons erwartet [88]. Ein Polaron ist ein Quasiteilchen, das sich aus einem Ladungsträger in einem Kristall und der Deformation des Kristallgitters (Polarisation), die der Ladungsträger verursacht, bildet. Das Konzept und der Begriff gehen auf L. Landau und S. Pekar zurück [102]. Wie z. B. beim Fröhlich-Polaron wird in ionischen und polaren Kristallen das Gitter häufig als polarisierbares Kontinuum beschrieben [103]. Dieses Bild ist im allgemeinen nicht adäquat für den Molekulkristall [12], für den Theodore D. Holstein das „Molecular-Crystal Model“ oder Holstein-Polaronen-Modell entwickelte [12, 13]. Dieses Modell sagt für steigende Temperaturen eine Abnahme der Bandbreite und einen Übergang von Band- zu Hüpftransport voraus.

### 2.4.1 Holstein-Peierls-Modell

Im Holstein-Polaronen-Modell ist der Ladungsträger an eine Molekülschwingung am Gitterplatz gekoppelt. Hannewald et al. berücksichtigen in ihrem Holstein-Peierls-Modell auch Kopplungen des Ladungsträgers mit Molekülschwingung in Molekülen an entfernten Gitterplätzen (nicht lokale Kopplung)

[10, 15, 38]. Mit diesem Modell berechnen die Autoren die Abnahme der Bandbreite mit der Temperatur in Anthracen, Naphthalin und Tetracen [10]. Bei Anthracen und Naphthalin fällt die Bandbreite für Löcher in a-Richtung von über 100 meV bei 0 K auf unter 10 meV bei 300 K. Bei Tetracen bleibt bei Raumtemperatur eine Bandbreite von 90 meV erhalten. (Abbildung 2.7a). Hannewald et al. berechnen genähert die Temperaturabhängigkeit der Beweg-



**Abbildung 2.7:** [a] Im Holstein-Peierls-Modell sinken die Bandbreiten mit steigender Temperatur stärker als im Holstein-Modell, hier am Beispiel Naphthalin gezeigt (Daten aus [10]). [b] Die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit in Naphthalin nach dem Holstein-Peierls-Modell stimmt qualitativ mit der Temperaturabhängigkeit aus Flugzeit-Messungen überein. Die Elektronenbeweglichkeiten folgen einem Potenzgesetz  $T^{-n}$ , weichen aber in der Steigung voneinander ab (Daten aus [8, 38]).

lichkeit in Naphthalin für den Fall bandartigen Transports bei niedrigen Temperaturen [38]. Die berechnete Beweglichkeit stimmt qualitativ mit der von Karl und Warta gemessene Beweglichkeit [8] überein, die mit der Flugzeit-Methode bestimmt wurde (Abbildung 2.7 b).

Die Arbeiten von Hannewald et al. zeigen, dass Polaronen-Modelle den Transport in organischen Molekulkristallen gut beschreiben können. Da es auf Basis des Holstein-Peierls-Modell keine Berechnungen zu optischen Anregungen und zu Rubren gibt, genügt für die Diskussion in der vorliegenden Arbeit eine kurze Darstellung des Holstein-Peierls-Modell und eine Einführung in das Holstein-Polaronen-Modell.

## 2.4.2 Holstein-Polaronen-Modell

Der Molekulkristall im Holstein-Polaronen-Modell ist eine lineare, eindimensionale Kette aus  $N$  zweiatomigen Molekülen auf den Gitterplätzen  $n$  mit der



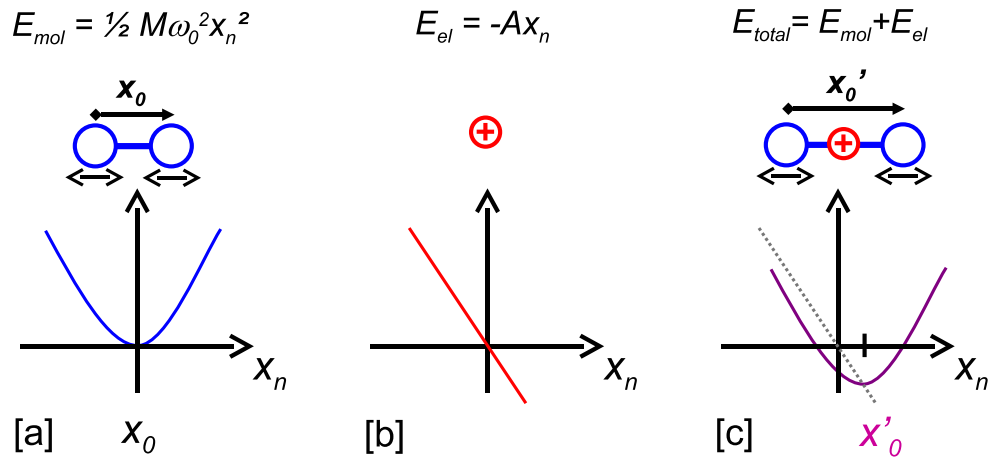
Gitterkonstante  $a$ . Die Atome im Molekül schwingen um den Gleichgewichtsabstand  $x_0$  in der verallgemeinerten Koordinate  $x_n$  (Abbildung 2.8a). Das Modell lässt sich auf Moleküle mit mehr als zwei Atomen anwenden, solange nur eine Molekülschwingung mit dem Ladungsträger wechselwirkt.

### Die Polaronenergie

Sitzt der Ladungsträger auf einem Molekül, so wird das Molekül verzerrt und die Molekülschwingung bekommt den neuen Gleichgewichtsabstand  $x'_0$  (Abbildung 2.8b und c). Die Gesamtenergie dieses Zustandes

$$E(x) = Cx^2 - Ax \quad \text{mit} \quad C = \frac{M\omega_0^2}{2} \quad (2.36)$$

ist die Summe aus der Verzerrung des Moleküls ( $Cx^2$ ) und der Energie des Ladungsträgers im Potenzial des Moleküls ( $-Ax$ ) [14, 104].



**Abbildung 2.8:** [a] Die Atome im Molekül unterliegen einem harmonischen Potenzial und schwingen entlang der generalisierten Koordinate  $x_n$  um die Gleichgewichtslage  $x_0$ . [b] Die Energie des Ladungsträgers im Potenzial des Moleküls hängt von der Molekülschwingung ab und wird als linear in  $x_n$  angenommen (hier für ein Loch dargestellt). [c] Mit einem Ladungsträger auf dem Molekül wird der Gleichgewichtsabstand von  $x_0$  nach  $x'_0$  verschoben und die Gesamtenergie sinkt (nach [14]).

Bei  $x'_0 = A/(2C)$  ist die Gesamtenergie im Minimum. Der Energiegewinn durch die Bildung des Polarons gleicht der Energie des Moleküls in der Gleichgewichtslage  $x'_0$  und wird als Polaronbindungsenergie oder Polaronenergie  $W_p$  bezeichnet:

$$W_p = E_{mol}(x'_0) = Cx_0'^2 = \frac{A^2}{4C} \quad (2.37)$$

## Die Hüpfenergie

Der Ladungsträger kann von einem Molekül zu einem benachbarten Molekül springen, wenn er im Potenzial des einen Moleküls die gleiche Energie wie im Potenzial des anderen hat ( $Ax_1 \stackrel{!}{=} Ax_2$ ). Folglich muss die Verzerrung  $x$  beider Moleküle gleich groß sein ( $x_1 = x_2 \equiv x_{hop}$ ). Der Energieaufwand, um beide Moleküle aus ihren Gleichgewichtslagen ( $x'_0$  und 0) in die neue gemeinsame Gleichgewichtslagen  $x_{hop}$  zu bringen, ist  $W_{hop}$ :

$$W_{hop}(x_{hop}) = C(x'_0 - x_{hop})^2 + Cx_{hop}^2 \quad . \quad (2.38)$$

Um die Gleichgewichtslage beider Moleküle beim Hüpfen zu bestimmen, muss das Minimum der Hüpfenergie berechnet werden ( $dW_{hop}/dx_{hop} \stackrel{!}{=} 0$ ). Daraus folgt  $x_{hop} = \frac{1}{2}x'_0$ , was eingesetzt in Gleichung 2.38 die Hüpfenergie

$$W_{hop} = \frac{1}{2}Cx_0'^2 = \frac{1}{2}W_p \quad . \quad (2.39)$$

ergibt. Diese Aktivierungsenergie für den Transfer ist die Hälfte der Polaronenergie  $W_p$ .

## Ladungstransport

Verändern sich während des Transfers die Gleichgewichtslagen der Vibrationen beider Moleküle ( $x_1$  und  $x_2$ ) nicht, so kann der Ladungsträger ohne Energieverlust (adiabatisch) zwischen den Molekülen vor- und zurückspringen [105]. Der Ladungsträger hat kinetische Energie, mit der er die Aktivierungsenergie überwinden kann. Ein Maß für diese kinetische Energie ist die Bandbreite, die vom Überlapp ( $J_{nm} \hat{=} t$ ) bestimmt wird (vgl. Näherung starke Bindung, Gleichung 2.13). Die zum Hüpfen nötige Aktivierungsenergie  $W_{hop}$  ist dann die halbe Polaronenergie  $W_p$  abzüglich der halben Bandbreite  $W_b$ :

$$W_{hop} = \frac{1}{2}[W_p - W_b] \quad . \quad (2.40)$$

Bei niedrigen Temperaturen sind die Vibrationszustände schwach besetzt, die Elektron-Phonon-Kopplung ist schwach ( $A$  klein) und die Polaronenergie gering. Übersteigt die Bandbreite die Polaronbindungsenergie ( $W_b \approx W_p$ ), wird die Aktivierungsenergie überwunden und der Transport verläuft bandartig.

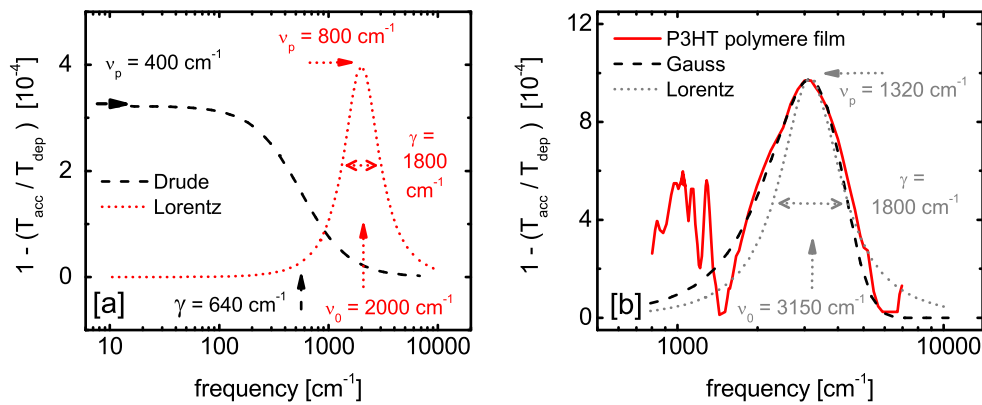
Mit zunehmender Temperatur werden mehr Phononenzustände besetzt, die Elektron-Phonon-Kopplung nimmt zu, die Polaronbindungsenergie übersteigt die Bandbreite ( $W_p > W_b$ ) und der Ladungsträger wird lokalisiert. Der Besetzungsstatistik der Phononen entsprechend nimmt die Beweglichkeit mit  $T^{-3/2}$

ab. Die Hüpfwahrscheinlichkeit und damit die Beweglichkeit  $\mu(T)$  nimmt mit steigender Temperatur nach Boltzmann exponentiell zu (Gleichung 2.41, aus [54]). Der Transport wird Hüpftransport.

$$\mu = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{ea^2}{\hbar} \frac{J^2}{\sqrt{W_p}} (k_B T)^{-3/2} \exp\left[-\frac{W_p}{2k_B T}\right] = \frac{E_0^2 \exp\left[-\frac{W_p}{2k_B T}\right]}{\sqrt{W_p} (k_B T)^{3/2}} \quad (2.41)$$

## Optisches Spektrum

Bei einer optischen Anregung des Elektrons aus dem polaronischen Zustand wird nach dem Franck-Condon-Prinzip die innermolekulare Koordinate  $x'_0 = A/(2C)$  nicht verändert, so dass zur Anregung des Ladungsträgers die Energie  $\hbar\omega = E_{el}(x'_0) = Ax'_0$  aufgebracht werden muss. Da  $W_p = Cx'_0{}^2 = A^2/(4C)$  (Gleichung 2.37) gilt, entspricht die Anregungsenergie der doppelten Polaronenergie. Im Spektrum tritt dann bei  $\omega_0 = 2W_p/\hbar$  ein Lorentz-Oszillator auf (Abbildung 2.9a) [14].



**Abbildung 2.9:** In den differenziellen Spektren  $T_{acc}/T_{dep}$  wird die Transmission durch den Halbleiter mit angesammelten Ladungsträgern  $T_{acc}$  mit der Transmission durch den Halbleiter ohne angesammelten Ladungsträgern  $T_{dep}$  verglichen. Die Darstellungen zeigen die Änderungen der differenziellen Transmission  $1 - T_{acc}/T_{dep}$ , wegen der besseren Lesbarkeit der Bemaßung der y-Achse. [a] Differenzielles Transmissionsspektrum einer Drude-Anregung und eines Lorentz-Oszillators, berechnet für einen OFET mit  $n = 2,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  nach Abschnitt 2.7. [b] Das differenzielle Transmissionsspektrum der Akkumulationsschicht in einem Dünnschicht-OFET mit Poly(3-Hexylthiophen) (P3HT) als Halbleiter zeigt eine Anregung aus dem polaronischen Zustand in Form einer gaußförmigen Linie im mittleren IR ( $n = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , Daten aus [106]).

Durch Unordnung kann diese Lorentz-Linie gaußförmig verbreitert sein. Eine gaußförmig verbreiterte Lorentz-Linie durch die Anregungen aus dem po-

laronischen Zustand wird in Transmissionspektrum der Akkumulationsschicht eines Dünnschicht-OFETs mit Poly(3-Hexylthiophen) als Halbleiter beobachtet (Abbildung 2.9b) [106]. Zusätzlich erhöht die Bindungsenergie des Elektrons im polaronischen Zustand die Frequenz jeder Anregungen in ein höheres Molekülorbital, die dem Franck-Condon-Prinzip folgt, um  $\omega_0 = 2W_p/\hbar$  zu [14].

Verläuft der Transport bandartig, so tritt im Spektrum eine Drude-Anregung auf (Abbildung 2.9a) [14]. Im Regime des Hüpftransportes steigt bei niedrigen Frequenzen die Leitfähigkeit mit der Frequenz [99], ähnlich wie beim Variable-Range-Hopping [107].

## 2.5 Raumladungsbegrenzte Ströme an der Oberfläche

Raumladungsbegrenzte Ströme (space charge limited currents, SCLC) findet man in Halbleitern und Isolatoren, in denen der Ladungstransport durch die im Volumen vorhandenen Ladungsträger begrenzt wird. Im dreidimensionalen Fall hängt die Stromdichte

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \Theta \frac{U^2}{L^3} \quad \text{mit} \quad \Theta = \frac{\rho_{free}}{\rho_{total}} \quad (2.42)$$

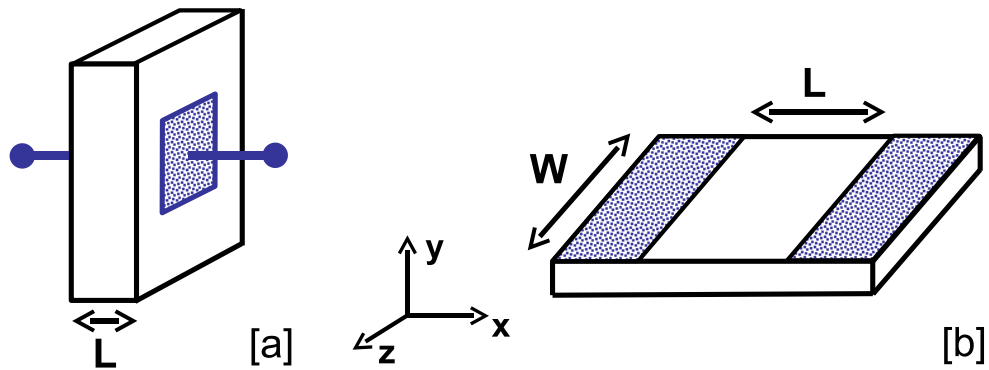
$J$  ( $[J] = \text{Am}^{-2}$ ) quadratisch von der Spannung  $U$  und mit  $L^{-3}$  vom Abstand der Elektroden ab (Child's Law, Abbildung 2.10a) [108, 109]. Die Stromdichte steigt mit der Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$ , der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  des Materials und dem Anteil der freien Ladungen an der gesamten Ladungsdichte  $\Theta$  ( $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante).

In der vorliegenden Arbeit werden raumladungsbegrenzte Ströme an der Oberfläche gemessen, d. h. die Kontakte liegen an der Oberseite des Kristalls (Abbildung 2.10b) Diese Anordnung der Kontakte entspricht der im Feldeffekt-Transistor und ermöglicht den Vergleich der Transportparameter aus SCLC- und Feldeffektmessungen. Die Berechnung der Flächenstromdichte wird in Anhang A beschrieben.

### 2.5.1 Strom-Spannungs-Verhalten

Das Strom-Spannungs-Verhalten raumladungsbegrenzter Strömen an der Oberfläche folgt Gleichung 2.43. Die Flächenstromdichte

$$j_{2d} \simeq \frac{2}{\pi} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^2} \propto E^2 \quad (2.43)$$



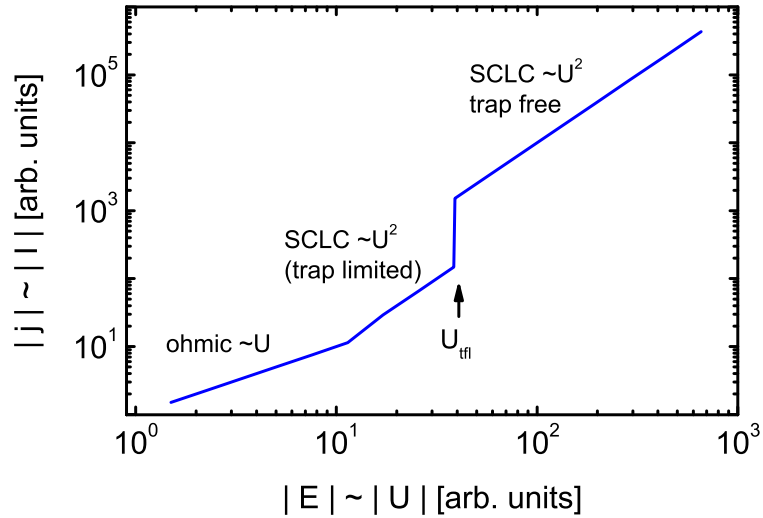
**Abbildung 2.10:** [a] Bei der Messung raumladungsbegrenzter Ströme (SCLC) im Volumen des Materials sind zwei Elektroden auf gegenüber liegenden Seiten angebracht. Der Abstand der Elektroden ist  $L$  (x-Richtung). [b] Bei SCLC-Messungen an der Oberfläche befinden sich die Elektroden coplanar auf der gleichen Seite der Probe. Der Abstand der Elektroden in x-Richtung ist  $L$  und die Breite der Kontakte in z-Richtung ist  $W$ .

steigt quadratisch mit dem Quotienten aus angelegter Spannung  $U$  und Kontaktabstand  $L$  an, bzw. mit dem elektrischen Feld  $E := E_x$  zwischen den Kontakten entlang der x-Richtung (siehe Abbildung 2.11). Darüber hinaus wird  $j_{2d}$  noch von der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums  $\epsilon_0$  und der des Materials  $\epsilon_r$  beeinflusst.

Bei der Messung raumladungsbegrenzter Strömen steigt der Strom zunächst linear mit der Spannung nach dem ohmschen Gesetz an (Abbildung 2.11). Wenn die injizierten Ladungen nicht mehr schnell genug abtransportiert werden, begrenzen sie als Raumladungen den Transport und die Stromdichte steigt quadratisch. Ist ein diskretes Fallenniveau vorhanden, macht der Strom einen Sprung, sobald alle Fallen gefüllt sind. Sind die Fallen kontinuierlich verteilt, so steigt der Strom mit einem Exponenten, der größer ist als zwei (siehe Abbildung 2.11). Begrenzen die Kontakte den Strom, z. B. weil sich eine Schottky-Barriere ausbildet, dann ist die Stromdichte unabhängig vom Kontaktabstand.

## 2.5.2 Berechnung der Transportparameter

Aus den Strom-Spannungs-Kurven raumladungsbegrenzter Ströme wird in der vorliegenden Arbeit eine untere Grenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit, die Fallendichte und die Fallentiefe bestimmt.



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung: Bei niedrigen Spannungen  $U$  steigt bei der Messung raumladungsbegrenzter Ströme (SCLC) der Strom  $I$  linear nach dem ohmschen Gesetz („ohmic“). Wenn die injizierten Ladungen im schlechten Leiter nicht schnell genug abtransportiert werden, begrenzen sie als Raumladungen den Transport, und der Strom steigt quadratisch („trap limited“). Sind bei einer Spannung  $U_{tfl}$  („trap filled limit“) alle Fallen eines diskreten Fallenniveaus gefüllt, macht der Strom einen Sprung und steigt im weiteren Verlauf wieder quadratisch („trap free“).

### Beweglichkeit $\mu_{min}$

Das Umformen von Gleichung 2.43 für den raumladungsbegrenzten Strom an der Oberfläche nach der Beweglichkeit führt auf Gleichung 2.44:

$$\mu_{min} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} j(E) \frac{1}{E^2} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{I}{W} \frac{L^2}{U^2} \quad (2.44)$$

Das Wertepaar Strom  $I$  und Spannung  $U$ , beziehungsweise Flächenstromdichte  $j$  ( $[j] = [A/cm]$ ) und Feld  $E$  ( $[E] = [V/cm]$ ) entstammen dem Bereich der SCLC-Messkurve, nach dem Sprung, wenn die Fallen des Fallenniveaus gefüllt sind. Für die Dielektrizitätskonstante der Probe kann bei organischen Materialien in guter Näherung  $\epsilon_r \approx 3$  angenommen werden [110] ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ As/Vcm}$ ). Die aus der SCLC-Messung bestimmte Beweglichkeit ist eine untere Grenze für die intrinsische Beweglichkeit, weil weitere Fallenniveaus vorhanden sein können, die erst bei höheren Feldern außerhalb des Messbereichs gefüllt werden. Bei Zweipunktmessungen kann zusätzlich der Kontaktwiderstand einen zu niedrigen Wert für die Beweglichkeit hervorrufen.

## Fallendichte $n_t$

Für ein diskretes Fallenniveau wird die Flächen-Fallendichte ( $[n_t] = \text{cm}^{-2}$ ) nach

$$n_t \simeq \frac{4}{\pi} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e} \frac{U_{tfl}}{L} = \frac{4}{\pi} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e} E_{tfl} \quad (2.45)$$

abgeschätzt [108, 109]. Die Spannung  $U_{tfl}$  (bzw. Feld  $E_{tfl}$ ) ist die Spannung, bei der die Stromdichte springt ( $e = 1,60 \cdot 10^{-16}$  As). Soll mit Gleichung 2.45 die Dichte einer kontinuierlichen Fallenverteilung abgeschätzt werden, dann muss als Wert für  $E_{tfl}$  die Feldstärke am Ende des steilen Anstiegs gewählt werden, weil bei dieser Feldstärke alle Fallen gefüllt sind.

Die Zahl der Fallen, die gefüllt werden können, ist durch die größte angelegte Spannung, d. h. das Maximum des elektrischen Feldes  $E_{\max}$  begrenzt:

$$n_t|_{\max} = (4\epsilon_0\epsilon_r) / (\pi e) E_{\max} \quad (2.46)$$

Ist die Fallendichte größer als  $n_t|_{\max}$ , verursacht das Fallenniveau keinen Sprung in der gemessenen SCLC-Kurve.

## Fallentiefe $E_t$

Bei flachen Fallen gilt für das Verhältnis von der Flächenstromdichte  $j_{\text{trap limited}}$  ( $[j] = \text{A/cm}$ ), die von den Fallen begrenzt wird, zu der fallenfreien Stromdichte  $j_{\text{trap free}}$  [108, 109]:

$$j_{\text{trap limited}} = \Theta j_{\text{trap free}} \quad (2.47)$$

Der Faktor

$$\Theta = \frac{n_c}{n_t} \exp \left[ -\frac{E_t}{k_B T} \right] \quad (2.48)$$

gibt die Besetzung des Transportbandes (Valenzband bei Löchern) nach Boltzmann bei der Temperatur  $T$  an (Boltzmannkonstante  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K =  $8,62 \cdot 10^{-5}$  eV/K) und entspricht dem Anteil der freien Ladungen an der gesamten Ladungsdichte. Mit dem Boltzmann-Faktor  $\Theta$  (Gleichung 2.48) kann Gleichung 2.47 für die Stromdichten  $j_{\text{trap limited}}$  und  $j_{\text{trap free}}$  nach der Fallentiefe  $E_t$  aufgelöst werden:

$$E_t = -k_B T \ln \left[ \frac{j_{\text{trap limited}} n_t}{j_{\text{trap free}} n_c} \right] \quad (2.49)$$

Für eine Abschätzung der Flächendichte der Zustände im Transportband  $n_c$  ( $[n_c] = \text{cm}^{-2}$ ) wird angenommen, dass jedes Molekül einen Transportzustand zur Dichte der Zustände beiträgt. Die Dichte der Zustände im Transportband

$$n_c = \frac{Z}{a b \sin \gamma} \quad (2.50)$$

ist dann der Quotienten aus der Zahl der Moleküle in der Einheitszelle  $Z$  und der Fläche parallel zur gemessenen Oberfläche, die von den Gittervektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  aufgespannt wird (Gleichung 2.50 mit  $(\gamma = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b}))$ ). Die Werte für Tetracen und Rubren sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

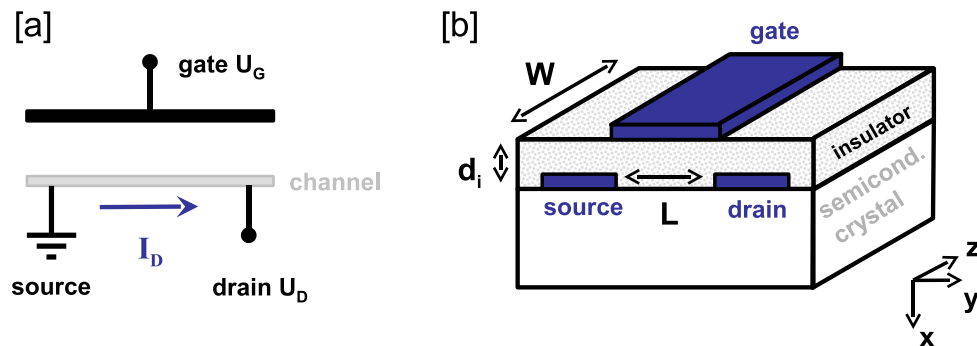
	a [nm]	b [nm]	$\gamma$ [°]	$Z_{2D}$	$n_c$ [cm <sup>-2</sup> ]
Tetracen	0,79	0,61	86	2	$4,17 \cdot 10^{14}$
Rubren	1,44	0,72	90	4	$3,86 \cdot 10^{14}$

**Tabelle 2.1:** Zustandsdichte in der  $\mathbf{a}$ - $\mathbf{b}$ -Ebene von Tetracen und Rubren [111, 112].

## 2.6 Organische Feldeffekt-Transistoren

Beim Feldeffekt variiert ein elektrisches Feld die Ladungsträgerdichte in einem Halbleiter und damit die Leitfähigkeit des Halbleiters. In einem Feldeffekt-Transistor (FET) wird dieser Effekt genutzt, um mit einer Spannung einen elektrischen Widerstand und damit einen Strom zu steuern.

Ein Feldeffekt-Transistoren, in der hier beschriebenen Bauweise, kann als Plattenkondensator betrachtet werden, bei dem eine Platte metallische Leitfähigkeit hat und die andere ein Halbleiter ist (Abbildung 2.12a). Der Halblei-



**Abbildung 2.12:** [a] Ein organischer Feldeffekt-Transistor ist ein Kondensator, bei dem die Ladungsträgerkonzentration in einer Elektrode mit der Gate-Spannung  $U_G$  kontrolliert wird. Damit wird die Leitfähigkeit einer als Kanal (channel) bezeichneten Schicht im Halbleiter gesteuert. Die Leitfähigkeit bestimmt den Drain-Strom  $I_D$ , der von der Drain-Spannung  $U_D$  über Source und Drain-Kontakt getrieben wird. [b] Im OFET wird die Gate-Elektrode (gate) mit einem Isolator (insulator) der Dicke  $d_i$  vom Halbleiter (semicond.) getrennt. Der Drain-Strom fließt zwischen den Elektroden Source und Drain, die im Abstand  $L$  parallel auf dem Halbleiter liegen. Die Breite der Elektroden ist  $W$ .



ter ist mit der Source- und der Drain-Elektrode kontaktiert. Die Platte mit metallischer Leitfähigkeit ist die Gate-Elektrode. Liegt zwischen Halbleiter und Gate-Elektrode eine Spannung an, so werden in einer dünnen Schicht im Halbleiter Ladungen entweder angesammelt oder verdrängt und damit die Leitfähigkeit der Schicht entweder erhöht oder abgesenkt. Ist der Halbleiter vom p-Typ, so nimmt die Leitfähigkeit zu, wenn das Potenzial an der Gate-Elektrode niedriger als im Halbleiter ist ( $U_G < 0$ ) und Löcher angesammelt werden. Bei einem n-Typ-Halbleiter erhöht ein höheres Potenzial an der Gate-Elektrode ( $U_G > 0$ ) die Konzentration an Elektronen im Halbleiter und die Leitfähigkeit. Die leitfähige Schicht bildet sich dicht am Isolator und wird als Kanal bezeichnet.

## 2.6.1 Charakteristische Strom-Spannungs-Verhalten

Für die charakteristische Abhängigkeit des Drain-Stroms  $I_D$  von der Drain-Spannung  $U_D$  und der Gate-Spannung  $U_G$  gilt in guter Näherung:

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L} \left( U_G - U_{th} - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad \text{mit} \quad c_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d_i} \quad . \quad (2.51)$$

Die Herleitung zu Gleichung 2.51 ist in Anhang B.1 beschrieben. Der Drain-Strom steigt<sup>3</sup> linear mit der Gate-Spannung und quadratisch mit der Drain-Spannung, solange  $|U_G - U_{th}| > |U_D|$  gilt (Gleichung 2.51, Abbildung 2.13). Dabei steht die Schwellenspannung  $U_{th}$  für die Gate-Spannungsschwelle, ab der der Feldeffekt einsetzt. Der Drain-Strom hängt darüber hinaus von der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , der Kanalbreite  $W$ , der Kanallänge  $L$  und der Flächenkapazität des Gates  $c_i$  ab (Abbildung 2.12b). Die Flächenkapazität wird von der Dicke  $d_i$  und der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_i$  des Isolators sowie der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums  $\epsilon_0$  bestimmt.

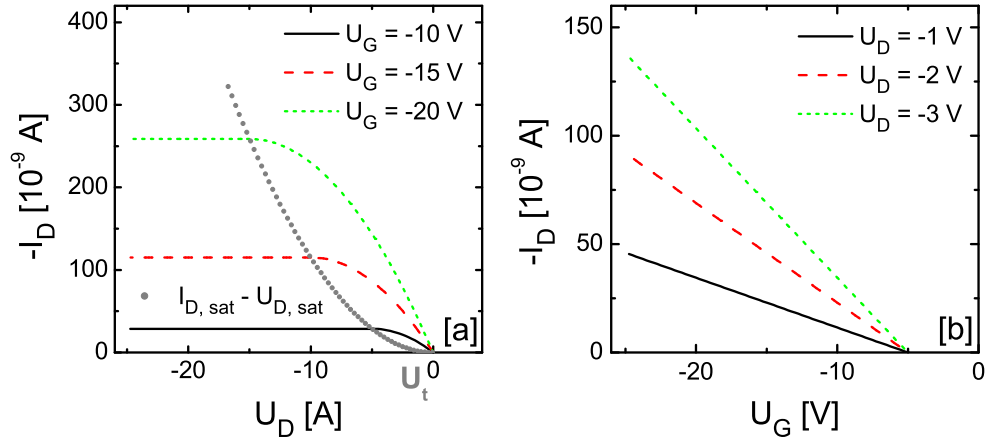
Übersteigt die Drain-Spannung die Differenz aus Gate-Spannung und Schwellenspannung ( $|U_D| \geq |U_G - U_{th}|$ ), so werden in der Nähe der Drain-Elektrode keine Ladungen angesammelt (channel pinch off). Der Anstieg des Drain-Stroms in Abhängigkeit von der Drain-Spannung sättigt, und der Drain-Strom steigt mit der so genannten Sättigungsspannung  $U_{D,sat} := (U_G - U_{th})$  quadratisch an [54]:

$$I_{D,sat} = \mu c_i \frac{W}{L} \frac{1}{2} U_{D,sat}^2 = \mu c_i \frac{W}{L} \frac{1}{2} (U_G - U_{th})^2 \quad . \quad (2.52)$$

Ist die Gate-Spannung deutlich größer als die Drain-Spannung ( $|U_G| \gg$

---

<sup>3</sup>Begriffe wie „steigen“, „sinken“, „größer“ und „kleiner“ beziehen sich Zusammenhang mit Feldeffekt-Transistoren in der vorliegenden Arbeit auf die Beträge der Ströme und Spannungen.



**Abbildung 2.13:** [a] Beim Drain-Sweep ( $I_D$ - $U_D$ -Kurve) steigt der Drain-Strom  $I_D$  zunächst linear mit der Drain-Spannung  $U_D$ , bis er seinen Sättigungswert  $I_{D,sat}$  erreicht. Der Sättigungsstrom steigt quadratisch mit der Sättigungsspannung  $U_{D,sat}$ , die wiederum linear von der Gate-Spannung abhängt ( $U_{D,sat} = U_G - U_{th}$ ). [b] Ist die Drain-Spannung  $U_D$  klein gegenüber der Gate-Spannung  $U_G$  ( $U_D \ll U_G$ ), so steigt der Drain-Strom  $I_D$  etwa geradlinig mit  $U_G$ . Die Steigung der Gerade nimmt linear mit  $U_D$  zu. Die lineare Extrapolation auf die  $U_G$ -Achse ist die Schwellenspannung  $U_{th}$ . Die charakteristischen Kurven wurden berechnet mit Gleichungen 2.51 bis 2.53 für:  $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $W = L = 0,1 \text{ cm}$ ,  $\epsilon_i = 2,65$ ,  $d_i = 1 \text{ }\mu\text{m} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  und  $c_i = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ As/Vcm}^2$ .

$|U_D|$ ), so steigt der Drain-Strom etwa linear mit Gate-Spannung und Drain-Spannung (Abbildung 2.13b) [54]:

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L} (U_G - U_{th}) U_D \quad . \quad (2.53)$$

Wegen der Gate-Spannungsabhängigkeit der Beweglichkeit [7, 113] ist der Zusammenhang nur in etwa linear. Der Anstieg wird oft als linear bezeichnet, weil die einfachen Modelle ihn so beschreiben und das lineare Verhalten vom MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) bekannt ist.

