

Ellipsometrie an organischen Dünnschichten und Einkristallen zur Bestimmung der optischen und strukturellen Eigenschaften

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

Vorgelegt von
Daniel Faltermeier
aus Stuttgart Bad-Cannstatt

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Dressel
Mitberichter: Prof. Dr. J. Wrachtrup

Tag der Einreichung: 27. Juni 2007
Tag der Mündlichen Prüfung: 02. August 2007

1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2007

meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Summary	9
1 Einleitung	15
2 Physik organischer Halbleiter	19
2.1 Organische Benzol-Moleküle	19
2.2 Anregungen in organischen Molekülkristallen	20
2.2.1 Davydov-Aufspaltung	21
2.3 Ladungsträger-Mobilitäten	23
3 Die Modellsysteme Pentacen und Tetracen	25
3.1 Kristallstruktur der Pentacen-Einkristalle	26
3.2 Kristallstruktur der Tetracen-Einkristalle	29
3.3 Beschreibung der Chinone	31
3.3.1 Pentacenchinon	31
3.3.2 Tetracenchinon	31
3.4 Kristallstruktur der Filme	31
3.4.1 Pentacen-Filme	31
3.4.2 Tetracen-Filme	32
3.5 Aufreinigung durch Gradientensublimation	32
3.6 Kristallzucht	33
3.7 Metall-Halbleiter Grenzflächen-Übergang	34
3.8 Das optische Spektrum	35
3.8.1 Exzitonen und Bandstruktur	35
3.8.2 Aus der Bandstruktur berechnete optische Spektren	36
3.9 Literatur zu optischen Messungen an Tetracen und Pentacen	40
3.10 Stand der elektrischen Charakterisierungen	41
4 Kristalloptik	43
4.0.1 Optische Indikatrix	44
4.0.2 Optische Achsen	45
4.1 Anisotrope Kristalle	45
4.1.1 Optische Eigenschaften entlang der kristallographischen Achsen . .	46
4.1.2 Konoskopie	47

5	Experimentelle Methoden	49
5.1	Röntgencharakterisierung	49
5.1.1	Bragg-Spektren	49
5.1.2	Rocking-Spektren	51
5.2	AFM (atomic force microscopy)	52
5.3	Elektronische Messungen der organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs)	52
5.3.1	Tieftemperaturmessungen der Mobilität organischer Feldeffekttransistoren	54
6	Grundlagen der Ellipsometrie	57
6.1	Der Brewster Winkel	60
6.2	Generalisierte Ellipsometrie (GE)	61
6.2.1	Anisotrope Bulk-Proben	61
6.2.2	Die Euler-Winkel	61
6.2.3	Der Müller-Matrix-Formalismus	62
6.3	Beschreibung von monoklinen und triklinen Kristallsystemen in der Ellipsometrie	66
6.4	Ellipsometrische Messung eines triklinen Systems	69
6.4.1	Transformation des triklinen Kristallsystems in das kartesische Hilfsystem	70
6.4.2	Implementierung des Modells	70
6.5	Ellipsometrie an mehrschichtigen Filmen	71
6.5.1	Fitprozedur bei Mehrschichtsystemen	73
6.6	Aufbau und Funktionsweise eines Ellipsometers	76
6.7	Das VASE-Instrument	77
6.8	Das M2000-Instrument	78
6.9	Tieftemperatur-Ellipsometriemessungen	79
7	Ergebnisse und Diskussion der Ellipsometrie an Pentacen- und Tetracen-Einkristallen	81
7.1	Eigenschaften der gemessenen Einkristalle	81
7.2	Durchführung der Messung	82
7.3	Intrinsische optische Eigenschaften des Pentacen-Einkristalls	83
7.3.1	Optische Anregungen des Pentacen-Einkristalls	84
7.3.2	Vergleich mit Bandstrukturrechnungen	88
7.3.3	Kristallographische Winkel des Pentacen-Kristalls aus den optischen Messungen	90
7.3.4	Betrachtung der gemessenen Müller-Matrix-Elemente des Pentacen-Kristalls	91
7.3.5	Euler-Winkel der Pentacen-Kristalle	96
7.3.6	Problematik bei der Messung ohne Berücksichtigung der Kristallstruktur	97
7.4	Intrinsische optische Eigenschaften des Tetracen-Einkristalls	99
7.4.1	Optische Anregungen des Tetracen-Einkristalls	100

7.4.2	Kristallographische Winkel der Tetracen-Kristalle aus den optischen Messungen	103
7.4.3	Euler-Winkel der Tetracen-Kristalle	104
7.4.4	Oberflächenoxidation der Tetracen-Kristalle	104
8	Voruntersuchungen an Pentacen- und Tetracen-Feldeffekt-Transistoren	105
8.1	Herstellung	105
8.1.1	Aufdampfen in der UHV-Kammer	105
8.2	Bragg- und Rocking-Charakterisierung	109
8.2.1	Bragg-Spektren der Pentacen-Dünnsfilme	109
8.2.2	Bragg-Spektren der Tetracen-Dünnsfilme	112
8.2.3	Rocking-Kurven der Pentacen- und Tetracen-Dünnsfilme	113
8.3	AFM-Charakterisierung	114
8.3.1	AFM der Pentacen-Filme	115
8.3.2	AFM der Tetracen-Filme	117
8.3.3	AFM der Tetracenchinon-Filme	118
8.4	Elektrische Charakterisierung der OFETs	119
8.4.1	Aufbau und Kontaktierung	119
8.4.2	Bestimmung der Mobilitäten organischer FETs	120
8.4.3	Unterschiede zwischen Top- und Bottom-Kontaktierung der Pentacen-OFETs	123
8.4.4	Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften	125
9	Ergebnisse und Diskussion der Ellipsometrie an Pentacen- und Tetracen-Dünnsfilmen	129
9.1	Schichtmodelle der Pentacen-Filme	129
9.2	Optische Spektren der Pentacen-Dünnsfilme	131
9.2.1	Optische Anregungen der Pentacen-Filme	134
9.3	Tiefemperatur-Messungen an Pentacen-Dünnsfilmen	135
9.3.1	Filme mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil	135
9.3.2	Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil	139
9.3.3	Unterschiede zwischen Filmen mit hohem und niedrigem Bulk-Phasen-Anteil	142
9.4	Schichtmodelle der Tetracen-Filme	143
9.5	Optische Spektren der Tetracen-Dünnsfilme	145
9.5.1	Optische Anregungen der Tetracen-Filme	146
9.6	Charakterisierung der Oxidschicht auf den Filmen	147
9.6.1	Optische Spektren der Pentacen- und Tetracenchinon-Dünnsfilme	147
9.7	Vergleich der Schichtdicke aus den Messungen an Pentacen- und Tetracen-Filmen	149
10	Zusammenfassung	157
A	Abkürzungen	161

B WVASE- und WScript-Programme	165
Literaturverzeichnis	169
Danksagung	177
Curriculum Vitae	179

Summary

Since Bauser *et al.* [8] discovered field effect properties in anthracene for the first time in 1971, the interest in organic semiconductors increased strongly. Some of the most promising materials for future organic electronics are pentacene and tetracene which have become something like fruit flies in organic semiconductor physics because of their high charge carrier mobilities [28]. In the last 40 years many investigations have been performed to characterize the electronic properties of these materials. In most of these experiments [28], the organic semiconducting material was evaporated on top of a silicon substrate with an insulating silicon dioxide layer in between. Together with two metal contacts as drain and source on the organic layer and the silicon wafer as gate contact, the field-effect characteristic of the so built organic field-effect transistor (OFET) was investigated. From that the charge carrier mobility could be calculated, which is a quantity for the limiting processes of the charge carrier transport in the materials. In pentacene mobilities around $\mu = 1 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ can be reached. In tetracene the mobilities are one order of magnitude lower. Despite these efforts, the transport properties in organic semiconductors have not been understood completely yet. Recent field-effect measurements on tetracene single crystals showed band like transport, whereas the films show thermal activated transport.

There are investigations of the structural characteristics of such OFETs beyond the electronic properties. Especially AFM (atomic force microscopy) and x-ray measurements (Bragg) [70] provide information on the growth and morphology of the films. It is known from literature that pentacene- and tetracene-films can grow in different polymorphs. On silicon wafers with silicon dioxide on top, pentacene typically grows in two phases. First in a structure with a lattice spacing $d(\text{hkl})=d(001)= 15,5 \text{ \AA}$ as a so-called thin-film phase and second in a structure with lattice spacing of $d(001)= 14,4 \text{ \AA}$ as a so-called bulk phase [99]. In tetracene it is comparable. The denser packed bulk phase has in the case of tetracene films a lattice spacing of $d(001)= 12,2 \text{ \AA}$ and the thin-film phase a lattice spacing of $d(001) = 13,0 \text{ \AA}$. The fraction of each phase can be controlled by different growth conditions. With higher substrate temperatures T_{sub} , the bulk-phase content increases in the pentacene films. In tetracene films, the fraction of the thin-film phase can be controlled by different evaporation rates [76]. Also the different growth conditions have influence e.g. on the size of crystallites and grain boundaries which again have a effect on the charge carrier mobility.

It is known from literature [36], that the organic materials show a strong tendency towards photooxidation when they come into contact with air and light. The influence on the films is not studied very well yet, because the mentioned experimental methods are not sensitive on amorphous layers like pentacenequinone (oxidized layer), or measurements can not be performed because of the high roughness of the films. One practical

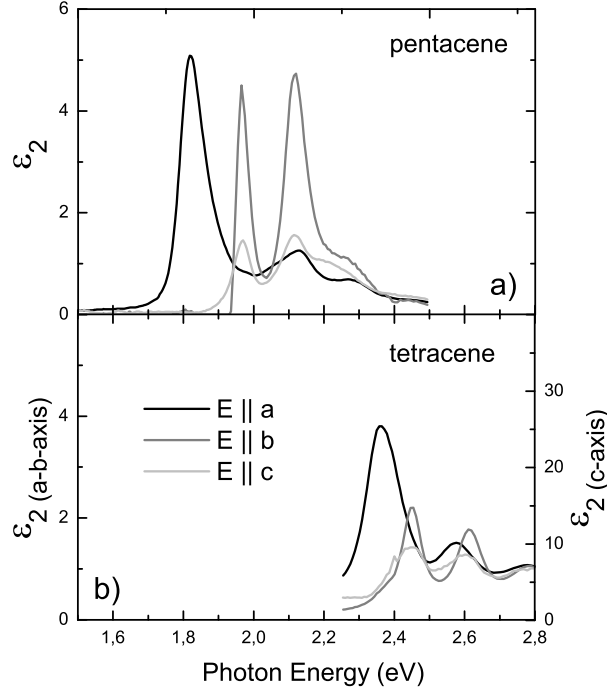


Figure 1: Imaginary parts of the triclinic pentacene- a) and tetracene-crystal b) dielectric functions $\epsilon_2(\omega)$ along the crystallographic axes a , b and c .

method to get some indication of the oxidized layer, is gas chromatography. Recent field effect measurements [62] of pentacene with an additional pentacenequinone layer (oxide of pentacene) indicated a strong increase on the charge carrier injection from metal contacts into the organic layer. This corresponds directly to measured mobilities. Pentacene films with a small content of pentacenequinone show higher mobilities than films without such layer.

Although pentacene was already synthesized 1912 by Mills and Mills [73], only a few optical measurements [85] were performed so far. This is remarkable because optical investigations can provide useful information on electronic processes without any contact problems, and on morphology. According thus, optical measurements can be compared to dielectric functions ϵ yielded from theoretical bandstructure calculations [106, 54]. These comparison can check the correctness of the theoretical assumptions for example about the broadening of the bands, or effective masses of the charge carriers. All these information have enormous consequences for the properties of the transport in the organic semiconductors. For the comparison with calculated dielectric functions the measurements have to be performed on high quality single crystals to avoid mixtures between

differently, oriented crystallites and other imperfections.

A reason for the small number of optical investigations [51, 85] could be that pentacene and tetracene single crystal are growing in a triclinic crystal structure [22]. This lowest crystal symmetry means that all crystallographic angles in the unit cell (α, β, γ) are not right angles any more. The length of each crystallographic axis a, b, c can have different values. This leads to a strong anisotropy of the dielectric function and in the case of triclinic crystals to a dispersion of the optical axes with frequency. The dielectric function tensor [94] of a triclinic system is not longer diagonalizable. Thus new analyzing methods which take the crystal structure into account, are required.

The problem for the comparison with theoretical predicted dielectric functions is the polarization disentanglement of electronic transitions and their assignment to the different principal axes within the low-symmetry organic crystals. Neither for pentacene nor for tetracene crystals exact triclinic dielectric functions are known so far.

Apart from this, the intrinsic optical properties can help to identify the different polymorphs in the evaporated films. Namely, the randomly ordered crystallites do not allow a biaxial investigation of the films. Therefore the different optical responses from the polymorphs have to be taken into account.

This thesis demonstrates that generalized spectroscopic ellipsometry provides a very powerful technique to measure the intrinsic dielectric function of a triclinic pentacene or tetracene crystal in the direction of each crystallographic axis. Together with that information and with an additional model-assumption, based on complimentary AFM and x-ray measurement, the pseudo-dielectric function from the ellipsometry measurements of the multi-layer-films could be separated into the material dielectric function of each component. So it was possible to identify the two different phases in addition to an oxidized layer on top of the organic films. The entire thickness of the films and the content of each phase could be determined very exactly, although the obtained dielectric functions show strong influences from the film morphology. Together with the complimentary methods, it was possible to get a overall picture of the film properties. The thickness of the oxidized layer was compared to mobility measurements done at the same films. Especially in case of the tetracene films, the oxidized layer has a dramatic thickness.

Before the pentacene and tetracene was evaporated, the material was purified twice by gradient sublimation techniques. The crystals were also grown by sublimation. The crystallization took place under streaming inert gas with a content of 4% H_2 , a flow rate of $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ and a sublimation temperature of 573 K.

Picture 1 shows the imaginary part ϵ_2 of the intrinsic dielectric function of a pentacene a) and tetracene crystal b). The first peak in both spectra (a -direction) can be identified as a transition originating from a charge-transfer (CT) excitation. Because of the smaller size of the tetracene molecule, the optical excitation is shifted from 1.82 eV in pentacene to 2.37 eV in tetracene. This peak is followed by another exciton in b - and c -direction. The origin of that excitation is a Davydov-splitting of the exciton in a -direction. The Davydov-splitting is due to two translational inequivalent molecules in the unit cell and can be determined with 0.13 eV in pentacene and 0.08 eV in tetracene crystals, respectively. These values are in very good agreement with theoretical predictions. The excitonic

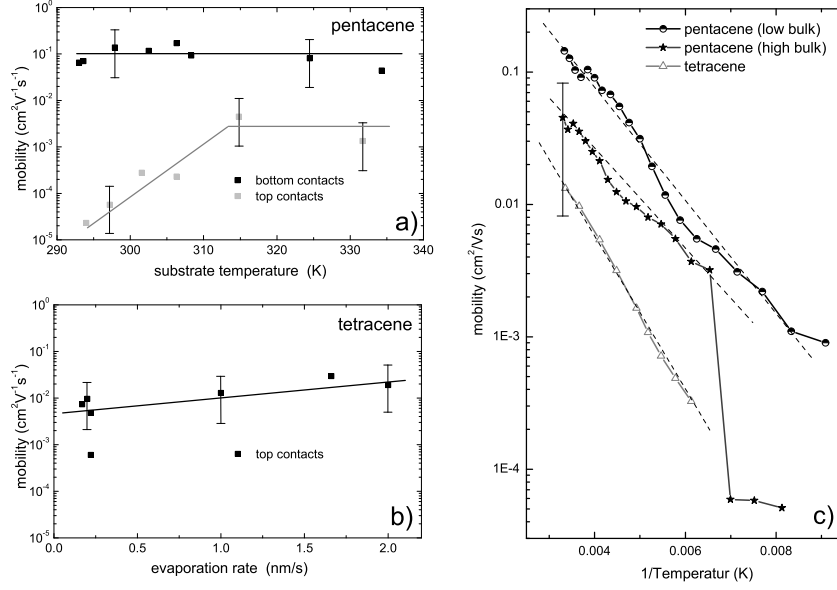


Figure 2: Charge carrier mobility μ , plotted versus substrate temperature T_{sub} for different pentacene- a) and versus evaporation rate for different tetracene-thin-film-OFETs b). c) Temperature dependent mobility $\mu(T)$ for two pentacene-thin-film-OFETs with different bulk-phase content together with one tetracene-thin-film-OFET. With Estimated activation energies E_A in the range of 100 meV for each of them.

features are followed in energy by a broad interband transition (e.g., 540 meV a -direction pentacene) between the valence and conduction band. The agreement with dielectric functions from bandstructure calculations [106] indicates, that the bandwidths, calculated in [106], are reasonable. With calculated bandwidths [106] between 540 meV and 670 meV, bandlike transport seems to be possible in the crystals. The narrow peak on top of the band excitation probably comes from a high bending in the density of states of the band structures. Another origin could be a vibronic interaction. Raman studies [45] in pentacene, gives evidence for that interpretation; it could come from a vibronic mode at 1180 cm^{-1} , which correlates to C-H in-plan bonding, coupled to the electronic excitation.

In addition to the intrinsic dielectric function along each crystallographic axis, the angels between these axes can be determined with ellipsometry. By transforming them later into a reduced Niggli-cell [65] the following angels are found: for pentacene: $\alpha = 95.4^\circ$, $\beta = 101.38^\circ$ and $\gamma = 95.3^\circ$ and for tetracene: $\alpha = 93.74^\circ$, $\beta = 96.12^\circ$ and $\gamma = 96.30^\circ$. These data are in good agreement (especially for the pentacene-films) with literature [71, 52], as well as with x-ray measurements at the measured crystals.

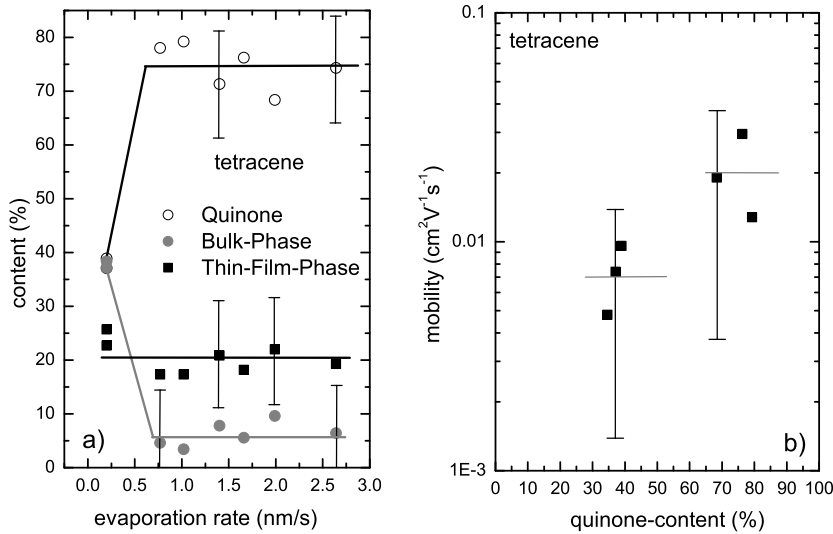


Figure 3: a) Thickness content of the three separated layers in a tetracene-thin film, measured by spectroscopic ellipsometry versus evaporation rate. b) Charge carrier mobility for tetracene-thin film-OFETs with different quinone-content.

As already mentioned the optical data were correlated to mobility measurements. For this reason OFET devices were built in the above described way. Picture 2 shows the field effect mobility μ versus substrate temperature T_{sub} between 295 K and 330 K for the pentacene transistors (a), and versus evaporation rate between 0.1 nm/s and 2.0 nm/s (b). In addition to the top-contact OFETs, also bottom-contact OFETs were produced in case of the pentacene films. There, the gold contacts were located between the insulating silicon dioxide and the organic layer. This configuration implies, that the interface between the metal and the insulator could not oxidize by contact with air and light. The measured mobilities differ about two orders of magnitude between the top- and bottom-contact OFETs. The top-contact OFETs where the organic layer could oxidize before the gold contacts were evaporated show much higher mobilities. The drop of the mobility in the measured bottom-OFETs at lower substrate temperatures is due to changes in the orientation of the molecules on different substrates.

Additionally to the room temperature OFET-characterization also temperature dependent measurements between 100 K and 300 K were done (picture 2 c). The linear behaviour of the curves in the Arrhenius-plot implies a thermal activated transport process. The determined activation energy ($E_g \approx 100$ meV) was more or less the same for all the films. This means, that the trap depth in both components is the same and only the number of the traps changes.

The temperature dependent measurements even indicate a jump in the mobility for films with high bulk-phase content at around 140 K. Ellipsometric measurements done at films with high bulk-phase content show, comparable to the electric characterization, also indications for a change in the film structure at the same temperature. Films with low bulk content did not show such a behaviour. This change was reversible, which is in contrast to the already investigated [71] phase transition.

In picture 3 a) the two phases of the tetracene-films, together with the content of the oxidized layer (tetracenequinone), measured with ellipsometry, are plotted versus evaporation rate. While the content of the thin-film phase stays constant, the bulk-phase fraction is getting reduced in respect to the quinone content. The correlation between the mobility measurements and the extracted quinone-content is shown in picture 3 b). Films with higher quinone content also show higher mobilities. This confirms the predictions from former measurements [62] mentioned above.

In conclusion, the results obtained within this thesis helped to archive a better understanding of the relevant processes in organic semiconductors and their connection to the film morphology. Thus, they might contribute to the development of new exciting electronic devices. With the first description of the dielectric function in a triclinic systems in the direction of the crystallographic axis, the developed method opens up a new field in optical measurements.

1 Einleitung

Seit dem erstmaligen Nachweis von Feldeffekteigenschaften in Anthracen im Jahre 1971 durch Bauser *et al.* [8] und mit der Entdeckung leitfähiger Polymere im Jahr 1976 durch Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid und Alan Heeger [100] ist das allgemeine Interesse an organischen Materialien geweckt worden.

In den letzten Jahren hat das Gebiet nochmals deutlich an Bedeutung gewonnen, da Anwendungen im Bereich der Elektronik realisiert wurden. So können bereits heute organische Feldeffekt-Transistoren [109] (OFETs) und Leuchtdioden [47] (OLEDs) hergestellt werden. Dabei lassen sich die organischen Sichten im Gegensatz zu herkömmlichen Bauteilen aus Silizium auch mit vergleichsweise geringem Aufwand auf flexible Substrate (Abbildung 1.1) abscheiden. Die derzeitige Preisentwicklung zeigt, dass die Kosten für die Herstellung zukünftig unter denen der bisherigen Bauteile liegen werden. Dies eröffnet den organischen Halbleitern ein breites Anwendungsgebiet, beispielsweise im Bereich der elektronischen Medien, als Leuchtmittel oder als Identifikationsmerkmal (RFID-Tags: Radio Frequency Identification) auf Waren und Güter aller Art.

Einer der am häufigsten verwendeten Halbleiter für die experimentelle Herstellung organischer Feldeffekt-Transistoren ist das Pentacen [73]. Pentacen zeigt eine der höchsten, gemessenen Beweglichkeiten bei einem organischen Halbleiter. Mit einer maximalen Ladungsträger-Beweglichkeit in Filmen von etwa derzeit $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reicht diese zwar bei weitem nicht an die des Siliziums ($\mu_n = 1350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_p = 480 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) heran, bietet aber eine Reihe zusätzlicher Vorteile.

Zur gleichen Molekülklasse der Polyacene gehört auch das Tetracen. Zwar liegt hier die maximal gemessene Ladungsträger-Mobilität etwa eine Größenordnung [26] unter derer des Pentacens, dennoch gibt es auch hier intensive Bemühungen das Material für Feldeffekt-Transistoren zu verwenden.

Bisherige Untersuchungen [80] an Dünnschicht-Transistoren haben gezeigt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger von der Morphologie des Films (Korngrenzen an einzelnen Kristalliten, Störstellen, etc.) beeinflusst wird. Es ist in den vergangenen Jahren gelungen, Feldeffekt-Strukturen auch auf Einkristalle des Pentacens und Tetracens [10] aufzubringen. Dadurch lassen sich, abgesehen von einer Beeinflussung durch die Kontakte, intrinsische Eigenschaften der Materialien ableiten. Dies hat mit dazu beigetragen, die Transportmechanismen, die bei organischen Halbleitern noch immer nicht vollständig geklärt werden konnten, besser zu verstehen.

Neben den morphologischen Einflüssen bei organischen Dünnschicht-Transistoren unterscheidet sich die Kristallstruktur durch verschiedene Polymorphismen des Pentacens und Tetracens. Je nach Substrat und Präparationsbedingung sind bis zu vier Polymorphe [70, 99] bekannt. Zusätzlich weisen die nicht beim Wachstum durch ein Substrat beeinflussten Kristalle eine weitere Einkristall-Phase auf. Allen Kristallen liegt dabei eine



Abbildung 1.1: Flexibles Display. Quelle: Website Koninklijke Philips Electronics N.V.

trikline Einheitszelle zugrunde.

Obwohl Pentacen bereits 1912 von Mills und Mills [73] synthetisiert und die Kristallstruktur 1961 von Campbell *et al.* [21] (Tetracen: 1962 ebenfalls von Campbell *et al.* [22]) bestimmt wurde, gibt es erstaunlich wenige Untersuchungen der optischen Eigenschaften der beiden Materialien.

Zwar sind vereinzelt optische Messungen an Pentacen- und Tetracen- Filmen [85] und Einkristallen [4] durchgeführt worden, aber keine dieser Untersuchungen hat bisher die trikline Kristallstruktur, noch die Existenz der Polymorphe berücksichtigt. Auch ist die Möglichkeit einer Oxidation der Oberfläche und deren Beitrag zum optischen Spektrum nicht untersucht worden.