Die Beweglichkeit und Schwellenspannung wird in der vorliegenden Arbeit aus der Kurvenanpassung von Gleichung 2.53 an die  $I_D$ - $U_G$ -Kurve (Gate-Sweep) bei kleinen Gate-Spannungen bestimmt. Alternative kann auch Gleichung 2.52 an die  $I_D$ - $U_D$ -Kurve (Drain-Sweep) in Sättigung angepasst werden. Die Formeln zu Berechnung der FET-Parameter sind in Anhang B.2 zusammengestellt.

Aus der Schwellenspannung  $U_{th}$  kann eine untere Grenze für die Konzentration der Fallen abgeschätzt werden. Für die Abschätzung wird angenommen, dass bei  $U_G = U_{th}$  alle angesammelten Ladungen in den Fallen lokalisiert sind und so alle Fallen gefüllt sind. Die Fallendichte pro Fläche  $n_t$  entspricht dann

der Ladungsträgerdichte der angesammelten Ladungen  $q_{2d}/e$  ( $[q_{2d}] = \text{A s cm}^{-2}$ ) bei  $U_G = U_{th}$ :

$$n_t = \frac{c_i U_{th}}{e} \quad \text{aus} \quad U_{th} = \frac{q_{2d}}{c_i} . \quad (2.54)$$

Diese Fallendichte ist eine obere Grenze für die am Transport beteiligten Fallen, da ein Teil der Schwellenspannung durch Kontakt-Barrieren verursacht werden kann und weil bei  $U_G = U_{th}$  Strom fließt, so dass nicht alle Ladungen in Fallen gefangen sind.

Positive Schwellenspannungen entstehen bei OFETs mit p-Halbleitern, durch negative geladene Ionen im Kanal, die nicht als Löcherfallen wirken. Durch das elektrische Feld dieser Anionen werden positive Löcher angesammelt, ohne dass eine Spannung an der Gate-Elektrode angelegt wird. In diesem Fall steigt der Drain-Strom schon bei Spannung  $U_G > 0$  V (p-Halbleiter), und die Schwellenspannung wird positiv. Der Begriff Schwellenspannung stammt aus der Physik der MOSFETs und wird dort durch p-n Übergänge zwischen Elektroden und Kanal verursacht [114]. In OFETs gibt es keine p-n Übergänge, daher wird in der Literatur alternativ die Einschaltspannung (switch on voltage)  $U_{onset}$  benutzt, für die zur Zeit eine einheitliche Definition fehlt.

Aus den Feldeffekt-Messungen lässt sich die Gleichstromleitfähigkeit bestimmen. Diese kann mit der Gleichstromleitfähigkeit verglichen werden, die aus der Kurvenanpassung einer Drude-Anregung an die spektroskopischen Messungen gewonnen wird. Die Gleichstromleitfähigkeit pro Flächeneinheit

$$\sigma_{dc,2d} = en\mu = c_i [U_G - U_{th}] \mu \quad (2.55)$$

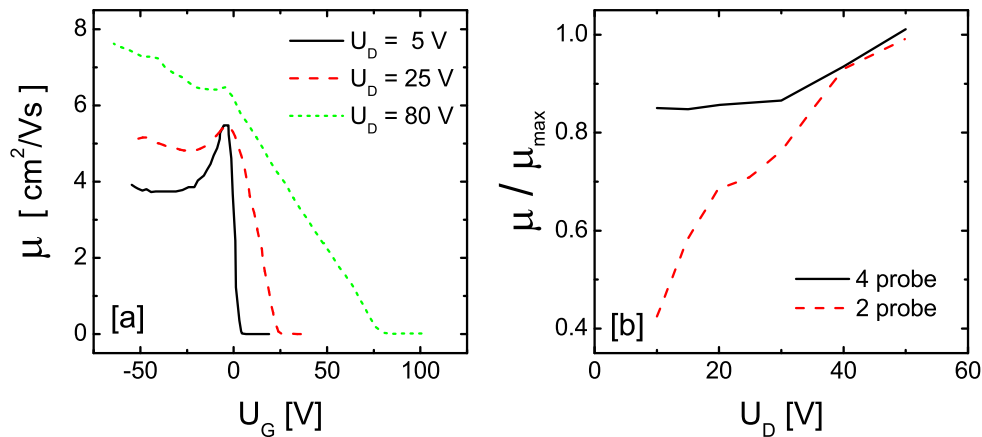
ist das Produkt der gemessenen Beweglichkeit  $\mu$  mit der Flächenladungsdichte  $en$ , die aus der Gate-Kapazität pro Fläche  $c_i$ , der angelegten Gate-Spannung  $U_G$  und der Schwellenspannung  $U_{th}$  berechnet wird.

## 2.6.2 Abhängigkeit der Beweglichkeit von Gate-Spannung und Temperatur

Die Beweglichkeit in organischen Halbleitern wird in bestimmten Fällen vom elektrischen Feld und der Ladungsträgerdichte beeinflusst. Bei Feldstärken  $\mathbf{E}$  ab etwa  $10^5$  V/cm parallel zum Strom gilt für die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit das Exponential-Gesetz von Poole und Frenkel (Gleichung 2.34 in Abschnitt 2.3.1). In OFETs haben die Felder parallel zum Drain-Strom eine Stärke zwischen  $10^2$  V/cm und  $10^4$  V/cm (mit  $U_D \sim 10$  V und  $L$  zwischen 0,1 cm und 0,001 cm) und sind zu klein für den Poole-Frenkel-Effekt.

Auch ohne Poole-Frenkel-Effekt wird in OFETs ein leichter Anstieg der Beweglichkeit mit der Gate-Spannung beobachtet [7, 25, 37]. In Zweipunktmessungen an Rubren-OFETs steigt die Beweglichkeit oberhalb der Schwellenspannung auf einen Maximalwert und sinken (Abbildung 2.14a). Unterhalb

der Schwellenspannung gilt das verwendete Modell nicht, daher sind in Abbildung 2.14a nur die Beweglichkeiten über der Schwellenspannung sinnvoll. In

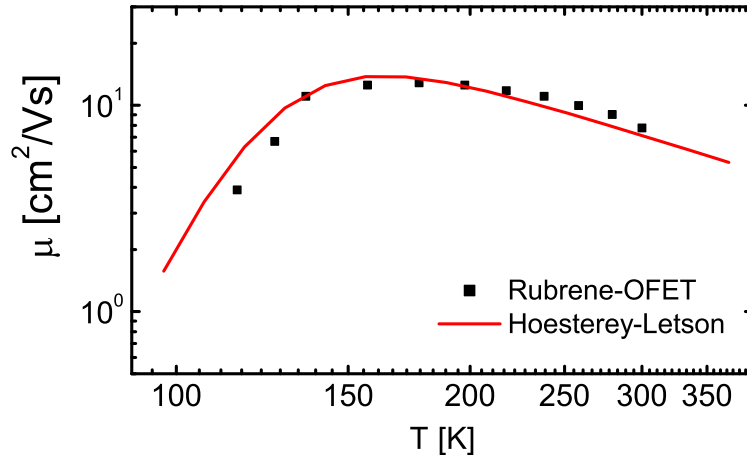


**Abbildung 2.14:** [a] Die Beweglichkeit in einem Rubren-OFET steigt mit der Gate-Spannung (Daten aus [37] für einen Rubren-Einkristall). Ist die Drain-Spannungen moderat ( $|U_D| \ll |U_G|$ ), so erreicht die Beweglichkeit ein Maximum und fällt danach. Bei größeren Drain-Spannungen steigt die Beweglichkeit schon bei positiven Gate-Spannungen, weil das Potenzial am Gate kleiner als am Drain ist und somit Ladungen im Kanal angesammelt werden. [b] Bei Zweipunktmessungen mit niedriger Drain-Spannung wird eine niedrigere Beweglichkeit als bei Vierpunktmessungen ermittelt, da der Kontaktwiderstand die Messung beeinflusst (Daten aus [37]).

Vierpunktmessungen<sup>4</sup> [37] steigt die Beweglichkeit, ohne innerhalb des Messbereichs zu sättigen oder einen Maximalwert zu erreichen. Die Beweglichkeiten aus Vierpunktmessungen sind größer als die aus Zweipunktmessungen (Abbildung 2.14b). Ursache für den Abfall der Beweglichkeit und die niedrigeren Werte der Beweglichkeit in den Zweipunktmessungen ist der Kontaktwiderstand an den Source und Drain-Kontakten, der mit dem Drain-Strom zunimmt. Dieser Kontaktwiderstand kann z. B. durch eine Schottky-Barriere verursacht werden. Eine Barriere am Kontakt wurde bei Rasterpotentiometrie-Messungen an Poly(Hexylthiophen) OFETs [115] und beim Vergleich der Kennlinien mit verschiedenen Kanallängen in polykristallinen Pentacen OFETs [116] beobachtet.

Der Abfall der Drain-Spannung am Kontaktwiderstand wird im Modell nicht berücksichtigt. Daher wird aus Zweipunktmessungen ein zu kleiner Wert für die Leitfähigkeit des Kanals bestimmt. Bei Vierpunktmessungen wird die Spannung gemessen, die tatsächlich am Kanal abfällt und so die Leitfähigkeit korrekt bestimmt. Folglich ist das Maximum der Beweglichkeit aus Zweipunktmessungen eine untere Grenze für die intrinsische Beweglichkeit. Die Ursachen für die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Gate-Spannung in Vierpunktmessungen sind nicht geklärt.

<sup>4</sup>Die Spannung wird getrennt vom Strom an zusätzlichen Kontakten im Kanal gemessen.



**Abbildung 2.15:** Das Multiple-Trapping-Modell von Hoesterey und Letson lässt sich an die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in einem Rubren-OFET anpassen (Beweglichkeit in **a**-Richtung gemessen; Gleichung 2.27 mit  $\mu_0 = 9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $N_t/N_c = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $E_a = 90 \text{ meV}$ ; Messdaten aus [117]).

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in einkristallinen Rubren-OFETs zeigt ein Verhalten, dass sowohl bei Bandtransport unter dem Einfluss von Fallen (Multiple-Trapping-Modell Abschnitt 2.2.4), als auch bei Hüpftransport (Abschnitt 2.3) auftritt [117]: Beim Abkühlen steigt die Beweglichkeit erst leicht an und fällt dann bei tieferen Temperaturen (Abbildung 2.6.2). Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist Gegenstand aktueller Forschung.

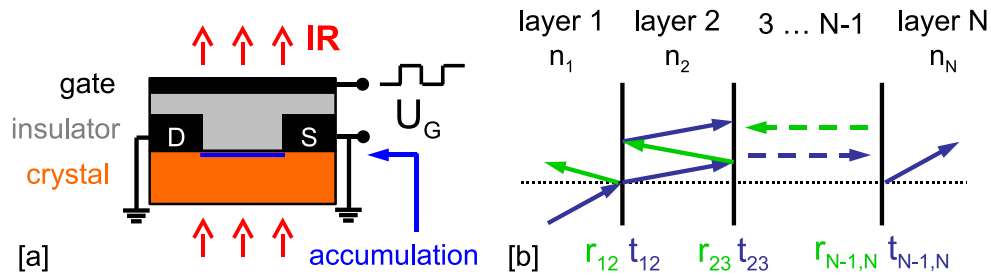
## 2.7 Transmission durch einen Feldeffekt-Transistor

An die gemessenen Spektren der Akkumulationsschicht der OFETs wird ein Modell auf der Basis einer Drude-Anregung und mehrerer Lorentz-Oszillatoren angepasst. Das Modell muss berücksichtigen, dass ein Feldeffekt-Transistor aus mehreren dünnen, parallelen Schichten besteht (Abbildungen 2.16a). Läuft eine elektro-magnetische Welle durch eine Schicht des FET, unterliegt die Welle Dispersion, Absorption und Streuung. Die Streuung wird vernachlässigt, weil die Schichten sehr homogenen sind. Absorption und Dispersion werden durch die Wahl eines komplexen optischen Parameters berücksichtigt. Trifft die Welle auf eine Grenzfläche zwischen zwei Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex  $\hat{N}_i$  und  $\hat{N}_j$ , wird ein Teil der Welle reflektiert und der Rest transmittiert (Abbildung 2.16b). Für das Verhältnis  $\hat{r}_{ij}$  des E-Feldes der reflektierten Welle zum Feld der einfallenden Welle und das Verhältnis  $\hat{t}_{ij}$  des

Feldes der transmittierten Welle zum Feld der einfallenden Welle gelten die Fresnel'schen Gleichungen, für senkrechten Einfall:

$$\hat{t}_{ij} = \frac{E_{\text{transmittiert}}}{E_{\text{einfallend}}} = \frac{2 \hat{N}_i}{\hat{N}_j + \hat{N}_i} \quad , \quad (2.56)$$

$$\hat{r}_{ij} = \frac{E_{\text{reflektiert}}}{E_{\text{einfallend}}} = \frac{\hat{N}_i - \hat{N}_j}{\hat{N}_i + \hat{N}_j} \quad . \quad (2.57)$$



**Abbildung 2.16:** [a] Die elektromagnetische Welle läuft durch das Mehrschichtsystem aus Kristall, Akkumulationsschicht, Isolator und Gate-Elektrode. Mit der Gate-Spannung  $U_G$  wird die Akkumulationsschicht zu- oder abgeschaltet um das Differenzspektrum zu messen. [b] In einem Mehrschichtsystem kommt es an jeder Grenzfläche zwischen den Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_i$  zur Reflexion. Es entsteht ein rückläufiger Strahl der mit dem ursprünglichen interferieren kann. Bei dem Übergang von Schicht  $N - 1$  auf Schicht  $N$  ist  $r_{N-1,N}$  der Fresnel-Koeffizient der Reflexion und  $t_{N-1,N}$  der Koeffizient der Transmission.

Für die Berechnung der Transmission durch ein Mehrschichtsystem sind ein Iterations- [118, 119] und ein Matrix-Verfahren [120] verbreitet. Bei beiden Verfahren ist es schwierig den Phasensprung am optisch dichteren Medium und damit Mehrfachreflexionen korrekt zu berücksichtigen. Beim OFET ändert sich zusätzlich der Brechungsindex einer Schicht (der Akkumulationsschicht) so stark mit der Frequenz, dass diese Schicht im Spektrum wechselweise die optische dichtere oder dünnere Schicht ist.

Interferierenden Mehrfachreflexionen können im Falle der OFETs vernachlässigt werden, da bei den untersuchten OFETs die Schichten zu rau sind und die Parallelität der Schichten nicht gut genug ist. Ohne interferierende Mehrfachreflexionen ist der Transmissionskoeffizient aller Schichten gleich dem Produkt der Transmissionskoeffizienten der einzelnen Grenzschichten ( $t = \prod t_{i,i+1}$ ). Der Transmissionskoeffizient der Akkumulationsschicht  $t_{\text{Film}}$  ist der Quotient aus dem Transmissionskoeffizient für den Transistor mit Akkumulationsschicht  $t_{\text{acc}}$  und dem Transmissionskoeffizient für den Transistor ohne Akkumulationsschicht  $t_{\text{dep}}$ . Mit der Nummerierung der Schichten in Tabelle

2.2 gilt

$$t_{\text{Film}} = \frac{t_{acc}}{t_{dep}} = \frac{t_{12} t_{23a} t_{3a3} t_{34} t_{45}}{t_{12} t_{23} t_{34} t_{45}} = \frac{t_{23a} t_{3a3}}{t_{23}}, \quad (2.58)$$

weil sich ein Teil der Transmissionskoeffizienten wegekürzt. Die verbleibenden Transmissionskoeffizienten entsprechen den Transmissionskoeffizienten eines dünnen Metallfilms (Akkumulationsschicht) auf einem Substrat (Isolator).

Nr.	Schicht OFET dep.	Schicht OFET acc.	Schicht bei Tinkham
1	Vakuum	Vakuum	
2	Kristall	Kristall	Medium (Vakuum)
3a		Akkumulationsschicht	Metallfilm
3	Isolator	Isolator	Substrat
4	Gate-Elektrode	Gate-Elektrode	Medium (Vakuum)
5	Vakuum	Vakuum	

**Tabelle 2.2:** Nummerierung der Schichten im OFET (Abbildung 2.16a und Gleichung 2.58) und in den Proben Tinkhams [32].

Die Transmission durch einen dünnen Metallfilm auf einem Substrat wurde von M. Tinkham experimentell untersucht und mit der Tinkham-Formel 2.59 beschrieben [32]. Der Transmissionsgrad durch den Film

$$T_{\text{Film}}(\omega) = \frac{T_{\text{Substrat+Film}}}{T_{\text{Substrat}}} = \frac{T_{acc}}{T_{dep}} = \frac{1}{|1 + \frac{Z \hat{Y}}{n_s + 1}|^2} = \left| 1 + \hat{\sigma}(\omega) d \frac{Z}{n_s + 1} \right|^{-2} \quad (2.59)$$

wird vom Realteil des Brechungsindex des isolierenden Substrates  $n_s = \sqrt{\epsilon_s \mu_s}$ , von der reellen Impedanz  $Z = \sqrt{\mu_0 \mu_r / (\epsilon_0 \epsilon_r)}$  des Mediums über dem Film und der Leitfähigkeit des Films  $\hat{\sigma}$  mit der Dicke  $d$  ( $\hat{\sigma} d = \hat{Y} = 1/\hat{Z}_{\text{Film}}$ ) bestimmt ( $\mu_r = \mu_s = 1$ ). Der Kristall im OFET entspricht dem Medium in der Tinkham-Formel, die Akkumulationsschicht dem Metallfilm und der Isolator dem Substrat. Bei der Tinkham-Formel wird das Mehrschichtsystem als Wellenleiter mit in Serie geschalteten komplexen Impedanzen betrachtet. Bei senkrechtem Lichteinfall ist diese Methode eine Alternative zum Interaktions- und dem Matrix-Verfahren [121]. Die Impedanz

$$\hat{Z}_S = \frac{4\pi}{c} \frac{\hat{E}(z)}{\hat{H}(z)} = \frac{4\pi}{c} \frac{1}{\hat{N}} = \frac{4\pi}{c} \left( \frac{1}{\hat{\epsilon}} \right)^{1/2} = \frac{4\pi}{c} \left( \frac{1}{\epsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.60)$$

ist als Verhältnis von  $\hat{E}$ - zu  $\hat{H}$ -Feld definiert und kann aus dem komplexen Brechungsindex  $\hat{N}$ , der komplexen Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}$  oder den Realteilen der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1$  und der Leitfähigkeit  $\sigma_1$  bestimmt werden ( $\mu_1 := 1$ ).

Die frequenzabhängige Leitfähigkeit der Akkumulationsschicht lässt sich nach Gleichung 2.6 (Abschnitt 2.1.3) aus der gesamten frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante berechnen. Jede einzelne Anregung in der Akkumulationsschicht trägt mit ihrer dielektrischen Suszeptibilität  $\hat{\chi}_i(\omega)$  (Polarisation  $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$ ) zur gesamten Dielektrizitätskonstante bei. Sind die Felder nicht zu stark, so sind die Prozesse linear, und es gilt [57, 122]:

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi\hat{\chi} = 1 + 4\pi \sum_i \hat{\chi}_i = \hat{\epsilon}_\infty + \sum_i (\hat{\epsilon}_i - 1) \quad . \quad (2.61)$$

Die gesamte Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}$  ist die Summe der Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Drude- und Lorentz-Anregungen  $\hat{\epsilon}_i$  und die Dielektrizitätskonstante  $\hat{\epsilon}_\infty$ , mit der alle Anregungen oberhalb des betrachteten Spektralbereichs berücksichtigt werden. Von den Gleichung 2.1 und 2.3 für die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante der Anregungen wird die Dielektrizitätskonstante des Vakuums 1 abgezogen, weil sie schon in  $\hat{\epsilon}_\infty$  enthalten ist. Werden die Dielektrizitätskonstanten der Anregungen ohne Vakuumanteil ( $\hat{\epsilon}_i - 1$ ) mit Gleichung 2.6 in Leitfähigkeiten umgerechnet, so zeigt sich, dass die Gesamtleitfähigkeit des Modells

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_\infty + \sum_{n=1}^N \hat{\sigma}_n \quad \text{mit} \quad \hat{\sigma}_\infty = i \frac{\omega}{4\pi} (1 - \hat{\epsilon}_\infty) \quad (2.62)$$

die Summe über die Leitfähigkeiten der Drude-Anregungen und Lorentz-Oszillatoren (Gleichungen 2.5 und 2.4) und dem Beitrag von Anregungen oberhalb des betrachteten Spektralbereichs  $\hat{\sigma}_\infty$  ist. Für die Berechnung der Transmissionspektren wird die gesamte Leitfähigkeit der Anregungen im CGS-System nach

$$\hat{\sigma}_{[\Omega^{-1}cm^{-1}]} = 4\pi\epsilon_0 [As/Vcm] \hat{\sigma}_{[1/s]} \quad (2.63)$$

in SI-Einheiten umgerechnet und in die Tinkham-Formel 2.59 eingesetzt.

Die Dicke der leitfähigen Schicht  $d$  in der Tinkham-Formel muss für die Kurvenanpassung an die optischen Daten nicht bestimmt werden, da  $d$  sich raus kürzt, wenn die Leitfähigkeit in die Tinkham-Formel eingesetzt wird ( $\sigma d$ ). Die Leitfähigkeit ist umgekehrt proportional zur Dicke  $d$  ( $\sigma \sim 1/d$ ), weil die Leitfähigkeit proportional zur Ladungsträgerdichte

$$N = \frac{n_{\text{Kanal}}}{d} \quad \text{mit} \quad n_{\text{Kanal}} = \frac{c_i}{e} (U_G - U_{th}) \quad (2.64)$$

ist. Die Ladungsträgerdichte wird aus der Flächenladungsdichte im Transistorkanal  $n_{\text{Kanal}}$  in Abhängigkeit von der Dicke der leitfähigen Schicht, der Kapazität pro Fläche des Transistors  $c_i$ , der Schwellenspannung  $U_{th}$  und der angelegten Gate-Spannung  $U_G$  berechnet.



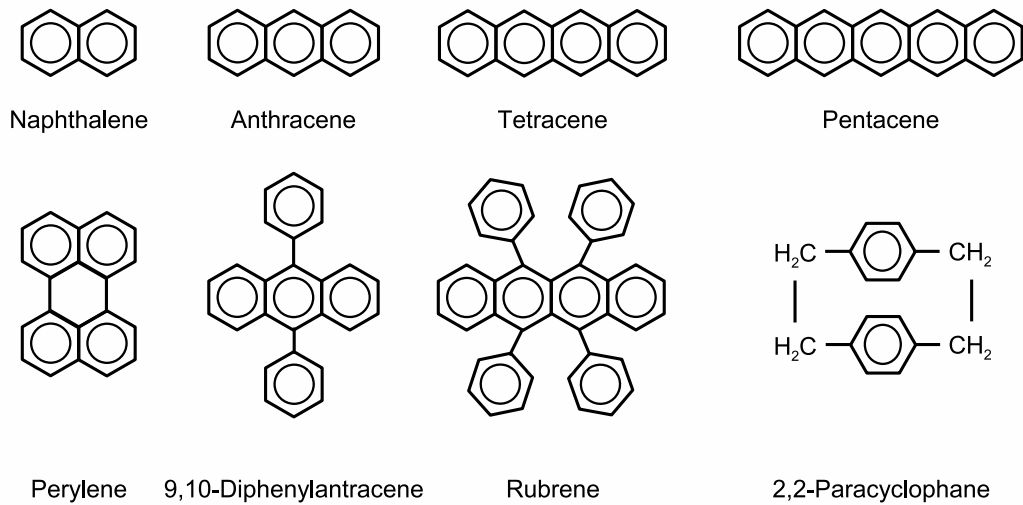
## 3 Experimentelle Methoden

Um den intrinsischen Ladungstransport in organischen Halbleitern zu untersuchen, wurden Kristalle gezogen, OFETs präpariert, elektrische Ströme bis in den pA-Bereich gemessen und sehr schwache Änderungen der Transmission ( $< 10^{-4}$ ) in Infrarot-Spektren nachgewiesen.

### 3.1 Auswahl, Eigenschaften und Zucht der Kristalle

Als Modellsubstanzen werden in der vorliegenden Arbeit das Polyacen Tetracen und das Tetracenderivat Rubren gewählt. Polyacen-Kristalle können gut gereinigt werden und erlauben es so, intrinsische Eigenschaften zu untersuchen [123]. Polyacen-Kristalle zeichnen sich durch hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aus, die bei tiefen Temperaturen ( $\sim 30$  K) die Größenordnung  $10^2$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  erreichen [8]. Wie alle Polyacene ist Tetracen eine linear konjugierte Kette aus doppelt verknüpften Benzolringen (Abbildung 3.1). Mit vier Benzolringen stellt Tetracen ein Polyacen mittlerer Größe und damit ein Modellsystem mittlerer Komplexität dar (Abbildung 3.1). Rubren-Kristalle zeigen bei Raumtemperatur mit bis zu  $19$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  eine deutlich höhere Löcherbeweglichkeit als die Tetracen-Kristalle mit  $1$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [124, 125]. Daher wird Rubren als zweite Substanz für die Untersuchungen gewählt. In der vorliegenden Arbeit wird die Löcherbeweglichkeit diskutiert, weil es in Tetracen und Rubren meist nicht gelingt, die Elektronenbeweglichkeit zu bestimmen, da entweder über die Kontakte zu wenige Elektronen injiziert oder die Elektronen in Fallen lokalisiert werden [25, 27]

In den Molekülkristallen der Polyacene dominiert zwischen den Molekülen die van-der-Waals-Bindung, da der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen schwächer als in kovalent gebundenen Kristallen ist. Tetracen bildet bei Raumtemperatur triklone Molekülkristalle (Tabelle 3.1). Das Tetracenderivat Rubren unterscheidet sich von Tetracen durch die vier Phenyl-Seitengruppen an den beiden zentralen Ringen (Abbildung 3.1). Der Rubren-Kristall ist orthorhombisch und hat folglich eine höhere Symmetrie als der Tetracen-Kristall (Tabelle 3.1). Graphische Darstellungen der Kristallstrukturen von Rubren und Tetracen sind in Anhang C zusammengestellt.



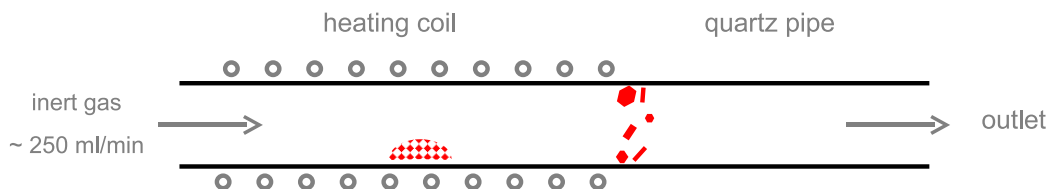
**Abbildung 3.1:** Strukturformeln einiger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK): Die linearen Polyacene Naphthalin, Anthracen (Para-Naphthalin), Tetracene (Naphthalen, 2,3-Benzanthracen) und Pentacene, die Derivate 10,11-Diphenylanthracen und Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalen) sowie Perylen und 2,2-Paracyclophan.

	Tetracene	Rubrene
Ionisationsenergie $I_K$ [eV]	5,4	5,36
$A_K = I_K - E_g$ [eV]	2,4	3,15
Bandlücke $E_g$ [eV]	3,1	2,2
Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$	ca. 3	ca. 3
Kristallklasse	triklin	orthorhombisch
Moleküle in Einheitszelle	2	4
a / b / c [nm]	0,79 / 0,60 / 1,35	1,44 / 0,72 / 2,70
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ [°]	100 / 113 / 86	90 / 90 / 90

**Tabelle 3.1:** Die Ionisationsenergie im Kristall  $I_K$  entspricht der Energie im Leitungsband und die Elektronenaffinität im Kristall  $A_K$  der Energie im Valenzband. (Werte aus [75, 111, 126–128])

### 3.1.1 Sublimationszucht

Die Tetracen und Rubren-Kristalle wurden durch Sublimation im kontinuierlichen Gasstrom hergestellt [129], da sich die Substanzen unterhalb der Schmelztemperatur zersetzen und daher nicht aus der Schmelze gezogen werden können. Innerhalb des Sublimationsofens wird durch das scharf definierte Ende der Heizspule ein starker Temperaturgradient erzeugt (Abbildung 3.2). Im Bereich des Temperaturgradienten übersättigt das Gas mit organischen Molekülen und kondensiert an der Wand des nicht geheizten Teils der Apparatur in Form von Kristall-Plättchen. Um das Gas gerichtet in den Bereich des Temperaturgradienten zu transportieren, wird der Sublimationsofen kontinuierlich von einem reduzierenden Gas wie hochreinem Wasserstoff oder Formiergas (90% N<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>) durchströmt. Die Plättchen-Form der Kristalle ist gut für die OFET-Präparation und die Transmissionsspektroskopie geeignet.



**Abbildung 3.2:** Schema des Sublimationsofens im kontinuierlichen Gasstrom (nach [27]).

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden von Jens Niemax und Ashutosh K. Tripathi aus der Gruppe von Jens Pflaum am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart gezogen. Weitere Angabe zur Kristallzucht finden sich in der Doktorarbeit von Jens Niemax [27].

### 3.1.2 Defekte

In den elektrischen und spektroskopischen Messungen in der vorliegenden Arbeit treten von Defekten verursachte Fallenzustände zu Tage. Die Dichte struktureller und chemischer Defekte in den hier untersuchten Tetracen-Kristallen wurde von J. Niemax in seiner Dissertation untersucht [27]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind vor allem Defekte in der ab-Ebene von Bedeutung, da hier der Ladungstransport in dieser Ebene untersucht wird. In den Tetracen-Kristallen liegt die Dichte von Versetzungen, die die ab-Ebene durchstoßen, zwischen  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  und  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Berechnungen an Naphthalin zeigen, dass eine Versetzung etwa 50 Fallen verursacht [27]. Da die Moleküldichte an der (001)-Oberfläche von Tetracen etwa  $4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  beträgt, ist die Fallendichte durch Versetzungslinien maximal 0,1 ppm ( $50 \cdot 10^6 / 4 \cdot 10^{14}$ ).

Die Konzentration chemischer Defekte im Tetracen wurden mit Gaschromatographie (GC) analysiert. Verunreinigungen haben im Ausgangsmaterial eine Konzentration von etwa 0,72 %, die nach zweifacher Sublimation im Wasserstoffstrom auf 0,21 % abfällt. GC-Messungen an Rubren-Kristallen, durchgeführt von S. Hirschmann vom Kristall-Labor der Universität Stuttgart, zeigen, dass Rubren mit 0,8 % nach einfacher Sublimation eine ähnlich niedrige Konzentration an Verunreinigungen wie Tetracen hat [29].

Die Konzentration chemischer Fallen in Tetracen ist um drei Größenordnungen höher als die struktureller Fallen. Das lässt erwarten, dass der Transport eher von diskreten Fallenniveaus beeinflusst wird als von kontinuierlichen Fallenverteilungen, wie sie von strukturellen Defekten hervorgerufen werden [130].

Den größten Anteil an den Verunreinigungen in Tetracen hat das Oxidationsprodukt 5,12-Tetracenchinon mit 0,23 % im Ausgangsmaterial und 0,08 % nach zweifacher Sublimation im H<sub>2</sub>-Strom. Wird das für die GC in Toluol gelöste Tetracen fünf Stunden an Raumlicht und -luft gelagert, so nimmt fast ausschließlich die Konzentration von 5,12-Tetracenchinon zu und zwar auf 0,45 %. Die Oxidationsprodukte entstehen folglich durch Photooxidation [27].

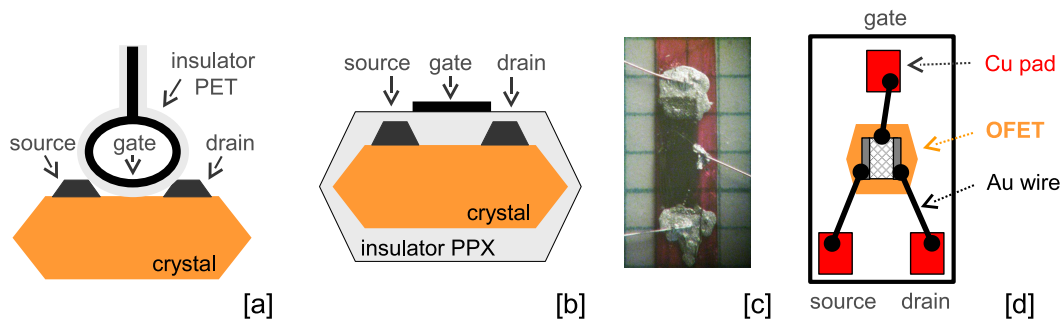
Auch Rubren ist empfindlich gegen Photooxidation. Starke Bestrahlung über 24 Stunden mit UV-Licht (366 nm, 4 W) an Luft erhöht den Anteil an Verunreinigungen im Rubren-Kristall auf 19 % [29]. In einem polykristallinen Rubren-Film steigt nach einer Woche (168 h) an Luft der Oxidgehalt an der Oberfläche auf etwa 30 % und in 80 nm Tiefe auf 0,2 % [131]. In Rubren-Kristallen ist der Oxidgehalt deutlich geringer als in Filmen, weil die Oxidation im Kristall sterisch behindert wird, wie Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen zeigen [131].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Rubren-Kristalle unter Gelblight verarbeitet und nur ein bis zwei Stunden Luftsauerstoff ausgesetzt. Die GC-Messung an dem in Toluol gelösten Tetracen nach fünf Stunden unter Laborbeleuchtung zeigt, dass bei dieser Behandlung die Konzentration an chemischen Verunreinigungen unter einem Prozent bleibt.

## **3.2 Präparation der OFETs und SCLC-Proben aus Einkristallen**

Die organischen Feldeffekt-Transistoren und die Proben für die Messung raumladungsbegrenzter Ströme (SCLC) wurden direkt auf den Tetracen- und Rubren-Kristallen präpariert. Die SCLC-Proben entsprechen einem Feldeffekt-Transistor nach dem Aufbringen der Source- und Drain-Kontakte. Die unterste Schicht der organischen Feldeffekt-Transistoren in dieser Arbeit ist der Halbleiter mit zwei elektrischen Kontakten darauf. Über diesen als Source (Elektronen-Quelle) und Drain (Elektronen-Senke) bezeichneten Kontakten

liegt der Isolator. Die oberste Schicht bildet die Gate-Elektrode (Abbildung 3.3a und b)). Bei Dünnschicht-OFETs sind die Schichten üblicherweise in umgekehrt Reihenfolge auf einem Substrat angeordnet [2, 7].



**Abbildung 3.3:** Aufbau der organischen Feldeffekt-Transistoren: [a] OFET mit zur Schleife gebogenen, auf der Innenseite metallisierter PET Folie. [b] OFET mit Dünnschicht aus Poly(p-Xylylen) (PPX) als Isolator. [c] Foto eines der hier untersuchten OFETs mit PPX-Isolator auf Millimeterpapier. [d] OFET auf Probenträger mit Golddrähten zu den Kontaktflächen.