Um optische Spektren mit theoretischen Berechnungen der dielektrischen Funktion des Materials vergleichen und Aussagen über die grundlegenden physikalischen Prozesse treffen zu können, ist es notwendig, die intrinsischen Eigenschaften zu bestimmen. Dies ist jedoch auf Grund der Morphologie der Filme (unterschiedliche Orientierung der Kristallite im Messbereich, Heteroschichten etc.) an diesen kaum mit herkömmlichen optischen Methoden möglich. Daher ist es erforderlich, Messungen an Einkristallen durchzuführen und in einem späteren Schritt die dort erlangten Erkenntnisse auf die Dünnschichten zu übertragen.

Die Pentacen- und Tetracen-Einkristalle besitzen, wie viele andere organische Halbleiter, eine anisotrope optische Leitfähigkeit. Die trikline Kristallstruktur machte bislang die Messung der dielektrischen Funktion entlang aller drei kristallographischen Richtungen unmöglich.

Diese Arbeit beschreibt, wie mit Hilfe ellipsometrischer Messungen erstmalig die intrinsischen optischen Eigenschaften der Pentacen- und Tetracen-Einkristalle entlang deren kristallographischen Achsen bestimmt wurden. Hierzu wurde eine Methode entwickelt, mit der es möglich ist, den vollständigen Dielektrizitätstensor eines Materials messen zu können.

Im Weiteren werden die so erhaltenen Ergebnisse der Kristalle für die Interpretation der Dünnschichten genutzt. Diese sind im Vorfeld durch teilweise, komplementäre Messmethoden wie AFM, Röntgen und Feldeffekt-Messungen, charakterisiert worden. Diese komplementären Methoden helfen eine Modellbeschreibung des Filmaufbaus, die zur Separierung der dielektrischen Funktionen der einzelnen Phasen notwendig ist, zu entwickeln.

Das Gesamtbild der Ergebnisse ermöglicht es, die morphologischen und strukturellen Eigenschaften mit den elektrischen und optischen Daten zu vergleichen und Abhängigkeiten zu untersuchen. Auch ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der einzelnen Messmethoden ist möglich und wird hier durchgeführt.

2 Physik organischer Halbleiter

Die hier untersuchten polyzyklischen Kohlenwasserstoffe Pentacen und Tetracen erfüllen zwei Eigenschaften. Zum einen handelt es sich um organische Stoffe, also Substanzen, zu denen alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit anderen Elementen wie beispielsweise Wasserstoff und Sauerstoff gehören. Gegenwärtig sind mehr als 17 Millionen organischer Substanzen bekannt. Zum anderen besitzen die aus den Molekülen aufgebauten Kristalle halbleitende Eigenschaften. Damit eignen sich die Materialien zur Herstellung organischer Feldeffekttransistoren (OFETs).

2.1 Organische Benzol-Moleküle

Die Klasse der polyzyklischen Kohlenwasserstoffmoleküle setzen sich aus einzelnen Benzolringen zusammen (z.B. Abbildung 3.1). Jedes dieser Benzol-Moleküle besteht aus sechs, in einem Ring angeordneten Kohlenstoffatomen (Abbildung 2.1 a). Durch die Hybridisierung der s- und p-Orbitale des Kohlenstoffatoms entstehen zum einen lokalisierte σ -Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Zum anderen bilden die übrigen Valenzelektronen, die nicht an der σ -Bindung beteiligt sind, senkrecht zur Molekülebene stehende p_z -Orbitale (Abbildung 2.1 b). Jeweils zwei benachbarte p_z -Orbitale überlappen sich zu einer π -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. Damit entsteht ein delokalisiertes π -Elektronensystem. Die einzelnen Elektronen sind hier nicht länger zwischen zwei Atomen lokalisiert, stattdessen erstreckt sich deren Verteilung über das gesamte Molekül.

Die besetzte HOMOs (Highest Occupied Molecular Orbitale) und die unbesetzten LUMOs (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) der Moleküle werden vorwiegend von diesen π -Elektronen bestimmt, die im Vergleich mit den σ -Bindungen nur einen geringen Beitrag zur Bindung im Molekül leisten [98]. Daher besitzen die organischen Moleküle mit derartigen, delokalisierten π -Elektronensystemen nur geringe elektronische Anregungsenergien ($\pi - \pi^*$ -Übergang) im Bereich von wenigen eV [98].

Polyzyklische Kohlenwasserstoffe werden auch als Aromate bezeichnet. Ein einzelner Ring trägt den Trivialnamen Benzol. Setzt sich das Molekül linear aus zwei Ringen zusammen, wird es als Naphthalin bezeichnet. Anthracen besteht aus drei, Tetracen aus vier und Pentacen aus fünf Benzolringen. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Molekülfamilie unterscheiden sich auch bei den größeren Molekülen kaum zu denen des Benzols [98]. Mit Vergrößerung des π -Elektronensystems verschieben sich jedoch die Anregungen zu niederen Energien und es verringert sich die Energielücke zwischen HOMO und LUMO [98].

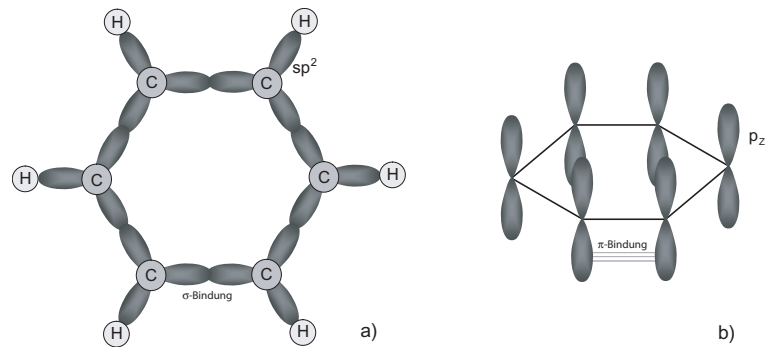


Abbildung 2.1: Bindungsarten im aromatischen Benzolmolekül [9]. Die sp^2 -Orbitale bilden die planaren σ -Bindungen des Kohlenstoffrings (a). Senkrecht hierzu stehen die p_z -Orbitale (b), die ihrerseits für die π -Bindungen des Moleküls verantwortlich sind. Die Doppelbindungen des Benzolrings sind auf dem Molekül delokalisiert.

2.2 Anregungen in organischen Molekülkristallen

Die Moleküle werden im Kristall durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [19]. Diese resultieren aus schwachen, elektrischen Dipol-Kräften zwischen den Molekülen [98], welche durch die zeitliche Fluktuation der π -Elektronen auf den Molekülen verursacht werden. Die damit verbundene inhomogene Ladungsverteilung ist für die meisten physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise den Ladungstransport oder die Bindungsenergie der hier untersuchten Molekülkristalle verantwortlich [98]. Beim Einbau der Moleküle in den kristallinen Festkörper ändern sich deren individuelle Eigenschaften kaum. Aufgrund der Kristallstruktur und der damit verbundenen zusätzlichen Kopplung zwischen den einzelnen Molekülen, verbreitert sich das LUMO (Lowest Unoccupied Molecul Orbital) und das HOMO (Highest Occupied Molecul Orbital) und geht in das Leitungsband (Conduction Band CB) und in das Valenzband (VB) über (Abbildung 2.2). Der größte Überlapp der π -Elektronensystemen einzelner Moleküle erfolgt im Kristall entlang der kürzesten kristallographischen Achse. Die Energien der Anregungen bei Raumtemperatur sind daher in dieser Richtung am kleinsten.

Für die halbleitenden Eigenschaften spielt die Größe der Energielücke eine Rolle. Je kleiner diese ist, um so einfacher können Ladungsträger vom Valenz- in das Leitungsband angehoben werden. Materialien mit einer Energielücke $E_g < 3$ eV werden als Halbleiter bezeichnet. Hierbei gibt es jedoch eine Reihe von Ausnahmen, die größere Energielücken aufweisen, aber trotzdem halbleitende Eigenschaften besitzen. So wird Galliumnitrid mit einer Energielücke von 3,6 eV ebenfalls zu den Halbleitern gezählt [98]. Bei einer Energielücke von etwa 5 eV im Benzol gelingt dies kaum. Daher ist Benzol auch keine Halbleiter.

Besitzt der Kristall zwei translationsinäquivalente Moleküle je Einheitszelle (zwei verkippt zueinander orientierte Moleküle in der Einheitszelle) werden die Bänder aufgespalten (Abbildung 2.2). Dies wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

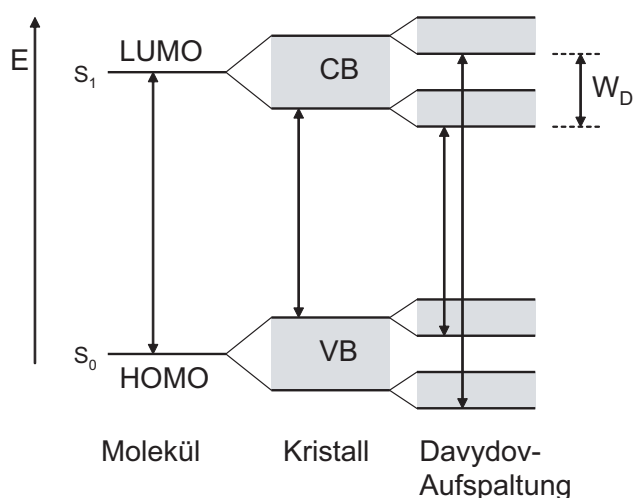


Abbildung 2.2: Im Kristall werden die Energieniveaus des einzelnen Moleküls aufgrund der Wechselwirkung der Moleküle im Kristall zu Bändern verbreitert [86, 69]. Diese spalten sich je nach Anzahl von translationsinäquivalenten Molekülen in der Einheitszelle wiederum auf. Die Trennung zwischen den beiden Zuständen wird als Davydov-Aufspaltung [27] W_D bezeichnet.

Erst durch eine äußere Anregung, beispielsweise mit einer elektromagnetischen Welle, können einzelne Ladungsträger vom Valenzband in das unbesetzte Leitungsband angehoben werden. Ist das Material jedoch bereits im Grundzustand leitfähig (Pentacen, Tetracen), wird dies als intrinsische Leitfähigkeit oder auch Eigenleitfähigkeit bezeichnet.

2.2.1 Davydov-Aufspaltung

Besitzt der Kristall zwei identische Moleküle in der Einheitszelle - dies ist bei den Pentacen- und Tetracen-Kristallen der Fall - kommt es aus Symmetriegründen zu dem als Davydov-Aufspaltung bekannten, für organische Halbleiter typischen Phänomen.

Betrachtet man hierzu das sich in der Einheitszelle befindliche Dimer (Abbildung 2.3). Die Grundzustandswellenfunktion der beiden ungekoppelten Moleküle sei ϕ_1 und ϕ_2 [98]. Die Wellenfunktion (Gleichung 2.1) des Dimers lautet somit:

$$\Phi_G = \phi_1 \phi_2 \quad (2.1)$$

Die Grundzustandsenergien der einzelnen Moleküle ist $E_1 = E_2 = E_0$. Daraus ergibt sich eine Grundzustandsenergie von $2E_0 = E_G$ für das Dimer.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eines der beiden Moleküle durch eine elektromagnetische Welle angeregt wird, ist prinzipiell gleich groß. Daraus resultiert eine Linearkombination der Wellenfunktionen beider Moleküle des einfach angeregten Systems (Gleichung

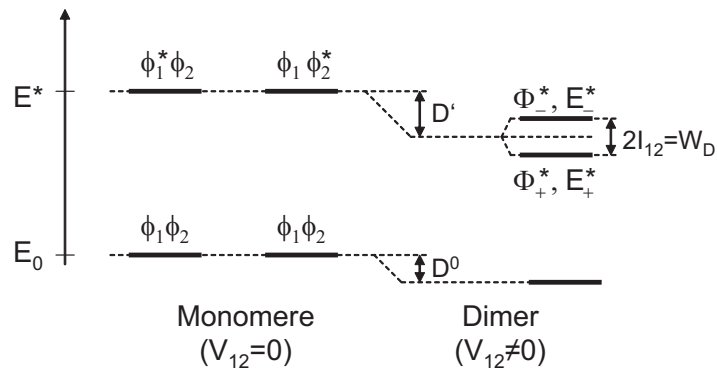


Abbildung 2.3: Energieschema der Davydov-Aufspaltung nach [98]. Die Bezeichnungen werden im Text erläutert.

2.2). Wobei hier ϕ_1^* und ϕ_2^* (Abbildung 2.3) die Wellenfunktion des jeweilig angeregten Moleküls darstellen.

$$\Phi_{\pm}^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1\phi_2^* \pm \phi_1^*\phi_2) \quad (2.2)$$

Die Energien der angeregten Moleküle sind beide gleich groß und werden mit E_1^* oder $E_2^* = E^*$ bezeichnet (Abbildung 2.3). Die Dimer-Energien des angeregten Systems ist in Gleichung 2.3 wiedergegeben.

$$E_+^* = E_-^* = E_0 + E^* \quad (2.3)$$

Wobei sich die Energie des Dimers aus der Grundzustandsenergie E_0 und der Anregungsenergie E^* (Gleichung 2.3) zusammensetzt.