### 3.2.1 Source- und Drain-Kontakte

Für den Strom durch die Source- und Drain-Kontakte sollte das ohmsche Gesetz gelten, damit der Strom die Eigenschaften des Halbleiters und nicht die der Kontakte widerspiegelt. Die Austrittsarbeit von Gold ( $E_{Au} = 5,1 \text{ eV}$  [31]) liegt nahe am Leitungsband von Tetracen ( $E_{Tc} = 5,4 \text{ eV}$ ) und Rubren ( $E_{Rb} = 5,36 \text{ eV}$ ). Damit erfüllt Gold das Kriterium für ohmsche Kontakte bzw. gute Injektion von Löchern nach dem Schottky-Modell für Metall-Halbleiter-Kontakte [132]. Bei organischen Halbleitern funktioniert diese Vorhersage nur eingeschränkt [133], weil beim Aufdampfen von Metallen Metallcluster in die obersten Schichten eines organischen Dünnschichtfilms wandern können [134] oder Verspannungen im organischen Kristall hervorgerufen werden [112, 135]. Die Gold-Kontakte wurden mit einer Veeco VES 770 Aufdampfanlage bei  $10^{-6} \text{ mbar}$  -  $10^{-5} \text{ mbar}$  durch eine Schattenmaske auf den Kristall aufgedampft.

Als Alternative zu aufgedampftem Gold wurden die leitfähigen Lacke Leitsilber (Plano G3303A) und kolloidales Graphit (Plano Carbon N650 und Agar G303 Aquadg) eingesetzt. Es handelt sich dabei um Dispersionen von Silber-, bzw. Graphit-Partikeln und einem Polymer in einem organischen Lösungsmittel oder Wasser. Verdunstet das Lösungsmittel, verklebt das Polymer und bilden eine Matrix, in der die metallischen Partikel ein leitfähiges Perkulationsnetzwerk bilden. Die Lacke wurden von Hand unter einem Stereo-Auflichtmikroskop mit einem Pinsel aus zwei bis vier  $50 \mu\text{m}$  starken Goldfäden aufgetragen. Die kürzesten damit erreichten Kanäle waren  $0,3 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$

lang und um einen Millimeter breit<sup>1</sup>. Die typischen Kanalabmessungen waren 1 mm - 3 mm  $\pm 0,1$  mm, so dass die Schwankung der Kanalabmessungen einem relativem Fehler von drei bis zehn Prozent entsprach.

Die Kontakte am Kristall wurden entweder mit dem leitfähigen Lack und 50  $\mu\text{m}$  Golddrähten mit Kontaktflächen aus dünner Kupferfolie (2x2 bis 4x4 mm, 20  $\mu\text{m}$  dick) verbunden, oder es wurden mit dem Lack Leitungen von den Kontakten über den Probenträger aus Glas oder PTFE (Teflon®) zu Kontaktflächen geführt (Abbildung 3.3d).

Um die Photooxidation durch UV-Licht [27, 131] möglichst gering zu halten, wurde ein Teil der Proben ausschließlich unter gelbem Licht präpariert und nur ein bis zwei Stunden Luftsauerstoff ausgesetzt (Abschnitt 3.1.2).

### 3.2.2 Gate-Isolator

Um ein starkes Feld im Halbleiter zu erzeugen, sollte der Isolator eine große Durchschlagsfeldstärke und Dielektrizitätskonstante haben. Anorganische Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  erfüllen diese Anforderungen sehr gut (z. B.  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10$  bei 1 MHz [31] und  $E_{\text{D Al}_2\text{O}_3} \simeq 6$  MV/cm für dünne Filme [109]). Die Oxide schädigen aber den Kristall beim Aufputtern, Aufdampfen oder Glimmen durch UV-Strahlung oder Partikel-Bombardement. Anorganische Oxide werden bei OFETs mit unten liegendem Gate genutzt, bei denen zuerst das Substrat mit dem Isolator beschichtet und dann der organische Kristall aufgelegt [25, 125] oder der organischen Dünnschicht aufgebracht wird [7]. Diese Konstruktion ist für hochempfindliche IR-Transmissionsmessungen weniger gut geeignet, weil das Substrat die Signalstärke verringert. Anorganische Oxide eignen sich möglicherweise als schützende Deckschicht für OFETs [136, 137].

Die Alternative zu den anorganischen Isolatoren sind organische Isolatoren. Ihre Durchschlagsfeldstärke und Dielektrizitätskonstante sind geringer ( $E_{\text{D}} \simeq 2,5$  MV/cm [27],  $\epsilon_r \approx 3$ ), dafür belastet ihre Präparation den Kristall weniger. In dieser Arbeit wurden eine dünne metallisierte Polyethylenterephthalat-Folie<sup>2</sup> (PET) und das Polymer Poly(p-Xylylen) (PPX, Parylen) als Gate-Isolatoren eingesetzt [24].

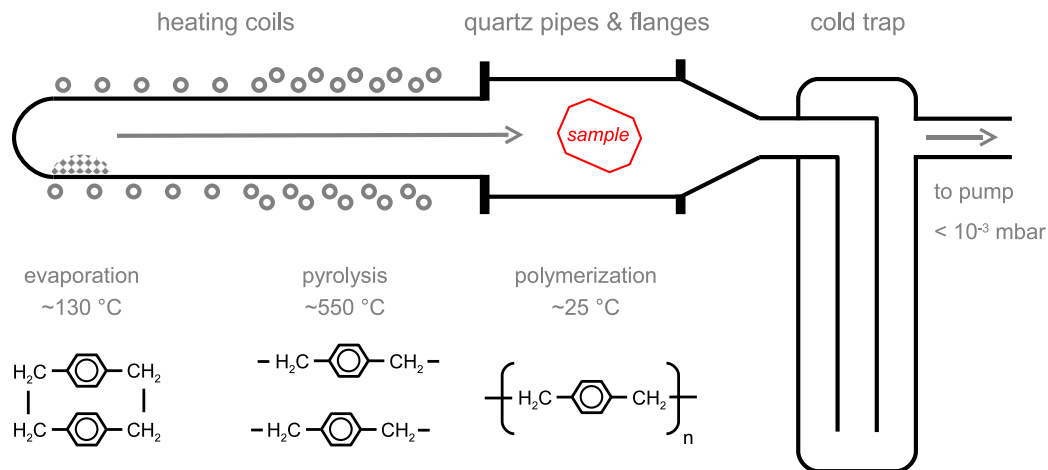
PET-Folien wurden schon bei der Untersuchung der Ladungsträgerinjektion in Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Isolator eingesetzt [138], aber erst im Rahmen der Zusammenarbeit mit J. Niemax als Isolator bei einkristallinen OFETs verwandt [27]. Auf 0,9  $\mu\text{m}$  dicken PET-Folien wurden 17 nm Aluminium (bei

<sup>1</sup>Kanallänge und -breite sind analog zu einer Wasserstraße gedacht. Die Kanallänge ist parallel zum Fluss der Ladungsträger, dem Strom.

<sup>2</sup>Die Folien sind auch unter den Marken Mylar® (Du Pont) oder Hostaphan® (Mitsubishi) bekannt.

2,5 nm/s) als Gate-Elektrode aufgedampft. Die Folie wurde mit dem Metall auf der Innenseite zu einer Schleife gebogen und bildete Gate-Elektrode und Isolator. An einem manuellen x-y-z-Positionierer befestigt wurde diese Folie auf dem Kristall mit Source- und Drain-Elektroden gedrückt (siehe Abbildung 3.3a). Das elektrische Gate-Feld zieht die Folie an den Kristall und gewährleistet, dass die Folie dicht anliegt.

Das Polymer PPX wurde chemisch im Vakuum auf der Probe abgeschieden (chemical vapour deposition, CVD). Die Beschichtungsanlage wurde zusammen mit J. Niemax aufgebaut [27]. Die Apparatur (Abbildung 3.4) besteht aus einem elektrisch beheizten Quarzrohr ( $\varnothing$  17 mm, Länge ca. 600 mm), einem angeflanschten Rohr als Probenraum ( $\varnothing$  ca. 50 mm, Länge ca. 200 mm), einer Kühlfalle und einer Drehschieberpumpe. Vor Beginn des Prozesses wird die Anlage auf unter  $10^{-3}$  mbar evakuiert. Am geschlossenen Ende der PPX-Beschichtungsanlage wird das Ausgangsmaterial 2,2-para-Xylen (di-p-Xylylen, Paracyclophan) bei etwa 130 °C verdampft. Dieses Gas wird durch Diffusion in die heiße Zone und zur Probe transportiert. Bei etwa 550°C in der heißen Zone spalten die Dimere in Monomere auf. Bei Raumtemperatur im Probenraum kondensieren die Monomere und polymerisieren auf allen Seiten der Probe. PPX hat eine Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_r = 2,65$  und die hier aufgetragenen Filme erreichten eine Durchschlagsfestigkeit von bis zu 3 MV/cm für weniger als 50 s und über längere Zeit 2,6 MV/cm [27]. Darüber hinaus schützt PPX den Kristall durch seine geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff und Wasser [30].



**Abbildung 3.4:** Die PPX Beschichtungsanlage: Das Ausgangsmaterial wird verdampft, thermisch in seine Monomere aufgespalten und polymerisiert auf der Probe. Vor der Pumpe ist eine Kühlfalle eingebaut, damit die Pumpe nicht vom PPX verunreinigt wird (nach [27]).

Die höchsten in der Literatur angegebenen Beweglichkeiten wurden in

OFETs mit einem elastischen Substrat und einem Elastomer, Luft, oder Vakuum als Isolator erreicht [139, 140]. In beiden Fällen würde das Substrat die nutzbare Signalstärke bei der Transmissionsspektroskopie mindern.

Um Parameter, wie die Beweglichkeit oder die Schwellenspannung, aus den elektrischen Messungen am FET zu bestimmen, muss die Dicke des Isolators bekannt sein. Diese Dicke wurde beim Charakterisieren der Anlage aus der Kapazität von Kondensatoren berechnet, deren Dielektrikum mit der Anlage hergestellt worden war. Untersucht wurden die ersten 10 cm des Probenraums auf der dem beheizten Rohr zugewandten Seite. Mit 6,3 cm<sup>3</sup> des Ausgangsmaterial variierte in diesem Bereich die Dicke der PPX-Schicht von 2  $\mu\text{m}$  anfangs um weniger als 20 %. Später wurde für einige OFETs ein zuverlässigerer Wert für die Dicke mit einem DEKTAK bestimmt. Beim DEKTAK wird eine Meßspitze („stylus“) entlang einer Linie über die Probenoberfläche gefahren und so ein Höhenprofil der Oberfläche aufgenommen. Zusammen mit der FET-Probe wurde ein Substrat (Deckgläschen oder Aluminiumblech) mit PPX beschichtet. Von diesen Substraten wurde mit einem Skalpell ein Teil entfernt und mit dem DEKTAK der Höhenunterschied zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Substrat aufgenommen.

### 3.2.3 Gate-Elektrode

Als Gate-Elektrode dienten dünne Filme aus Gold (Reinheit 99,99 %) oder Ni:Cr 80:20 (Reinheit 99,95 %), die durch eine Schattenmaske in den Maßen des Kanals aufgedampft wurden. Die Schattenmasken wurden mit einem Skalpell aus einem mit Klebefilm verstärkten Foto des Kristalls mit Source- und Drain-Kontakten ausgeschnitten. Ein Klebesteifen fixierte Probe und Maske auf dem Bedampfungshalter. Zum Schutz vor der Strahlungshitze diente eine Aluminiumfolie mit einem Loch über dem zu bedampfenden Areal. Die Gold-Schichten wurden bei einer Rate zwischen 0,5 und 3 nm/s in einer Dicke von 10 nm bis 39 nm aufgedampft.

Das Gate der OFETs für die spektroskopischen Messungen bestand aus Ni-Cr. NiCr hat eine deutlich geringeres Reflexionsvermögen im infraroten Spektralbereich als Gold oder die meisten anderen Metalle, weil sein spezifischer DC-Widerstand um Größenordnungen höher ist ( $\rho_{\text{NiCr}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \Omega \text{m}$ ,  $\rho_{\text{Au}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$  [31]). Die 6 nm bis 15 nm dicken NiCr-Schichten wurden mit einer hohen Aufdampftrate von 1 nm/s bis 2 nm/s hergestellt („flash evaporation“), um die Stöchiometrie zu erhalten.

Die Gate-Elektroden wurden, wie die Source- und Drain-Elektroden, mit Kontaktflächen verbunden (Abschnitt 3.2.1).



## 3.3 Strom-Spannungs-Messungen

Damit die Ladungsträgerbeweglichkeit aus Strom-Spannungs-Messungen der Leitfähigkeit bestimmt werden kann, muss die Ladungsträgerdichte bekannt sein ( $\sigma = N\mu$ ). Bei den Feldeffekt-Messungen ist dies der Fall, da die Ladungsträgerdichte  $n$  mit der angelegten Gate-Spannung  $U_G$  und der Gate-Kapazität pro Fläche  $c_i$  festgelegt wird ( $ne = c_i U_G$ , Abschnitt 2.6). FET-Strukturen ermöglichen daher, die Ladungsträgerkonzentration um Größenordnungen zu variieren, ohne, wie beim Dotieren, die Gitterstruktur zu stören.

### 3.3.1 Methodische Erwägungen

Um sicherzustellen, dass die Beweglichkeit aus  $I$ - $U$ -Messungen nicht durch die Kontakte verfälscht wird, sollte in Vierpunktgeometrie gemessen werden. Bei den OFETs sind dafür sehr fein strukturierte Kontakte ( $\sim 10 \mu\text{m}$  breit) nötig. Mit den eingesetzten leitfähigen Lacken lassen sich derart feine Strukturen kaum herstellen.

Eine andere von den Kontakten unbeeinflusste Methode ist die Flugzeit-Messung (time-of-flight, TOF). Dabei werden die Ladungsträger nicht über Kontakte injiziert, sondern mit Photonen über die Bandkante angeregt. Ein elektrisches Feld  $E$  treibt den Ladungsträger durch den Halbleiter. Die gemessene Transitzeit  $t_{\text{transit}}$  ergibt zusammen mit der Kristalldicke  $d$  die mittlere Driftgeschwindigkeit  $v_d = d/t_{\text{transit}}$  und damit die Beweglichkeit ( $\mu = E/v_d$ ). Oft kann mit dieser Methode die Beweglichkeit nur in der  $c$ -Richtung des Kristalls gemessen werden, da viele organischen Kristalle in Form von Plättchen oder Nadeln wachsen. Mit den Strom-Spannungs-Messungen kann dagegen an Kristallplättchen die Beweglichkeit in der  $ab$ -Ebene bestimmt werden. Meist gelingt es weder mit TOF- noch mit  $I$ - $U$ -Messungen, Bandtransport nach dem Multiple-Trapping-Modell (Abschnitt 2.2.4) von Hüpftransport (Abschnitt 2.3) zu unterscheiden. Für eine Unterscheidung müsste die Beweglichkeit über einen großen Temperaturbereich gemessen werden, was meist nicht gelingt. Hohen Temperaturen ( $\gtrsim 500 \text{ K}$ ) halten im allgemeinen organischen Proben nicht stand. Sehr tiefe Temperaturen ( $\lesssim 20 \text{ K}$ ) werden oft nicht erreicht, weil die Photonen oder der Strom die Probe aufheizt. Zusätzlich nimmt bei tiefen Temperaturen der Widerstand stark zu, wodurch der Messfehler zu groß für eine Unterscheidung werden kann.

Sind die Kontakte ohmsch, dann lässt sich auch mit Zweipunktmessungen die Beweglichkeit korrekt bestimmen. Ist das nicht der Fall, dann kann mit Zweipunktmessungen zumindest eine untere Grenze für die Beweglichkeit bestimmt werden. Eine untere Grenze für die Beweglichkeit ist von Nutzen, da in organischen Halbleitern die Leitfähigkeit und Beweglichkeit über viele Größen-

ordnungen variieren kann. In dieser Arbeit werden die raumladungsbegrenzten Ströme und die Feldeffekt-Transistoren in Zweipunktgeometrie gemessen.

### 3.3.2 Messaufbau für SCLC- und FET-Messungen

Die Anforderungen an den Messaufbau für die Messungen raumladungsbegrenzter Ströme (SCLC) und die FET-Messungen an den organischen Proben folgt aus einer Abschätzung. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in den organischen Halbleitern variiert typischerweise zwischen  $4 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [8] und  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [54], also um bis zu sechs Größenordnungen. Ausgehend von den Grenzfällen in Tabelle 3.2 sollen mit dem Messaufbau Spannungen bis zu 1000 V an der Probe angelegt und Ströme zwischen  $10^{-12} \text{ A}$  und  $10^{-4} \text{ A}$  gemessen werden können.

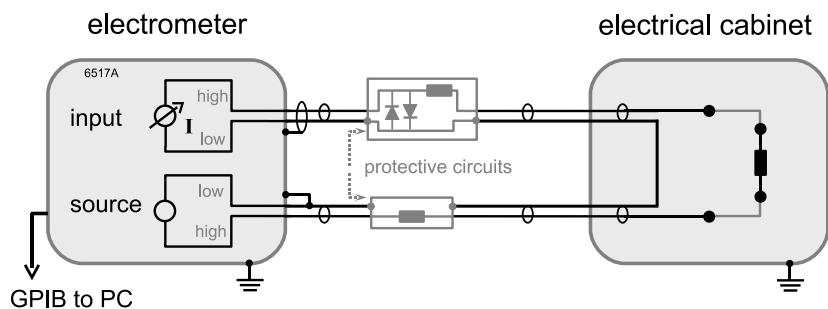
	L [mm]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$U / U_G$ [V]	Strom [A]
SCLC	0.1	$10^{-4}$	100-1000	$8 \cdot 10^{-13} - 8 \cdot 10^{-12}$
SCLC	1	$10^{+2}$	100-1000	$8 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}$
FET $U_D = 10 \text{ V}$	1	$10^{-4}$	10-100	$2 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$
FET $U_D = 1 \text{ V}$	1	$10^{+1}$	10-100	$2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 3.2:** Erwartete Ströme für eine Kanalbreite  $W = 1 \text{ mm}$ , Dielektrizitätskonstante des Kristalls und des Gate-Isolators  $\epsilon_r = 3$ , Isolatorstärke  $d_i = 1 \text{ }\mu\text{m}$ , Drain-Spannungen  $U_D$ , Kanallängen  $L$ , Beweglichkeiten  $\mu$  in einem typischen Bereich der angelegten Spannung  $U$  bzw. Gate-Spannung  $U_G$ .

Für die Messstände eignen sich kommerziell erhältliche Elektrometer mit eingebauter Spannungsquelle oder Source Measure Units (SMU), da mit ihnen sehr kleine Ströme ab 10 fA gemessen werden können. Der Aufbau für die SCLC-Messungen ist in Abbildung 3.3.2 dargestellt. Ein Elektrometer Keithley 6517A dient als Amperemeter und Spannungsquelle ( $\pm 1000 \text{ V}$ ) und wird mit einem PC über die GPIB-Schnittstelle (IEEE488) gesteuert. Für die Steuerung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein LabView® Programm geschrieben.

Der Messstand für die FET-Charakterisierung basiert auf dem Aufbau für die SCLC-Messungen und nutzt als Strommessgerät und Spannungsquelle für den Drain-Kontakt ein Elektrometer Keithley 617 und für den Gate-Kontakt ein Elektrometer Keithley 6517A (Abbildung 3.3.2). Um beide Elektrometer mit dem Source-Kontakt auf das gemeinsame Bezugspotenzial „Erde“ zu legen, wurden die „High“ und „Low“ Ausgänge der Spannungsquellen im Vergleich zum SCLC Aufbau vertauscht.

Beim Aufbau der Messständen sind folgende Aspekte berücksichtigt [141]: Der Stromkreis muss gegen elektromagnetische Störungen abgeschirmt werden, d. h. er muss von einem geerdeten Metallgehäuse oder Außenleiter eines



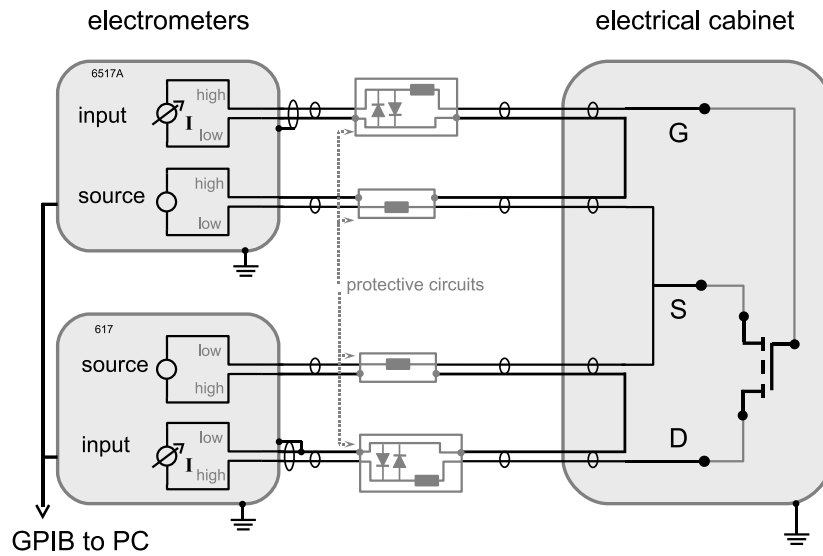
**Abbildung 3.5:** Im Aufbau für SCLC-Messungen dient ein Elektrometer Keithley 6517A als Amperemeter und Spannungsquelle. Die Schutzschaltungen begrenzen den Strom durch Widerstände und die Spannung am Elektrometer-Eingang durch Dioden. Der zweite Außenleiter des Triax-Anschlusses am Elektrometer-Eingang wurde nicht genutzt.

Koaxialkabeln umgeben sein. Der Stromkreis darf nur an einem Punkt mit dem Erdpotenzial verbunden sein, da sonst eine Leiterschleife entsteht, die elektromagnetische Störungen einkoppelt. Auch die Abschirmung darf nur an einem Punkt geerdet sein. Ist die Abschirmung in elektrisch getrennten Segmenten aufgeteilt, so darf jedes Segment nur an einem Punkt geerdet sein, sonst werden elektromagnetische Störungen eingekoppelt. Damit der Stromkreis nur an einem Punkt geerdet ist, müssen die Messeingänge und Spannungsquellen erdfrei konstruiert sein<sup>3</sup>. Der Leckstrom durch die Isolation herkömmlicher Kabel (z. B.  $\rho_{\text{PVC}} < 10^{13} \Omega \text{ m}$  [31]) kann in der Größenordnung des zu messenden Stroms liegen. Daher kommen Kabel und Stecker mit Teflon® (PTFE) ( $\rho_{\text{PTFE}} = 10^{15} \Omega \text{ m}$  [31]) als Isolator zum Einsatz. Zusätzlich werden die Kabelabschnitte, in denen eine hohe Spannung ( $>100 \text{ V}$ ) an der Kabelisolation anliegt, kurz gehalten.

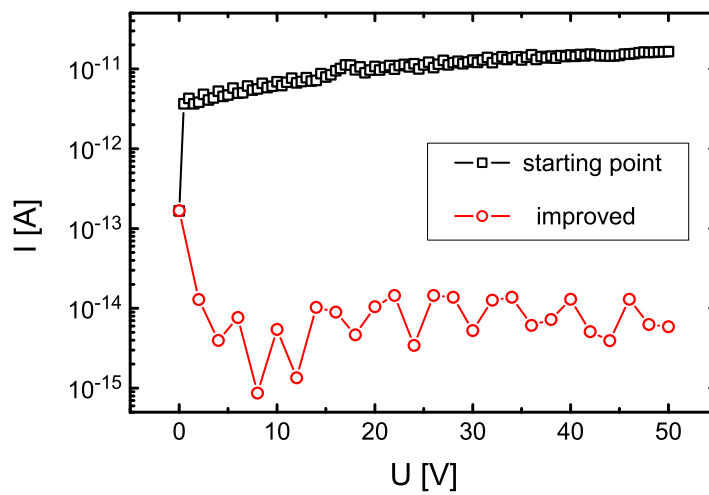
Diese Maßnahmen reduzieren Leck- und Rauschströme von  $10^{-11} \text{ A}$  auf  $10^{-14} \text{ A}$  (Abbildung 3.7). Damit sind die Anforderungen nach Tabelle 3.2 erfüllt und auf weitere Maßnahmen, wie den Einsatz von Triax-Leitungen und dem Fixieren der Kabel<sup>4</sup>, wird verzichtet.

<sup>3</sup>Innerhalb der elektronischen Schaltungen des Amperemeters, bzw. der Spannungsquelle dient die so genannten „Masse“, ein Elektronenreservoir (z. B. einem Stück Metall), als Bezugspunkt der Spannung. Die Masse ist nicht notwendigerweise elektrisch mit der Erde verbunden („geerdet“).

<sup>4</sup>Werden die Koaxialkabel bewegt, so wird durch Reibung Spannung induziert, die zu Strömen von einigen  $10^{-14} \text{ A}$  führen kann [142].



**Abbildung 3.6:** Messaufbau FET-Charakterisierung: Die Proben werden im Schaltschrank (electrical cabinet) mit S an Source, G an Gate und D an Drain angeschlossen. Die Schutzschaltungen begrenzen den Strom der Quelle durch Widerstände und die Spannung am Elektrometereingang durch Dioden.



**Abbildung 3.7:** Leck- und Rauschströme des FET-Messstands aus Strom-Spannungsmessungen ohne Probe im Vergleich zum ursprünglichen Aufbau.

## 3.4 Differenzielle Transmissionspektroskopie an organischen Feldeffekt-Transistoren

Um die optischen Anregungen der Ladungsträger im organischen Molekülkristall von den übrigen optischen Anregungen in den Schichten des OFETs zu trennen, werden in der vorliegenden Arbeit differenzielle Transmissionspektren aufgenommen.

Differenzielle Transmissionspektroskopie an Feldeffekt-Strukturen wurden bei anorganischen Halbleitern wie Silizium bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt [18–20]. In organischen Halbleitern (oHL) ist die Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit um Größenordnungen kleiner als z. B. in Silizium ( $\mu_{\text{oHL}} \lesssim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2, 5],  $\mu_{\text{Si}} = 480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur [143]). Damit ist auch die Änderung der Transmission, die von den Ladungsträger verursacht wird, in organischen Halbleitern um Größenordnungen geringer als in anorganischen Halbleitern (vgl. Abschnitt 2.1 und 2.7). So gelang die differenzielle Transmissionspektroskopie an Feldeffekt-Strukturen bei Polymeren erst Anfang der 90er Jahren des letzten Jahrhunderts [21, 22, 144]. Dabei treten eine gaußförmig verbreiterte Lorentz-Anregung im mittleren Infrarot und weitere Anregungen im nahen IR und im sichtbaren Teil des Spektrums auf (Abbildung 2.9b Abschnitt 2.4). Die Änderung der Transmission im mittleren IR beträgt nur einige Promille ( $10^{-3}$ ).

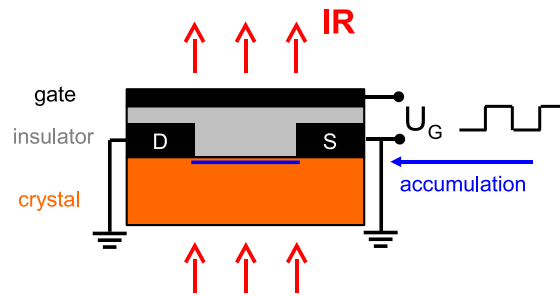
### 3.4.1 Grundprinzip der Spektroskopie an OFETs

Bei der differenziellen Transmissionspektroskopie an OFETs wird ein gemittelttes Spektrum des OFETs mit Akkumulationsschicht (accumulation)  $T_{\text{acc}}$  bei  $U_G \gg 0 \text{ V}$  und ein gemittelttes Spektrum des OFETs ohne Akkumulationsschicht (depletion)  $T_{\text{dep}}$  bei  $U_G \ll 0 \text{ V}$  gemessen (Abbildung 3.8) [20].

Der Quotient aus „Signal“  $T_{\text{acc}}$  durch „Referenz“  $T_{\text{dep}}$  ist das differenzielle Spektrum der Akkumulationsschicht im OFET. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, werden die gemittelten Spektren  $T_{\text{acc}}$  und  $T_{\text{dep}}$  mehrfach gemessen und das differenzielle Spektrum aus dem Mittelwert der Quotienten bestimmt (siehe Abschnitt 3.4.4). In der vorliegenden Arbeit wird das differenzielle Spektrum als relative Änderung der Transmission  $-(T_{\text{acc}} - T_{\text{dep}})/T_{\text{dep}} = 1 - T_{\text{acc}}/T_{\text{dep}}$  dargestellt.

Das differenzielle Spektrum entspricht nicht dem Spektrum einer im Vakuum frei stehenden Akkumulationsschicht. Der Einfluss der Schichten über und unter der Akkumulationsschicht wird in der vorliegenden Arbeit mit der Tinkham-Formel berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.7):

$$-\frac{\Delta T}{T_{\text{dep}}} = -\frac{T_{\text{acc}} - T_{\text{dep}}}{T_{\text{dep}}} = 1 - \frac{T_{\text{acc}}}{T_{\text{dep}}} = 1 - \frac{1}{|1 + \sigma d \frac{Z_1}{n+1}|^2} \quad (3.1)$$



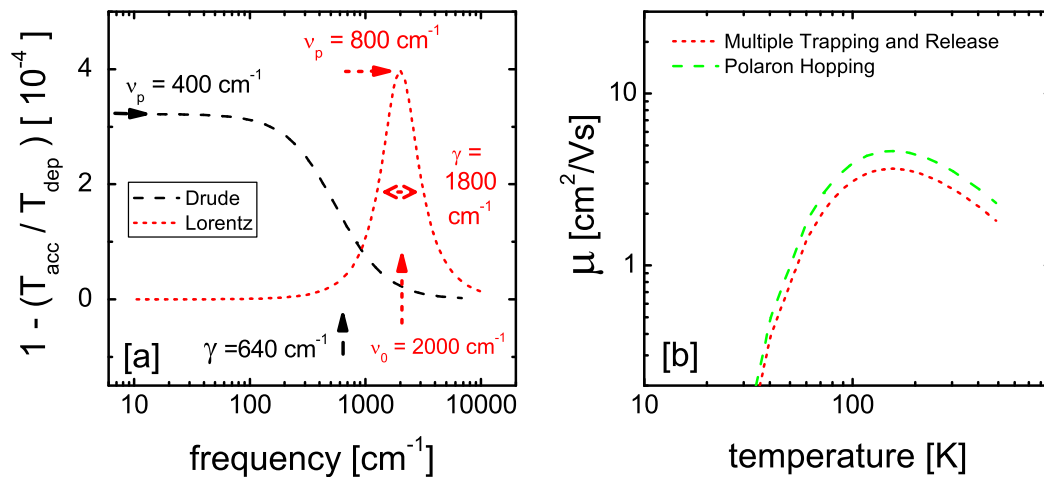
**Abbildung 3.8:** Schema der Transmissionsspektroskopie an OFETs: Die IR-Strahlung wechselwirkt auf ihrem Weg durch den OFET mit der Akkumulations-schicht, deren Ladungsträgerkonzentration durch die angelegte Spannung  $U_G$  eingestellt wird.

### 3.4.2 Eigenschaften der Methode

Spektroskopische Messungen sind eine wesentliche Ergänzung zu den üblichen Strom-Spannungs- oder Flugzeit-Messungen. Die spektroskopischen Messungen werden nicht durch das Injektionsverhalten an den Kontakte verfälscht, weil kein Strom durch die Kontakte getrieben wird, während die Spektren aufgenommen werden. Auch ist es mit den spektroskopischen Messungen möglich, Bandtransport von Hüpftransport in den hier untersuchten Kristallen eindeutig anhand der Linienform der Anregungen im Spektrum zu unterscheiden (Abbildung 3.9a und Abschnitt 2.1).

Mit Strom-Spannungs- oder Flugzeit-Messungen wird die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ermittelt, auf deren Basis diese Unterscheidung oft nicht möglich ist, weil Fallenzustände zu einer sehr ähnlichen  $\mu(T)$ -Kurve führen (Abbildung 3.9b, Abschnitte 2.2 und 2.3). Die Linienform der Anregung im Spektrum spiegelt den wesentliche Unterschied zwischen Band- und Hüpftransport wider. Beim Bandtransport ist keine Aktivierungsenergie für den Transport nötig. Daher zeigt die Drude-Anregung des Bandtransports ab  $\omega = 0$  die maximale Leitfähigkeit. Der Lorentz- oder Gauss-Oszillators eines lokalisierten, hüpfenden Teilchens zeigt das Maximum der Leitfähigkeit, wenn die Frequenz die Aktivierungsenergie erreicht ( $\omega = E_a/\hbar$ ). Im Vergleich dazu spiegelt die temperaturabhängige Beweglichkeit die Temperaturabhängigkeit des Streuprozesses wieder (Abschnitt 2.2.1). Auf Basis der temperaturabhängigen Beweglichkeit kann nur aus dem Fehlen aktivierten Verhaltens auf Bandtransport geschlossen werden.

Strom-Spannungs- und Flugzeit-Messungen der Beweglichkeit werden oft vom Verhalten an Domänengrenzen im Kristall beeinflusst. Bei den spektroskopischen Messungen muss ein Ladungsträger nicht über die Domänengrenzen transportiert werden, wenn die mittlere freie Weglänge des Ladungsträgers wesentlich kleiner als die mittlere Größe einer Domänen ist. In diesem Fall sind



**Abbildung 3.9:** [a] Das differentielle Transmissionsspektrum  $1 - T_{acc}/T_{dep}$  quasi-freier Ladungsträger nach dem Drude-Modell unterscheidet sich eindeutig vom Spektrum lokalisierter Ladungen, die eine Lorentz-Linie zeigen, die ggf. gaußförmig verbreitert ist. Die Transmission wurde aus den frequenzabhängigen Leitfähigkeiten dieser Modelle nach der Formel von Tinkham mit  $dZ/(n + 1) = 3,36 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}$  berechnet (siehe Abschnitte 2.1 und 2.7) [b] Wird der Ladungstransport in organischen Molekülkristallen von Fallen beeinflusst, so sind Bandtransport nach dem Multiple-Trapping-Modell und Hüpf-Transport (z. B. „Polaron Hopping“) kaum anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit  $\mu(T)$  zu unterscheiden, da die Modelle eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit vorhersagen (Berechnung der Kurven in Abbildung 2.2 Abschnitt 2.2.1).

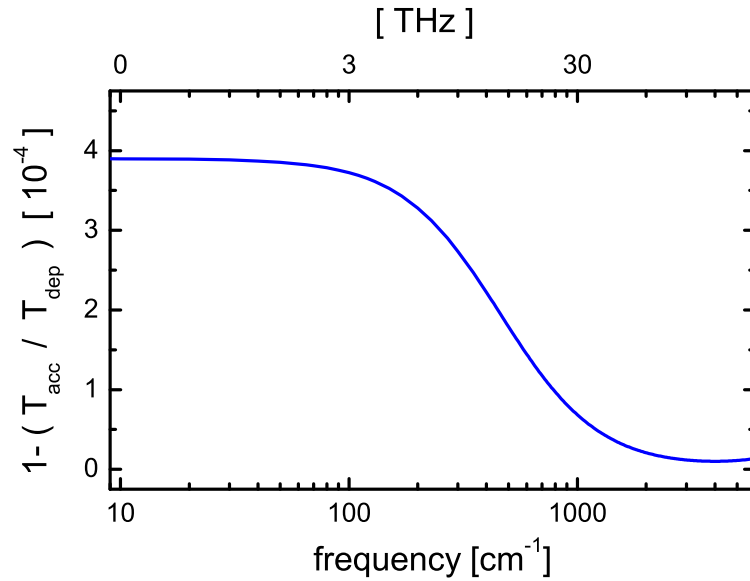
spektroskopische Messungen kaum vom Domänengrenzen beeinflusst.