Kommt es zu einer Wechselwirkung der Moleküle innerhalb des Dimers, führt dies zu einem von den Koordinaten der Elektronen abhängigen Hamiltonoperator V_{12} [98]. Dadurch wird die Entartung der Wellenfunktion, sowie der Energiezustände aufgehoben, was zu unterschiedlichen Energien der beiden Zustände führt. Folglich gilt für die Energien beider Zustände:

$$E_{\pm}^* = E^* + E_0 + D' \pm I_{12} \quad (2.4)$$

Der zusätzliche Term I_{12} (Gleichung 2.4) wird als Resonanz-Wechselwirkungsenergie bezeichnet [98]. Er beschreibt den Energieaustausch zwischen den beiden Molekülen [98]. Die doppelte Resonanz-Wechselwirkungsenergie (Gleichung 2.5) $2I_{12}$ wird Davydov-Aufspaltung W_D genannt.

$$I_{12} = \langle \phi_1^*\phi_2 | V_{12} | \phi_1\phi_2^* \rangle \quad (2.5)$$

D' ist die Coulomb-Wechselwirkungs-Energie des angeregten Zustandes. Diese ist im Grundzustand D^0 (Gleichung 2.6) identisch mit der Van-der-Waals-Bindungsenergie der beiden Moleküle.

$$D^0 = \langle \phi_1 \phi_2 | V_{12} | \phi_1 \phi_2 \rangle \quad (2.6)$$

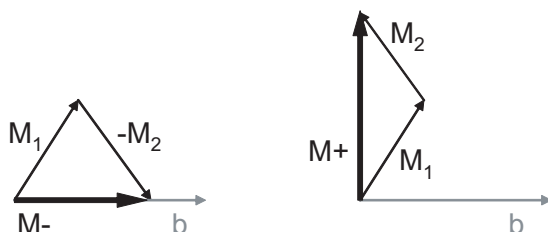


Abbildung 2.4: Lage der Dipol-Übergänge ($S_1 \leftarrow S_0$), beschrieben durch die Übergangs-Dipolmomente M_1 und M_2 zueinander [27, 98]. Dadurch werden zwei unterschiedlich polarisierte Übergänge ermöglicht.

Je nach Lage des optischen Übergangs-Dipols, beschrieben durch die Übergangsdipolmomente M der einzelnen Moleküle zueinander, ergeben sich bei einer nicht translationsäquivalenten Einheitszelle (schräge Orientierung der Moleküle zueinander) (Abbildung 2.4) zwei erlaubte Übergänge. Diese unterscheiden sich durch ihre Energie und Polarisation [27] voneinander. Das eine Übergangs-Dipolmoment M_- ist bei den hier untersuchten Materialien parallel zur kristallographischen b -Richtung, das zweite M_+ parallel zur a -Richtung orientiert. Dies bedeutet allerdings nicht, dass beide senkrecht zueinander stehen müssen. Der energetische Unterschied beträgt $2I_{12}$.

2.3 Ladungsträger-Mobilitäten

Die Leitfähigkeit σ eines Materials hängt zum einen von der Anzahl der vorhandenen Ladungsträger, also der Ladungsträgerdichte n , zum anderen von der Beweglichkeit μ dieser Ladungsträger ab. Beide Größen sind über die Gleichung 2.7 miteinander verknüpft. In organischen Halbleitern kann die Ladungsträgerkonzentration, beispielsweise durch den Übertrag aus einem Metallkontakt in das organische Material (Injektion) über mehrere Größenordnungen geändert werden [98].

$$\sigma = ne\mu \quad (2.7)$$

Die Beweglichkeit ist dabei ein Maß für das Vermögen der Ladungsträger, sich durch den Kristall zu bewegen. Sie ist definiert durch die Driftgeschwindigkeit v_d der Ladungsträger, dividiert durch das elektrische Feld E (Gleichung 2.8).

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.8)$$

Dabei hängt die Beweglichkeit stark von temperaturabhängigen Stoßprozessen im Festkörper ab. Über die temperaturabhängige Funktion der Beweglichkeit können Aussagen über die Art des Transportes getroffen werden. In den organischen Halbleitern können prinzipiell zwei unterschiedliche Ladungstransportprozesse vorkommen. Zum einen die Bandleitfähigkeit, zum anderen die Hüpfleitfähigkeit. Die Bandleitfähigkeit kommt dabei in sehr reinen Kristallen vor [98]. Mit sinkender Temperatur nehmen die Einflüsse der Gitterschwingungen ab, was zu einem Anstieg der Mobilität führt. In ungeordneten Kristallen sind die Ladungsträger auf den Molekülen lokalisiert und müssen erst thermisch aktiviert werden, bevor sie zum Ladungstransport beitragen können. Daher steigt in diesem Fall die Beweglichkeit mit der Temperatur an.

3 Die Modellsysteme Pentacen und Tetracen

Exemplarisch für die bereits im vergangenen Kapitel beschriebene Stoffklasse der polyzyklischen Aromate werden in dieser Arbeit die zwei Materialien Pentacen und Tetracen zur Untersuchung herangezogen. Eine Darstellung des Pentacen- als auch des Tetracen-Moleküls findet sich in Abbildung 3.1. Das Pentacen-Molekül ist aus 22 Kohlenstoff- und 14 Wasserstoff-Atomen ($C_{22}H_{14}$) aufgebaut. Das Tetracen-Molekül besitzt einen Benzolring weniger und besteht damit aus 18 Kohlenstoff- und 12 Wasserstoff-Atomen ($C_{18}H_{12}$). Bei der Oxidation bilden sich die mit jeweils zwei Sauerstoff-Atomen verbundenen Moleküle des Pentacens ($C_{22}H_{14}O_2$) und des Tetracens ($C_{18}H_{12}O_2$). Diese werden als Chinone bezeichnet. Deren chemische Struktur ist ebenfalls in Abbildung 3.1 dargestellt.

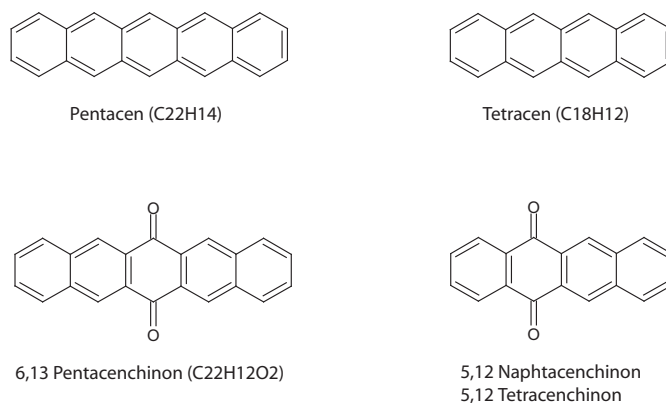


Abbildung 3.1: Struktur der untersuchten, polyzyklischen, aromatischen Moleküle Pentacen und Tetracen , zusammen mit deren Oxiden.

Aus den polyzyklischen Aromaten Pentacen und Tetracen werden kristalline Festkörper aufgebaut. Die Kristalle werden dabei durch Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen zusammengehalten. Deren kristallographische Struktur ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen bereits dokumentiert worden [21, 22, 70, 52, 102]. Die angegebenen Kristalldaten unterscheiden sich in den einzelnen Veröffentlichungen, obwohl es sich um die gleich Kristallstruktur handeln müsste. Diese Diskrepanz muss daher im Weiteren näher betrachtet werden. Die Stoffe sind dafür bekannt, dass sie, wenn sie unter Licht mit Sauerstoff in Kontakt kommen, innerhalb kürzester Zeit oxidieren. Dies lässt sich besonders in einer Lösung mit Trichlorbenzol beobachten. Schon nach weni-

gen Sekunden zeigt die Lösung einen Farbumschlag (violett in farblos), was durch die Oxidation des organischen Materials verursacht wird.

Da sich die Oxidation häufig nicht vermeiden lässt, wird auch der Einfluss einer Oxidschicht auf die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Kristalle und Filme untersucht. Der Nachweis oxidierter Bestandteile des Pentacen- und Tetracen-Kristalls so wie der Filme ist bisher nur mittels Gaschromatographie gelungen. Ob es tatsächlich zu einer separaten Oxidschicht an der Oberfläche kommt, ist noch nicht eindeutig geklärt.

In Tabelle 3.1 sind ausgesuchte chemische und physikalische Eigenschaften von Pentacen und Tetracen gegenübergestellt.

	Pentacen	Tetracen
Formel	C ₂₂ H ₁₄	C ₁₈ H ₁₂
CAS-Nummer	135-48-8	92-24-0
Anzahl Benzolringe	5	4
Molekülgewicht [amu]	278.35	228.3
Sublimationstemperatur [C°] (10 ⁻⁹ mbar)	~250	~195
Dichte [g/cm ³]	1,33	1,31
Farbe	violett	orange
Kristallstruktur	triklin	triklin

Tabelle 3.1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Tetracen und Pentacen.

Pentacen weist gegenüber dem Tetracen eine höhere Sublimationstemperatur bei einem Umgebungsdruck von 10⁻⁹ mbar auf. Die Ursache hierfür liegt in der stärkeren Van-der-Waals-Bindung zwischen den Molekülen auf Grund deren Größe. Im Folgenden werden die Eigenschaften der beiden Moleküle sowie der daraus aufgebauten Kristalle näher betrachtet.

3.1 Kristallstruktur der Pentacen-Einkristalle

Pentacen-Kristalle bilden ein triklinen Kristallgitter mit jeweils zwei translationsinäquivalenten Molekülen in der Einheitszelle. Die Kristalle gehören der $P\bar{1}$ Raumgruppe an. Solche triklinen Systeme besitzen unterschiedlich lange, kristallographische Achsen ($a \neq b \neq c$), die in keinem rechten Winkel ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) zueinander stehen (Abbildung 4.1). Um eine einheitliche Darstellungsweise zu gewährleisten, sind aber entsprechende Konventionen notwendig. Diese sind wie folgt definiert: Die kürzeste Achse der Einheitszelle wird als a bezeichnet. Der Winkel zwischen der a - und der b -Achse sei γ . Zwischen der a - und c -Achse liege der Winkel β und zwischen der b - und c -Achse der Winkel α . Dabei wird die Einheitszelle entweder mit allen Winkel größer oder kleiner als 90° dargestellt. Obwohl beide Darstellungen (Winkel größer oder kleiner 90°) formal richtig und in der Kristallographie verwendet werden, soll hier die Einschränkung nur auf Angaben der Winkel größer 90° erfolgen. Das Volumen V der so gebildeten Einheitszelle

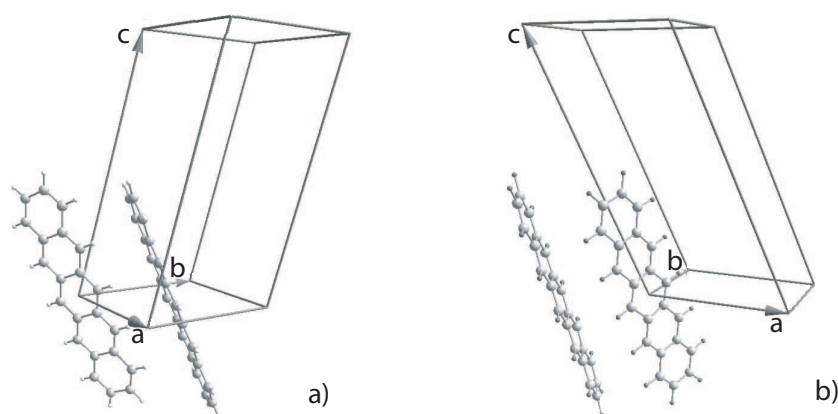


Abbildung 3.2: Kristallstruktur des Pentacens mit zwei Molekülen in der Einheitszelle: a) $a = 6,266 \text{ \AA}$, $b = 7,775 \text{ \AA}$, $c = 14,530 \text{ \AA}$, $\alpha = 76,47^\circ$, $\beta = 87,68^\circ$ und $\gamma = 86,68^\circ$ nach Mattheus et. al. [70]. b) $a = 7,93 \text{ \AA}$, $b = 6,14 \text{ \AA}$, $c = 16,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,9^\circ$, $\beta = 112,6^\circ$ und $\gamma = 85,8^\circ$ nach Campbell et al. [21, 22].

soll minimal sein.

Die Kristalle können aus der Gasphase (Kapitel 3.6) oder aus einer Lösung mit 1,2,4-Trichlorbenzol gewonnen werden. Beim Wachstum des Kristalls bilden sich entweder dünne (Dicke ca. 0,2 mm), in der (001)-Ebene etwa 5 mm ausgedehnte, violette Plättchen oder kleine Nadeln mit einer Länge bis zu 1 cm. Die darin enthaltenen Moleküle sind gegenüber der Oberflächennormalen n (n senkrecht (001)-Ebene) in einem Winkel von etwa $22,4^\circ$ geneigt.