Mit spektroskopischen und Strom-Spannungs-Messungen kann im allgemeinen nur die Leitfähigkeit und nicht die Beweglichkeit bestimmt werden. Bei FET-Strukturen gilt diese Beschränkung nicht, da die Ladungsträgerdichte bekannt ist und so die Beweglichkeit aus der Leitfähigkeit berechnet werden kann (Abschnitt 2.6). Darüber hinaus ermöglichen die spektroskopischen Messungen, die Lebensdauer des Transport-Zustandes zu messen. Anhand der Lebensdauer lässt sich prüfen, ob die Annahme eines bandartigen Transports konsistent ist (Abschnitt 2.2.3).

### 3.4.3 Abschätzung des erforderlichen experimentellen Aufwands

Eine Abschätzung der Transmissionsänderung gibt einen Anhalt für den nötigen experimentellen Aufwand. Die Leitfähigkeit der Akkumulationsschicht im Rubren-OFETs soll dem Drude-Modell folgen (vgl. Abschnitt 2.1). Nach den

FET-Messungen von Podzorov et al. liegt die Beweglichkeit  $\mu$  bei  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und die abgeschätzte effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  bei zwei  $m_e$  [37, 145]. Die Ladungsträgerdichte errechnet sich aus der Dielektrizitätskonstanten von PPX  $\epsilon_i = 2,65$  (Abschnitt 3.2.2) und aus dem elektrischen Feld, das dauerhaft am Gate angelegt werden kann  $E_i \approx 1 \text{ MV/cm}$ . Die Dicke der Akkumulationsschicht  $d$  kommt auch in der Tinkham-Formel vor und kürzt sich heraus. Mit der Impedanz des Rubren-Kristalls  $Z = 218 \Omega$  und dem Brechungsindex der PPX-Schicht  $n = 1,62$  ändert sich die Transmission nur um  $4 \cdot 10^{-4}$  und die Plasmakante liegt im fernen IR (Abbildung 3.10).



**Abbildung 3.10:** Änderung der Transmission durch die Akkumulationsschicht eines OFETs aus Rubren und PPX berechnet nach Drude-Modell und der Tinkham-Formel für die Parametern Lebensdauer  $\tau = \mu m_{\text{eff}}/e = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  bzw. Streurrate  $\gamma = 1/(2\pi c\tau) = 460 \text{ cm}^{-1}$ , Plasmafrequenz  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty = 2$  und Ladungsträgerdichte  $N_{\text{free}} = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Aus dieser Abschätzung folgt, dass der vom Drude-Modell vorhergesagte Abfall von  $1 - T_{\text{acc}}/T_{\text{dep}}$  sich im fernen- und mittleren Infrarot zwischen  $100 \text{ cm}^{-1}$  und  $6000 \text{ cm}^{-1}$  zeigt (Abbildung 3.10). Daher kommt in der vorliegenden Arbeit die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie zum Einsatz, die in diesem Bereich des Spektrums das Standardverfahren ist. Des weiteren muss der Messfehler aus Rauschen und Wandern der Instrumenten-Charakteristik („Drifts“ von Quelle, Spektrometer und Detektor) kleiner als etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  sein. Ein derart hohe Empfindlichkeit kann bei der FTIR-Spektroskopie erreicht werden, wenn die Parameter sorgfältiger optimiert werden [20, 146].

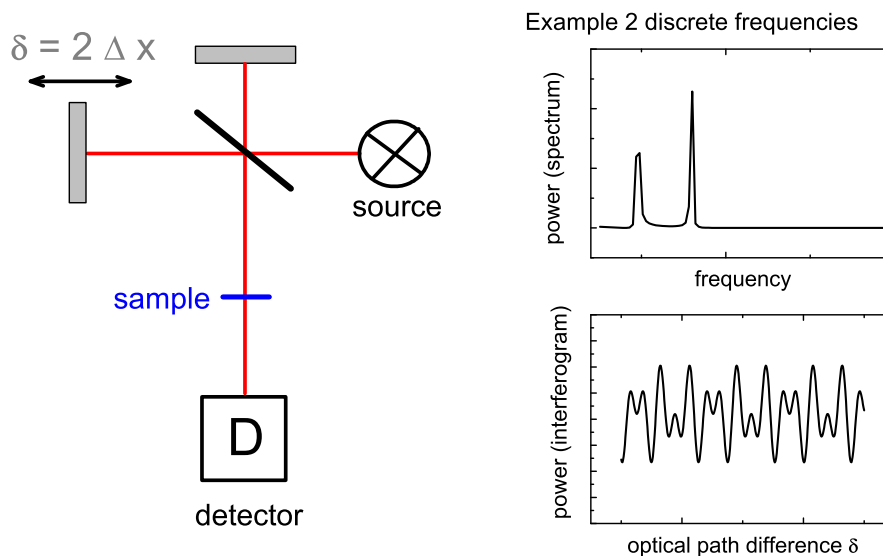


### 3.4.4 Optimierung der Empfindlichkeit der FTIR-Spektroskopie

Bei der FTIR-Spektroskopie interferieren zwei Strahlen einer breitbandigen Quelle („Weißlicht“) wie im Michelson-Interferometer (Abbildung 3.11). Der Detektor des FTIR-Spektrometers misst die Strahlungsleistung (Intensität)  $I$  der interferierenden Strahlen in Abhängigkeit vom Wegunterschied der zwei Strahlen  $\delta$ , das so genannte Interferogramm  $I(\delta)$ . Für das Interferogramm gilt

$$I(\delta) \propto \int_0^{\infty} E_0^2(\nu) \cos[2\pi\nu\delta] d\nu \quad , \quad (3.2)$$

das Integral über die Frequenz  $\nu$  in Abhängigkeit vom Wegunterschied und der E-Feld-Amplitude  $E_0(\nu)$ . Mittels Fourier-Transformation wird aus dem Interferogramm das frequenzabhängige Intensitätsspektrum  $I(\nu)$  bestimmt (siehe u. a. [147, 148]).



**Abbildung 3.11:** Schema der FTIR-Spektroskopie basierend auf einem Michelson-Interferometer. Je nach Position des linken Spiegels  $\Delta x$  interferieren andere Wellenlängen konstruktiv, weil der Wegunterschied der beiden Lichtstrahlen sich um  $\delta = 2 \Delta x$  ändert. Das Interferogramm  $Power(\delta)$  ist die Fouriertransformierte des Spektrums  $Power(frequency)$ . Ein Spektrum mit zwei Frequenzen entspricht einem Interferogramm mit zwei überlagerten Sinusfunktionen.

#### Wandern der Spektrometer-Charakteristik

Ein Teil des Messfehlers in der FTIR-Spektroskopie entsteht, weil die Instrumenten-Charakteristik in der Zeit wandert („drift“), die zwischen der Messung

eines gemittelten „Signal“-Spektrums  $T_{acc,i}$  und des gemittelten „Referenz“-Spektrums  $T_{dep,i}$  vergeht. Die effektive Verzögerung zwischen den Spektren  $T_{acc,i}$  und  $T_{dep,i}$  entspricht in etwa der Messdauer eines der gemittelten Spektren. Um das Wandern klein zu halten, wird die Messdauer auf 30 s bis 90 s beschränkt und damit auch die Zahl der einzelnen Spektren über die gemittelt wird. Um die Genauigkeit zu erhöhen wird die Messung der gemittelten Spektren  $T_{acc,i}$  und  $T_{dep,i}$  wiederholt und auch über die Quotienten  $T_{acc,i}$  durch  $T_{dep,i}$  arithmetisch gemittelt:

$$1 - \frac{T_{acc}}{T_{dep}} = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{T_{acc,i}}{T_{dep,i}} \quad . \quad (3.3)$$

Damit das System sich stabilisieren kann, wird sofort nach der Messungen eines Spektrums  $T_{acc,i}$  oder  $T_{dep,i}$  die Spannung gewechselt und dann einige Sekunden gewartet bevor das nächste Spektrum  $T_{dep,i}$  oder  $T_{acc,i}$  aufgenommen wird. Die Dauer der Messung eines gemittelten Spektrums  $T_{acc,i}$ , bzw.  $T_{dep,i}$  ist mit 30 s bis 90 s deutlich länger als die Wartezeit von 3 s bis 6 s zwischen den Spektren  $T_{acc,i}$  und  $T_{dep,i}$ , damit nicht zu viel Messzeit ungenutzt bleibt und das Verfahren nicht ineffizient wird. Der mittlere Quotient aufeinander folgender „Referenz-Spektren“  $T_{dep,i}/T_{dep,i-1}$  oder „Signal-Spektren“  $T_{acc,i}/T_{acc,i-1}$  bildet ein Maß für den Anteil des Wanderns am Spektrum:

$$1 - Drift = 1 - \frac{1}{N-1} \sum_{i=2}^N \frac{T_{dep,i}}{T_{dep,i-1}} \quad \text{oder} \quad 1 - \frac{1}{N-1} \sum_{i=2}^N \frac{T_{acc,i}}{T_{acc,i-1}} \quad . \quad (3.4)$$

## Signalstärke und Rauschen

Das frequenzabhängige Signal-Rausch-Verhältnis (signal-to-noise ratio) eines Michelson-Interferometer, wie es in FTIR-Spektroskopen eingesetzt wird

$$SNR(\nu) = \frac{P_{Signal}}{P_{Rauschen}} = \frac{U(\nu)\theta\Delta\nu t^{1/2}\xi}{NEP_{Detektor}} \quad (3.5)$$

nimmt mit der Rauschäquivalenzleistung (noise equivalent power) des Detektors  $NEP_{Detektor}$  ab [148]. Die spektrale Energiedichte der IR-Quelle  $U(\nu)$ , der optische Durchsatz durch das Instrument  $\theta$ , die Auflösung  $\Delta\nu$ , die Messdauer  $t$  und die Effizienz des Interferometers  $\xi$  erhöhen das SNR (Gleichung 3.5). Als Detektor mit kleiner NEP wird im fernen Infrarot (FIR) ein Si-Bolometer und im mittleren Infrarot (MIR) eine MCT (Mercury Cadmium Tellurium) eingesetzt. Die Quelle ist ein Global® (schwarzer Strahler auf SiC Basis), der im MIR und im FIR bis etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  ausreichend Intensität liefern, ohne den Detektor zu übersteuern. Der optische Durchsatz wird durch eine möglichst großflächige Probe hoch gehalten. Mit abnehmender Auflösung ( $\Delta\nu$  steigt)

nimmt das SNR der Grundlinie<sup>5</sup> (100%-Linie) zu (Gleichung 3.5). Daher wurde für das zu untersuchende breitbandige Merkmale eine geringe Auflösung zwischen  $8 \text{ cm}^{-1}$  und  $32 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Bei konstantem optischen Durchsatz entspricht eine halbierte Auflösung einer vierfachen Messzeit, weil  $SNR \sim \sqrt{t}$  gilt.

Als Apodisations-Funktion wird die starke Norton-Beer-Funktion gewählt, weil sie das SNR breitbandiger Anregungen stärker erhöht als andere übliche Apodisations-Funktionen [148]. Die Apodisations-Funktion wird mit dem Interferogramm multipliziert, um den Übergang zwischen dem gemessenen und nicht gemessenen Bereich weniger abrupt zu gestalten. Dies ist nötig, da kein Interferogramm für eine Retardation des Spiegels von 0 bis  $\infty$  aufgenommen werden kann.

Die optimale Spiegelgeschwindigkeit  $v_{mirror}$  wird an den Detektor angepasst. Bei Fotodetektor MCT steigt die Detektivität  $D^* = \sqrt{A_D}/NEP$  mit der Abtastrate ( $A_D$  Fläche des Detektors). Daher wird mit hohen Spiegelgeschwindigkeiten bzw. mit einer Abtastrate von  $f_A = 40 \text{ kHz}$  gemessen ( $f_A = 2 v_{mirror}/\lambda_{HeNe}$ ,  $\lambda_{HeNe} = 638,8 \text{ nm}$ ). Höhere Frequenzen sind ineffizient, weil der Zeitverlusts zwischen den Abtastungen (scans) nicht als Messzeit genutzt werden kann. Beim Bolometer, als thermischen Detektor, nimmt  $D^*$  mit der Frequenz ab. Als Abtastrate wurde in der vorliegenden Arbeit  $10 \text{ kHz}$  gewählt, da bei niedrigeren Frequenzen das  $1/f$  Rauschen und niederfrequente mechanische Vibrationen das SNR verschlechtern [148].

Um einen Unterschied von  $1 \cdot 10^{-4}$  zu digitalisieren sind zwischen 15 Bits und 16 Bits nötig, da zwei Bits vom Vorzeichen und dem digitalen Rauschen belegt sind ( $2^{13} = 8192$ ,  $2^{14} = 16385$ ). Mit der Einstellung „sample“ bzw. „background signal gain“ in der FTIR-Software wird die Eingangsempfindlichkeit des 16 Bit Analog-Digitalwandlers (ADC) auf die Zahlrate („counts“) des Weißlicht-Maximums eingestellt. Die Nebenmaxima im Interferogramm sind viel niedriger als das Weißlicht-Maximum. Um auch diese mit hoher Auflösung zu digitalisieren wird die „switch gain“ Option genutzt, die in den Bereichen neben dem Weißlichtmaximum automatisch die Eingangsempfindlichkeit des ADC erhöht.

Mit der Lochblende an der Probe wird die Empfindlichkeit der Spektrometrie weiter verbessern, da die Blende Strahlung abschneidet, die nicht durch die Probe läuft. So wird der Anteil am Signal verringert, der keine Information über die Probe beinhaltet.

Mit den hier beschriebenen Maßnahmen gelang es in der vorliegenden Arbeit den Messfehler und den Einfluss durch das Wandern der Instrumenten-

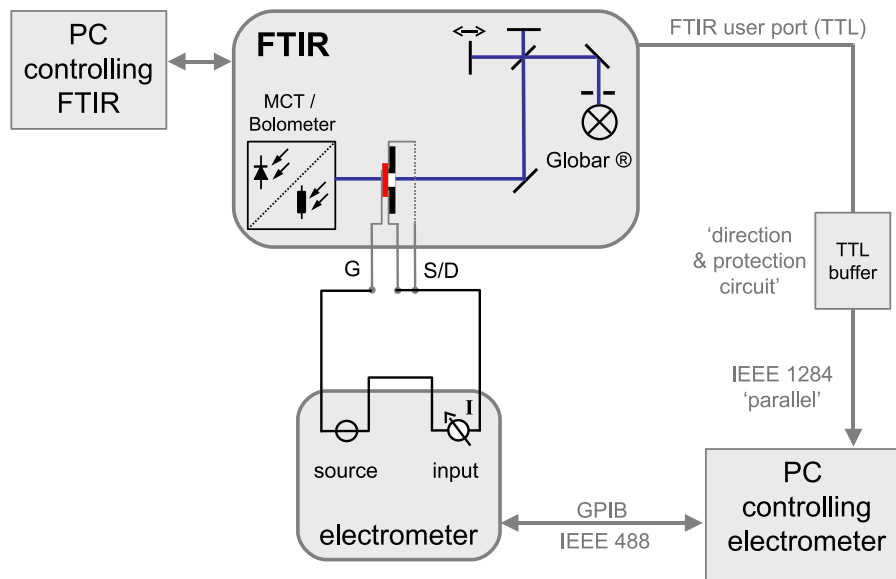
---

<sup>5</sup>Die Grundlinie ist der Quotient aus zwei Spektren, die unter gleichen Bedingungen und mit vernachlässigbarer Verzögerung aufgenommen wurden.

Charakteristik auf eine Änderung der Transmission im differentiellen Spektrum auf etwa  $10^{-5}$  zu begrenzen (vgl. Abschnitt 5.1.1).

### 3.4.5 Messaufbau der FTIR-Spektroskopie am OFET

Der Aufbau für die FTIR-Spektroskopie am OFET basiert auf einem IFS66v/S FTIR-Spektrometer der Firma Bruker und einem Elektrometer Keithley 6517A, das als Spannungsquelle dient (Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.12:** Aufbau der differentiellen Spektroskopie an OFETs. Das Messprogramm des FTIR-Spektrometers gibt einen TTL-Pegel am „Userport“ des Spektrometers aus, mit dem über einen zweiten PC die Spannungsquelle des Elektrometers gesteuert wird. Zwischen Spektrometer und PC ist ein TTL (Transistor-Transistor-Logik) kompatibler Buffer (74HCT244E) geschaltet („direction and protection circuit“), um die Signalrichtung sicherzustellen und den „Userport“ zu schützen. Der Leckstrom durch den Gate-Isolator wird während der Messung aufgezeichnet, um die Qualität der Probe zu überwachen. Der Detektor für das mittlere IR ist ein MCT und der für das ferne IR ein Si-Bolometer (4,2 K).

Ein „Macro“ für die Messsoftware OPUS® des FTIR-Spektrometers steuert den Messablauf: Spannung an die Probe anlegen, warten bis das System sich stabilisiert hat, messen der Spektren und über diese mitteln. Zum Anlegen der Spannung wird über den „User-Port“ des FTIR-Spektrometers mit einem zweiten PC kommuniziert, der das Elektrometer kontrolliert. Der Einsatz eines zweiten PCs erhöht die Zuverlässigkeit des Systems, da der PC des Spektrometers nicht mit der LabView® Steuersoftware des Elektrometers belastet

wird. Die Probenkammer des FTIR ist evakuiert (ca. 5 mbar) und schirmt die Laborbeleuchtung ab.

Der OFET ist auf einem Probenträger (Aluminium 1 mm x 19 mm x 10 mm) über einer Lochblende mit Klebefilm fixiert. Die Lochblende ist an die Größe des Kanals (Fläche zwischen Source- und Drain-Elektrode) des jeweiligen OFETs angepasst. Die der IR-Strahlung zugewandte Seite des Probenträgers ist mit IR absorbierender Farbe (Carbo Flow C-126, Microwave Filter Company, East Syracuse NY USA) lackiert, um Reflexion zurück ins Spektrometer zu vermindern.

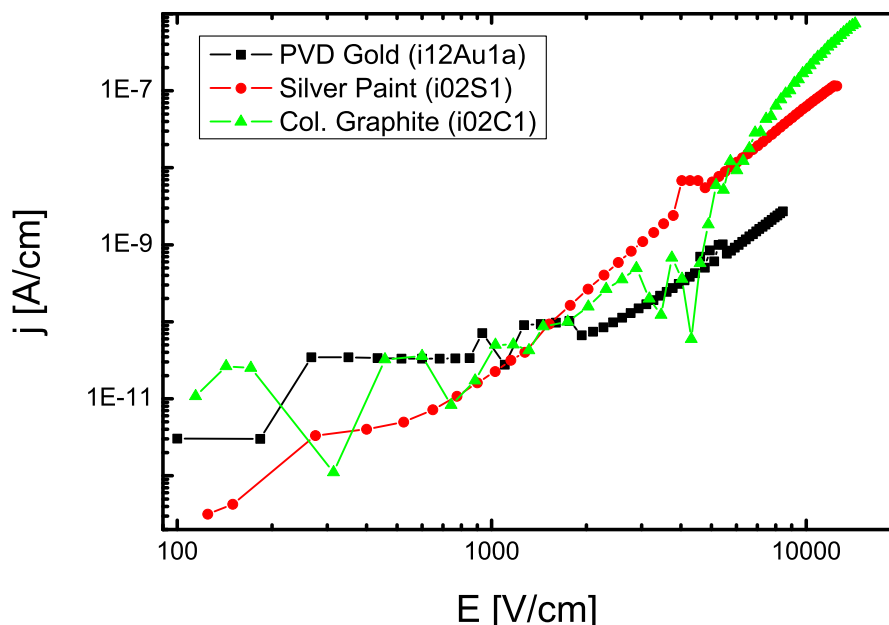
Die hohen Gate-Spannungen belasten die Probe stark, daher muss ihre Qualität überwacht werden. Gleichzeitig zu den spektroskopischen Messungen wird der Leckstrom durch den Gate-Isolator aufgezeichnet. Vor und nach den spektroskopischen Messungen werden Gate-Sweeps aufgenommen, ohne den OFET aus der Probenkammer zu entnehmen.

# 4 Elektrische Transportmessungen

Aus den Strom-Spannungs-Messungen wird in der vorliegenden Arbeit die Qualität der Kontakte, die Konzentration und die Tiefe von Fallenzuständen, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Gleichstrom-Leitfähigkeit bestimmt.

## 4.1 Injektion und Elektrodenmaterial

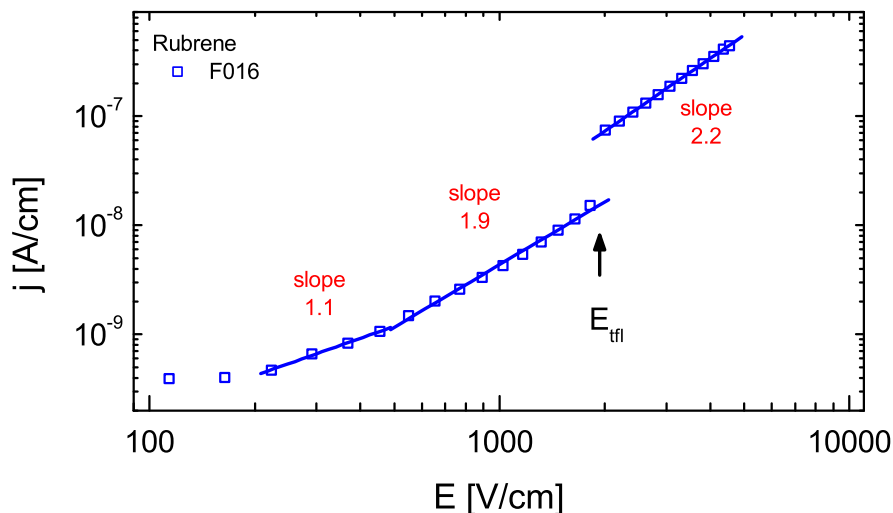
Die Injektion von Ladungsträgern an einer Metall-Organik-Grenzfläche ist nicht vollständig verstanden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Um ein Elektrodenmaterial zu finden, das eine gute Injektion von Ladungsträgern in den organischen Halbleiter ermöglicht, wurde aufgedampftes Gold, leitfähige Silberfarbe (Leitsilber) und kolloidales Graphit auf Tetracen-Kristallen getestet. Die Kontakte wurden zuerst mit Strom-Spannungsmessungen charakterisiert, dann zu OFETs ausgebaut und auf den Feldeffekt hin untersucht.



**Abbildung 4.1:** Strom-Spannungs-Messungen an Tetracen-Einkristallen mit den Kontaktmaterialien Leitsilber, kolloidales Graphit und aufgedampftes Gold.

Im Vergleich zu Kontakten aus aufgedampftem Gold ermöglichten Kontakte aus Leitsilber und kolloidalem Graphit eine um Größenordnungen höhere Stromdichte im Kristall (siehe Abbildung 4.1) und somit eine deutlich bessere Ladungsträgerinjektion. Obwohl Goldkontakte Löcher injizieren, zeigen FET-Strukturen mit Goldkontakten keinen Feldeffekt. Vermutlich bildet sich an den Goldkontakten eine Injektionsbarriere aus, die nur mit den teilweise hundertfach größeren Spannungen überwunden werden kann, die bei den SCLC-Messungen im Vergleich zu den Feldeffekt-Messung anliegen. Dagegen zeigen OFETs mit Leitsilber- und Graphit-Kontakten den Feldeffekt. Wegen der besseren Verarbeitbarkeit wurde überwiegend Leitsilber eingesetzt. Da Leitsilber auch in Rubren Löcher effizient injiziert, war ein geeignetes Elektrodenmaterial gefunden.

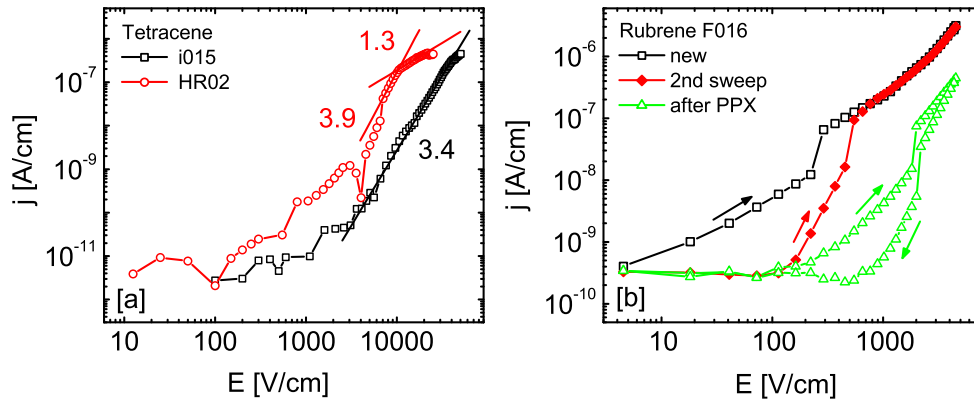
## 4.2 Raumladungsbegrenzte Ströme an der Oberfläche



**Abbildung 4.2:** Der Rubren-Kristall zeigt ein fast ideales SCLC-Verhalten. Der Strom steigt zunächst linear nach dem ohmschen Gesetz (Steigung ca. 1 in doppelt-logarithmischer Darstellung), dann raumladungsbegrenzt (Steigung ca. 2) mit einem Fallenniveau ( $E_t \simeq 340$  meV,  $n_t \simeq 4,4 \cdot 10^9$  cm $^{-2}$ ). Nach dem Füllen der Fallen macht der Strom einen Sprung und steigt wieder raumladungsbegrenzt, möglicherweise fallenfrei ( $\mu_{min} \simeq 0,13$  cm $^2$ /Vs bei 4,5 kV/cm).

Die Stromdichte in der Rubren-Probe in Abbildungen 4.2 steigt im ohmschen Bereich mit Steigung eins und im raumladungsbegrenzten Bereich mit Steigung zwei. Die Steigungen weichen nur um 10 % von diesen theoretisch vorhergesagten Werten ab. Damit verhält sich die Rubren-Probe im Rahmen der

Messgenauigkeit entsprechend der Theorie für raumladungsbegrenzte Ströme (SCLC) an der Oberfläche (Abschnitt 2.5.1). Die Steigungen der Stromdichte in den Tetracene-Proben weichen deutlich von den Werten eins und zwei ab (Abbildung 4.3a). Das überquadratische Verhalten (Steigung  $> 2$ ) wird von kontinuierlichen Fallenniveaus verursacht. Eine Steigung zwischen eins und zwei lässt sich durch die Mischung von Phasen mit ohmschem und SCLC-Verhalten im Kristall erklären. Somit zeigen die Tetracene-Proben kein ideales Verhalten.



**Abbildung 4.3:** [a] Die Tetracene-Kristalle zeigen kein ideales SCLC-Verhalten, z. B. keine Steigung 2 der  $j$ - $E$ -Kurve. Bei Probe CR10 springt der Strom, was ein Fallenniveau anzeigt (siehe Tabelle 4.1). [b] Ein zweiter Messdurchlauf („2nd sweep“) an der selben Probe zeigt niedrigere Stromdichten im Vergleich zum ersten Messdurchlauf („new“). Nach der Beschichtung mit PPX („after PPX“) sinkt die Beweglichkeit und gleichzeitig steigt die Fallendichte (vgl. Tabelle 4.1). Die Steigungen stimmen genauer mit der Theorie überein. Beim Rücklauf von hohen zu niedrigen Feldern zeigt sich eine Hysterese in  $j$  („after PPX“).

Die SCLC-Kurven zeigen eine leichte Hysterese, die hier nur bei der Kurve „after PPX“ in Abbildung 4.3b dargestellt ist. Die übrigen SCLC-Kurven in diesem Abschnitt zeigen den Durchlauf vom kleinsten zum größten angelegten elektrischen Feld. Aus diesem Durchlauf wurden die Beweglichkeit, Fallentiefe und Fallendichte berechnet, da dieser Durchlauf mit dem ungestörten System startet.

Die erste Messung an einer Probe zeigt eine höhere Stromstärke und eine geringe Fallendichte (niedrigere Sprungfeldstärke  $E_{\text{tff}}$ ) (Abbildung 4.3b). Vor der ersten Messung waren die Proben im allgemeinen der Laborbeleuchtung ausgesetzt, bevor sie in die dunkle Messkammer eingebracht wurden. Ursache für die erhöhten Stromstärken und geringen Fallendichten sind vom Licht angeregte Ladungsträger, die Fallen füllen. Diese Fallen werden beim ersten Durchlauf geleert. Da sich die Kurven bei den nachfolgenden Durchläufen nicht mehr



Probe, Messung aus Abb. 4.2 & 4.3	$\mu_{min}$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$E_t$ [meV]	$n_t$ [10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup> ]
i015 (Tetracen)	1,0·10 <sup>-3</sup> at 50 kV/cm	-	-
HR02 (Tetracen)	1,0·10 <sup>-2</sup> at 11 kV/cm	294	15
F016 (Rubren) new	0,9 at 4,5 kV/cm	395	0,6
F016 (Rub.) 2nd sweep	0,8 at 4,5 kV/cm	375	1,2
F016 (Rub.) after PPX	0,1 at 4,5 kV/cm	340	4,3

**Tabelle 4.1:** Parameter zu den Proben in Abbildung 4.2 und 4.3.

Material	$\mu_{min}$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	$E_t$ [meV]	$n_t$ [10 <sup>9</sup> cm <sup>-2</sup> ]
Rubren neu	$\langle 1,3 \rangle_4 \pm 0,8$	$\langle 383 \rangle_4 \pm 15$	$\langle 1,4 \rangle_4 \pm 0,2$
R. after PPX	$\langle 0,4 \rangle_4 \pm 0,5$	$\langle 357 \rangle_4 \pm 23$	$\langle 2,9 \rangle_4 \pm 1,3$
Tetracen neu	$\langle 0,004 \rangle_7 \pm 3,0e-3$	$\langle 343 \rangle_7 \pm 58$	$\langle 35 \rangle_7 \pm 16$

**Tabelle 4.2:** In SCLC-Messungen zeigt Tetracen niedrigere Beweglichkeiten und Fallentiefen, jedoch höhere Fallendichten als Rubren. Nach der PPX Beschichtung steigt die Fallendichte, die Fallentiefe und die Beweglichkeit sinkt. Werte in eckigen Klammern  $\langle \rangle_N$  sind Mittelwerte über  $N$  Proben, der Werte nach  $\pm$  ist die Standardabweichung der Messreihe. Die Werte stammen von Proben mit qualitativ reproduzierbarem Verhalten, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden (Rubren: F016, F019, F021, F022; Tetracen: R02, R05, R06a, R07, R09b, R10, R11).

änderten, d. h. da der zweite Durchlauf reproduzierbar ist, wurden die Parameter immer aus dem zweiten Durchlauf bestimmt. Wird die Probe wieder der Laborbeleuchtung ausgesetzt, so ist bei der ersten Messung danach wieder der Strom erhöht.

Die Transportparameter aus den Messungen in Abbildungen 4.2 und 4.3 können Tabelle 4.1 entnommen werden. Mittelwerte für die Transportparameter sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Im Vergleich zwischen Rubren und Tetracen besitzen die Tetracen-Proben eine höhere Fallenkonzentration und eine niedrigere, untere Grenze für die Löcherbeweglichkeit  $\mu_{min}$  (Tabelle 4.2). Der Unterschied beträgt jeweils mindestens eine Größenordnung. Wie auch von de Boer beschrieben, streuen die Werte bei Tetracen stark [149]. Die Fallentiefen liegen in beiden Fällen zwischen 300 meV und 400 meV, typische Werte für Molekülkristalle [71, 150]. Nach der Beschichtung mit PPX fällt die Beweglichkeit, aber die Fallenkonzentration steigt um das zweifache. Die Form der gemessenen Kurve nähert sich der Kurvenform aus der Theorie an. Möglicherweise bilden nicht polymerisierte Monomere des para-Xylylen Fallenzustände.

Die niedrige Fallendichte und die hohe Beweglichkeit im Rubren zeigt die hohe Qualität der Kristalle, die auch nach der PPX Beschichtung erhalten

bleibt. Die höhere Qualität der Rubren-Kristalle empfiehlt diese für die spektroskopischen Messungen.

## 4.3 Feldeffekt-Messungen

Mit Strom-Spannungs-Messungen an den OFETs (Feldeffekt-Messungen) wird die Qualität der Proben geprüft und eine untere Grenze für die Gleichstromleitfähigkeit bestimmt.

### 4.3.1 Charakteristisches Strom-Spannungs-Verhalten

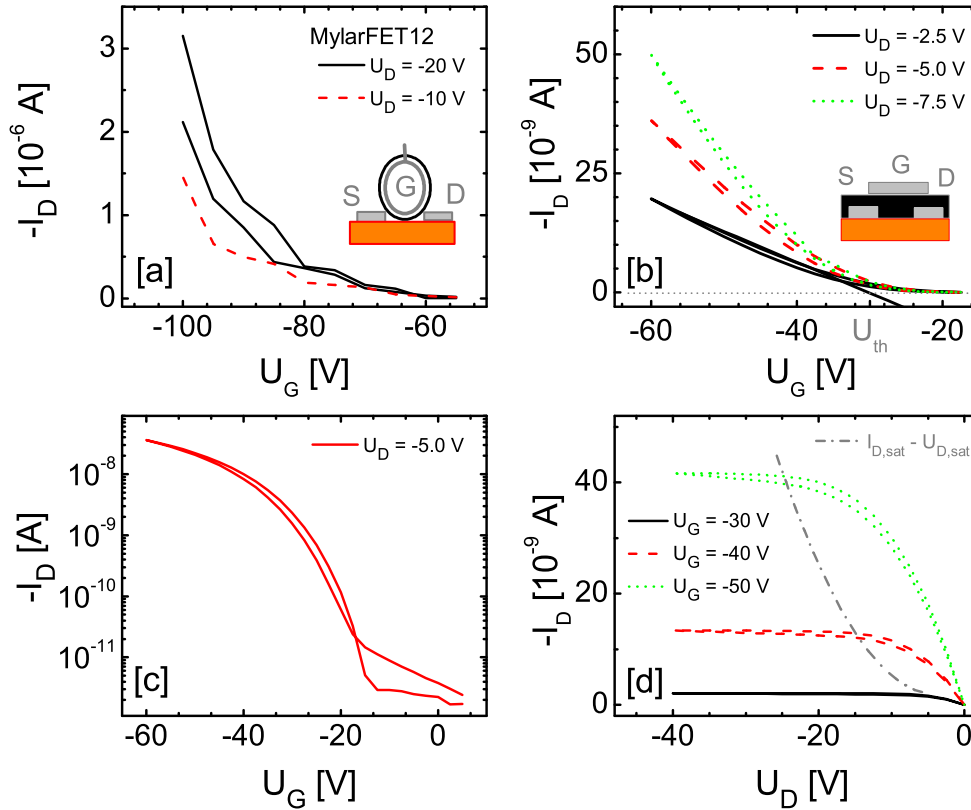
Ein OFET ist ein komplexes elektronische Bauteil und daher fehleranfälliger als ein Kristall. Daher müssen die verschiedenen OFET-Typen charakterisiert, und die Qualität jedes einzelnen OFET muss geprüft werden.

OFETs mit PET-Folie (Polyethylenterephthalat) als Gate-Isolator zeigen den Feldeffekt, z. B. im Anstieg des Drain-Stroms mit der Gate-Spannung (Abbildung 4.4a). Die Schwellenspannung  $U_{th}$  ist mit ca. -80 V sehr hoch, weil die Gate-Folie bei Gate-Spannungen  $U_G \gtrsim -50$  V nicht dicht genug am Kristall anliegt. Bei Gate-Spannungen  $U_G \lesssim -50$  V wird die Gate-Folie durch das elektrische Gate-Feld verformt und näher an den Kristall heran gezogen, das Feld im Kristall steigt und die Schwelle für das Einsetzen des Feldeffektes wird überschritten (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit verändert sich bei jedem Durchfahren der Gate-Spannung, da die Folie bei jedem Durchfahren in unterschiedlicher Weise verformt wird. OFETs mit PET-Folie sind nicht für quantitative Untersuchungen geeignet.

Mit einem PPX-Film als Gate Isolator ist die Strom-Spannungs-Charakteristik der OFETs reproduzierbar und zeigt das typische Verhalten (Abschnitt 4.5, Abbildungen 4.4b bis d und 4.5a und b). Im Vergleich zum Tetracen nimmt beim Rubren die Steigung im Gate-Sweep leicht ab (Abschnitt 4.3.3).

### 4.3.2 Feldeffekt-Transistor-Parameter und Kristallqualität

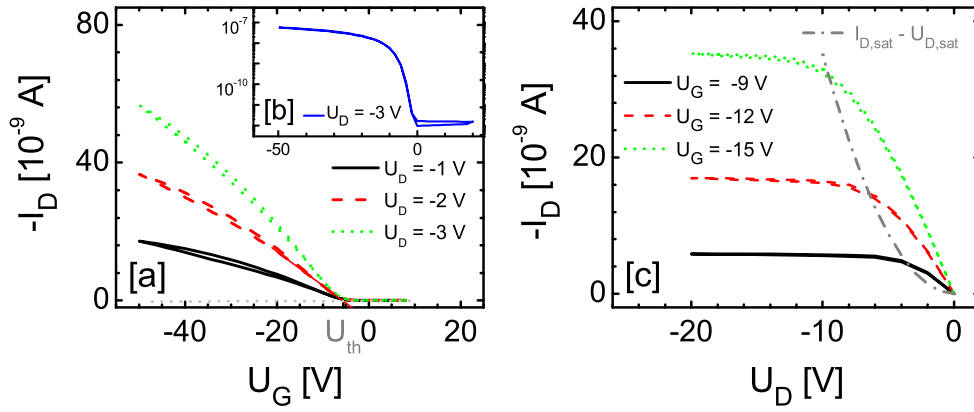
Die Löcherbeweglichkeit liegt in Rubren zwischen  $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ist deutlich größer als in Tetracen mit  $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis  $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Tabelle 4.3, berechnet nach Abschnitt 2.6.1, bzw. Anhang B.2). Diese Werte für die Beweglichkeit sind höher als die Werte aus den SCLC-Messungen, da bei den SCLC-Messungen die Ladungsträgerdichten geringer und ein Teil der Fallen nicht gefüllt ist. Die Schwellenspannung der Tetracen-OFETs ist mit -6 V bis -56 V deutlich größer als die der Rubren-OFETs mit -5 V bis +5 V (Tabelle 4.3). Eine hohe Schwellenspannung steht für eine geringere Qualität der



**Abbildung 4.4:** [a] Die  $I_D$ - $U_G$ -Charakteristik der Tetracen-OFETs mit PET-Folie als Gate-Isolator ist nur in Teilaspekten reproduzierbar, wie der Vergleich der beiden Kurven bei  $U_D = -20$  V zeigt. Mit PPX zeigt der Tetracen-OFET das typische Verhalten: [b]  $|I_D|$  steigt oberhalb einer Schwellenspannung etwa linear mit  $|U_G|$  und [c] nimmt unterhalb  $U_{th}$  um mehrere Größenordnungen zu. [d] Die  $I_D$ - $U_D$ -Abhängigkeit sättigt, und der Sättigungsstrom  $|I_{D,sat}|$  steigt etwa quadratisch mit  $|U_{D,sat}| = |U_G - U_{th}|$ . Die Kurven zeigen eine schwache Hysterese.

OFETs, da sie von einer Schottky-Barriere am Kontakt oder von einer hohen Fallendichte hervorgerufen wird. Bei Rubren ist die aus der Schwellenspannung abgeschätzte Fallendichte ( $n_t \sim U_{th}$ , Abschnitt 2.6.1) mit  $0,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bis  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  um etwa eine Größenordnung kleiner als bei Tetracen mit etwa  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bis  $28 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Rubren zeigt eine höhere Beweglichkeit und niedrigere Schwellenspannung, bzw. Fallendichte als Tetracen. Zusätzlich streuen die Parameter bei Rubren deutlich weniger (vgl. Tabelle 4.3). Damit sind die Rubren-OFETs für die spektroskopischen Messungen besser geeignet.



**Abbildung 4.5:** [a] und [b] Der Drain-Strom eines Rubren-OFETs mit PPX Gate steigt mit der Gate-Spannung um fünf Größenordnungen und oberhalb der Schwellenspannung etwa linear. [c] Mit steigender Drain-Spannung sättigt der Drain-Strom. Dieser Sättigungsstrom  $I_{D,sat}$  steigt etwa quadratisch mit der Gate-Spannung ( $U_G - U_{th} = U_{D,sat}$ ). Die Hysterese ist schwach (Vergleiche auch mit Abbildung 2.13 Abschnitt 2.6.1).

Kristall	$\mu_{min}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$U_{th}$ [V]	$n_t$ [ $10^{10}\text{cm}^{-2}$ ]
Tetracen	$\langle 0,23 \rangle_9 \pm 0,26$	$\langle -22 \rangle_9 \pm 9,0$	$\langle 16 \rangle_9 \pm 6,6$
Rubren	$\langle 3,2 \rangle_6 \pm 1,4$	$\langle -2,7 \rangle_6 \pm 4,1$	$\langle 1,8 \rangle_6 \pm 0,8$

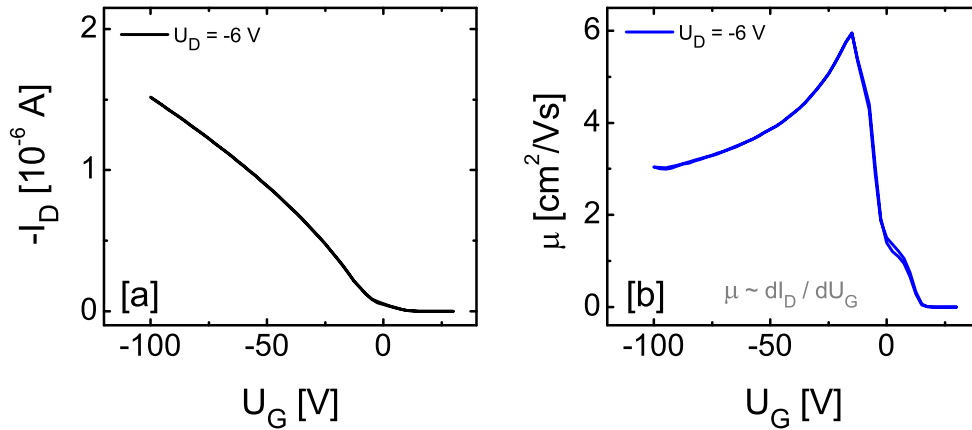
**Tabelle 4.3:** Die Rubren-OFETs zeigen höhere Löcherbeweglichkeiten  $\mu$ , niedrigere Schwellenspannungen  $U_{th}$  und daraus abgeschätzte Fallendichten  $n_t$  als Tetracen-OFETs. Die Werte in eckigen Klammern  $\langle \rangle_N$  sind Mittelwerte über  $N$  Proben, die Standardabweichung des Datensatzes ist mit „ $\pm$ “ gekennzeichnet. Die Werte stammen von Proben mit reproduzierbarem Verhalten, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden (Rubren: F14, F16, F19, F21, F22; Tetracen: F01, F02, F05, F06, F07b, F09, F11, F13).

### 4.3.3 Beweglichkeit und Gleichstromleitfähigkeit

In der Literatur werde für die Löcherbeweglichkeit in PPX-Rubren-OFETs bis zu  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  angegeben [37]. Somit erreichen die PPX-Rubren-OFETs in der vorliegenden Arbeit mit einer Beweglichkeit von etwa  $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  den Stand der Technik.

Die Strom-Spannungs-Kurven der OFETs in der vorliegenden Arbeit wurden in Zweipunktgeometrie gemessen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Steigungen der  $I_D$ - $U_G$ -Kurve von Rubren-OFETs aus diesen Zweipunktmessungen sind nicht konstant (Abbildung 4.6a), das bedeutet, die berechnete Löcherbeweglichkeit hängt von der Gate-Spannung ab. Die Beweglichkeit steigt steil an und fällt nach dem Erreichen eines Maximums (Abbildung 4.6b), genau so wie

es in der Literatur für Zweipunktmessungen bei niedrigen Drain-Spannungen ( $U_D \ll U_G$ ) an Rubren-PPX-OFETs beschrieben wird [37]. Der Abfall der Beweglichkeit in Zweipunktmessungen ist auf den Einfluss des Kontaktwiderstandes zurückzuführen (Abschnitt 2.6.2 und [37]). Folglich ist das Maximum der Beweglichkeit aus den Zweipunktmessungen in Abbildung 4.6b eine untere Grenze für die intrinsische Beweglichkeit (Abschnitt 2.6.2).



**Abbildung 4.6:** [a] Der sublineare Anstieg im Gate-Sweep wird deutlich, wenn die Gate-Spannung viel größer als die Drain-Spannung wird ( $|U_G| \gg |U_D|$ ). [b] Scheinbar sinkt die Löcherbeweglichkeit, die proportional zur Steigung der  $I_D$ - $U_G$ -Kurve ist, mit zunehmender Gate-Spannung  $|U_G|$ .

Aus der hier bestimmten Beweglichkeit lässt sich eine untere Grenze für die Gleichstromleitfähigkeit bestimmen (Abschnitt 2.6.1), die in Abschnitt (Abschnitt 5.3.2) mit dem Wert für die Gleichstromleitfähigkeit aus der Kurvenanpassung an die Spektren verglichen wird.

## 4.4 Folgerungen aus den elektrischen Messungen

Auf Basis der elektrischen Messungen in dieser Arbeit, wird der Ursprung und die Dichte der Fallenzustände sowie ihr Einfluss auf den Transport in den untersuchten Kristalle diskutiert.

### 4.4.1 Ursprung der Fallenzustände

Die Tetracen- und Rubren-Kristalle hoher Qualität zeigen das Strom-Spannungs-Verhalten raumladungsbegrenzter Ströme mit einem diskreten Fallenniveau. Das diskrete Fallenniveau ist eindeutig am Sprung des Stroms zu erkennen. Kristalle geringer Qualität zeigen diesen Sprung nicht, da in ihnen die

Fallendichte viel höher ist und mit dem angelegten elektrischen Feld nicht alle Fallen gefüllt werden können (vgl. Abschnitt 2.5.2). Die Fallentiefe entspricht für Löcher etwa der Differenz zwischen der Ionisationsenergie des Kristallmoleküls und der des fremden Moleküls. Die Ionisationsenergien variieren um einige 100 meV [130], daher sind diskrete Fallenniveaus von neutralen Fremdmolekülen einige 100 meV tief [130]. Die hier gemessenen Fallentiefen für Löcher liegen in Tetracen mit etwa 340 meV und in Rubren mit etwa 400 meV in diesem Energiebereich (Tabelle 4.2).

Die Durchschnittswerte für die Fallentiefe streuen mit einer Standardabweichung von ca. 60 meV (Tabelle 4.2), was auf Unordnung durch strukturelle Defekte oder verschiedene Verunreinigungen hinweist. Der Einfluss dieser Unordnung ist schwach, sonst würde der Strom statt zu springen kontinuierlich ansteigen, wie es in ungeordneten Festkörpern wie Polymeren beobachtet wird [151]. Da das Fallenniveau diskret ist und die Fallentiefe einen für neutrale Fremdmoleküle typischen Wert hat, stammen die Verunreinigungen überwiegend von neutralen Fremdmolekülen.

Gaschromatographische Messungen zeigen, dass die dominierende Verunreinigung in Tetracen-Kristallen das Oxidationsprodukt 5,12-Tetracenchinon ist (Abschnitt 3.1.2 und [27]). Auch oxidiert in Toluol gelöstes Tetracen an Luft unter einer UV Lampe (4 W Leistung, 366 nm) innerhalb von 22h vollständig [27]. Folglich ist in Tetracen das neutrale Fremdmolekül, das die Fallen verursacht, höchst wahrscheinlich 5,12-Tetracenchinon.

Auch Rubren oxidiert nach längerer Lagerung unter UV-Licht und an Luft (Abschnitt 3.1.2 und [131]). In temperaturabhängigen SCLC-Messungen an Rubren tritt eine Falle mit einer Tiefe von 270 meV auf [35]. Die Konzentration dieses Fallenniveaus steigt stark, wenn die Rubren-Probe Sauerstoff ausgesetzt wird. Daher wird das Fallenniveau oxidiertem Rubren (Rubrenperoxid) zugeordnet. Photolumineszenz-Messungen führen für die Rubrenperoxid-Falle auf eine ähnliche Tiefe von 250 meV [36]. Diese Rubrenperoxid-Falle konnte mit den SCLC-Messungen in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden, möglicherweise weil die Konzentration der Falle zu hoch war (vgl. Abschnitt 2.5.2). Stattdessen wurde in Rubren eine Falle mit einer Tiefe zwischen 360 meV und 380 meV gefunden (Tabelle 4.2). Diese Fallen wird vermutlich von einer der Verunreinigungen verursacht, die sich in den Gaschromatographie-Messungen zeigen (Abschnitt 3.1.2 und [29]).

#### 4.4.2 Fallendichte in den Tetracen- und Rubren-Kristallen

Dreifach gradientensublimierte Tetracen-Kristalle zeigen in Gaschromatographie-Messungen ein Flächendichte an Verunreinigungen von  $n_{GC} \approx 9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (Abschnitt 3.1.2 und [27]). Dieser Wert liegt eine Größenordnung über dem

Wert aus den FET-Messungen in der vorliegenden Arbeit  $n_{t,\text{FET}} \approx 1,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und zwei Größenordnungen über dem Wert aus den SCLC-Messungen  $n_{t,\text{SCLC}} \approx 3,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (Tabellen 4.3 und 4.2). Auch in Rubren ist die Fallendichte aus den FET-Messungen  $n_{t,\text{FET}} \approx 1,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  um eine Größenordnung größer als aus den SCLC-Messungen  $n_{t,\text{SCLC}} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  (Tabellen 4.3 und 4.2).

Die GC-Messungen weisen neben Löcherfallen auch elektrisch inaktive Fremdstoffe und Elektronenfallen nach und geben daher einen zu großen Wert für die Konzentration an Löcherfallen an. Die FET-Messungen weisen nur Löcherfallen nach, geben aber trotzdem einen zu hohen Wert für die Fallenkonzentration an, da die Berechnung der Fallendichte davon ausgeht, dass die Ladungsträgerdichte der Fallendichte gleicht, wenn die Gate-Spannung der Schwellenspannung entspricht (Abschnitt 2.6.1). Tatsächlich fließt in diesem Fall aber ein endlicher Drain-Strom. Das bedeutet, ein Teil der Ladungsträger ist frei, und es gibt weniger Fallen als Ladungsträger. Die SCLC-Messungen bei einer Temperatur unterschätzen die Fallenkonzentration generell, weil z. B. durch die hohen Felder Fallen geleert werden können [108] oder nicht alle Fallen gefüllt werden (Abschnitt 2.5.2). Die wirkliche Fallenkonzentration liegt zwischen dem Wert aus den SCLC-Messungen und dem Wert aus den FET-Messungen.

Die Fallendichte an der Oberfläche, der hier untersuchten Rubren-Kristalle ist mit unter  $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (100 ppm) sehr viel geringer als die Dichte der Verunreinigungen von  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  an der Oberfläche polykristalliner Rubren-Filme [131]. Die Rubren-Kristalle sind wesentlich weniger anfällig für Oxidation als die Filme, weil die Oxidation im Kristall sterisch behindert wird (Abschnitt 3.1.2 und [131]). Ist die Oberfläche eines Rubren-Kristalls mit einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche in Kontakt, so liegt die Fallendichte an der Oberfläche der Kristalle bei  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [150]. Die Kristalle in den OFETs der vorliegenden Arbeit (Tabelle 4.2) berühren eine PPX-Oberfläche und zeigen eine um zwei Größenordnungen geringere Oberflächen-Fallendichte als die Kristalle, die mit einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche im Kontakt stehen. Im Gegensatz zu den in der Literatur angegebenen Fällen, führt weder die Photooxidation noch die PPX-Schicht bei den hier untersuchten Kristallen zu einer hohen Fallenkonzentration.

Mit der Fallendichte aus den FET-Messungen lässt sich die Konzentration der möglichen Rubrenperoxid-Löcherfalle abschätzen. Bei den SCLC-Messungen an Rubren konnten mit dem angelegten elektrischen Feld von typischerweise  $5 \text{ kV/cm}$  bis zu etwa  $10 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  Ladungsträger zum Füllen von Fallen injiziert werden. In der etwa  $360 \text{ meV}$  tiefen Falle (Tabelle 4.2) werden davon etwa  $n_{t,\text{SCLC}} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  gefangen. Mit den restlichen Ladungsträgern kann eine Falle mit einer größeren Konzentration als  $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  nicht mehr gefüllt werden und bleibt in den SCLC-Messungen unentdeckt. Die mögliche Rubrenperoxid-Falle [35, 36] kann in den hier gemessenen Kristallen mit einer Konzentration zwischen  $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  und der oberen Grenze für eine Fallenkonzentration

zentration  $n_{t,\text{FET}} \approx 19 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  vorkommen.

### 4.4.3 Einfluss der Fallen auf den Transport

Setzt man Rubren-Dünnschicht-OFETs Luftsauerstoff aus, so bricht der Elektronentransport zusammen, während der Löchertransport erhalten bleibt [152]. Also stören die Oxide in Rubren vor allem den Elektronentransport und nicht den Löchertransport. Der Einfluss der Oxid-Fallen auf den Löchertransport ist begrenzt.

Das Multiple-Trapping-Modell kann an die Temperaturabhängigkeit der Löcherbeweglichkeit in Tetracen- [27] und Rubren-Kristallen [117] angepasst werden ([27] und Abschnitt 2.6.2). Das bedeutet die Fallenkonzentration in diesen Kristallen ist so hoch, dass anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit Bandtransport von Hüpftransport *nicht* unterschieden werden kann (vgl. Abschnitt 2.2.4). Die Fallenkonzentration in den Kristallen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ist vergleichbar mit der Fallenkonzentration in den Kristalle in Referenz [27] und [117]. Folglich kann auch bei den hier untersuchten Kristallen Bandtransport oder Hüpftransport nicht anhand der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit eindeutig unterschieden werden.

Tetracen zeigt in den FET-Messungen eine Löcherbeweglichkeit in der ab-Ebene von bis zu  $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , Rubren von bis zu  $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (Tabelle 4.3). So hohe Beweglichkeiten werden nur bei relativ geringer Fallenkonzentration erreicht [81, 153]. Die Löcherbeweglichkeit in Rubren liegt deutlich über der unteren Grenze von  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , ab der die Annahme von Bandtransport als möglicherweise konsistent gilt [72]. Die Fallenkonzentration, in den hier untersuchten Kristallen widerspricht nicht der Annahme von Bandtransport für Rubren.



# 5 Spektroskopische Messungen

Anhand der spektroskopische Messungen gelingt es u. a. Fallenzustände zu identifizieren, den Transportmechanismus zu ermittelt und Transportparameter zu bestimmen.

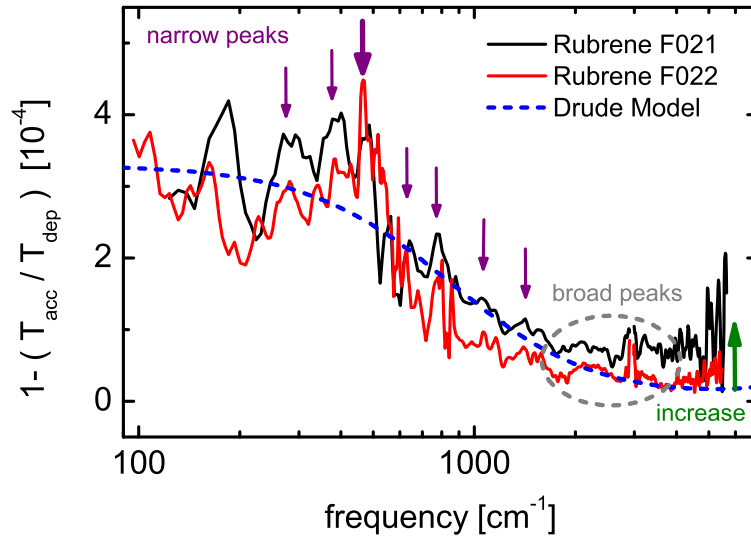
## 5.1 Infrarot-Spektrum der Akkumulationsschicht in Rubren-OFETs

Für die differenziellen Spektren wurden abwechselnd Transmissionsspektren durch den OFET in Akkumulation ( $T_{acc,i}$   $U_G \ll 0$  V) und in Verarmung (depletion) ( $T_{dep,i}$   $U_G \gg 0$  V) aufgenommen. Diese Messungen wurden bis zu 600 mal wiederholt und über den Quotienten  $T_{acc,i}$  durch  $T_{dep,i}$  paarweise gemittelt (Gleichung 3.3 und Abschnitt 3.4.4). Auflösungen, Messdauer und angelegte Spannungen sind für die gezeigten Spektren in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Die Akkumulationsschicht in Rubren zeigt einen deutlichen Abfall der Änderung der Transmission ( $1 - T_{acc}/T_{dep}$ ) zu niedrigeren Frequenzen (Abbildung 5.1), wie es das Drude-Modell für quasi-freie Ladungsträger vorhersagt [28] (Abschnitt 5.3). Das Spektrum zwischen etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  lässt auf zwei breite Maxima in diesem Bereich schließen (Abschnitt 5.2.1). Ein Teil des Maximums um  $3000\text{ cm}^{-1}$  ist nicht dargestellt, da in diesem Bereich Rubren nicht transparent ist (vgl. IR-Spektrum Rubren, Abbildung C.3). Neben den zwei breiten Anregungen gibt es noch eine Vielzahl schmaler Maxima, deren Position im Spektrum reproduziert werden kann (Abschnitt 5.2.2). Das schmale Maximum um  $500\text{ cm}^{-1}$  ist deutlich höher als die anderen (Abschnitt 5.2.3). Über  $4000\text{ cm}^{-1}$  scheint die Änderung der Transmission wieder zu steigen (Abschnitt 5.1.1).

### 5.1.1 Präzision

Die gemessene relative Änderung der Transmission ist mit weniger als  $4 \cdot 10^{-4}$  wie erwartet sehr gering (Abschnitt 3.4.4). Der Standard-Fehler der Mittelung liegt im mittleren IR mit  $16\text{ cm}^{-1}$  Auflösung nach 10 h Messen bei etwa  $7 \cdot 10^{-6}$  und im fernen IR mit  $8\text{ cm}^{-1}$  Auflösung nach 4 h bei etwa  $4 \cdot 10^{-5}$  (Abbildung



**Abbildung 5.1:** Die Änderung der differentiellen Transmission durch die Akkumulationsschicht ( $U_G = -250$  V) von Rubren-OFETs nimmt zu niedrigen Frequenzen hin zu, zeigt viele schmale Maxima bei niedrigen Frequenzen, zwei breite Maxima bei höheren Frequenzen und scheint bei hohen Frequenzen wieder zu steigen. Die Kurve „Drude-Modell“ wurde nach Gleichungen 2.5 und 2.59 berechnet.

5.2). Bei Probe F021 ist der Fehler größer als bei Probe F022, weil der Transmissionsgrad von Proben F021 nur halb so groß ist wie der von Probe F022 und weil die Dauer der Messung an Probe F022 doppelt so lang ist wie die Messdauer bei Probe F021. Unterhalb von etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  ist der Fehler des Mittelwertes so groß, dass unklar bleibt, ob bei  $170 \text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Maximum oder ein Artefakt des Rauschens auftritt.

Über  $4000 \text{ cm}^{-1}$  steigt in einigen Spektren die Änderung der Transmission, in anderen sinkt sie (Abbildung 5.2), weil die Spektrometercharakteristik im Verlauf der Messung wandert. Während der Messung der Akkumulations- bzw. der Verarmungsschicht ( $T_{\text{acc},i}, T_{\text{dep},i}$ ) vergehen etwa ein bis zwei Minuten, so dass zwischen  $T_{\text{acc},i}$  und  $T_{\text{dep},i}$  effektiv ein bis zwei Minuten Verzögerung liegen. Verändert sich die Quellen-Intensität oder die Detektor-Empfindlichkeit in diesem Zeitraum um einige  $10^{-5}$ , so wird das Spektrum verschoben.

Als Maß für diese Drift ist der Quotient aus aufeinanderfolgenden Messungen bei gleicher Spannung (Gleichung 3.4) in Abbildung 5.2 angegeben. Die Drift lag bei einem Großteil der Messungen im mittleren IR unterhalb  $4000 \text{ cm}^{-1}$  um  $1 \cdot 10^{-5}$  und im fernen IR um  $3 \cdot 10^{-5}$ . Die Drift ist die Ursache für den Anstieg des Spektrums über  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Probe (Material)	Auflösung	Messdauer	$U_G$ [V]
	FIR / MIR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	FIR / MIR [min]	Akk. / Verarm.
F021 (Rubren)	16 / 32	59 / 93	-250 / +250
F022 (Rubren)	8 / 16	192 / 610	-250 / +50
	16 / -	36 - 70 / -	-200, -250, -300 / +50
F023 (PP)	16 / 16	134 / 440	-250 / +50

**Tabelle 5.1:** Bei den Messungen liegt die Grenze zwischen fernem und nahem IR bei etwa  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messkurven wurden mit einem gleitenden Durchschnitt über fünf Messpunkte geglättet. Bei Probe F021 wurde die Akkumulationsschicht bei  $U_G = -250 \text{ V}$  gegen die Verarmungsschicht bei  $U_G = +250 \text{ V}$  gemessen, um den OFET symmetrisch zu belasten. Bei der zweiten Rubren-Probe F022 und der Polypropylen-Probe (PP) wurde die Verarmungsschicht bei  $U_G = +50 \text{ V}$  gemessen.

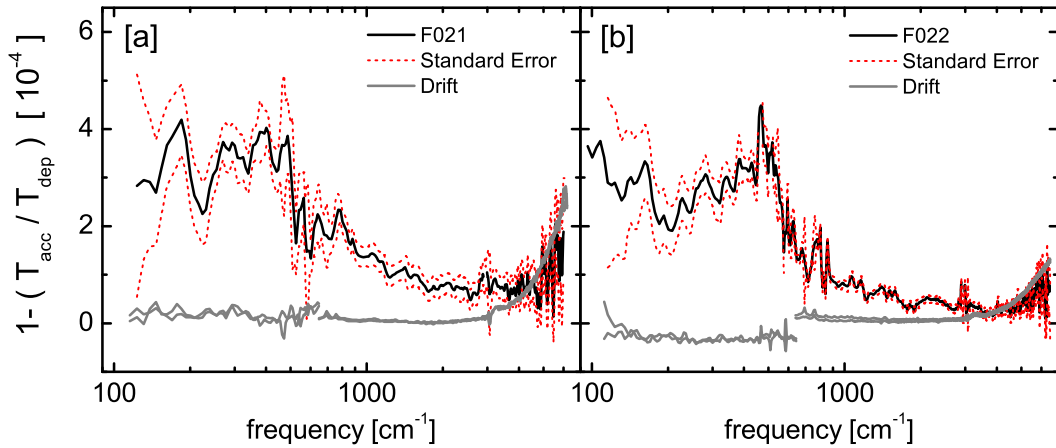
### 5.1.2 Inaktives Polypropylen

Als komplementäre Probe zum halbleitenden Rubren wurde eine Probe mit dem Isolator Polypropylen (PP) untersucht. Diese Probe wurde wie die OFETs hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass ein  $4 \text{ mm}$  mal  $4 \text{ mm}$  großes Stück  $27 \mu\text{m}$  dicker PP-Folie statt eines Rubren-Kristalls verwendet wurde. Die PP-Probe zeigt keine Drude-Anregung im Spektrum, sondern nur ein Maximum bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 5.3a). Dieses Maximum könnte von einer Vibrationsmode stammen, die durch das hohe äußere E-Feld von etwa  $1 \text{ MV/cm}$  ( $250 \text{ V} / 2,5 \mu\text{m}$ ) in ihrer Energie verschoben ist oder IR-aktiv wird.

Die geringe Änderung der Transmission, die bei den Rubren-Proben beobachtet wurde, könnte von einem systematischen Fehler im Messaufbau verursacht werden. In diesem Fall würden sich die Spektren von Polypropylen und Rubren ähneln. Der deutliche Unterschied zwischen den Spektren des Halbleiters und des Isolators zeigt, dass die beobachteten Spektren intrinsischer Natur sind.

### 5.1.3 Stabilität der OFETs

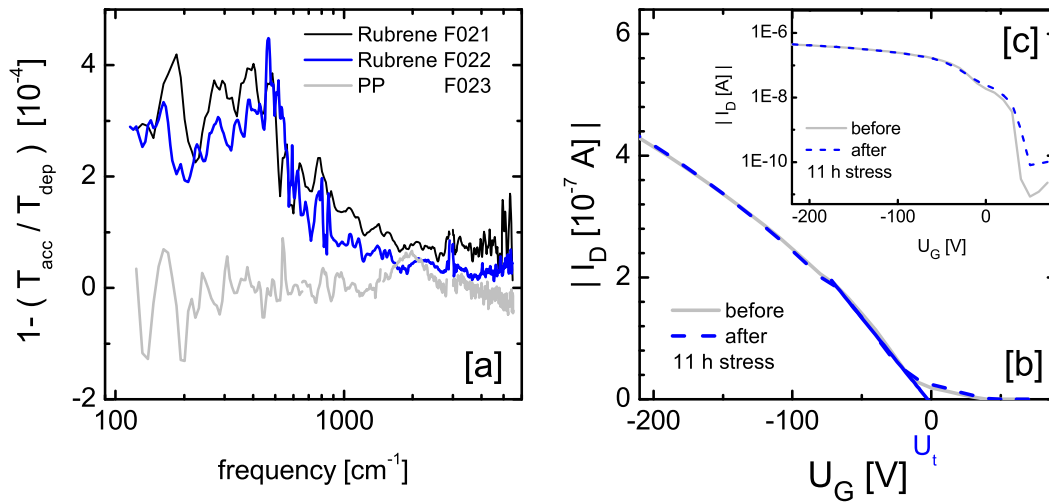
Bei einer Messdauer von bis zu elf Stunden können die elektrischen Charakteristika des OFET durch Belastung verändert werden. Unter Gate-Spannung instabile OFET-Charakteristiken sind seit längerem bekannt. Bei Dünnschicht-OFETs auf anorganischen Substraten, die durch eine negative Gate-Spannung belastet wurden, fanden Schoonveld et al. [154, 155] und Matters et al. [156] eine Verschiebung der Schwellenspannung zu negativeren Werten. Zilker et al. [157] beschrieben eine Verschiebung zu positiven Werten für Dünnschicht-OFETs mit organischem Substrat, Isolator und Elektroden (voll-organische FETs).



**Abbildung 5.2:** Bis auf das Maximum bei  $170 \text{ cm}^{-1}$  heben sich alle Maxima vom Fehler des Mittelwertes ab. Über  $4000 \text{ cm}^{-1}$  steigt das Spektrum an, weil die Spektrometer-Charakteristik wandert.

Abbildung 5.3b zeigt im Vergleich die  $I_D-U_G$ -Kennlinie einer Probe vor der Messung und nach etwa elf Stunden Belastung mit Spannungen zwischen  $-300 \text{ V}$  und  $+50 \text{ V}$ . Die Schwellenspannung verschiebt sich nur gering. Eine Verschiebung der Schwellenspannung  $U_{th}$  um  $5 \text{ V}$  bei  $U_G = -250 \text{ V}$  entspricht einer Änderung der Ladungsträgerdichte von  $5/250 = 2\%$  ( $n \propto I_D \propto U_G - U_{th}$ ). Folglich ändert sich die Ladungsträgerdichte zu wenig, als dass dies in den spektroskopischen Messungen zu bemerken wäre.

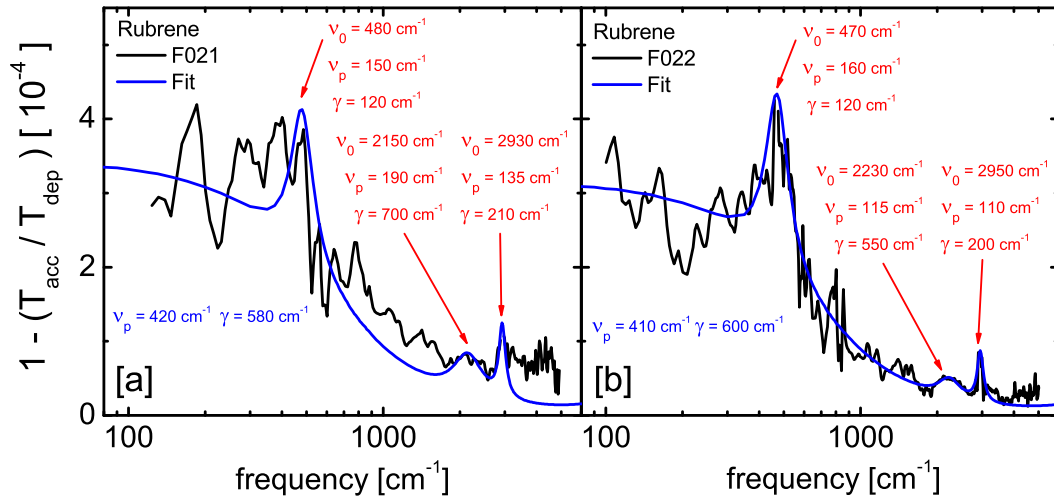
Die halb-logarithmische Darstellung der  $I_D-U_G$ -Kennlinie zeigt eine Zunahme der Spannung, ab der der Strom ansteigt, weil der Feldeffekt einsetzt (Abbildung 5.3c). Damit steigt auch der Strom im ausgeschalteten Zustand leicht an. Diese geringe Veränderung des Stroms im Verarmungsbereich hat keine merkliche Auswirkung auf die Spektren, da die Änderung der Ladungsträgerdichte nicht ins Gewicht fällt. Steigt z. B. der Strom im ausgeschalteten Zustand von  $I_D \simeq 1 \cdot 10^{-11} \text{ A}$  um eine Größenordnung auf  $I_D \simeq 1 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ , so nimmt die Ladungsträgerdichte von  $n = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  auf  $n = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  zu (aus  $I_D = \mu n e L W U_D$ ,  $L = W = 0,1 \text{ cm}$ ,  $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $U_D = -1 \text{ V}$ ). Die erhöhte Ladungsträgerdichte ist höchstens ein tausendstel der Ladungsträgerdichte der Akkumulationsschicht bei  $U_G = -250 \text{ V}$  von  $n = 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Es wird weiterhin ein Kanal mit Akkumulationsschicht mit einem praktische leeren Kanal verglichen. Um Veränderungen der Schwellenspannung und des Unterschwellenbereiches weiter zu minimieren, wurde bei einigen Messungen eine deutlich höhere Spannung ( $+250 \text{ V}$  statt  $+50 \text{ V}$ ) zur Erzeugung der Verarmungsschicht angelegt.