In Abbildung 3.2 sind die beiden, aus der Literatur [21, 22, 70] bekannten Kristalldaten der triklinen Einheitszelle des Pentacen-Kristalls gezeigt. Zum einen handelt es sich um die von Campbell *et al.* [21, 22] (b) publizierte Kristallstruktur, so wie die von Mattheus *et al.* [70] (a) später in einer einheitlichen Konvention mit allen Winkel über 90° dargestellten Einheitszelle.

Die publizierten Röntgendaten sind offensichtlich nicht alle in der oben geforderten Konvention. Um die unterschiedlichen Darstellungen der Einheitszellen miteinander vergleichen zu können, müssen beide in eine einheitliche Form gebracht werden. Hierzu bietet sich die Transformation [65] in die reduzierte Niggli-Zelle an.

Um von einer beliebigen, minimalen, primitiven Zelle $A(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ eines Bravais Gitters zu der reduzierten Niggli-Zelle $B(a', b', c', \alpha', \beta', \gamma')$ zu gelangen, ist eine Transformation zwischen beiden Zellen notwendig. Diese Transformation wirkt sich auf die Längen und Winkel der Einheitszelle aus, ohne jedoch das Volumen zu beeinflussen (das Vertauschen zweier Achsen geht mit der Veränderung der Winkel einher). Handelt es sich um eine nicht minimale Zelle führt der Algorithmus diese in eine solche Zelle über. Hierbei ändert sich natürlich auch das Zellvolumen. Der Vorteil dieser reduzierten Niggli-Zelle ist, dass diese per Definition den geforderten Darstellungsstandard monokliner und

	Campell	Mattheus
a (Å)	6,14	6,27
b (Å)	7,93	7,78
c (Å)	14,91	14,53
α (°)	96,82	103,5
β (°)	100,53	92,32
γ (°)	94,20	93,32
V (Å ³)	705,10	686,80

Tabelle 3.2: Kristallstruktur von Pentacen aus verschiedenen Röntgenuntersuchungen. Alle Einheitszellparameter wurden zum Vergleich in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert.

trikliner Kristalle erfüllt. Dabei ist der angewandte Algorithmus [65] jedoch nicht eindeutig. Je nach ursprünglicher Zelle fragt dieser nacheinander Kriterien ab und verändert die Zellparameter entsprechend, bis die Zelle in der konventionell richtigen Form dargestellt ist.

Die Transformation (Gleichung 3.1) zwischen den beiden Darstellungsformen lässt sich als 3x3 Matrix (Gleichung 3.2) schreiben. Enthält diese Matrix nur Einsen als Elemente, lag die ursprüngliche Zelle bereits in einer minimal reduzierten Form vor.

$$B = MA \quad (3.1)$$

$$A(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)M \begin{pmatrix} aa' & ab' & ac' \\ ba' & bb' & bc' \\ ca' & cb' & cc' \end{pmatrix} \longrightarrow B(a', b', c', \alpha', \beta', \gamma') \quad (3.2)$$

Zur mathematischen Umrechnung wurde dabei auf das Programm *XPREP* von George. M. Seldrick zurückgegriffen. Dieses Programm berechnet zunächst die Niggli-Zelle nach dem Algorithmus aus [65] und gegebenenfalls hieraus die möglichen Zellen höherer Symmetrie nach der Le Page Methode [83]. Für die hier verwendete Betrachtung genügt allerdings die Transformation in die Niggli-Zelle.

Für das Pentacen ergibt sich eine reduzierte Zelle der Campell-Daten mit einem Volumen von $V = 705,1 \text{ Å}^3$. Die von Mattheus vorgestellte Einheitszelle (Tabelle 3.2) besitzt ein Volumen von $V = 686,8 \text{ Å}^3$.

Damit ist das Volumen der Campell-Zelle auch nach der Transformation etwas größer als das der Mattheus-Zelle. Die Packungsdichte der Moleküle ist somit in der Mattheus-Phase etwas höher. Es handelte sich also um unterschiedliche Polymorphe des Pentacens. Die Winkel der Mattheus-Darstellung mit Werten unter 90° werden anhand einer einfachen Umrechnung ($\alpha_r = 180^\circ - \alpha$) in Werte größer als 90° getauscht.

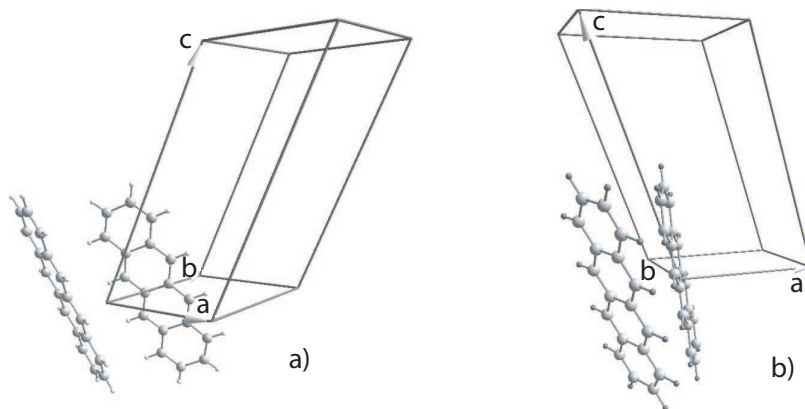


Abbildung 3.3: Kristallstruktur des Tetracens mit zwei Molekülen in der Einheitszelle: a) $a = 6,057 \text{ \AA}$, $b = 7,838 \text{ \AA}$, $c = 13,01 \text{ \AA}$, $\alpha = 77,13^\circ$, $\beta = 72,12^\circ$ und $\gamma = 85,79^\circ$ nach Holmes et. al. [52]. b) $a = 7,90 \text{ \AA}$, $b = 6,03 \text{ \AA}$, $c = 13,53 \text{ \AA}$, $\alpha = 100,3^\circ$, $\beta = 113,2^\circ$ und $\gamma = 86,3^\circ$ nach Campbell et al. [21].

Je nach Herstellungsart (Temperatur) können leicht unterschiedliche kristallographische Strukturen (Polymorphe) auftreten. Raman-Untersuchungen [16] an Kristallen haben gezeigt, dass jedes dieser Polymorphe einphasige Kristalle bilden kann. Es ist aber auch das Auftreten von mehreren Domänen unterschiedlicher Polymorphe in einem Kristall möglich. Die Bildung einer bestimmten Phase hängt neben dem Herstellungsverfahren (Zeit, Inertgas) offenbar auch mit der Temperatur während des Wachstums zusammen. Siegrist [101] berichtet von der Bildung einer Hochtemperatur-Phase (HT) bei einer Herstellungstemperatur der Kristalle über 463 K. Unterhalb läge der Kristall in einer Tieftemperatur-Phase (TT) vor. Die Hochtemperatur-Phase entspräche der 1961 von Campbell *et al.* beobachteten Kristallstruktur. Dort könnten jedoch sowohl die HT- also auch die TT-Phasen gemeinsam existieren, da die HT-Phase thermodynamisch nicht stabil sei.

Da die hier untersuchten Kristalle bei Temperaturen höher als 463 K (Sublimationstemperatur 573 K) gezüchtet wurden, dürfte entweder die Campbell-Phase, beziehungsweise eine Mischung zwischen beiden Phasen vorliegen. Im Folgenden werden die beiden Phasen als Campbell- beziehungsweise als Mattheus-Phase bezeichnet.

3.2 Kristallstruktur der Tetracen-Einkristalle

Die Kristallstruktur von Tetracen ist prinzipiell vergleichbar mit der des Pentacens. Ebenfalls bilden sich Kristalle mit zwei translationsinäquivalenten Molekülen in der Einheitszelle. Die Kristallstruktur gehört der triklinen $P\bar{1}$ Raumgruppe an. Auf Grund der vier Benzolring im Gegensatz zu den fünf Ringen bei Pentacen sind die Ausdehnungen der

	Campell	Holmes
a (Å)	6,03	6,05
b (Å)	7,90	7,83
c (Å)	12,70	13,01
α (°)	101,68	101,27
β (°)	98,65	99,43
γ (°)	93,70	94,21
V (Å ³)	582,80	571,80

Tabelle 3.3: Kristallstruktur von Tetracen aus verschiedenen Röntgenuntersuchungen. Alle Einheitszellparameter wurden zum Vergleich in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert.

Einheitszelle in c -Richtung geringer. Die Größe und die Form, der aus der Gasphase gewonnenen orangen Plättchen oder Nadeln unterscheiden sich hingegen kaum von denen des Pentacens.

Anders als beim Pentacen sind keine unterschiedlichen Polymorphe bei Raumtemperatur bekannt. Lediglich eine Umwandlung in eine Tieftemperaturphase bei etwa 150 K [103] ist möglich. Diese spielt allerdings bei den hier betrachteten Kristallen keine Rolle, da diese nicht ellipsometrisch bei tiefen Temperaturen gemessen wurden ¹.

In der Literatur tauchen dennoch zwei unterschiedliche Darstellungsformen für Kristalle bei Raumtemperatur auf. Diese unterscheiden sich allerdings nur in der Konvention der Einheitszelle und lassen sich ineinander überführen. In Abbildung 3.3 sind die beiden Darstellungsformen der Kristallstruktur des Tetracens mit den entsprechenden Einheitszellen und der Lage der Moleküle zu den kristallographischen Achsen wiedergegeben. Hierbei handelt es sich um die von Campbell *et al.* [21, 22] vorgestellte Kristallstruktur so wie die konventionell richtige Darstellung von Holmes *et al.* [52].

Um auch hier eine einheitliche Darstellung zu bekommen, wurden beide Einheitszellen in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert.

Die Transformation der Campell Daten ergibt eine reduzierte Zelle, dargestellt in Tabelle 3.3, mit einem Volumen $V = 582,8 \text{ \AA}^3$. Aus den Daten von Holmes ergibt sich ein Volumen von $V = 571,8 \text{ \AA}^3$.

Die Zellparameter und Volumina unterscheiden sich nur geringfügig innerhalb der erwarteten Fehlertolleranz voneinander. Bei beiden Darstellungen handelt es sich also um die selbe Kristallstruktur. Diese Phase des Tetracens wird auch als Hochtemperaturphase [103], im Gegensatz zu der ab 150 K auftretenden Tieftemperaturphase, bezeichnet.

¹Die temperaturabhängigen, elektrischen Messungen der Tetracen-Filme lassen einen Phasensprung bei etwa 150 K vermuten.

3.3 Beschreibung der Chinone

3.3.1 Pentacenchinon

Das Pentacenchinon besitzt, wie bereits in Abbildung 3.1 dargestellt, zwei Sauerstoffatome in der Mitte des Moleküls. Das reine Material hat eine gelbliche Färbung. Anders als das Pentacen wachsen die Pentacenchinon-Kristalle in einem monoklinen Kristallgitter mit der Raumgruppe $P2_{1/n}$. Der Kristall weist eine Einheitszelle von [55, 36] $a = 4,951 \text{ \AA}$, $b = 17,784 \text{ \AA}$, $c = 8,170 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90,2^\circ$ und $\gamma = 93,26^\circ$ auf. Das Volumen dieser Zelle beträgt $V = 718.2 \text{ \AA}^3$. Die Dichte ρ liegt bei $1,42 \text{ g/cm}^3$. Die Sublimationstemperatur liegt bei einem Druck von 10^{-9} mbar bei etwa 513 K und damit leicht unter der des Pentacens. Wegen des kleineren, konjugierten π -Elektronensystems durch die Anwesenheit der Sauerstoffatome liegen die Anregungen des Chinons bei höheren Energien.

3.3.2 Tetracenchinon

Auch das Tetracenchinon (Naphtacenchinon) besitzt eine gelbliche Farbe. Die Sublimationstemperatur liegt bei einem Druck von 10^{-9} mbar bei etwa 453 K. Damit liegt auch hier die Sublimationstemperatur etwa 10 K unter der des unoxidierten Materials. Eine Kristallstruktur des Tetracenchinons ist in der Literatur nicht zu finden. Da keine Tetracenchinon-Kristalle zur Verfügung standen, konnte die Kristallstruktur auch hier nicht bestimmt werden.

Im Unterschied zum Pentacenchinon entstehen durch die Lage der Sauerstoffatome keine gleichgroßes, konjugiertes π -Elektronensystem im Tetracenchinon-Molekül. Das kleinere π -Elektronensystem des Tetracenchinons führt im Vergleich zum Pentacen zu Anregungen bei höheren Energien im optischen Spektrum [56].

Im Gegensatz zu den Anregungen des Pentacens und des Pentacenchinons überlagern sich die Anregungen des Tetracenchinons mit denen des Tetracens. Dies liegt daran, dass die niedrigsten Anregungen beim Pentacenchinon und Tetracenchinon energisch gleich liegen, wobei die Anregungen des Tetracens durch sein kleineres π -Elektronensystem im Vergleich zum Pentacen bei höheren Energien liegen.

3.4 Kristallstruktur der Filme

3.4.1 Pentacen-Filme

Das Wachstum der Kristallite wird bei Filmen durch das verwendete Substrat beeinflusst. Während die Kristalle sehr langsam wachsen, kann sich bei den Filmen nicht immer die thermodynamisch stabilste Struktur ausbilden. Je nachdem, wie gut die Oberfläche [71] des Substrats mit der aufwachsenden Schicht übereinstimmen, richten sich die Moleküle unterschiedlich aus. Dabei handelt es sich aber nicht um eine epitaktische Anpassung. Die erste Monolage der Moleküle liegt beim Wachstum der Filme offenbar immer flach auf dem Substrat und bildet eine Art Wetting-Layer. Erst mit weiteren Lagen richten sich die Moleküle auf [49]. Auch die Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle auf dem

Substrat anordnen, spielt eine entscheidende Rolle. Abhängig vom Substrat können bis zu vier unterschiedliche Polymorphe bei den Pentacen-Filmen auftreten [70, 99]. So besitzen die auf SiO₂ aufgewachsenen Filme in $d(hkl)=d(001)$ einen Kristallebenenabstand von 14,4 Å und 15,5 Å. Wird stattdessen Kapton als Substrat verwendet, treten $d(001)$ -Abstände von 14,1 Å und 15,0 Å auf. Die Kristallstruktur mit kleinerem $d(001)$ -Abstand wird auch als Bulk-Phase ($d(001) = 14,4$ Å und 14,1 Å) bezeichnet. Diejenige mit größerem Abstand ($d(001) = 15,5$ Å und 15,0 Å), also einer energetisch ungünstigeren Form, wird Dünnschicht-Phase genannt. Somit können je nach Substrat zwei unterschiedliche Bulk- und Dünnschicht-Phasen auftreten. Während zunächst die Dünnschicht-Phase aufwächst, bildet sich mit zunehmender Höhe des Films die Bulk-Phase aus. Mit Veränderung der Temperatur kann die Dünnschicht-Phase in die thermodynamisch stabilere Bulk-Phase irreversibel [70] umgewandelt werden. Dabei bleibt aber immer ein geringer Dünnschicht-Anteil in den untersten Monolagen erhalten. Je nach Substrattemperatur T_{Sub} während der Herstellung lässt sich der Anteil der beiden Phasen verändern. Die $d(001)$ -Abstände der Film-Phasen weichen von denen im Kristall ab.

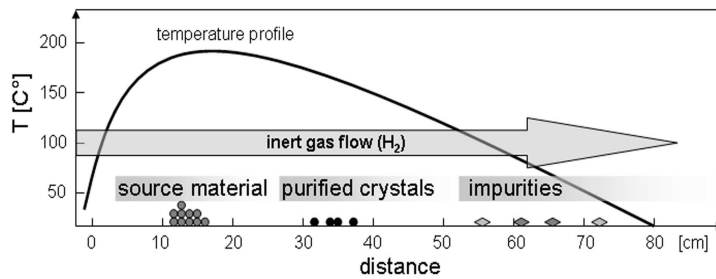
Um Aussagen über die strukturellen Eigenschaften und Wachstumsprozesse der Dünnschichten treffen zu können, sind AFM [90] und Röntgenuntersuchungen [63] gut etablierte Verfahren. Hierbei sind insbesondere die Arbeiten [70, 13] zur Untersuchung der verschiedenen, in Pentacen auftretenden Polymorphe zu erwähnen. Die AFM-Bilder [79, 72, 119, 105, 121, 43, 58, 61] der Filme zeigen im wesentlichen die Bildung von einzelnen, terrassenförmigen Kristalliten, die je nach Wachstumsbedingung in unterschiedlich ausgeprägter Form und Größe auftreten. Mit steigender Substrattemperatur während des Aufdampfens vergrößern sich zum einen die einzelnen Kristallite [87, 81], zum anderen ändern sich die Anteile der beiden Phasen. Die Aufdampfrate hat ebenfalls Einfluss auf die Größe der Kristallite [87]. Mit einer langsameren Rate entstehen größere Kristallite.

3.4.2 Tetracen-Filme

Auch bei den Tetracene-Filmen kommt es zur Bildung von mehreren, kristallographisch unterschiedlichen Phasen. Es bildet sich bei der Verwendung eines SiO₂-Substrates eine Dünnschicht-Phase mit einem $d(001)$ -Kristallebenenabstand von 13,0 Å und eine Bulk-Phase mit einem Abstand von 12,2 Å. Weitere Phasen sind in der Literatur nicht bekannt. Während bei den Pentacen-Filmen die Substrattemperatur der ausschlaggebende Faktor für die Bildung einer Bulk-Phase ist, hängt diese bei den Tetracen-Filmen stark von der Aufdampfrate [99] ab.

3.5 Aufreinigung durch Gradientensublimation

Die Aufreinigung erfolgt in einem graduell geheizten Glasrohr (Abbildung 3.4). Hierzu wird das ungereinigte Material in das Glasrohr gegeben und über seine Sublimationstemperatur (unter den gegebenen Bedingungen 537 K für Pentacen und 478 K für Tetracen) erwärmt. Gleichzeitig wird das Rohr von einem Inertgas (z.B. N₂) mit einer Strömungsrate von etwa 50 cm³/min durchströmt. Dieses trägt das verdampfte Material



a)



b)

Abbildung 3.4: a) Prinzipielle Darstellung des Sublimationsverfahrens. Das ungereinigte Material wird in einem Glasrohr bis kurz über seine Sublimationstemperatur erwärmt. Ein Inertgas (z.B. N_2) transportiert das Gas-Material-Gemisch entlang des Glasrohrs. Über die Transportstrecke liegt ein Temperaturgradient an. Somit kondensieren die unterschiedlichen Phasen an unterschiedlichen Rohrpositionen aus. b) Im Glasrohr sind die getrennten Phasen nach einem Sublimationsdurchgang zu erkennen.

mit sich. Je nach Temperatur schlagen sich die Bestandteile des ungereinigten Materials auf Grund des Temperaturgradienten an unterschiedlichen Stellen im Glasrohr ab. Nach dem Abkühlen lassen sich die Materialien (einzelne Anteile, Verunreinigungen) getrennt voneinander entnehmen. Je nach gewünschter Reinheit wird das Verfahren mehrfach mit dem aufgereinigten Bestandteil wiederholt. Für die hier vorliegenden Ausgangsmaterialien wurden zwei Durchläufe zur Aufreinigung der organischen Materialien im Kristalllabor des 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.6 Kristallzucht

Das Verfahren der Kristallzucht ähnelt dem zur Aufreinigung der organischen Stoffe. Hier wird das zuvor gereinigte Material wiederum über seine Sublimationstemperatur erhitzt. Ein Inertgas mit 4% H_2 Anteil transportiert ebenfalls das Gemisch entlang des Glasrohrs. Ein steilerer Temperaturgradient sorgt diesmal dafür, dass das Material in einem kleineren Bereich des Rohrs kristallisiert. Wendet man das Verfahren längere Zeit an (etwa 50 Stunden), bilden sich an Kristallisationskeimen größere plattenartige Kristalle aus, als dies beim Aufreinigungsverfahren der Fall ist. Diese Kristalle können eine Ausdehnung von mehreren Millimetern ($a - b$ -Ebene) aufweisen, sind aber in c -Richtung nur wenige μm (Abbildung 7.1) stark. Der wesentliche Unterschied zwischen der Kristallzucht und

der Aufreinigung des Materials besteht im unterschiedlichen Materialtransport und dem verwendeten Inertgas. Während bei der Aufreinigung gepumpt wird und so ein Unterdruck von 10^{-1} mbar vorliegt, herrscht bei der Kristallzucht Normaldruck. Die Zucht der Kristalle wurde ebenfalls im Kristalllabor des 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart durchgeführt.

3.7 Metall-Halbleiter Grenzflächen-Übergang

Für den Ladungstransport in den hier untersuchten Halbleitern müssen die entsprechenden Ladungsträger zuerst dort hinein gelangen. Eine Methode ist es, diese einem Metallkontakt, welcher mit der organischen Schicht in Verbindung gebracht wird, zu entziehen.

Um Ladungsträger (Defektelektronen, Löcher) aus einem Metallkontakt in einen Halbleiter induzieren zu können, muss die Austrittsarbeit Φ_h (Abbildung 3.5 a) aufgebracht werden [98, 19]. Der Einfluss einer zusätzlichen Chinone-Schicht auf die Injektionsbarriere zwischen einem Metall-Halbleiter-Kontakt [62] soll im Folgenden erläutert werden.

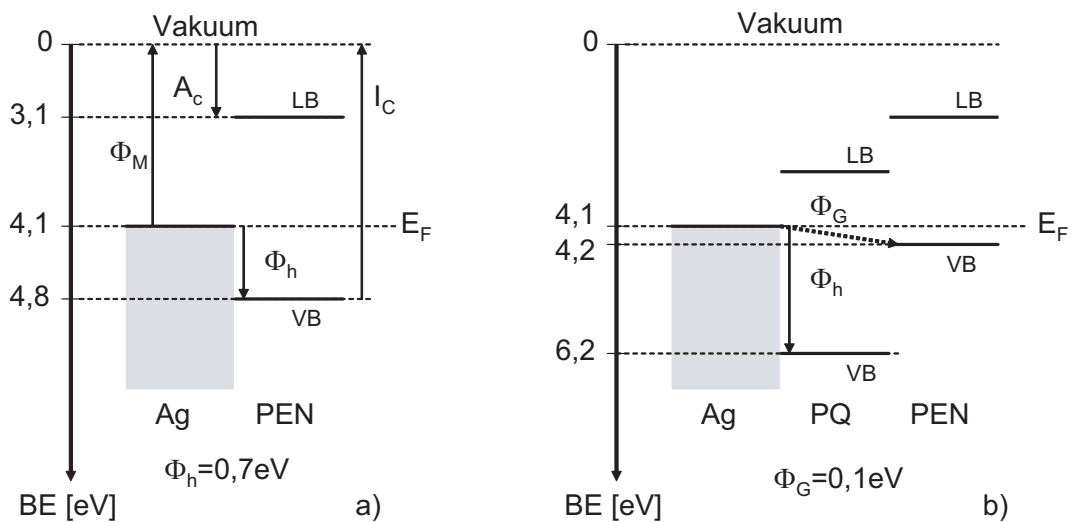


Abbildung 3.5: Die Austrittsarbeit von Ladungsträgern (Löcher) von einem Metallkontakt in den organischen Halbleiter sinkt bei der Anwesenheit einer zusätzlichen Chinon-Schicht. *BE* entspricht der Bindungsenergie.

Der Halbleiter besitzt eine Elektronenaffinität A_c und das Ionisationspotential I_c . Die Energie, die notwendig ist, um Ladungsträger aus dem Metallkontakt ins Vakuum zu transportieren, wird mit Φ_M bezeichnet. Sowohl die Ionisierungsenergie Φ_M wie die Elektronenaffinität A_c ist zusammen mit der Energielücke zwischen Leitungs- und Valenzband messbar [62, 98]. Hieraus lässt sich die Lage des Valenzbandes berechnen. Die Aktivierungsenergie ergibt sich somit aus der folgenden Beziehung:

$$\Phi_h = I_c - \Phi_M \quad (3.3)$$

Die Austrittsarbeit beträgt im Fall von Silber (Ag) in Pentacen (PEN) $\Phi_h = 0,7$ eV [74].

Wird zwischen Metall und Pentacen eine zusätzliche Pentacenchinon-Schicht (PQ) von mindestens 0,2 nm [62] aufgebracht, verringert sich die effektive Austrittsarbeit Φ_G vom Metall in die Pentacen-Schicht. Dabei ist die Injektionsbarriere in das Chinon mit etwa $\Phi_h = 2,1$ eV (Abbildung 3.5 b) deutlich größer als in das Pentacen. Durch einen noch nicht vollständig geklärten Prozess (eventuell Tunneln der Ladungsträger) kommt es zu einer effektiven Verkleinerung der Injektionsbarriere Φ_G zwischen Metallkontakt und Pentacen. Das Valenz- und Leitungsband verschiebt sich, wenn sich die Fermienergie E_F im thermodynamischen Gleichgewicht mit den benachbarten Materialien befindet. Damit sinkt die effektive Injektionsbarriere Φ_G auf einen Wert von 0,1 eV, was die Injektion von Löchern in das Pentacen deutlich erleichtert. Photoemissionsspektroskopiemessungen [62] zeigen eine Verschiebung des Valenzbandes im Pentacen bei der Anwesenheit einer Monolage Pentacenchinon. Vermutlich ist hierfür ein unterschiedliches Injektionsverhalten im Vergleich zu dem direkten Kontakt des Pentacens mit dem Metall ausschlaggebend.

Obwohl die Untersuchungen [62] an Silberkontakten durchgeführt wurden, ist ein ähnliches Verhalten für Goldkontakte zu erwarten.

3.8 Das optische Spektrum

Im Folgenden wird auf das zu erwartende optische Spektrum und die dort enthaltenen Anregungen der kristallinen Halbleiter eingegangen. Insbesondere werden dabei die theoretischen Vorhersagen einiger Bandstrukturrechnungen [54, 106] besprochen und miteinander verglichen. Die theoretischen Betrachtungen beziehen sich vorwiegend auf die Pentacen-Kristalle, lassen sich aber leicht auch auf die untersuchten Tetracen-Kristalle übertragen.