**Abbildung 5.3:** [a] Die differentielle Transmission durch die Akkumulationsschicht ( $U_G = -250 \text{ V}$ ) von Rubren-OFETs nimmt zu niedrigen Frequenzen ab. Die Transmission durch eine Polypropylen-Probe verändert sich innerhalb des Fehlers nicht. [b] und [c] Die  $I_D$ - $U_G$ -Kurven ( $U_D = -1 \text{ V}$ ) vor und nach den spektroskopischen Messungen zeigen nur eine minimale Veränderung der Beweglichkeit und eine kleine Änderung der Schwellenspannung und des Stroms in Verarmung. Die Probe wurde dabei 11 h mit Gate-Spannungen zwischen  $+50 \text{ V}$  und  $-300 \text{ V}$  belastet.

### 5.1.4 Drude-Lorentz-Kurvenanpassung

An die Spektren wird die Transmissionsformel von Tinkham angepasst, die eine Funktion der Leitfähigkeit einer dünnen Schicht auf einem Substrat ist ( $T_{\text{Film}}(\sigma)$ , vgl. Abschnitte 2.7 und 3.4). Als Leitfähigkeit wird die Summe über die Leitfähigkeiten einer Drude-Anregung, eines Lorentz-Oszillators für die stärkste Anregung um  $500 \text{ cm}^{-1}$  und zweier Lorentz-Oszillatoren für die breiten Anregungen über  $2000 \text{ cm}^{-1}$  gewählt (Abbildung 5.4a, bzw. b und Tabelle 5.2). Die Drude-Anregungen ist für die Anpassung des berechneten Spektrums an eines der gemessenen Spektren wesentlich. Unter den Maxima im Spektrum wurden für diese Drude-Lorentz-Kurvenanpassung dominante Maxima gewählt, die sich einer Ursache zuordnen lassen. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Anregungen im differentiellen Transmissionsspektrum des Rubren-OFETs (Abbildung 5.1) zusammen mit der Drude-Lorentz-Kurvenanpassung besprochen. Das Maximum bei  $780 \text{ cm}^{-1}$  wird zusammen mit den anderen schmalen Maxima qualitativ diskutiert. Bei Probe F021 ist die Messgenauigkeit unterhalb  $400 \text{ cm}^{-1}$  so groß, dass die Maxima in diesem Bereich nicht signifikant sind (vgl. Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.4:** An die differentiellen Transmissionsspektren von Rubren-OFETs wurde eine Drude-Anregung und drei Lorentz-Oszillatoren angepasst. Das angepasste Spektrum wurde mit der Tinkhamformel berechnet (Abschnitte 2.7 und 3.4). [a] Probe F021: Wegen der Messungenauigkeit sind die Maxima unter  $400 \text{ cm}^{-1}$  nicht signifikant (vgl. Abbildung 5.2) [b] Das Spektrum von Probe F022 ist weniger von Rauschen beeinflusst als das Spektrum von Probe F021 (vgl. Abbildung 5.2), daher ist die Kurvenanpassung von höherer Qualität.

## 5.2 Lorentz-Oszillatoren

Die breiten und schmalen Maxima im Spektrum lassen sich als Lorentz-Oszillatoren betrachten und so ihrer Ursache zuordnen.

### 5.2.1 Breite Maxima von Fallenzuständen

Das Maximum um  $2940 \text{ cm}^{-1}$  ( $365 \text{ meV}$ ) hat die gleiche Energie wie die Falle bei  $E_t = 357 \text{ meV} \pm 23 \text{ meV}$ , die in der vorliegenden Arbeit in den SCLC-Messungen nachgewiesen wurde (Abschnitt 4.2). Als Fallentiefe ist hier der Wert nach der Beschichtung mit PPX angegeben, da die Kristalle in den spektroskopischen Messungen mit PPX bedeckt sind. Die zweite, breite Anregung liegt bei Frequenzen zwischen  $2150 \text{ cm}^{-1}$  ( $267 \text{ meV}$ ) und  $2230 \text{ cm}^{-1}$  ( $276 \text{ meV}$ ). Diese Anregung hat die gleiche Energie wie die Rubrenperoxid-Falle ( $E_t \sim 270 \text{ meV}$ ), die in der Literatur beschrieben wurde (Abschnitt 4.4.1, bzw. [35]).

Die breiten Maxima können Fallenzuständen zugeordnet werden, die durch Rubrenperoxid und ein weiteres Fremdmolekül im Rubren-Kristall (vgl. Abschnitt 3.1.2) hervorgerufen werden. Mit den elektrischen Messungen in der vorliegenden Arbeit (Abschnitt 4.2) konnte nur eine Falle mit  $E_t = 357 \text{ meV}$

Anregung	Probe	$\nu_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_p$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma$ [cm <sup>-1</sup> ]
D1	F021		420	580
	F022		410	600
L1	F021	480	150	120
	F022	470	160	120
L2	F021	2150	190	700
	F022	2230	115	550
L3	F021	2930	135	210
	F022	2950	110	200

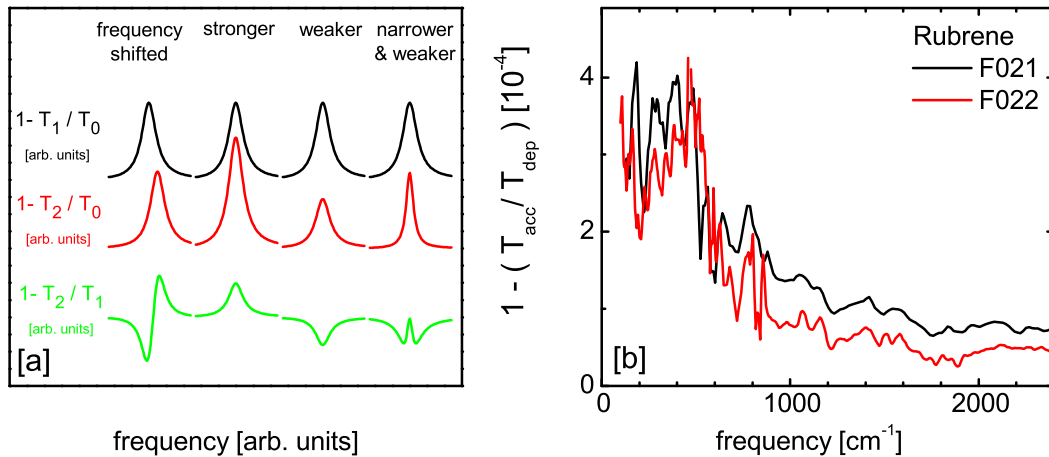
**Tabelle 5.2:** Parameter der Drude-Anregung (D1) und der Lorentz-Oszillatoren (L1 - L3) zu den Kurvenanpassungen in Abbildung 5.4.

nachgewiesen werden, was in einem Missverhältnis zu den Angaben in der Literatur [35] über eine Falle mit  $E_t \sim 270$  meV stand (vgl. Abschnitt 4.4.1 und 4.4.2). Die spektroskopischen Messungen zeigen, dass sowohl eine Falle mit der Tiefe  $E_t = 357$  meV als auch eine Falle mit  $E_t \sim 270$  meV vorhanden ist und lösen somit diese Unstimmigkeit auf.

## 5.2.2 Schmale Maxima von Molekülvibrationen

Die schmalen Maxima bei ca. 280 cm<sup>-1</sup>, 380 cm<sup>-1</sup>, 590 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup>, 1060 cm<sup>-1</sup>, 1160 cm<sup>-1</sup> und 1400 cm<sup>-1</sup> lassen sich durch eine Änderung der Frequenz, Intensität oder Breite der Maxima im Spektrum, die von Vibrationsmoden verursacht werden, erklären. Unterscheidet sich die Frequenz, Intensität oder Breite eines Maximums zwischen den Spektren  $T_1$  und  $T_2$ , so führt dies im differenziellen Spektrum  $T_1/T_2$  zu einem Maximum, Minimum oder einem Wechsel aus Maxima und Minima (Abbildung 5.5a).

In der Akkumulationsschicht ist auf einem Teil der Moleküle ein Loch lokalisiert, d. h. das Molekül liegt als Kation vor. Im Kation ist die Energie oder Stärke vieler Moden im betrachteten Frequenzbereich gegenüber dem neutralen Molekül verändert, wie Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen von da Silva et al. zeigen [39, 158]. Bei diesen Moden handelt es sich um Vibrationen einer Bindung oder um niederfrequente Verzerrungen des ganzen Moleküls. Bei der Verzerrung des ganzen Moleküls wird die Symmetrie von Moden verändert, Raman-aktive Moden können IR-aktiv werden. In diesem Fall treten Maxima, Minima oder zu Wechseln aus Maxima und Minima im Spektrum auf, so wie sie in den hier gemessenen Spektren beobachtet werden (Abbildung 5.5b) Vergleichbare Merkmale werden auch im Spektren der Akkumulationsschicht in Poly(3-Hexylthiophen)-OFETs (P3HT) gefunden [144].



**Abbildung 5.5:** [a] Unterscheidet sich die Frequenz, Stärke oder Breite eines Maximums zwischen „Signal-Spektrum“ ( $T_2 \hat{=} T_{acc}$ ) und „Referenz-Spektrum“ ( $T_1 \hat{=} T_{dep}$ ), so führt das zu Maxima und Minima im differenziellen Spektrum. [b] Das Spektrum der Akkumulationsschicht eines Rubren-OFETs zeigt eine große Zahl an schmalen Maxima und Minima.

### 5.2.3 Polaronische Anregung

Das Maximum um  $475 \text{ cm}^{-1}$  ist deutlich höher als die anderen schmalen Maxima. Das legt nahe, dass dieses Maximum eine andere Ursache hat. Wegen der starken Bindung des Ladungsträgers an das Molekül im organischen Molekülkristall wird erwartet, dass sich Polaronen bilden [88]. Auch reproduziert das Polaron-Modell von Hannewald et al. die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in Naphthalin-Kristallen in guter Näherung ([38] und Abschnitt 2.4). Ein Holstein-Polaron zeigt im Spektrum eine Linie, die durch das Anregen des Ladungsträgers aus dem polaronischen Zustand entsteht. Diese Linie liegt im Spektrum bei der Frequenz, die der doppelten Polaronenergie entspricht ( $\hbar\omega = 2W_p$ , Abschnitt 2.4.2). So tritt z. B. im Infrarot-Spektrum der Akkumulationsschicht von P3HT-OFETs eine Linie durch die Anregung aus dem polaronischen Zustand bei über  $3000 \text{ cm}^{-1}$  auf ([22, 144] und Abbildung 2.9).

Wird das Maximum um  $475 \text{ cm}^{-1}$  ( $59 \text{ meV}$ ) durch die Anregung aus dem polaronischen Zustand verursacht, so hat das Polaron eine Polaronenergie von etwa  $W_p = 30 \text{ meV}$ . Die Bindungsenergie dieses Polarons läge damit bei Raumtemperatur im Bereich der thermischen Energie und wäre schwach. Die Konsequenzen für den Ladungstransport werden zusammen mit der Polaron-Bandbreite in Abschnitt 6.1 diskutiert.



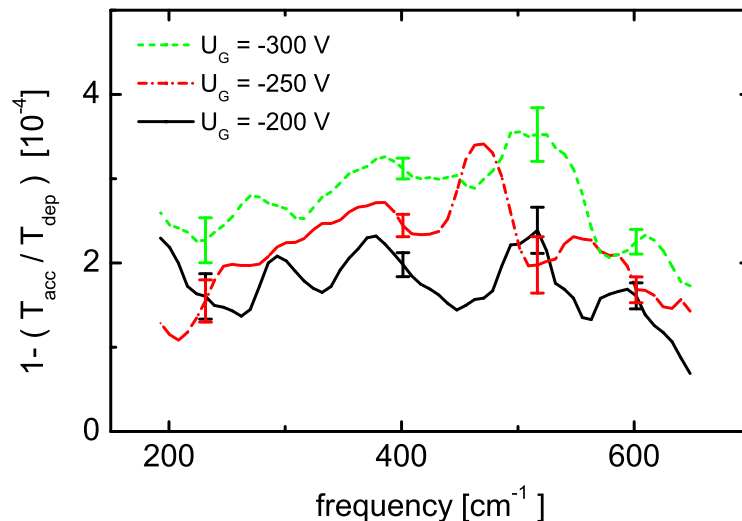
## 5.3 Drude-Anregung

Mit den Parametern der Drude-Anregung werden die Gleichstromleitfähigkeit, die effektive Masse und die Lebensdauer des Transportzustandes bestimmt.

### 5.3.1 Ladungsträgerdichte-Abhängigkeit im fernen IR

Die Ladungsträgerkonzentration lässt sich im OFET mit der Gate-Spannung kontrollieren ( $n = c_i U_G/e$ ). Um die Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte zu untersuchen, wurden Spektren der Akkumulationsschicht im OFET ( $T_{acc}$ ) bei verschiedenen Gate-Spannung aufgenommen. Die Gate-Spannung für Akkumulation wurde in der symmetrischer Reihenfolge -300 V, -250 V, -200 V, -250 V und -300 V gewechselt, um ein mögliche zeitabhängige Änderung der Transmission auszugleichen. Aus den Spektren bei -300 V, bzw. -250 V wurde das arithmetische Mittel gebildet. Das Spektrum des OFETs in Verarmung ( $T_{dep}$ ) wurde bei  $U_G = +50$  V gemessen.

Die Transmission durch einen Rubren-OFET nimmt bei steigender Gate-Spannung  $|U_G|$  ab, d. h.  $1 - T_{acc}/T_{dep}$  nimmt zu (siehe Abbildung 5.6). An



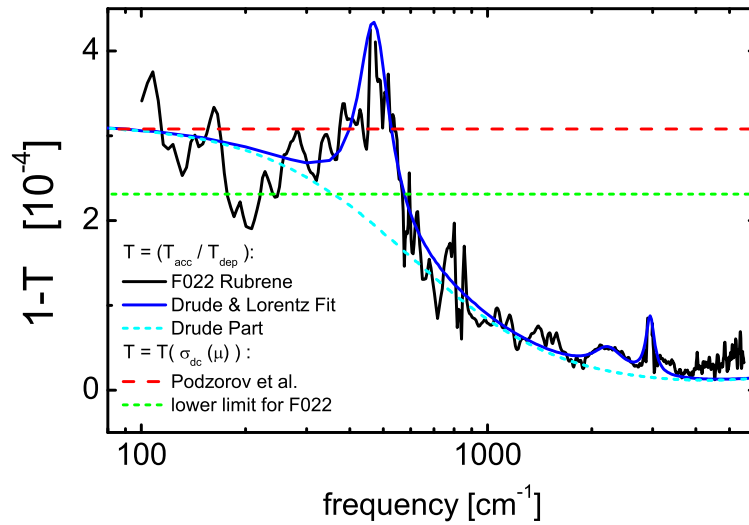
**Abbildung 5.6:** Die Änderung der Transmission durch einen Rubren-OFET (F022) nimmt monoton mit der Ladungsträgerkonzentration ( $\sim U_G$ ) zu und verhält sich damit qualitativ, wie vom Drude-Modell vorhergesagt.

einzelnen Punkten überschneiden sich die Spektren, und das Maximum um  $500 \text{ cm}^{-1}$  scheint bei -250 V zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Ursache dafür ist die vergleichsweise kurze Messdauer von nur ein, bzw. zwei Stunden je Gate-Spannungswert. Daraus resultiert in Teilbereichen der Spektren ein Fehler des Mittelwertes, der so groß ist wie die Differenz zwischen den

Spektren. Über die ganze Breite der Spektren betrachtet, ist der Trend eindeutig und zeigt qualitativ die Abnahme der Transmission, die vom Drude-Modell vorhergesagt wird.

### 5.3.2 Gleichstromleitfähigkeit, effektive Masse und Lebensdauer

Die Drude-Anregung der Kurvenanpassung (Abschnitt 5.1.4) dominiert die Änderung der Transmission (Abbildung 5.7), da die frequenzabhängige Leitfähigkeit der Drude-Anregung ohne die Leitfähigkeit zusätzlicher Lorentz-Oszillatoren die globale Form des Spektrums reproduziert.



**Abbildung 5.7:** Das Drude-Modell lässt sich an die Transmissionsänderung durch die Akkumulationsschicht eines Rubren-OFETs anpassen ( $\nu_p = 410 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 600 \text{ cm}^{-1}$ ). Die DC-Leitfähigkeit aus  $I$ - $U$ -Messungen am OFET führt zu einer Transmissionsänderung  $1 - T$ , die der aus den optische Messung bei niedrigen Frequenzen entspricht. Die Zweipunktmessung an der Probe F022 gibt nur eine untere Grenze für die Beweglichkeit und die DC-Leitfähigkeit an ( $\mu \geq 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , Abschnitt 4.3.3). Daher ist die zugehörige Transmissionsänderung etwas kleiner als die Transmissionsänderung auf Basis der Beweglichkeit aus Vierpunktmessungen an vergleichbaren Rubren-OFETs  $\mu \sim 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37].

Mit Hilfe der Plasmafrequenz der Drude-Anregung ( $\nu_p = 420 \text{ cm}^{-1}$  (F021), bzw.  $\nu_p = 410 \text{ cm}^{-1}$  (F022), Abschnitt 5.1) kann die effektive Masse  $m_{\text{eff}}$  der Ladungsträger berechnet werden (Gleichung 5.1 in SI-Einheiten,  $\omega = 2\pi c\nu$ ):

$$m_{\text{eff}} = \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{\omega_p^2} N \quad (5.1)$$

Für diese Berechnung wird die Ladungsträgerdichte  $N = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in der Akkumulationsschicht benötigt, die aus der Flächenkapazität der OFETs  $c_i = 0,9 \text{ nF/cm}^2$ , der Gate-Spannung  $U_G = -250 \text{ V}$  und der Dicke der leitfähigen Schicht  $d = 4 \text{ nm}$  bestimmt wird (Gleichung 2.64 Abschnitt 2.7). Die Dicke der leitfähigen Akkumulationsschicht entspricht etwa drei Monolagen im Rubren-Kristall [7, 159, 160]. Damit liegt die effektive Masse von Löchern in der ab-Ebene eines Rubren-Kristalls zwischen  $1,8 m_e$  (F021) und  $1,9 m_e$  (F022). Diese Werte stimmen im Rahmen der Genauigkeit mit einer abgeschätzten effektiven Masse von etwa  $2 m_e$  [161] überein.

Mit der effektiven Masse und der Lebensdauern, die über die Kurvenanpassung  $\tau = 1/(2\pi c\gamma)$  ( $\tau = 9,2 \text{ fs}$  (F021), bzw.  $\tau = 8,8 \text{ fs}$  (F022)) bestimmt wird, lässt sich die Beweglichkeit der Löcher berechnen (Gleichung 2.9 Abschnitt 2.2). Für Löcher in der ab-Ebene von Rubren-Kristallen ergibt sich aus den spektroskopischen Messungen in der vorliegenden Arbeit eine Beweglichkeit zwischen  $8,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (F022) und  $8,9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (F021). Vierpunktmessungen der Leitfähigkeit an PPX-Rubren-OFETs führen auf einen sehr ähnlichen Wert für die Beweglichkeit von  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37]. Wegen  $\sigma_{DC} = eN\mu$  stimmt damit die spektroskopisch bestimmte DC-Leitfähigkeit mit der DC-Leitfähigkeit aus der Messungen der FET-Charakteristik überein.

Das Maximum der gemessenen Transmissionsänderung  $1 - T_{acc}/T_{dep}$  stimmt mit der Transmissionsänderung  $1 - T(\sigma_{dc})$  überein, die der DC-Leitfähigkeit entspricht (Abbildung 5.7), genau so wie es für eine Drude-Anregung zu erwarten ist. Die DC-Leitfähigkeit, bzw. Beweglichkeit aus den Vierpunktmessungen in der Literatur [37] führt zu einer präziseren Übereinstimmung, als die DC-Leitfähigkeit, bzw. Beweglichkeit aus den Zweipunktmessungen an Probe F022, da die Zweipunktmessungen nur eine untere Grenze für die DC-Leitfähigkeit, bzw. Beweglichkeit ergeben (Abschnitt 4.3.3).

Hüpftransport würde im Gegensatz dazu zu einer größeren Transmissionsänderung bei hohen Frequenzen als bei niedrigen führen, weil die Leitfähigkeit mit der Frequenz ansteigt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Genauso wenig kann die beobachtet Änderung der Transmission durch einen Lorentz-Oszillator (mit Eigenfrequenz  $\nu_0 > 0 \text{ cm}^{-1}$ ) verursacht werden. Ein Lorentz-Oszillator zeigt im DC-Fall ( $\nu = 0 \text{ cm}^{-1}$ ) eine deutlich geringer Leitfähigkeit und führt damit auch zu einer deutlich geringer Änderung der Transmission, als in der Nähe seiner Eigenfrequenz ( $\nu \approx \nu_0$ ) (Abschnitt 2.1.3). Dass die Transmissionsänderung im DC-Fall und das Maximum der Transmissionsänderung den gleichen Wert annehmen, zeigt somit, dass die Ladungsträger quasi-freie sind und damit der Transport im Rubren-Molekülkristall bandartigen verläuft.

# 6 Diskussion der Bandtransport-Hypothese

Die These, dass Bandtransport in organischen Molekülkristallen bei Raumtemperatur vorliegt, ist umstritten [8–11]. Auf Basis der Messergebnisse der vorliegenden Arbeit gelingt es wesentliche Einwände gegen die Bandtransport-Hypothese zu entkräften.

## 6.1 Kritik an der Bandtransport-Hypothese bei Molekülkristallen

Im Molekülkristall sind die Ladungsträger stark an das Molekül gebunden und daher sollte die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Bildung von Polaronen führen. Die Bandbreite für das Polaron nimmt mit zunehmender Temperatur ab, bis der Ladungsträger lokalisiert wird (Abschnitt 2.4.2). Ist die Bandbreite gering, so muss die Lebensdauer des Ladungsträgers im Transportzustand groß sein, sonst würde die Unschärferelation verletzt [71]. Ein zweites Konsistenzkriterium für die Bandtransport-Hypothese fordert, dass die mittlere freie Weglänge größer als der Gitterabstand sein sollte [71].

### 6.1.1 Polaron-Bandbreite

Polaron-Bandbreiten in Naphthalin, Anthracen und Tetracen wurden von Hannewald et al. mit einem erweiterten Holstein-Polaronen-Modell berechnet [10, 38] (Abschnitt 2.4). Für eine grobe Rechnung soll der Wert für Tetracen ( $W_b = 90$  meV) benutzt werden, da die Wellenfunktionen des HOMO und des LUMO in Tetracen und im Rückgrat des Rubren sehr ähnlich sind [39] und die Kopplung zwischen den HOMOs zweier benachbarter Moleküle vergleichbar stark ist [9, 39].

Das Produkt aus der hier gemessenen Lebensdauer in Rubren und der Polaron-Bandbreite von Tetracen ist mit  $9 \text{ fs} \cdot 0,09 \text{ eV} = 8,1 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$  größer als  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$ . Damit wird die Unschärferelation eingehalten, und die Annahme von Bandtransport ist in diesem Punkt widerspruchsfrei.

Wird die mittlere freie Weglänge mit der Banddispersion aus der Näherung starker Bindung abgeschätzt (Gleichung 2.16, Abschnitt 2.2.3), so ist  $\ell_{\text{free}}$  mit 0,6 Gitterkonstanten zu kurz für das Bild eines freien Teilchens. In diese Abschätzung geht die berechnete Bandbreite von 90 meV, die Gitterkonstante 1,44 nm (Abschnitt 3.1), sowie die Lebensdauer von 9 fs und die effektive Masse von 1,9  $m_e$  (Abschnitt 5.3.2) ein. Auch die Abschätzung aus der thermischen Geschwindigkeit führt mit 0,8 Gitterkonstanten bei 300 K auf einen zu geringen Wert für die mittlere freie Weglänge (Gleichung 2.17, Abschnitt 2.2.3). Da die Löcher in Rubren sich nach dem Drude-Modell wie quasi-freie Teilchen verhalten (Abschnitt 5.3), muss die Bandbreite in Rubren deutlich größer sein als in Tetracen. Folglich muss die Elektron-Phonon-Kopplung in Rubren schwächer sein als in Tetracen.

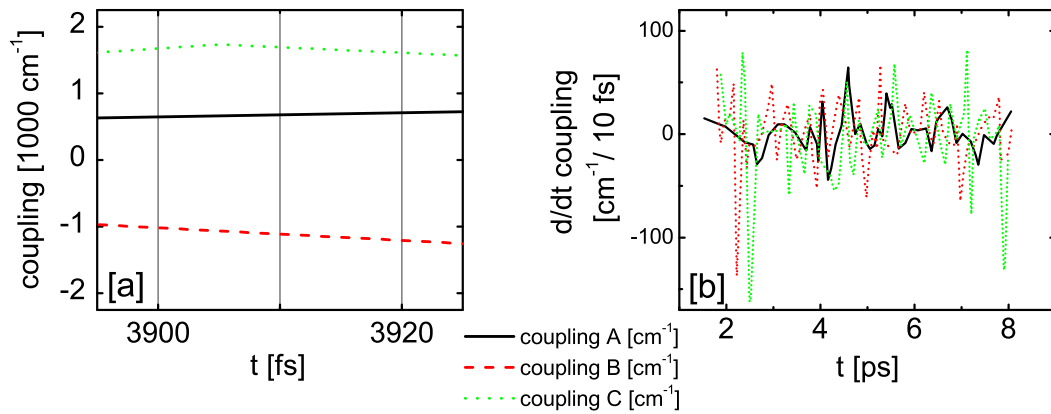
Nimmt ein Rubren-Molekül ein Loch auf, so wird seine Molekülstruktur verändert. Die mit der Strukturänderung verbundene Reorganisationsenergie eines isolierten Moleküls ist mit 159 meV moderat, was für eine schwache Elektron-Phonon-Kopplung spricht [39]. In einem typischen Material für Hüpftransport wie N,N',-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) ist die Reorganisationsenergie mit 290 meV deutlich größer. Auch sollte im Rubren-Kristall die Reorganisationsenergie geringer sein als bei einem isolierten Molekül, weil die Schwingungen der Phenyl-Seitengruppen des Rubrens behindert werden [39].

Auch das Maximum um  $475 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der Akkumulationschicht des Rubren-OFETs spricht für eine schwache Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Wird das Maximum von der Anregung aus dem polaronischen Zustand hervorgerufen, so hat das Polaron eine Polaronenergie von nur  $W_p = 30 \text{ meV}$  (Abschnitt 5.2). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich in Rubren Polaronen formen. Diese Polaronen habe in diesem Fall eine geringe Polaronbindungsenergie und die Löcher werden bei Raumtemperatur nicht lokalisiert.

## 6.1.2 Fluktuationen der Überlapp-Integrale

Moleküldynamik-Simulationen eines Pentacen-Kristalls zeigen, dass die Überlapp-Integrale über etwa 100 K möglicherweise thermisch so stark fluktuieren, dass kein Bandtransport zustande kommen kann (vgl. Abschnitt 2.2.5) [40]. Da die Kopplung (Transferintegral) in Rubren-Kristallen ähnlich stark wie in Pentacen ist (z. B. in a-Richtung mit  $800 \text{ cm}^{-1}$  [39]), sollten auch bei Rubren die Fluktuationen den Bandtransport stören.

Betrachtet man die berechneten Fluktuation der Kopplung [40] genauer (Abbildung 6.1), so erkennt man, dass sich während der Lebensdauer des Transportzustandes (ca. 10 fs) die Kopplung meist nur um etwa 5 % bis 10 % verändert.



**Abbildung 6.1:** [a] Innerhalb der Lebensdauer des Transportzustandes (ca. 10 fs) ändert sich die Kopplung zwischen benachbarten Pentacen-Molekülen nur wenig (vgl. Abbildung 2.5, Daten aus [40]). [b] Die erste Zeitableitung der Kopplungsfluktuationen aus Abbildung 2.5 zeigt, dass die Fluktuationen innerhalb der Lebensdauer des Transportzustandes von etwas 10 fs meist wesentlich kleiner als die Kopplung sind. A, B, C bezeichnen die Richtungen zu den benachbarten Pentacen-Molekülen (vgl. Abbildung 2.5).

Da die Bandbreite proportional zur Kopplung, bzw. dem Überlapp ist (vgl. Abschnitt 2.2.3), ändert sich die Bandbreite innerhalb der Lebensdauer des Transportzustandes nicht stark genug um bandartigen Transport sicher zu unterbinden. Fluktuation der Überlapp-Integrale (dynamische Unordnung) können jedoch als Streumechanismus die Lebensdauer und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Raumtemperatur nach oben begrenzen.

## 6.2 Widerspruchsfreiheit der Bandtransport-Hypothese bei Rubren

Polaronische Effekte und Überlapp-Fluktuationen sind in Rubren zu klein, um Bandtransport zu unterbinden (Abschnitt 6.1). Auch ohne diese Effekte könnte die Bandbreite zu gering für Bandtransport von Löchern bei Raumtemperatur sein. Cheng et al. haben gezeigt, dass bei Naphthalin-Kristallen nur unterhalb von 150 K die Annahme von Bandtransport im Einklang mit der Unschärferelation steht und die mittleren freien Weglänge den Gitterabstand übertrifft [9] (Abschnitt 2.2.2).

Für bandartigen Transport in Rubren bei Raumtemperatur spricht die günstige Lage der Rubren-Moleküle im Kristall [39]. Sie sind nicht entlang ihrer Querachse zueinander verschoben (siehe auch Abbildung C.1). Die Verschiebung entlang ihrer Längsachse ist so groß, dass das Transferintegral ein Ma-

ximum erreicht. Damit wird die elektronische Kopplung stark. Im Gegensatz dazu sind Tetracen- und Pentacen-Moleküle entlang ihrer Querachse verschoben, was den Überlapp reduziert.

Für Rubren-Kristalle wurde von da Silva et al. [39] mit Hartree-Fock- und Dichtefunktional-Bandstrukturrechnungen eine Bandbreite von  $W_b = 341$  meV für Löcher in a-Richtung bei etwa 0 K bestimmt. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Bandbreiten in Anthracen, Naphthalin, Tetracen und Pentacen aus Hartree-Fock- und DFT-Rechnungen [9, 68]. Wird diese Bandbreite in die Abschätzung der mittleren freien Weglänge aus der Banddispersion eingesetzt (Gleichung 2.16), dann beträgt die mittlere freie Weglänge 2,3 Gitterkonstanten (Gitterkonstante 1,44 nm, Abschnitt 3.1). Für die Lebensdauer und die effektive Masse werden dabei die Werte aus der Drude-Kurvenanpassung zu Grunde gelegt (9 fs,  $1,9 m_e$ , Abschnitt 5.3.2). Aus der thermischen Geschwindigkeit abgeschätzt, entspricht die mittlere freie Weglänge 1,6 Gitterkonstanten (Gleichung 2.17). Die mittlere freie Weglänge ist größer als die Gitterkonstante und das Konsistenzkriterium wird somit erfüllt. Das Produkt aus der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Lebensdauer und der Bandbreite von da Silva et al. ist mit  $9 \text{ fs} \cdot 0,34 \text{ eV} = 3,1 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$  deutlich größer als  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$ . Damit besteht kein Widerspruch zur Annahme von Bandtransport.

Die Abschätzung zeigt, dass die Annahme von Bandtransport von Löchern in Rubren bei Raumtemperatur in Einklang mit der Unschärferelation und dem Bild der mittleren freien Weglänge steht. Die mittlere freie Weglänge ist jedoch gering, und die Bildung von Polaronen kann nicht ausgeschlossen werden. Daher ist zu erwarten, dass das Bändermodell den Transport nicht vollständig beschreibt und sowohl Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als auch Fluktuationen in die Beschreibung integriert werden müssen. Die Drude-Anregung im Spektrum kann nur mit quasi-freier Bewegung der Löchern in Energiebändern erklärt werden, so dass der Transport zumindest bandartig sein muss.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, das Verständnis des Ladungstransport in Molekülkristallen zu verbessern, insbesondere zu klären, ob bei Raumtemperatur Löcher sich quasi-frei bewegen und der Transport in Energiebändern stattfindet. Diese Fragestellung wurde an Tetracen- und Rubren-Molekülkristallen untersucht, wobei mit den Einkristallen organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs) hergestellt wurden.

Aus der Messungen raumladungsbegrenzter Ströme (SCLC) und des Feldefektes an diesen Proben wurde eine untere Grenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Fallkonzentration in Rubren- und Tetracen-Kristallen bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Infrarot-Spektren der Akkumulationsschicht in einem einkristallinen OFET aufgenommen.

Es gelang, die schwache Änderung der Transmission nachzuweisen, die durch die Ladungsträger hervorgerufen wird. Bei Raumtemperatur liegt die Transmissionsänderung im untersuchten Frequenzbereich zwischen  $200\text{ cm}^{-1}$  und  $6000\text{ cm}^{-1}$  lediglich in der Größenordnung von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$ .

Auf Basis der SCLC-Messungen wurde in den Tetracen-Kristallen ein diskretes Fallenniveau mit einer Falltiefe von  $E_t \approx 340\text{ meV}$  nachgewiesen und die Fallendichte auf  $n_t \approx 4 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Einkristalle aus Rubren zeigen ein Fallenniveau mit der Falltiefe  $E_t \approx 380\text{ meV}$  und einer Konzentration um  $n_t \approx 2 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$ .

Die untere Grenze für die Löcherbeweglichkeit in der ab-Ebene, aus den FET-Messungen in Zweipunktgeometrie, liegt in Tetracen bei  $0,8\text{ cm}^2/\text{Vs}$  und in Rubren bei  $6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die FET-Charakteristik der Rubren-OFETs ist unter einer Belastung mit einer Gate-Spannung von bis zu  $\pm 300\text{ V}$  über 11 Stunden stabil. Damit erfüllen die Rubren-OFETs eine wesentliche Voraussetzung für die spektroskopischen Messungen.

Das Infrarot-Spektrum der Akkumulationsschicht in einem Rubren-OFET zeigt eine Drude-Anregung, zwei breite Maxima und viele schmale Maxima von denen eines um  $475\text{ cm}^{-1}$  in der Intensität stärker auftritt. Die breiten Maxima bei  $2190\text{ cm}^{-1}$  ( $272\text{ meV}$ ) und  $2940\text{ cm}^{-1}$  ( $365\text{ meV}$ ) lassen sich Fallenniveaus zuordnen, und zwar dem in den SCLC-Messungen hier nachgewiesenen mit  $E_t \approx 380\text{ meV}$  und einem in der Literatur [35, 36] beschriebenen mit  $E_t \approx 270\text{ meV}$ .