3.8.1 Exzitonen und Bandstruktur

Die Abbildung 3.6 gibt einen prinzipiellen Bandverlauf im Molekülkristall wieder. Dabei ist die Bandform der Einfachheit halber als quadratisch angenommen. Pentacen- und Tetracen-Kristalle sind direkte Halbleiter. Die HOMOs und LUMOs der Moleküle bilden das Valenz- und Leitungsband mit einer jeweiligen Breite (W). Typische Bandbreiten liegen in den organischen Halbleitern bei etwa $W = 0,5$ eV. Zwischen den höchsten, besetzten Zuständen des Valenzbandes und den möglichen, niedrigsten Zuständen des Leitungsbandes liegt die Energielücke E_g .

Energetisch unterhalb des Leitungsbandes befinden sich die Exzitonenniveaus. Ist das Elektron-Loch-Paar auf einem Molekül lokalisiert, wird es als Frenkel-Exziton bezeichnet [98]. Im Molekülkristall handelt es sich um Anregungszustände einzelner Moleküle. Diese Anregungszustände sind im Kristall beweglich [98]. Der Transport der Anregungsenergie im Kristall kann beispielsweise anhand dieser Frenkel-Exzitonen erfolgen. Exzitonen, bei

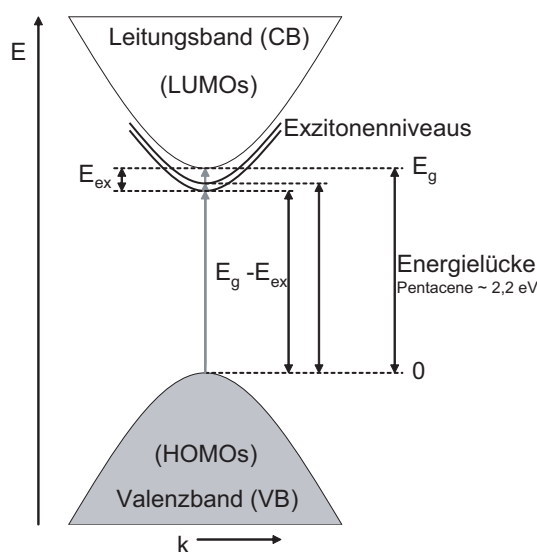


Abbildung 3.6: Prinzip des Bandes mit Exzitonenniveaus [60, 116]. Die Überlagerung der einzelnen Molekülorbitale (HOMOs bzw. LUMOs) bilden eine Bandstruktur im Molekulkristall aus. Das Valenzband ist vollständig gefüllt, wohingegen das Leitungsband nicht besetzt ist. Der direkte Übergang vom Valenz- ins Leitungsband führt zu einer Bandanregung im optischen Spektrum. Zusätzlich treten in der Nähe der Leitungsbandkante Exzitonenniveaus bei $E_g - E_{ex}$ auf. Die Bindungsenergie des Exzitons ist durch E_{ex} gegeben.

denen das korrelierte Elektron-Loch-Paar auf zwei oder mehreren benachbarten Molekülen lokalisiert ist, werden als Charge-Transfer-Exzitonen [98] bezeichnet. Durch den Übertrag eines Elektrons oder eines Lochs auf ein anderes Molekül kommt es zu einer Ionisierung der Moleküle.

Die Energie des Charge-Transfer-Exzitons liegt im Fall von Pentacen bei 1,8 eV und Tetracen bei 2,4 eV. Die Energie der Frenkel-Exzitonen liegt unterhalb der Charge-Transfer-Exzitonen [98].

Im Fall der Pentacen- und Tetracen-Kristalle handelt es sich bei den Frenkel-Exzitonen um Triplett-Exzitonen. Diese Triplett-Exzitonen können jedoch im optischen im Gegensatz zu den Singulett-Exzitonen, zu denen die Charge-Transfer-Exzitonen zählen, nicht beobachtet werden. Direkt gefolgt wird die exzitonische Anregung von den energetisch höher liegenden Bandübergängen.

3.8.2 Aus der Bandstruktur berechnete optische Spektren

Bandstrukturrechnungen liefern die Form des Valenz- und des Leitungsbandes (Abbildung 3.7 b) in jeder Richtung des Kristalls. Über die Faltung der Zustandsdichten der

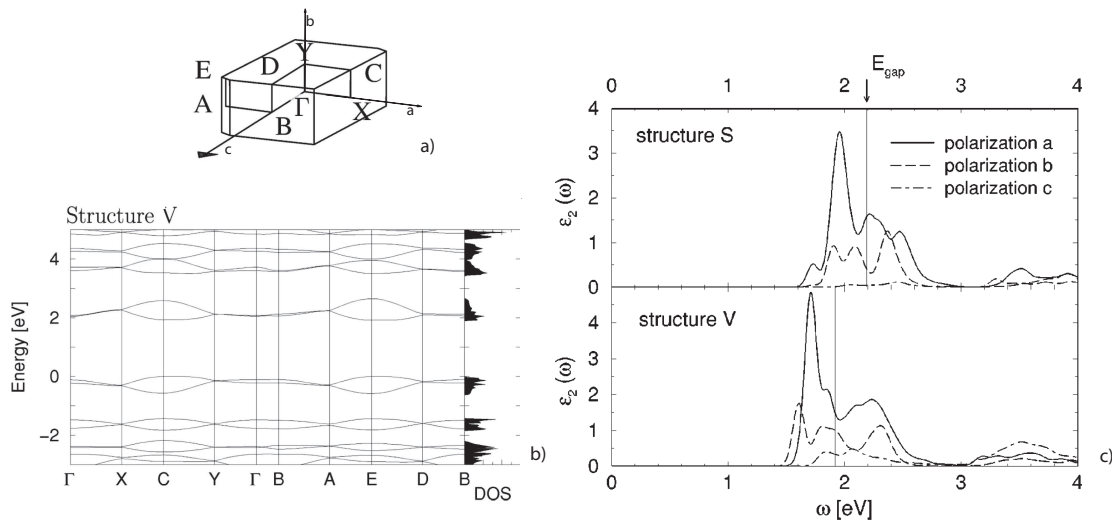


Abbildung 3.7: Bandstrukturrechnung für Pentacene von Tiago *et al.* [106]. a) Richtung der Übergänge. b) Bandstruktur der Struktur V (Gasphase) aus Tiago. c) Berechneter Imaginärteil der dielektrischen Funktion für Struktur S (Lösung) und V.

beiden Bänder lässt sich die dielektrische Funktion ϵ berechnen. Wobei eine hohe Zustandsdichte mit einer flacheren Krümmung des Bandes einhergeht. Es können Stellen gleicher Steigung in den Bändern auftreten, was zu kritischen Punkten führt. Der Übergang an einem kritischen Punkt resultiert in einer starken Anregung im optischen Spektrum [122]. In den Bandstrukturrechnungen geht die Kenntnis über die Energie der Bandlücke mit ein. Diese wird dabei aus experimentellen Daten gewonnen.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von Bandstrukturrechnungen [54, 31, 106, 108] zu Pentacene und Tetracene durchgeführt. Besonders erwähnt werden sollen hier die Modelle von Tiago *et al.* [106] und Hummer *et al.* [54]. In beiden Fällen wurde die tatsächliche, zu erwartende optische Antwort (Abbildung 3.7 und 3.8) unter Berücksichtigung der Exzitonenanregungen berechnet. Der von Tiago gewählte Ansatz berücksichtigt zwei unterschiedliche Kristallstrukturen. Zum einen den Polymorph S für aus der Lösung und V für aus der Gasphase gewonnene Pentacene-Kristalle. Beide Phasen unterscheiden sich durch ihre Packungsdichte, was zu einer Verschiebung der elektronischen Anregungen (Exzitonen) zwischen den beiden Phasen führt. Da in der vorliegenden Arbeit nur aus der Gasphase gewonnene Kristalle untersucht wurden, spielt die Struktur S hier keine Rolle und soll nicht näher betrachtet werden. Die Struktur V entspricht der Mattheus-Phase [71]. Bei den theoretischen Rechnungen beinhaltet der Ansatz die Lösung der Bethe-Salpeter Gleichung (BSE) für Elektronen-Loch-Anregungen. Daraus wurden die optischen Eigenschaften für alle drei kristallographische Richtungen (a, b, c) berechnet. Für den Übergang $\Gamma \rightarrow B$ aus Abbildung 3.7 a) ergibt sich aus den Bandstrukturrechnungen

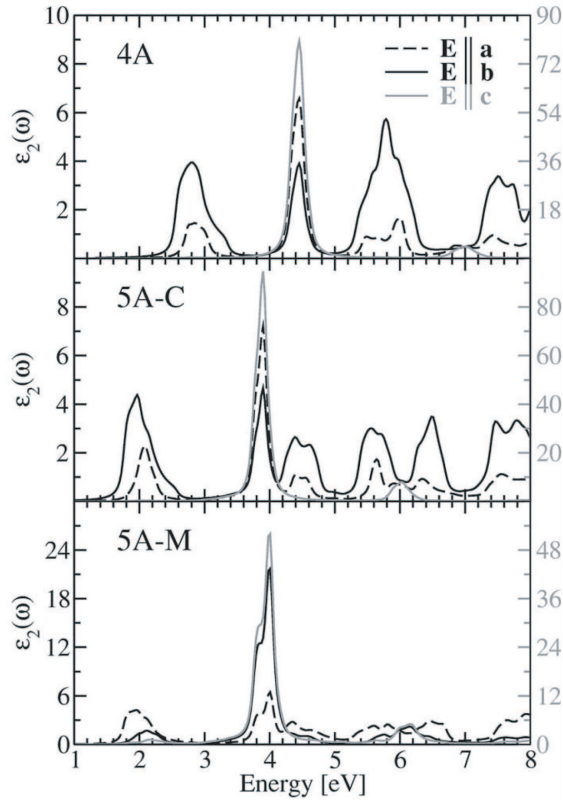


Abbildung 3.8: Aus Bandstrukturrechnungen gewonnener Imaginärteil der dielektrischen Funktion [54] für 4A (Tetracene), 5A-C (Pentacene mit der Kristallstruktur von Campell et al. [21]) und 5A-M (nach Mattheus et al. [70]) in allen drei Polarisationsrichtungen.

gen für die c_{Tiago} -Richtung die geringste Bandbreite W . Für die a_{Tiago}, b_{Tiago} -Richtungen werden deutlich höhere Werte ($W_{HOMO} = 0,54$ eV; $W_{LUMO} = 0,67$ eV für Struktur V) erwartet (Tabelle 3.4). Die größte Band-Dispersion der Struktur V beträgt für das Valenz- (VB) und das Leitungsbandes (LB) am Punkt E (Abbildung 3.7 a)) $W_{CB} = 0,54$ eV und $W_{VB} = 0,67$ eV. Die Bandlücke wird hier mit 1,9 eV angenommen.

Es ist zu beachten, dass hier die a_{Tiago} -Richtung die kürzeste kristallographische Achse beschreibt. Der größte Überlapp des π -Elektronensystems liegt in a_{Tiago} -Richtung. Damit sollte auch die energetisch niedrigste, exzitonische Anregung in dieser Richtung zu finden sein. Diese liegt jedoch bei Tiago in b_{Tiago} -Richtung. Die Struktur V aus Tiago *et al.* sollte den hier untersuchten Pentacene-Kristallen auf Grund der Herstellungsweise am nächsten kommen. Dieses Polymorph entspricht der thermodynamisch stabileren Form [16]. Aus den Rechnungen erhaltene optische Spektren sind in Abbildung 3.7 c) dargestellt. Auf Basis der theoretisch berechneten Spektren [106] wurden folgende An-

regungen angegeben: 1,73 eV, 1,86 eV, 2,13 eV und 2,27 eV . Die Fits der theoretisch berechneten, optischen Spektren ergeben jedoch weitere Anregungen (Kapitel 7.3.2) für die jeweilige kristallographische Richtung. Das Davydov-Splitting wird mit 0,1 eV angegeben. Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen wurden weder bei den Berechnungen von Tiago, noch von Hummer berücksichtigt.

	E_g	W_{CB}	W_{VB}
Pentacene (Tiago <i>et al.</i> V) [eV]	1,92	0,670	0,540
Pentacene (Tiago <i>et al.</i> S) [eV]	2,20	0,570	0,360
Pentacene (Hummer <i>et al.</i> 5A-M) [eV]		0,666	0,514
Pentacene (Hummer <i>et al.</i> 5A-C) [eV]		0,518	0,324
Tetracene (Hummer <i>et al.</i> 4A) [eV]		0,528	0,315

Tabelle 3.4: Berechnete Bandlücke E_g und Bandbreite W aus Tiago *et al.* [106] und Hummer *et al.* [54, 53].

Die Betrachtungen von Hummer *et al.* [54] gehen zum einen auf die verschiedenen, publizierten Kristallstrukturen von Pentacen [22, 70] (siehe auch Kapitel 3.1), zum anderen auf Rechnungen für das Tetracen ein. Dabei werden vergleichbare Ansätze wie bei Tiago verwendet.