Die Vibrationsmoden eines Teils der Moleküle in der Akkumulationsschicht



sind in der Energie verschoben und die Symmetrie der Moleküle ist verändert, weil diese Moleküle als Kation vorliegen. Beide Effekte führen zu einer Vielzahl an schmalen Maxima im Spektrum.

Auf Grund der starken Bindung des Ladungsträgers an das Molekül wird die Bildung von Polaronen erwartet. Das schmale Maximum um  $475 \text{ cm}^{-1}$  wird vermutlich durch die Anregung aus dem polaronischen Zustand verursacht. Die zugehörige Polaronbindungsenergie  $W_p \approx 30 \text{ meV}$  ist zu schwach um quasi-freien Transport bei Raumtemperatur zu unterbinden.

Das Drude-Modell kann mit einer Plasmafrequenz von  $\nu_p \approx 415 \text{ cm}^{-1}$  und eine Streurrate von etwa  $\gamma \approx 590 \text{ cm}^{-1}$  an das Spektrum angepasst werden. Die Plasmafrequenz entspricht einer effektiven Masse von  $m_{\text{eff}} \approx 1,9$  Elektronenmassen. Aus Streurrate  $\gamma = 1/(2\pi c\tau)$ , bzw. der Lebensdauer von  $\tau = 9 \text{ fs}$  und der effektiven Masse folgt eine Beweglichkeiten von etwa  $8\text{-}9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\mu = e\tau/m_{\text{eff}}$ ), die nur wenig über der unteren Grenze für die Beweglichkeit aus den FET-Messungen liegt. Das bedeutet, dass die spektroskopisch bestimmte Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen der Leitfähigkeit aus DC-Messungen entspricht, was zeigt, dass das Drude-Modell die Spektren sehr gut beschreibt.

Die effektive Masse, die in der vorliegenden Arbeit aus der Drude-Kurvenanpassung ermittelt wurde, liegt mit  $1,9$  Elektronenmassen im erwarteten Wertebereich [68, 145]. Die Beweglichkeit aus den spektroskopischen Messungen in der vorliegenden Arbeit entspricht der intrinsischen Beweglichkeit von  $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aus Vierpunktmessungen an vergleichbaren Rubren-OFETs [37].

Auf Basis der spektroskopisch bestimmten Lebensdauer des Ladungsträgers im Transportband lassen sich zwei Einwände gegen die Annahme von Bandtransport in Rubren-Molekülkristallen entkräften. Durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung kann die Bandbreite nicht so stark absinken, dass die Ladungsträger bei Raumtemperatur lokalisiert werden. Fluktuationen des Überlapps, wie sie in Moleküldynamik-Simulationen auftreten, können den Bandtransport nicht unterbinden, da sie auf einer zwei bis drei Größenordnung größeren Zeitskala ablaufen, als der Bandtransport mit der Lebensdauer von etwa  $9 \text{ fs}$ .

Die gemessene Lebensdauer erfüllt zusammen mit der Breite des relevanten Transportbandes im Rubren von  $W_b = 341 \text{ meV}$  aus Bandstrukturrechnungen [39] die Unschärferelation. Die mittlere freie Weglänge, abgeschätzt aus Lebensdauer, effektiver Masse und Bandbreite, ist größer als eine Gitterkonstante. Damit sind bei Rubren beide Konsistenzkriterien für die Annahme von Bandtransport erfüllt.

In den Spektren der Akkumulationsschicht in Rubren-OFETs tritt klar eine Drude-Anregung zu Tage. Die Annahme von Bandtransport führt nicht zu Widersprüchen. Folglich bewegen sich die Löcher in der ab-Ebene von Rubren-Einkristallen bei Raumtemperatur quasi-frei in Energiebändern.

Die differenzielle Spektroskopie an der Akkumulationsschicht eines Rubren-OFETs ermöglichte quasi-frei Ladungsträger und damit bandartigen Transport auch unter dem Einfluss von Fallen nachzuweisen und hat sich so als Methode bewährt. Die Methode hat das Potenzial das Verständnis des Ladungstransport in organischen Materialien deutlich zu verbessern, da mit ihr die Lebensdauer des Transportzustandes, die Polaronenergie und die Vibrationsmoden im Kation untersucht werden können.

Für spektroskopische Messungen an Rubren-OFETs bieten sich noch einige Optionen. Die Messungen der differentiellen Transmission im THz-Bereich würde die Genauigkeit der Drude-Kurvenanpassung erhöhen. Messreihen mit niedriger Auflösung bei verschiedenen Gate-Spannungen ermöglichen es die Abhängigkeit der Transmission von der Ladungsträgerdichte quantitativ zu untersuchen und damit die effektive Masse präziser zu bestimmen. Mit temperaturabhängigen Transmissionsspektren können Vibrationen und polaronische Anregungen genauer untersucht und besser verstanden werden.

Die organischen Molekülkristalle empfehlen sich als Untersuchungsobjekt, da der Ladungstransport in ihnen im Bereich des Übergangs zwischen bandartigem und Hüpftransport abläuft und mit ihnen Polaronen studiert werden können. Es liegt nahe die differenzielle Transmissionsspektroskopie auf verwandte Polyacene oder Polyacenderivate auszuwenden. Pentacen weckt allgemein großes Interesse wegen der hohen Beweglichkeit in dünnen Filmen und seines Potenzials für Anwendungen. Zu Naphthalin existieren präzise Flugzeitmessungen der Beweglichkeit und Rechnungen zu Eigenschaften, wie z. B. der Bandstruktur. Diindenoperylen ist weniger oxidationsempfindlich als viele andere Polyacene oder Polyacenderivate und wäre daher interessant für Forschung und Anwendung. Um den Anteil an Oxidationsprodukten weiter zu senken, könnten die Proben in einer Glovebox präpariert werden, wie es bei organischen Leuchtdioden üblich ist [41].

# A Berechnung der Stromdichte raumladungsbegrenzter Ströme an der Oberfläche

Bei raumladungsbegrenzten Strömen an der Oberfläche liegen die Kontakte an der Oberseite des Kristalls (Abbildung 2.10b).

Für die Berechnung der Stromdichte nahm Geurst an, dass der Strom nur in einer infinitesimal dünnen Schicht fließt [5, 162]. Da der Diffusionsstrom viel kleiner als der Driftstrom ist, muss nur der Driftstrom berücksichtigt werden. Damit gilt für die zweidimensionale Stromdichte  $j_{2d}$  in Abhängigkeit von der Flächenladungsdichte  $\rho_{2d}$ , der Driftgeschwindigkeit  $v_D$ , der Beweglichkeit  $\mu$  und dem elektrischen Feld entlang des Stromflusses  $E_x$ :

$$j_{2d} = \frac{I}{A} = \rho_{2d} v_D = \rho_{2d} \mu E_x \quad . \quad (\text{A.1})$$

Die Flächenladungsdichte wird mittels des Satzes von Gauß berechnet. Weil die Ladungsträgerschicht infinitesimal dünn ist, liefern nur die Komponenten nach oben  $D_y^{(+)}$  und nach unten  $D_y^{(-)}$  der elektrischen Flussdichte einen Beitrag. Ist die Ladungsdichte konstant über die Fläche  $A$  verteilt, so gilt für die Ladung  $Q$ :

$$Q = \int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{A} = D_y^{(+)} A - D_y^{(-)} A + 0 \quad . \quad (\text{A.2})$$

Da die elektrische Flussdichte an der Ober- und Unterseite symmetrisch ist ( $D_y^{(+)} = -D_y^{(-)}$ ), erhält man für die Flächenladungsdichte Gleichung A.3. Die Ladungsdichte ohne Feld, z. B. die von Fallen, wird durch

$$\rho_{2d} = \frac{Q}{A} = D_y^{(+)} - D_y^{(-)} + \rho_0 = 2D_y^{(+)} + \rho_0 \quad (\text{A.3})$$

berücksichtigt. Aus der Flussdichte wird das Feld nach  $E_y = D_y^{(+)} / (\epsilon \epsilon_0)$  berechnet. Für die zweidimensionale Stromdichte gilt dann:

$$j_{2d} = 2\epsilon_0 \epsilon \mu \left( E_y + \frac{\rho_0}{2\epsilon_0 \epsilon} \right) E_x \quad . \quad (\text{A.4})$$

An den metallischen Elektroden, d. h. für  $x$  außerhalb des Intervalls von  $-L/2$  bis  $+L/2$ , gilt die Randbedingung  $E_x = 0$ , weil die tangentielle Komponente des Feldes verschwindet. Geurst hat gezeigt, dass für die Strom-Spannungsabhängigkeit die transzendente

$$\ln \left[ 1 - \frac{\mu\rho_0 U}{Lj_{2d}} \right] + \left( 1 + \frac{\pi\rho_0 L}{4\epsilon\epsilon_0 U} \right) \left( \frac{\mu\rho_0 U}{Lj_{2d}} \right) = 0 \quad (\text{A.5})$$

gilt. Eine Entwicklung der transzendenten Gleichung für große  $4\epsilon\epsilon_0 U/(\pi\rho_0 L)$  führt auf

$$j_{2d} \simeq \frac{2}{\pi} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^2} \propto E^2 \quad . \quad (\text{A.6})$$

Die Flächenstromdichte steigt quadratisch mit dem Quotienten aus angelegter Spannung  $U$  und Kontaktabstand  $L$  an, bzw. mit dem elektrischen Feld  $E := E_x$  zwischen den Kontakten entlang der  $x$ -Richtung (siehe Abbildung 2.11). Begrenzen die Kontakte den Strom, z. B. weil sich eine Schottky-Barriere ausbildet, dann ist die Stromdichte unabhängig vom Kontaktabstand.

Liegt die Kristalldicke in der Größenordnung des Kontaktabstands oder darüber, dann ist die Annahme einer zweidimensionalen Schicht keine gute Näherung. Für diesen Fall hat Bergemann die Flächenstromdichte in einer unendlich ausgedehnten Halbebene in einem isotropen Medium simuliert und einen Vorfaktor von 0,28 statt  $2/\pi \simeq 0,64$  berechnet [163].

# B Modell und Formeln für organische Feldeffekt-Transistoren

## B.1 Berechnung des Strom-Spannungs-Verhaltens

Die Berechnung des Stroms zwischen Source- und Drain-Elektrode in einem Feldeffekt-Transistor nimmt das ohmsche Gesetz

$$j_D = \sigma_{2d} E_D = en\mu E_D \quad \text{mit} \quad E_D = \frac{U_D}{L} \quad (\text{B.1})$$

für die zweidimensionale Stromdichte im Halbleiter  $j_D$  ( $[j_D] = A/m$ ) zum Ausgangspunkt. Das elektrische Feld zwischen der Source- und Drain-Elektrode  $E_D$  ist der Quotient aus der Spannung  $U_D$  zwischen den Elektroden und dem Elektrodenabstand  $L$  (Abbildung 2.12b).

Die zweidimensionale Leitfähigkeit  $\sigma_{2d}$  im ohmschen Gesetz wird von der Flächenladungsdichte im Kanal  $\rho_{2d} = en$  bestimmt, da die Beweglichkeit  $\mu$  als konstant angenommen wird. Im OFET werden Mehrheitsladungsträger angesammelt (Akkumulation). Daher bildet sich keine Verarmungsschicht (depletion layer) im Halbleiter aus, wie sie im MOSFET (metal oxide semiconductor field-effect transistor) berücksichtigt werden muss.

Die Flächenladungsdichte der Löcher im Kanal  $en$  wird vom Potenzial im Kanal  $U(y)$  und der Kapazität pro Fläche des Kondensators  $c_i$  bestimmt:

$$ne = c_i U(y) = c_i [U_G - U_{th} - \varphi(y)] \quad \text{mit} \quad c_i = \epsilon_0 \frac{\epsilon_i}{d_i} \quad (\text{B.2})$$

Der Plattenabstand des Kondensators ist  $d_i$  und die Dielektrizitätskonstante des Isolators beträgt  $\epsilon_0 \epsilon_i$ . Mit der Source-Elektrode als Bezugspotenzial setzt sich das Potenzial im Kanal  $U(y)$  aus der Spannung zwischen Source- und Gate-Elektrode  $U_G$  (Gate-Spannung), der Schwellenspannung  $U_{th}$  und dem Potenzial  $\varphi(y)$  zusammen. Das Potenzial  $\varphi(y)$  wird durch die Spannung zwischen Source- und Drain-Elektrode  $U_D$  (Drain-Spannung) verursacht. Die Schwellenspannung berücksichtigt Potenziale von geladenen Fallenzuständen oder eine

Potenzialbarriere, die durch einen Schottky-Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrode hervor gerufen wird.

Wird das ohmsche Gesetz (Gleichung B.1) entlang der  $z$ -Achse von 0 bis  $W$  unter Berücksichtigung der Ladungsdichte (Gleichung B.2) integriert, so gilt für den Strom  $I_D$  zwischen Source- und Drain-Elektrode:

$$I_D = \mu \epsilon_0 \frac{\epsilon_i W}{d_i L} U_D [U_G - U_{th} - \varphi(y)] \quad . \quad (\text{B.3})$$

Das Potenzial  $\varphi(y)$  soll genähert linear von 0 auf  $U_D$  steigen („gradual channel approximation“). Die Integration des Drain-Stroms in Gleichung B.3 über  $\varphi$  führt auf:

$$I_D U_D = \mu \epsilon_0 \frac{\epsilon_i W}{d_i L} U_D \left[ U_G U_D - U_{th} U_D - \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (\text{B.4})$$

und

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L} \left( U_G - U_{th} - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad \text{mit} \quad c_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d_i} \quad . \quad (\text{B.5})$$

Erste Modelle die speziell für OFETs entwickelt wurden basieren auf dem Variable-Range-Hopping-Modell [113] oder dem Multiple-Trapping-Modell [78, 79].

## B.2 Feldeffekt-Transistor-Formeln

Der Drain-Strom  $I_D$  in einem OFET steigt in guter Näherung mit der Gate-Spannung  $U_G$  und der Drain-Spannung  $U_D$  nach:

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L} \left( U_G - U_{th} - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad \text{mit} \quad c_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d_i} \quad . \quad (\text{B.6})$$

In dieser Gleichung steht  $\mu$  für die Beweglichkeit,  $W$  und  $L$  für die Kanalbreite und länge,  $d_i$  und  $\epsilon_i$  für die Dicke und die Dielektrizitätskonstante des Isolators und  $U_{th}$  für die Schwellenspannung.

Im linearen Grenzfall ( $U_G \gg U_D$ ) gilt für den Drain-Strom

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L} (U_G - U_{th}) U_D \quad (\text{B.7})$$

und in Sättigung ( $U_G - U_{th} \leq U_D$ )

$$I_{D,sat} = \mu c_i \frac{W}{L} \frac{1}{2} U_{D,sat}^2 = \mu c_i \frac{W}{L} \frac{1}{2} (U_G - U_{th})^2 \quad . \quad (\text{B.8})$$

Sind die Kontakte nicht ohmsch, so fällt am Kontaktwiderstand  $R_C$  eine Spannung  $U_C$  ab und es gilt nach Horowitz

$$I_D = \mu c_i \frac{W}{L-d} (U_G - U_{th}) U_D - \frac{U_D^2}{2} - \left[ (U_G - U_{th}) U_C - \frac{U_C^2}{2} \right] , \quad (\text{B.9})$$

wenn die Dicke der leitfähigen Schicht  $d$  viel kleiner als die Kanallänge ist ( $d \ll L$ ) [7].

### Beweglichkeit $\mu$

Die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich aus dem linearen Grenzfall (Gleichung B.7) oder aus der Sättigung (Gleichung B.8) bestimmen. Für den linearen Fall gilt

$$\mu_{FET} = \frac{L}{W} \frac{1}{U_d c_i} \left| \frac{\partial I_d}{\partial U_g} \right|_{U_d=const} \quad \text{aus} \quad \left| \frac{\partial I_d}{\partial U_g} \right|_{U_d=const} = \frac{W}{L} \mu c_i U_d \quad (\text{B.10})$$

und für die Sättigung

$$\mu_{FET} = \frac{I_{D,sat}}{U_{D,sat}^2} \frac{2L}{c_i W} = \frac{I_{D,sat}}{(U_G - U_{th})^2} \frac{2L}{c_i W} \quad \text{mit} \quad U_{D,sat} = U_G - U_{th} \quad (\text{B.11})$$

Die Werte aus der Sättigung können leicht von denen aus dem linearen Fall abweichen, da Gleichungen B.10 und B.11 Näherungslösungen sind.

### Schwellenspannung $U_{th}$

Die Schwellenspannung oder Schwellspannung  $U_{th}$  ist ein Maß für die Gate-Spannung, ab der der Feldeffekt eintritt, bzw. ab der die Leitfähigkeit des Kanals die Leitfähigkeit des Volumens übersteigt. Bei Löcherleitung (p-Halbleiter) entspricht eine kleinere Schwellenspannung ( $U_{th} < 0$ ) einer größeren Schwelle, da der Strom ein negatives Vorzeichen hat. Aus Gate-Sweeps im linearen Falle berechnet man  $U_{th}$  nach

$$U_{th} = U_G - \frac{L}{\mu c_i W} \frac{I_D}{U_D} \quad (\text{B.12})$$

und aus der Sättigung nach

$$U_{th} = U_G - \sqrt{I_{D,sat} \frac{2L}{\mu c_i W}} . \quad (\text{B.13})$$

Mit Gleichung B.14 kann man eine obere Grenze für die Fallendichte berechnen (mit  $[\rho_{2d}] = \text{A s cm}^{-2}$  und  $[c_i] = \text{A s cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ ). Die Abschätzung basiert

auf der Annahme, dass die mit der Gate-Spannung angesammelten Ladungsträger zuerst alle Fallen füllen und dann die Besetzung des Transportbands erhöhen und damit die Leitfähigkeit des Kanals steigern. Die zweidimensionale Fallendichte

$$n_t = \frac{c_i U_{th}}{e} \quad \text{aus} \quad U_{th} = \frac{\rho_{2d}}{c_i} \quad (\text{B.14})$$

entspricht der Dichte der angesammelten Ladungsträger bei Erreichen der Schwellenspannung..

Diese Fallendichte ist eine obere Grenze für die am Transport beteiligten Fallen, da ein Teil der Schwellenspannung auch durch Kontakt-Barrieren verursacht werden kann und weil bei  $U_G = U_{th}$  etwas mehr Ladungsträger angesammelt werden, als Fallen vorhanden sind, wie der endliche Drain-Strom ( $I_D > 0$ ) bei  $U_G = U_{th}$  zeigt.

### Konduktanz, Transkonduktanz und Hub

In der Elektrotechnik sind die Parameter Kanal-Leitwert oder Konduktanz (channel conductance)  $g_d$  und Steilheit oder Transkonduktanz (transconductance)  $g_m$  verbreitet und in Veröffentlichungen über OFETs zu finden [55, 164, 165]. Für die Konduktanz gilt im linearen Grenzfall

$$g_{d,linear} = \left. \frac{\partial I_d}{\partial U_d} \right|_{U_g=const} = \frac{W}{L} c_i \mu (U_g - U_{th}) \quad (\text{B.15})$$

und in Sättigung

$$g_{d,sat} = 0 \quad \text{wegen} \quad I_{D,sat} = const \quad . \quad (\text{B.16})$$

Die Transkonduktanz wird im linearen Fall aus

$$g_{m,linear} = \left. \frac{\partial I_d}{\partial U_g} \right|_{U_d=const} = \frac{W}{L} c_i \mu U_d \quad (\text{B.17})$$

und in Sättigung aus

$$g_{m,sat} = \mu c_i \frac{W}{L} (U_G - U_{th}) \quad (\text{B.18})$$

berechnet.

Der Bereich unterhalb der Schwellenspannung wird durch den Hub oder Subthreshold-Swing  $S$  charakterisiert:

$$S = \ln(10) \left[ \frac{d \ln(I_D)}{d U_G} \right]^{-1} \quad . \quad (\text{B.19})$$



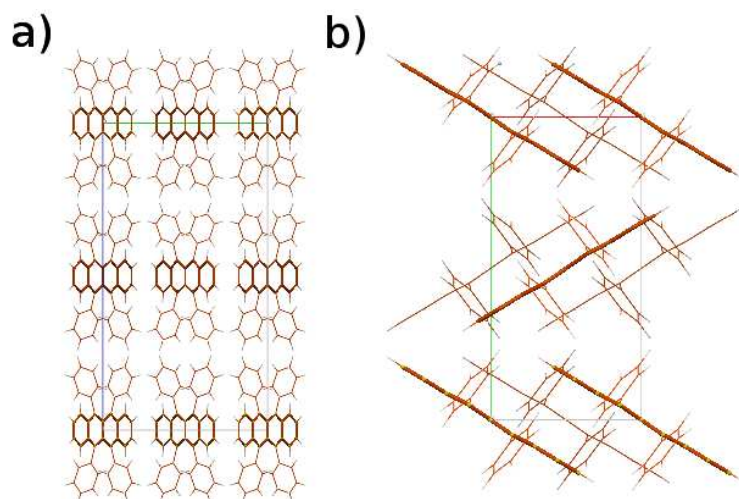
In der Literatur wird für den Subthreshold-Swing teilweise

$$S_{MOSFET} = const \ln(10) \frac{k_B T}{e} \quad (\text{B.20})$$

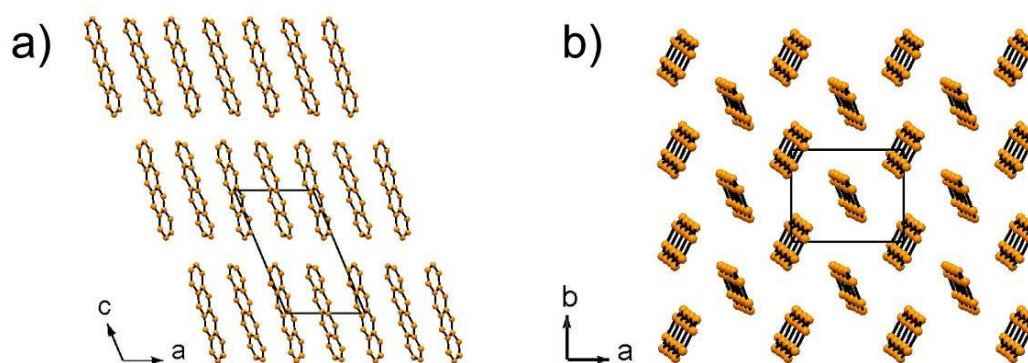
benützt. Dieser Zusammenhang gilt aber nur für MOSFETs, da er auf dem Diodenverhalten der p-n-Übergänge in den Kontakten des MOSFETs beruht [166].

Bei OFETs ist der Hub des Unterschwellenbereichs sowie die Schwellenspannung Gegenstand aktueller Forschung [7, 26, 167, 168].

## C Kristallstrukturen und Infrarot-Spektren



**Abbildung C.1:** Kristallstruktur von Rubren, [a] entlang der a-Richtung, [b] entlang der c-Richtung. (erstellt mit dem Programm Mercury 1.4 des Cambridge Crystallographic Data Centre).



**Abbildung C.2:** Kristallstruktur von Tetracen, [a] entlang der b-Richtung, [b] entgegen der c-Richtung. Die Einheitszelle ist jeweils eingezeichnet (Abbildung aus [27]).

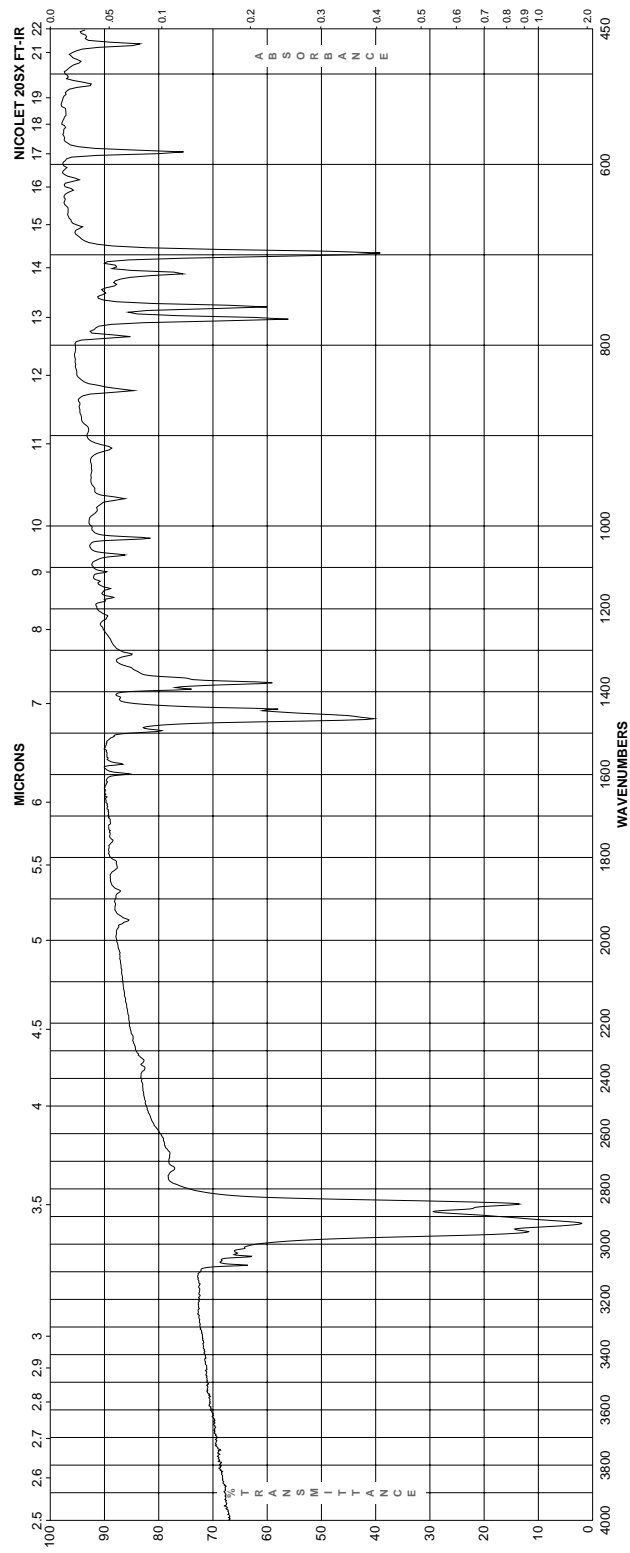


Abbildung C.3: FTIR-Spektrum Rubren [169].

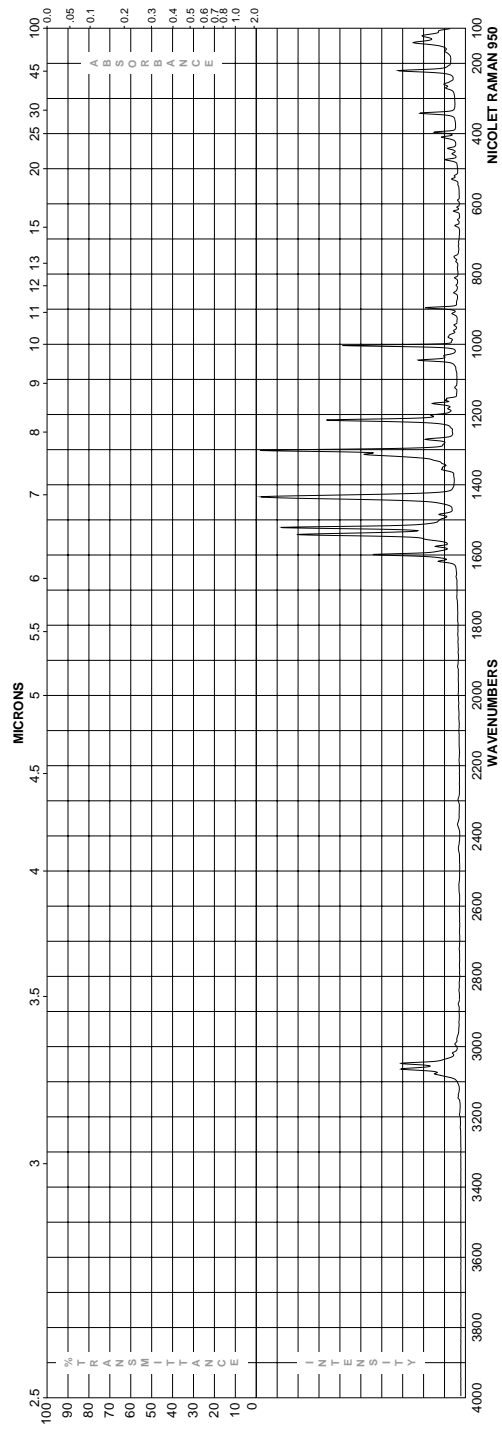


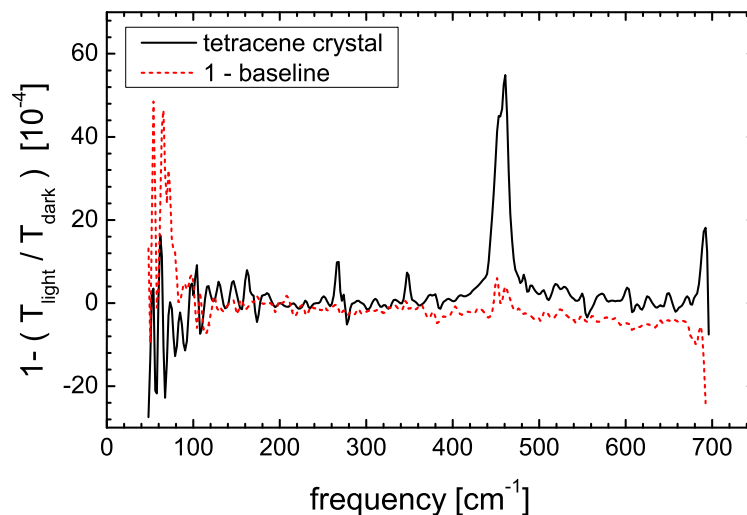
Abbildung C.4: Raman-IR-Spektrum Rubren [170].

## D Weitere Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe an Experimenten durchgeführt, die sich nicht als wesentlich für die Argumentation erwiesen haben. Die Arbeiten zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten für organische Filme sind in [136, 137] beschrieben. Zwei weitere Experimente sollen hier vorgestellt werden.

### D.1 Infrarot-Spektrum optisch angeregter Ladungsträger in Tetracen

Ladungsträger optische in das Transportband anzuregen ist für spektroskopische Transportmessungen eine alternative zur Akkumulation der Ladungsträger mit dem Feldeffekt [171, 172]. Zu diesem Zweck wurden hier differenzielle IR-Spektren eines Tetracen-Kristalls (auf Lochblende  $\varnothing$  2 mm) aufgenommen (Abbildung D.1), auf dem das Licht einer blauen Leuchtdiode (Nichita NS500S, 3460 mcd bei 470 nm) fokussiert worden war.



**Abbildung D.1:** Ein mit blauem Licht (470 nm) bestrahlter Tetracen-Kristall zeigt Maxima im differentiellen Transmissionsspektrum (Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , Si-Bolometer, Abtastrate 20 kHz, Messdauer  $T_{\text{light}}$ , bzw.  $T_{\text{dark}}$  jeweils 64 min).

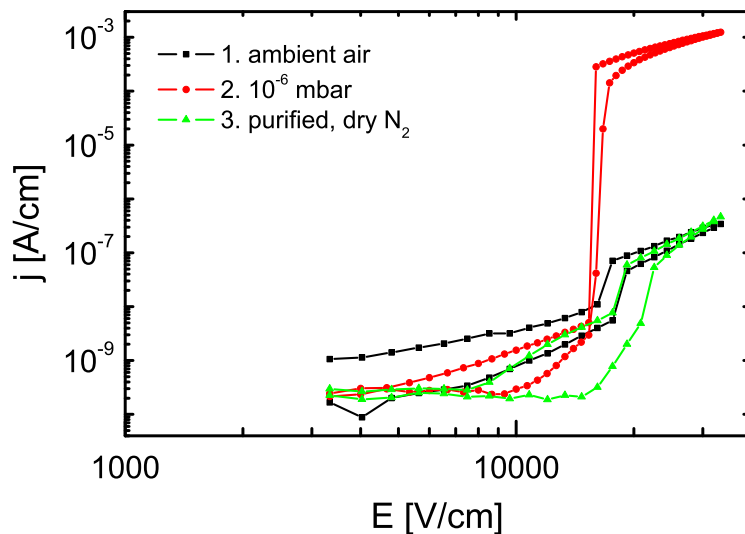
Das differenzielle Spektrum wurde nach

$$\frac{T_{\text{light}}}{T_{\text{dark}}} = \frac{\sum T_{\text{light},i}}{\sum T_{\text{dark},i}} \quad (\text{D.1})$$

berechnet ( $i = 1..8$ ) und für die Grundline wurde  $baseline = \sum(T_{\text{light},2n}/T_{\text{light},2n-1})$  angesetzt. Weil die Messungen an den Feldeffekt-Strukturen vielversprechender erschienen, wurden diese Messungen nicht weiter verfolgt.

## D.2 Vakuumströme bei der Messung raumladungsbegrenzter Ströme

Ziel dieses Experimentes war es die Transporteigenschaften an der Oberfläche der Tetracen-Kristalle zu verbessern. Dazu wurde ein Probenhalter gebaut mit dem die Kristalle in der Aufdampfanlage erhitzt und gekühlt ( $-15^{\circ}\text{C}$  bis  $+400^{\circ}\text{C}$ ) und ggf. die Kontakte in situ aufgebracht werden konnten. Beim Erhitzen im Vakuum sollten die verunreinigten obersten Schichten des Kristalls abdampfen und so die Transporteigenschaften sich verbessern.



**Abbildung D.2:** Raumladungsbegrenzte Ströme bei der Messung an der Oberfläche eines Tetracen-Kristalls (Kanallänge 0,3 mm, Kanalbreite 1,2 mm): Zuerst an Laboratmosphäre, dann im Vakuum und schließlich in wasserfreiem Stickstoff.

Bei einigen Proben stieg die Stromdichte nach dem evakuieren der Anlage um mehren Größenordnungen, fiel aber nach dem belüften der Kammer mit wasserfreiem Stickstoff-Gas (Reinheit 5.0) sofort wieder ab (Abbildung D.2).

Da in der Stickstoffatmosphäre weder Wasser noch Sauerstoff die Kristalloberfläche in kurzer Zeit verunreinigen können, kann der Stromanstieg nicht einer verbesserten Kristalloberfläche zugeschrieben werden. Eine mögliche Erklärung sind Gasentladungströme an der Oberfläche des Kristalls, die dort trotz des Kammerdrucks von  $10^{-6}$  mbar auftreten könnten, weil durch die Adsorptions- und Desorptions-Vorgänge der Druck lokal an der Kristalloberfläche höher sein könnte.

Diese Versuche zur Verbesserung der Transporteigenschaften wurden nicht weitergeführt, weil der Ansatz sich als zu aufwendig erwies.

# Literaturverzeichnis

- [1] J. BARDSLEY: *International OLED technology roadmap*, IEEE J Sel Top Quant **10**, 3 (2004).
- [2] C. D. DIMITRAKOPOULOS und D. J. MASCARO: *Organic thin-film transistors: A review of recent advances.*, IBM J Res Dev IBM **45**, 11 (2001).
- [3] M. VOGEL: *Gedrucktes Papier, statt gedruckter Buchstaben*, Physik Journal **6** Heft 2, 14 (2007).
- [4] INTEL CORPORATION: *Intel leap ahead - 2005 anual report* (2006).
- [5] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [6] M. SCHWOERER und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2005).
- [7] G. HOROWITZ: *Organic thin film transistors: From theory to real devices*, J Mater Res **19**, 1946 (2004).
- [8] W. WARTA und N. KARL: *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*, Phys Rev B **32**, 1172 (1985).
- [9] Y. C. CHENG, R. J. SILBEY, D. A. DA SILVA FILHO, J. P. CALBERT, J. CORNIL und J. L. BRÉDAS: *Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation*, J Chem Phys **118**, 3764 (2003).
- [10] K. HANNEWALD, V. M. STOJANOVIC, J. M. T. SCHELLEKENS, P. A. BOBBERT, G. KRESSE und J. HAFNER: *Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals*, Phys Rev B **69**, 075211 (2004).
- [11] L. GIUGGIOLI, J. D. ANDERSEN und V. M. KENKRE: *Mobility theory of intermediate-bandwidth carriers in organic crystals: Scattering by acoustic and optical phonons*, Phys Rev B **67**, 045110 (2003).
- [12] T. HOLSTEIN: *Studies of polaron motion part I. The molecular-crystal model*, Ann Phys-New York **8**, 325 (1959).



- [13] T. HOLSTEIN: *Studies of polaron motion part II. The “small“ polaron*, Ann Phys-New York **8**, 343 (1959).
- [14] I. G. AUSTIN und N. F. MOTT: *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*, Adv Phys **50**, 757 (2001), adv Phys 1969 reprinted.
- [15] K. HANNEWALD und P. A. BOBBERT: *Anisotropy effects in phonon-assisted charge-carrier transport in organic molecular crystals*, Phys Rev B **69**, 075212 (2004).
- [16] A. TROISI und G. ORLANDI: *Charge-transport regime of crystalline organic semiconductors: Diffusion limited by thermal off-diagonal electronic disorder*, Phys Rev Lett **96**, 086601 (2006).
- [17] B. HARTENSTEIN, H. BÄSSLER, A. JAKOBS und K. W. KEHR: *Comparison between multiple trapping and multiple hopping transport in a random medium*, Phys Rev B **54**, 8574 (1996).
- [18] A. KAMGAR, P. KNESCHAUREK, G. DORDA und J. F. KOCH: *Resonance spectroscopy of electronic levels in a surface accumulation layer*, Phys Rev Lett **32**, 1251 (1974).
- [19] P. KNESCHAUREK, A. KAMGAR und J. F. KOCH: *Electronic levels in surface space charged layers on Si(100)*, Phys Rev B **14**, 1610 (1976).
- [20] E. BATKE und D. HEITMANN: *Rapid-scan fourier transform spectroscopy of space charge layers in semiconductors*, Infrared Physics **24**, 189 (1984).
- [21] K. E. ZIEMELIS, A. T. HUSSAIN, D. D. C. BRADLEY, R. H. FRIEND, J. RÜHE und G. WEGNER: *Optical spectroscopy of field-induced charge in poly(3-hexyl thienylene)metal-insulator-semiconductor structures: Evidence for polarons*, Phys Rev Lett **66**, 2231 (1991).
- [22] P. J. BROWN, H. SIRRINGHAUS, M. HARRISON, M. SHKUNOVAND und R. H. FRIEND: *Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene)*, Phys Rev B **63**, 125204 (2001).
- [23] Y. Y. DENG und H. SIRRINGHAUS: *Optical absorptions of polyfluorene transistors*, Phys Rev B **72**, 045207 (2005).
- [24] V. PODZOROV, V. M. PUDALOV und M. E. GERSHENSON: *Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator*, Appl Phys Lett **82**, 1739 (2003).

- [25] R. W. I. DE BOER, M. E. GERSHENSON, A. F. MORPURGO und V. PODZOROV: *Organic single-crystal field-effect transistors*, Phys Status Solidi A **201**, 1302 (2004).
- [26] M. E. GERSHENSON, V. PODZOROV und A. F. MORPURGO: *Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors*, Rev Mod Phys **78**, 973 (2006).
- [27] J. NIEMAX: *Tetracen - Kristallzucht und elektronischer Transport*, Dissertation, Universität Stuttgart (2005).
- [28] M. FISCHER, M. DRESSEL, B. GOMPF, A. K. TRIPATHI und J. PFLAUM: *Infrared spectroscopy on the charge accumulation layer in rubrene single crystals*, Appl Phys Lett **89**, 182103 (2006).
- [29] S. HIRSCHMANN: Persönliche Mitteilung (2007).
- [30] U. GÖSCHEL und H. WALTER: *Surface film formation by chemical vapor deposition of di-p-xylylene: Ellipsometrical, atomic force microscopy, and x-ray studies*, Langmuir **16**, 2887 (2000).
- [31] H. STÖCKER: *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersicht*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2. Aufl. (1994).
- [32] M. TINKHAM: *Energy gap interpretation of experiments on infrared transmission through superconducting films*, Phys Rev **104**, 845 (1956).
- [33] M. DRESSEL und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids (Optical Properties of Electrons in Matter)*, Kap. 5. Metals, S. 92–104, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (2002).
- [34] M. DRESSEL und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids (Optical Properties of Electrons in Matter)*, Kap. 6.1 The Lorentz model, S. 137–148, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (2002).
- [35] C. KRELLNER, S. HAAS, C. GOLDMANN, D. J. GUNDLACH und B. BATLOGG: *Oxygen-induced traps in rubrene single crystals*, <http://www.pnm.ethz.ch/research/crystals/oxygen> (2005).
- [36] O. MITROFANOV, D. V. LANG, C. KLOC, J. M. WIKBERG, T. SIEGRIST, W.-Y. SO, M. A. SERGENT und A. P. RAMIREZ: *Oxygen-related band gap state in single crystal rubrene*, Phys Rev Lett **97**, 166601 (2006).
- [37] V. PODZOROV, S. E. SYSOEV, E. LOGINOVA, V. M. PUDALOV und M. E. GERSHENSON: *Single-crystal organic field effect transistors with the hole mobility  $8 \text{ cm}^2/\text{vs}$* , Appl Phys Lett **83**, 3504 (2003).

- [38] K. HANNEWALD und P. A. BOBBERT: *Ab initio theory of charge-carrier conduction in ultrapure organic crystals*, Appl Phys Lett **85**, 1535 (2004).
- [39] D. A. DA SILVA, E. G. KIM und J. L. BREDAS: *Transport properties in the rubrene crystal: Electronic coupling and vibrational reorganization energy*, Adv Mater **17**, 1072 (2005).
- [40] A. TROISI und G. ORLANDI: *Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors*, J Phys Chem A **110**, 4065 (2006).
- [41] W. BRÜTTING, Herausgeber: *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2005).
- [42] J. O. LÖFKEN: *Display-Technologie*, Physik Journal **4** Heft 7, 16 (2005).
- [43] V. WINKLER: *Stromsparende organische Elektronik*, c't Magazin für Computer Technik Heft 6, 84 (2007).
- [44] U. KUHLMANN: *Fabriken für Plastikelektronik*, c't Magazin für Computer Technik Heft 4, 24 (2007).
- [45] W. CLEMENS, W. FIX, J. FICKER, A. KNOBLOCH und A. ULLMANN: *From polymer transistors toward printed electronics*, J Mater Res **19**, 1963 (2004).
- [46] G. MALLIARAS und R. FRIEND: *An organic electronics primer*, Phys Today **58**, 53 (2005).
- [47] A. S. DHOOT, G. M. WANG, D. MOSES und A. J. HEEGER: *Voltage-induced metal-insulator transition in polythiophene field-effect transistors*, Phys Rev Lett **96**, 246403 (2006).
- [48] N. SAI, Z. Q. LI, M. C. MARTIN, D. N. BASOV und M. DI VENTRA: *Electronic excitations and metal-insulator transition in poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors*, Phys Rev B **75**, 045307 (2007).
- [49] G. BROCKS, J. VAN DEN BRINK und A. F. MORPURGO: *Electronic correlations in oligo-acene and -thiophene organic molecular crystals*, Phys Rev Lett **93**, 146405 (2004).
- [50] D. HERTEL und H. BÄSSLER: *Photoleitung in Polymeren*, Physik Journal **5** Heft 11, 39 (2006).
- [51] H. BAUSER und U. PERNISZ: *Field effect in anthracene crystal*, Chem Phys Lett **11**, 213 (1971).

- [52] F. EBISAWA, T. KUROKAWA und S. NARA: *Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface.*, J Appl Phys **54**, 3255 (1983).
- [53] A. TSUMURA, H. KOEZUKA und T. ANDO: *Macromolecular electronic device field-effect transistor with a polythiophene thin-film*, Appl Phys Lett **49**, 1210 (1986).
- [54] G. HOROWITZ: *Organic field-effect transistors*, Adv Mater **10**, 365 (1998).
- [55] C. D. DIMITRAKOPOULOS und P. R. L. MALENFANT: *Organic thin film transistors for large area electronics*, Adv Mater **14**, 99 (2002).
- [56] G. HOROWITZ, F. GARNIER, A. YASSAR, R. HAJLAOUI und F. KOUKI: *Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal*, Adv Mater **8**, 52 (1996).
- [57] M. DRESSEL und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids (Optical Properties of Electrons in Matter)*, Kap. 2. The interaction of radiation with matter, S. 9–30, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (2002).
- [58] W. GREINER: *Klassische Elektrodynamik*, Theoretische Physik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 5. Aufl. (1991).
- [59] H. HAKEN und H. C. WOLF: *Atom und Quantenphysik*, Kap. 16.2 Linibreite und Linienform, S. 299–303, Springer, Berlin, 6. Aufl. (1996).
- [60] SPEKTRUM: *Lexikon der Physik Ha-Mh*, Kap. Linienformen, S. 396, 3, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Aufl. (1999).
- [61] SPEKTRUM: *Lexikon der Physik Mi-Sb*, Kap. Plasmafrequenz, S. 284, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Aufl. (2000).
- [62] W. ASHCROFT, NEIL und N. MERMIN, DAVID: *Solid State Physics*, Brooks Cole, London, 1. Aufl. (1976).
- [63] H. HAKEN: *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart (1973).
- [64] N. KARL: *Semiconductors*, Kap. 12.1.12 Naphthalene, S. 128–131, Landolt-Börnstein Group III Crystal and Solid State Physik, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [65] H. IBACH und H. LÜTH: *Festkörperphysik*, Kap. 12.5 Leitfähigkeit von Halbleitern, S. 399–405, Springer, Berlin, 5. Aufl. (1999).
- [66] F. W. SCHMIDLIN: *Theory of trap-controlled transient photoconduction.*, Phys Rev B **16**, 2362 (1977).

- [67] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I II.F.2.a. Transport in the band model: Case I, S. 343–352, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [68] K. HUMMER und C. AMBROSCH-DRAXL: *Electronic properties of oligocenes from first principles*, Phys Rev B **72**, 205205 (2005).
- [69] M. L. TIAGO, J. E. NORTHRUP und S. G. LOUIE: *Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene*, Phys Rev B **67**, 115212 (2003).
- [70] N. KOCH, A. VOLLMER, I. SALZMANN, B. NICKEL, H. WEISS und J. P. RABE: *Evidence for temperature-dependent electron band dispersion in pentacene*, Phys Rev Lett **96**, 156803 (2006).
- [71] M. SCHWOERER und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*, Kap. 8.5 Ladungsträger-Beweglichkeiten in organischen Molekülkristallen, S. 242–258, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2005).
- [72] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I II.F. Carrier transport, S. 337–378, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [73] H. IBACH und H. LÜTH: *Festkörperphysik*, Kap. 7.3 Näherung vom „stark gebundenen“ Elektron her, S. 170–175, Springer, Berlin, 5. Aufl. (1999).
- [74] M. DRESSEL und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids (Optical Properties of Electrons in Matter)*, Kap. 5.2 Boltzmann’s transport theory., S. 106–115, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (2002).
- [75] N. KARL: *Semiconductors*, Kap. 12. Organic Semiconductors, S. 106–218, Landolt-Börnstein Group III Crystal and Solid State Physik, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [76] M. SHUR und J. HACK: *Physics of amorphous silicon based alloy field-effect transistor*, J Appl Phys **55**, 3831 (1984).
- [77] A. CERDEIRA, M. ESTRADA, R. GARCIA, A. ORTIZ-CONDE und F. J. GARCIA SANCHEZ: *New procedure for the extraction of basic  $\alpha$ -Si:H TFT model parameters in the linear and saturation regions*, Solid State Electron **45**, 1077 (2001).
- [78] G. HOROWITZ, R. HAJLAOUI und P. DELANNOY: *Temperature-dependence of the field-effect mobility of sexithiophene - determination of the density of traps*, J Phys IV **5**, 355 (1995).

- [79] P. V. NECLIUDOV, M. S. SHUR, D. J. GUNDLACH und T. N. JACKSON: *Modeling of organic thin film transistors of different designs*, J Appl Phys **88**, 6594 (2000).
- [80] M. ESTRADA, A. CERDEIRA, J. PUIGDOLLERS, L. RESENDIZ, J. PALLARES, L. MARSAL, C. VOZ und B. INIGUEZ: *Accurate modeling and parameter extraction method for organic TFTs*, Solid State Electron **49**, 1009 (2005).
- [81] D. C. HOESTEREY und G. M. LETSON: *The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthacene*, J Phys Chem Solids **24**, 1609 (1963).
- [82] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I D.3. Traps produced at crystal defect sites, S. 234–248, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [83] A. P. SCHREIBER: *Ladungsträgerfreisetzung und Ladungstransport in organischen Photorezeptoren auf Donor-Akzeptor Basis*, Dissertation, Universität Bayreuth (1999).
- [84] H. DOMES: *Transiente Photoleitung in dotierten Polymeren: Aspekte räumlicher und energetischer Unordnung*, Dissertation, Universität Bayreuth (1988).
- [85] C. JÄGER: *Der Einfluss zusätzlicher Fallenzustände auf die Transporteigenschaften niedermolekularer Lochleiter und Hybrid-Solarzellen*, Dissertation, Universität Bayreuth (2003).
- [86] A. TROISI, G. ORLANDI und J. ANTHONY: *Electronic interactions and thermal disorder in molecular crystals containing cofacial pentacene units*, Chem Mater **17**, 5024 (2005).
- [87] N. L. ALLINGER und J.-H. LII: *Benzene, aromatic rings, van der Waals molecules, and crystals of aromatic molecules in molecular mechanics (MM3)*, J Comput Chem **8**, 1146 (1987).
- [88] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I II.F.2.b. Hopping model of carrier transport: Case II, S. 353–360, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [89] I. G. AUSTIN und M. SAYER: *Hopping conduction at high electric fields in transition metal ion glasses*, J Phys C Solid State **7**, 905 (1974).
- [90] N. F. MOTT und E. A. DAVIS: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Kap. 2.7 Hopping and variable-range hopping, S. 32–37, Clarendon Press, Oxford, 2. Aufl. (1979).

- [91] H. BÄSSLER: *Charge transport in disordered organic photoconductors a monte-carlo simulation study*, Phys Status Solidi B **175**, 15 (1993).
- [92] A. MILLER und E. ABRAHAMS: *Impurity conduction at low concentrations*, Phys Rev **120**, 745 (1960).
- [93] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part II XIV.B.1 Gaussian disorder formalism for MDP transport, S. 974–978, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [94] H. BÄSSLER: *Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder*, Phys Status Solidi B **107**, 9 (1981).
- [95] H. BÄSSLER: *Charge-transport in random organic photoconductors*, Adv Mater **5**, 662 (1993).
- [96] M. SCHWOERER und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*, Kap. 8.6.1 Das Bässler Modell, S. 261–263, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2005).
- [97] N. F. MOTT und E. A. DAVIS: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Kap. 2.15 Hopping conduction for alternating currents, S. 59–62, Clarendon Press, Oxford, 2. Aufl. (1979).
- [98] M. HERING: *Optische Untersuchungen der dynamischen Leitfähigkeit im Variable Range Hopping Regime des Elektronenglases Si:P*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) (2004).
- [99] D. EMIN: *Phonon-assisted transition rates I. optical-phonon-assisted hopping in solids*, Adv Phys **24**, 305 (1975).
- [100] J. C. DYRE: *A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids*, Phys Lett A **108**, 457 (1985).
- [101] M. HERING, M. SCHEFFLER, M. DRESSEL und H. v. LOHNEYSSEN: *Crossover from coulomb glass to fermi glass in Si:P*, Physica B **359-361**, 1469 (2005).
- [102] C. T. WALKER und G. A. SLACK: *Who named the -on's?*, Am J Phys **38**, 1380 (1970).
- [103] H. FRÖHLICH: *Electrons in lattice fields*, Adv Phys **3**, 325 (1954).
- [104] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I II.G Steady current flow, S. 379–424, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).

- [105] D. EMIN und T. HOLSTEIN: *Studies of small-polaron motion IV. Adiabatic theory of the hall effect*, Ann Phys-New York **53**, 439 (1969).
- [106] Z. Q. LI, G. M. WANG, K. J. MIKOLAITIS, D. MOSES, A. J. HEEGER und D. N. BASOV: *An infrared probe of tunable dielectrics in metal-oxide-semiconductor structures*, Appl Phys Lett **86**, 223506 (2005).
- [107] N. F. MOTT: *Conduction in glasses containing transition metal ions*, J Non-Cryst Solids **1**, 1 (1968).
- [108] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I II.G.1.b General solution for SCLC one-carrier case, S. 382–397, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [109] A. SCHÖN: *Ladungsträgerbeweglichkeit parallel zur Oberfläche organischer Einkristalle*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2003).
- [110] R. W. I. DE BOER und A. F. MORPURGO: *Influence of surface traps on space-charge limited current*, Phys Rev B **72**, 073207 (2005).
- [111] D. E. HENN, W. G. WILLIAMS und D. J. GIBBONS: *Crystallographic data for an orthorhombic form of rubrene*, J Appl Crystallogr **4**, 256 (1971).
- [112] O. D. JURCHESCU: *Molecular Organic Semiconductors for Electronic Devices*, Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen (2006).
- [113] M. C. J. M. VISSENBERG und M. MATTERS: *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors*, Phys Rev B **57**, 12964 (1998).
- [114] S. M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*, Kap. 10. IGFET and Related Surface Field Effects, S. 505–566, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. (1969).
- [115] L. BURGI, H. SIRRINGHAUS und R. H. FRIEND: *Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors*, Appl Phys Lett **80**, 2913 (2002).
- [116] H. KLAUK, G. SCHMID, W. RADLIK, W. WEBER, L. ZHOU, C. D. SHERAW, J. A. NICHOLS und T. N. JACKSON: *Contact resistance in organic thin film transistors*, Solid State Electron **47**, 297 (2003).
- [117] V. PODZOROV, E. MENARD, A. BORISSOV, V. KIRYUKHIN, J. A. ROGERS und M. E. GERSHENSON: *Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors*, Phys Rev Lett **93**, 086602 (2004).
- [118] O. S. HEAVENS: *Optical properties of thin solid films*, Dover Publications, Mineola (1991).



- [119] M. BORN und E. WOLF: *Principles of Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, 6. Aufl. (1980).
- [120] M. V. KLEIN und T. E. FURTAK: *Optik*, Springer, Berlin, 1. Aufl. (1988).
- [121] M. DRESSEL und G. GRÜNER: *Electrodynamics of Solids (Optical Properties of Electrons in Matter)*, Kap. Appendix B Medium of finite thickness, S. 406–420, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (2002).
- [122] K.-H. HELLWEGE: *Einführung in die Festkörperphysik*, Kap. 44.2.3.2 Dielektrizitätskonstante der Leitungselektronen, S. 446–448, Springer, Berlin, 3. Aufl. (1988).
- [123] N. KARL: *Organic Electronic Materials, Part II: Low Molecular Weight Organic Solids*, Kap. 6. Introduction, S. 215–239, Springer, Berlin, 1. Aufl. (2001).
- [124] C. REESE, W.-J. CHUNG, M.-M. LING, M. ROBERTS und Z. BAO: *High-performance microscale single-crystal transistors by lithography on an elastomer dielectric*, Appl Phys Lett **89**, 202108 (2006).
- [125] C. GOLDMANN, S. HAAS, C. KRELLNER, K. P. PERNSTICH, D. J. GUNDLACH und B. BATLOGG: *Hole mobility in organic single crystals measured by a "flip-crystal" field-effecttechnique*, J Appl Phys **96**, 2080 (2004).
- [126] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I C. Crystals with excess positive or negative charges, S. 202–219, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [127] X. D. WANG, Y. SAKURATANI, H. SONE, K. TANAKA, S. MIYATA und H. USUI: *A diaminomaleonitrile derivative as a new dopant for red-light-emitting electroluminescent device*, J Phys D Appl Phys **36**, 1789 (2003).
- [128] O. D. JURCHESCU, A. MEETSMA und T. T. M. PALSTRA: *Low-temperature structure of rubrene single crystals grown by vapor transport.*, Acta Crystallogr **B62**, 330 (2006).
- [129] R. A. LAUDISE, C. KLOC, P. G. SIMPKINS und T. SIEGRIST: *Physical vapor growth of organic semiconductors*, J Cryst Growth **187**, 449 (1998).

- [130] M. POPE und C. E. SWENBERG: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Kap. Part I D.2. Chemical induced trapping levels, S. 231–234, Oxford University Press, Oxford, 2. Aufl. (1999).
- [131] D. KÄFER und G. WITTE: *Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability*, Phys Chem Chem Phys **7**, 2850 (2005).
- [132] S. M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*, Kap. 8. Metal-Semiconductor Devices, S. 363–424, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. (1969).
- [133] J. C. SCOTT: *Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices*, J Vac Sci Technol A **21**, 521 (2003).
- [134] A. C. DURR, N. KOCH, M. KELSCH, A. RUHM, J. GHIJSEN, R. L. JOHNSON, J. J. PIREAUX, J. SCHWARTZ, F. SCHREIBER, H. DOSCH und A. KAHN: *Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces*, Phys Rev B **68**, 115428 (2003).
- [135] T. SIEGRIST, C. KLOC, M. WIKBERG und S. HAAS: *Thermal expansion and molecular motion in rubrene and tetracene*, in *MAR06 Meeting of The American Physical Society* (2006).
- [136] S. SELLNER, A. GERLACH, F. SCHREIBER, M. KELSCH, N. KASPER, H. DOSCH, S. MEYER, J. PFLAUM, M. FISCHER und B. GOMPFF: *Strongly enhanced thermal stability of crystalline organic thin films induced by aluminum oxide capping layers*, Adv Mater **16**, 1750 (2004).
- [137] S. SELLNER, A. GERLACH, F. SCHREIBER, M. KELSCH, N. KASPER, H. DOSCH, S. MEYER, J. PFLAUM, M. FISCHER, B. GOMPFF und G. ULBRICHT: *Mechanisms for the enhancement of the thermal stability of organic thin films by aluminum oxide capping layers*, J Mater Res **21**, 455 (2006).
- [138] E. BIHLER: *Stabilität des Piezoeffektes in Polyvinylidenfluorid (PVDF)*, Dissertation, Universität Stuttgart (1990).
- [139] V. C. SUNDAR, J. ZAUMSEIL, N. PODZOROV, E. MENARD, R. L. W. T. SOMEYA, M. E. GERSHENSON und J. A. ROGERS: *Elastomeric transistor stamps: Reversible probing of charge transport in organic crystals*, Science **303**, 1644 (2004).
- [140] E. MENARD, V. PODZOROV, S.-H. HUR, A. GAUR, M. E. GERSHENSON und J. A. ROGERS: *High-performance n- and p-type single-crystal organic transistors with free-spacegate dielectrics*, Adv Mater **16**, 2097 (2004).

- [141] J. YEAGER und M. A. HRUSCH-TUPTA, Herausgeber: *Low Level Measurements: Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, Keithley Instruments, Solon, 5. Aufl. (1998).
- [142] Keithley Instruments: *Model 617 Programmable Electrometer Instruction Manual* (1984).
- [143] C. KITTEL: *Introduction to Solid State Physics*, Kap. 8 Semiconductor Crystals, S. 197–232, John Wiley & Sons, New York, 7. Aufl. (1996).
- [144] Z. Q. LI, G. M. WANG, N. SAI, D. MOSES, M. C. MARTIN, M. DI VENTRA, A. J. HEEGER und D. N. BASOV: *Infrared imaging of the nanometer-thick accumulation layer in organic field-effect transistors*, Nano Lett **6**, 224 (2006).
- [145] V. PODZOROV, E. MENARD, J. A. ROGERS und M. E. GERSHENSON: *Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors*, Phys Rev Lett **95**, 226601 (2005).
- [146] P. R. GRIFFITHS und J. A. DE HASETH: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Kap. 7. Signal-To-Noise Ratio, S. 248–283, Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1. Aufl. (1986).
- [147] L. BERGMANN und C. SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3. Optik*, de Gruyter, Berlin (1987).
- [148] P. R. GRIFFITHS und J. A. DE HASETH: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1. Aufl. (1986).
- [149] R. W. I. DE BOER: *Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors*, Dissertation, Technische Universiteit Delft (2005).
- [150] C. GOLDMANN, C. KRELLNER, K. P. PERNSTICH, S. HAAS, D. J. GUNDLACH und B. BATLOGG: *Determination of the interface trap density of rubrene single-crystal field-effect transistors and comparison to the bulk trap density*, J Appl Phys **99**, 034507 (2006).
- [151] M. SCHWOERER und H. C. WOLF: *Organische Molekulare Festkörper*, Kap. 8.6.5 Stationäre Dunkelströme, S. 271–281, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl. (2005).
- [152] S. SEO, B.-N. PARK und P. G. EVANS: *Ambipolar rubrene thin film transistors*, Appl Phys Lett **88**, 232114 (2006).
- [153] K. H. PROBST und N. KARL: *Energy levels of electron and hole traps in the band gap of doped anthracene crystals*, Phys Status Solidi A **27**, 499 (1975).

- [154] W. A. SCHOONVELD, J. B. OOSTINGA, J. VRIJMOETH und T. M. KLAPWIJK: *Charge trapping instabilities of sexithiophene thin film transistors*, Synthetic Met **101**, 608 (1999).
- [155] H. L. GOMES, P. STALLINGA, F. DINELLI, M. MURGIA, F. BISCARINI, D. M. DE LEEUW, T. MUCK, J. GEURTS, L. W. MOLENKAMP und V. WAGNER: *Bias-induced threshold voltages shifts in thin-film organic transistors*, Appl Phys Lett **84**, 3184 (2004).
- [156] M. MATTERS, D. M. DE LEEUW, P. T. HERWIG und A. R. BROWN: *Bias-stress induced instability of organic thin film transistors*, Synthetic Met **102**, 998 (1999).
- [157] S. J. ZILKER, C. DETCHEVERRY, E. CANTATORE und D. M. DE LEEUW: *Bias stress in organic thin-film transistors and logic gates*, Appl Phys Lett **79**, 1124 (2001).
- [158] D. A. DA SILVA: Persönliche Mitteilung (2007).
- [159] R. RUIZ, A. PAPADIMITRATOS, A. C. MAYER und G. G. MALLIARAS: *Thickness dependence of mobility in pentacene thin-film transistors*, Adv Mater **17**, 1795 (2005).
- [160] A. DODABALAPUR, H. E. KATZ, L. TORSI und R. C. HADDON: *Organic heterostructure field-effect transistors*, Science **269**, 1560 (1995).
- [161] V. PODZOROV, M. E. GERSHENSON, C. KLOC, R. ZEIS und E. BUCHER: *High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides*, Appl Phys Lett **84**, 3301 (2004).
- [162] J. A. GEURST: *Theory of space-charge-limited currents in thin semiconductor layers*, Phys Stat Sol **15**, 107 (1966).
- [163] C. BERGEMANN und J. TAKEYA: *Charge transport and search for metallic behaviour in polyacenes: ScIc, intercalation, and single-crystal fet*, in *2003 Workshop on Electronic Properties of Organic Conductors*, Leiden (2003).
- [164] T. B. SINGH, N. MARJANOVIC, G. J. MATT, S. GÜNES, N. S. S. A. M. RAMIL, A. ANDREEV, H. SITTE und R. S. S. BAUER: *High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially-grown c60 films*, Org Electron **6**, 105 (2005).
- [165] D. J. GUNDLACH, K. P. PERNSTICH, G. WILCKENS, M. GRUTER, S. HAAS und B. BATLOGG: *High mobility n-channel organic thin-film transistors and complementary inverters*, J Appl Phys **98**, 064502 (2005).

- [166] S. M. SZE: *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. (1969).
- [167] M. FISCHER: *Der Unterschwellenbereich voll-organischer Feldeffekttransistoren und seine Stabilität*, Diplomarbeit, Universität Bayreuth (2002).
- [168] K. P. PERNSTICH, S. HAAS, D. OBERHOFF, C. GOLDMANN, D. J. G. B. BATLOGG, A. N. RASHID und G. SCHITTER: *Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator*, J Appl Phys **96**, 6431 (2004).
- [169] SIGMA ALDRICH: *FTIR Spectra Rubrene*, <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR008791.PDF> (2007).
- [170] SIGMA ALDRICH: *Raman IR Spectra Rubrene*, <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/rair/RAIR014188.PDF> (2007).
- [171] V. K. THORSMOLLE, R. D. AVERITT, X. CHI, D. J. HILTON, D. L. SMITH, A. P. RAMIREZ und A. J. TAYLOR: *Ultrafast conductivity dynamics in pentacene probed using terahertz spectroscopy*, Appl Phys Lett **84**, 891 (2004).
- [172] J. LLOYD-HUGHES, T. RICHARDS, H. SIRRINGHAUS, E. CASTRO-CAMUS, L. M. HERZ und M. B. JOHNSTON: *Charge trapping in polymer transistors probed by terahertz spectroscopy and scanning probe potentiometry*, Appl Phys Lett **89**, 112101 (2006).

# Curriculum Vitae

Matthias, Peter, Udo Fischer

5. April 1974 geboren als Sohn von Udo Fischer und Monika Fischer (geb. Hildebrandt)
- 09/1980 – 08/1985 Robert Kragler Volksschule Creußen  
09/1985 – 06/1994 Städtisches Wirtschafts- und Mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium Bayreuth  
07/1994 Abitur
- 07/1994 – 06/1995 Wehrdienst
- 09/1995 – 03/2002 Studium Physik an der Universität Bayreuth  
09/1997 Vordiplom in Physik  
09/1997 – 05/1998 Studium Physik und Ökonomie an der University of St. Andrews (UK)
- 04/2001 – 09/2001 Studium Volkswirtschaftslehre Universität Bayreuth  
03/2001 – 10/2001 Praktikum bei Philips Research in Eindhoven (NL)  
04/2002 Diplom in Physik  
Thema der Diplomarbeit: „Der Unterschwellenbereich vollorganischer Feldeffekttransistoren und seine Stabilität“
- 04/2002 – 04/2003 Wissenschaftlicher Angestellter AG Ganteför Universität Konstanz
- 10/2002 – 09/2003 Promotionsstudium Physik Universität Konstanz (Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Clustern.)
- 05/2003 – 03/2007 Wissenschaftlicher Angestellter 1. Physikalisches Institut Universität Stuttgart
- 10/2003 – 03/2007 Dozent für Physik an der Hebammenschule Stuttgart  
10/2003 – 09/2005 Promotionsstudium Physik Universität Stuttgart (Infrarot-Spektroskopie an organischen Feldeffekttransistoren)

# Veröffentlichungen

1. M. Fischer, M. Dressel, B. Gompf, A. K. Tripathi, J. Pflaum: *Infrared spectroscopy on the charge accumulation layer in rubrene single crystals*. Appl Phys Lett **89** 182103–3, 2006
2. S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kasper, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer, B. Gompf, G. Ulbricht: *Mechanisms for the enhancement of the thermal stability of organic thin films by aluminum oxide capping layers*. J Mater Res **21** 455–464, 2006
3. Stefan Sellner, Alexander Gerlach, Frank Schreiber, Marion Kelsch, Nikolai Kasper, Helmut Dorsch, Stephan Meyer, Jens Pflaum Matthias Fischer and Bruno Gompf Strongly: *Enhanced thermal stability of crystalline organic thin film induced by aluminium oxide capping layers*, Adv Mater **16** 1750–1753, 2004
4. Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer and G. Ganteför: *Interactions of Au cluster anions with oxygen*. J Chem Phys **120** 6510–6515, 2004
5. Young Dok Kim, Davor Stolcic, Matthias Fischer and Gerd Ganteför: *Reaction of tungsten anion clusters with molecular and atomic nitrogen*. J Chem Phys **119** 10307–10312, 2003
6. Young Dok Kim, Davor Stolcic, Matthias Fischer and Gerd Ganteför: *N<sub>2</sub> chemisorption to W<sub>n</sub><sup>-</sup> nanoclusters: Molecular versus dissociative chemisorption*. Chem Phys Lett **380** 359–365, 2003
7. Young Dok Kim, Matthias Fischer and Gerd Ganteför: *Origin of unusual catalytic activities of Au-based catalysts*. Chem Phys Lett **377** 170–176, 2003
8. D. Stolcic, M. Fischer, G. Ganteför, Y.D. Kim, Q Sun, and P. Jena: *Direct observation of key reaction intermediates on gold catalysts*. J Am Chem Soc **125** 2848–2849, (2003)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. M. Dressel danke ich für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten und für die Unterstützung beim Verfassen dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Wrachtrup danke ich für die Übernahme des Mitberichts. Herrn Dr. B. Gompf danke ich für seine stets freundliche Betreuung.

Frau G. Untereiner gilt mein Dank für ihre Unterstützung bei der Herstellung der Proben. Für die fruchtbare Zusammenarbeit, Kristalle und die Diskussionen danke ich Dr. J. Niemax, Dr. J. Pflaum, A. Tripathi und S. Hirschmann. Für die Einführung in den Umgang mit dem FTIR-Spektrometer und die Beratung danke ich Frau Dr. N. Drichko.

Für Korrekturanmerkungen zu dieser Arbeit geht mein Dank an Frau M. Fischer, Prof. Dr. W. Eisenmenger, Dr. S. Nowak, Dr. J. Pflaum, Frau M. Nowak, Frau B. van den Engel und Dr. B. Gompf. Für physikalische Diskussionen danke ich G. Gompf, D. Faltermeier, S. Martens, Dr. M. Dumm, Frau E. Rose und insbesondere S. Kaiser. Auch den Mitgliedern der Mechanischen Werkstatt, der Tieftemperaturtechnik, der Glastechnik, der Elektrowerkstatt und des Elektroniklabors danke ich für Rat und Tat.

Allen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts danke ich für das stets angenehme Arbeitsklima und Hilfsbereitschaft sowie nachmittägliche Kaffeerunden in denen so manches Problem gelöst wurde.

Brenda van den Engel danke ich besonders für gemeinsame Wochenende, Geduld, moralische Unterstützung und Reisebereitschaft.