Für beide Strukturen des Pentacens (5A-C, 5A-M) so wie die des Tetracens (4A), finden sich die berechneten optischen Antworten in Abbildung 3.8. Bei der Campbell-Struktur (5A-C) des Pentacens ist die erste optische, exzitonische Anregung des Spektrums in b_{Hummer} -Richtung zu finden. Durch die unterschiedlichen Darstellungsformen der Einheitszelle kommt es zu einer Vertauschung der Bezeichnung der kristallographischen Achsen. Daher liegt das erste Exziton bei dem Spektrum der 5A-M Kristallstruktur in a_{Hummer} -Richtung. Trotz des geringen Unterschieds bei den Kristallstrukturen (Campbell zu Mattheus) ergeben sich Unterschiede zwischen den Spektren der 5A-C und der 5A-M Darstellung. Dies wird durch die Vergrößerung des Winkels zwischen den Molekülen in der Einheitszelle (Herringbone-Struktur) bei der 5A-M Phase und einer damit verbundenen, signifikanten Veränderung der Bandstruktur erklärt. Die Energien der Anregungen werden nicht im einzelnen angegeben, scheinen aber den theoretischen Vorhersagen von Tiago zu entsprechen.

In beiden Fällen (5A-C, 5A-M) weist die energetisch erste Anregung für den in dieser Arbeit betrachteten Energiebereich zwischen 0,5 eV und 3,5 eV die größte Intensität auf. Die c_{Hummer} -Richtung hat in diesem Spektralbereich kaum einen Einfluss. Beide Spektren weisen im weiteren Verlauf (3,5 eV bis 8 eV) einen extrem hohen Peak in alle kristallographischen Richtungen bei etwa 4 eV auf. Der Ursprung hierfür wird nicht genau erläutert. Aus den Rechnungen folgt eine maximale Band-Dispersion von $W_{CB} = 0,52$ eV für das Leitungsband und $W_{VB} = 0,34$ eV für das Valenzband (Tabelle 3.4). Dabei

treten die größten Band-Dispersionen in der *ab*-Ebene auf. In *c*-Richtung hingegen ist die Dispersion am kleinsten.

Das erste Exziton des Tetracen-Spektrums (4A) liegt in der kristallographischen *b*_{Hummer}-Richtung. Folglich wurde hier die Campell-Darstellung der Einheitszelle verwendet. Gegenüber den Pentacen-Spektren sind die Anregungen zu höheren Energien verschoben. Das erste Exziton liegt etwa bei 2,4 eV. Die einzelnen Anregungsenergien sind wiederum nicht näher spezifiziert. Aus den Rechnungen ergibt sich für das Valenzband des Tetracens eine Band-Dispersion von $W_{CB} = 0,53$ eV und für das Leitungsband eine Dispersion von $W_{VB} = 0,32$ meV (Tabelle 3.4). Die Band-Dispersionen sind somit in beiden Materialien nahezu identisch.

3.9 Literatur zu optischen Messungen an Tetracen und Pentacen

Nur wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich experimentell mit den optischen Eigenschaften der organischen Halbleiter Pentacen und Tetracen, sowie deren Chinone. Absorptionsspektren des Pentacens und Untersuchungen der optischen Anregungen finden sich in den Veröffentlichungen [51, 5, 82]. Die Arbeit von Hess *et al.* [51] zeigt dabei temperaturabhängige Messungen von Pentacen- und Tetracen-Filmen zwischen 400 nm und 800 nm (1,5 eV und 3,1 eV) und einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 80 K. Ebenfalls temperaturabhängige Absorptionsmessungen werden von Ostroverkhova *et al.* [82] an aufgedampften Pentacen-Filmen vorgestellt. Der gezeigte Messbereich liegt ebenfalls zwischen 400 nm und 800 nm und Temperaturen zwischen 10 K und 290 K. In diesen Veröffentlichungen wird außerdem auf eine Davydov-Aufspaltung eingegangen. Ebenfalls wird versucht, einen Zusammenhang zwischen den strukturellen Eigenschaften der Filme und ihren optischen Daten herzustellen.

Weiterhin gibt es einige Ramanuntersuchungen [57, 17, 23], die zur Aufklärung der noch nicht sicheren Herkunft der Anregung bei 2,11 eV im Spektrum des Pentacens beitragen können. So zeigt He *et al.* [45] eine mögliche Exzitonen-Phononen-Kopplung des ersten Exzitons auf. Dies ergibt eine Verschiebung von etwa 0,146 eV, was mit der Energie des noch ungeklärten Peaks bei 2,11 eV (1,97 eV bis 2,12 eV) gut übereinstimmen würde. Ebenfalls lassen sich die unterschiedlichen Anteile der Phasen in den Kristallen anhand von Raman-Untersuchungen [16] feststellen.

Ein weiterer Aspekt sind Photoluminiszenzmessungen [4, 46, 44, 66] und UPS-Charakterisierungen [113, 120], die ebenfalls bereits durchgeführt worden sind. Besondere Beachtung soll hier die Arbeit von Aoki-Matsumoto *et al.* [4] finden. Hier wurden erstmalig Photoluminiszenzspektren von Pentacen im Energiebereich zwischen 1,23 eV und 2,23 eV für verschiedene Polarisationsrichtungen gezeigt. Wobei hier die Anregungen senkrecht zur *b*-Achse als *a*-Achse bezeichnet werden, was nicht der Realität entspricht, da auf Grund des triklinen Systems die *a*-Achse nicht senkrecht auf der *b*-Achse steht.

Ellipsometrie an Pentacen-Filmen wurde bisher nur von Schubert *et al.* [95] im ferninfraroten Bereich, sowie Park *et al.* [85], Kim *et al.* [59] und der Tübinger Gruppe unter Schreiber im VIS-UV-Bereich durchgeführt. Wobei die Messungen von Park *et al.* an

Filmen durchgeführt wurden, die bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgedampft wurden. Die Substrattemperaturen lagen hierbei im Bereich zwischen Raumtemperatur und 120°C. Bei den Untersuchungen könnten Anregungen bei 1,82 eV, 1,94 eV, 2,11 eV und 2,25 eV festgestellt werden. Weiterhin spricht Park von einer starken, breiten Anregung bei 1,4 eV in den Filmen, die erst ab einer Substrattemperatur von 60°C hin zu höheren Temperaturen auftritt.

Weitere ellipsometrische Untersuchungen an anderen organischen Materialien wurden von verschiedenen anderen Gruppen [96, 97, 48, 41, 68, 38, 64] durchgeführt. Zur Ellipsometrie an Pentacen-Einkristallen gibt es nur das von uns veröffentlichte Paper [37], bei dem die Messdaten noch mit einem vereinfachten Modell ausgewertet wurden, das kartesische Kristallachsen annimmt. Andere Arbeitsgruppen wie Alonso *et al.* [2, 1] haben Messungen an PTCDA-Kristallen vorgenommen. Hier zeigt sich die Problematik, ein monoklines oder triklinen Kristallsystem vorliegen zu haben.

3.10 Stand der elektrischen Charakterisierungen

In den vergangenen Jahren hat die Zahl der Veröffentlichungen über organische Tetracen- und Pentacen-Halbleiter stark zugenommen. Dies ist begründet in der gesteigerten Nachfrage nach elektronischen Anwendungen aus diesen Materialien. Vorwiegend handelt es sich daher bei den Veröffentlichungen um Arbeiten zur elektrischen Charakterisierung der Materialien. Eine bevorzugte Methode ist hier die Herstellung von Feldeffektstrukturen [29, 28, 20, 40, 42, 78, 75, 112] zur Bestimmung der Ladungstransporteigenschaften. Dabei werden aus den Messkurven der Feldeffekttransistoren die Ladungsträger-Mobilitäten parallel zur Oberfläche bestimmt. Für Filme liegen diese im Bereich von maximal 1 cm² V⁻¹ s⁻¹ [29]. Für die technischen Anwendungen ist weiterhin das on/off-Ratio, also der Unterschied zwischen geschaltetem und nicht geschaltetem Feldeffekttransistor entscheidend. Hier liegen gute, organische Transistoren im Bereich 10⁶ bis 10⁸ [29]. Die Transporteigenschaften lassen sich durch die gezielte Präparation der Oberfläche des Substrates verbessern. Dabei sollen die organischen Schichten möglichst unbeeinflusst vom Substrat ihre ungestörte Kristallstruktur bereits ab der ersten Monolage ausbilden können. Verfahren wie das Aufbringen von so genannten Self Assembled Monolayer-Filmen (SAM-Filme) sind hier gängige Methoden.

In jüngster Vergangenheit sind neben den Untersuchungen an Dünnschichten auch Feldeffektmessungen an Einkristallen [9, 67, 39] hinzu gekommen. Die Untersuchungen der Einkristalle hat den Vorteil, die intrinsischen Eigenschaften der Materialien bestimmen zu können. Bei Filmen ist dies durch Verunreinigungen und Domainbildung nicht möglich. Beispielsweise haben Time-of-Flight (TOF) Untersuchungen (Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger durch den gesamten Kristall) von Karl *et al.* [115] an Naphtalen gezeigt, dass temperaturabhängige Mobilitäts-Messungen an den hoch gereinigten Materialien auf einen präferenziellen Bandtransport schließen lassen. Hierbei ergaben sich Mobilitäten von bis zu 400 cm² V⁻¹ s⁻¹. Wo hingegen die Arbeiten von de Boer *et al.* [10, 9] Mobilitätswerte an Tetracen-Einkristallen mit Feldeffektmessungen maximal bei 0,4 cm² V⁻¹ s⁻¹ (bei Raumtemperatur) angeben. Vergleichende TOF-Experimente an

den Tetracen-Einkristallen ergeben hier Werte zwischen $0,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $0,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ebenfalls bei Raumtemperatur.

Sowohl bei Dünnschicht- [77], als auch bei Einkristall-Feldeffekttransistoren sind temperaturabhängige Mobilitätsmessungen durchgeführt worden. Die erhaltenen Daten der Filme lassen einen möglichen Bandtransport erst bei hohen Temperaturen erwarten [77]. Allerdings lassen sich dadurch einfache Hopping-Modelle, jedoch nicht ein möglicher Band zu Hopping-Übergang ausschließen.

4 Kristalloptik

Kristalle, die über eine kubische oder orthorhombische Kristallstruktur verfügen, sind mit herkömmlichen optischen Verfahren wie der FTIR-Spektroskopie (Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie) in Reflexion oder Transmission korrekt messbar. Dies ist möglich, da die kristallographischen Achsen und die Kristallflächen (Oberflächen) zueinander senkrecht stehen, beziehungsweise zugeschnitten werden können. Damit erhält man bei der Messung, beispielsweise der c -Richtung, keine optischen Anteile der beiden anderen Richtungen (a, b). Wachsen die Kristalle jedoch in einem trigonalen, monoklinen oder gar triklinen (Abbildung 4.1) Kristallgitter, stehen die kristallographischen Achsen nicht mehr senkrecht aufeinander. Daher ist es mit den herkömmlichen Methoden unmöglich, die jeweiligen kristallographischen Richtungen unbeeinflusst voneinander zu untersuchen. Auch dann nicht, wenn es gelänge, den Kristall entsprechend zu schneiden oder zu schleifen, um eine Oberfläche senkrecht zur einer Kristallachse zu erhalten. Im Fall der schwach Van-der-Waals-gebundenen, organischen Kristalle ist es zudem schwierig, derartige Flächen herzustellen, ohne den Kristall zu beschädigen.

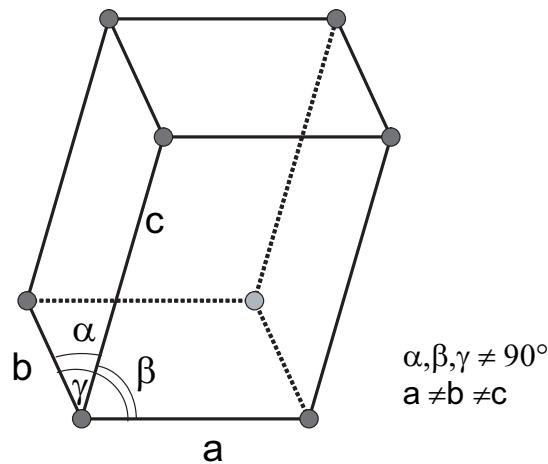


Abbildung 4.1: Schematische Zeichnung eines triklinen Kristallsystem. Alle Winkel sind größer oder kleiner als 90° . Die Achsen haben unterschiedliche Längen.

Eine Besonderheit der anisotropen Kristalle sind die doppelbrechenden Eigenschaften. Dabei wird der einfallende Lichtstrahl in zwei Teilstrahlen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) aufgespalten. Der senkrecht zur optischen Achse polarisierte Strahl

(ordentlicher Strahl) breitet sich wie in einem nicht doppelbrechenden Material aus. Der außerordentliche Strahl ist parallel zur optischen Achse polarisiert. Beide Strahlen breiten sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit im Kristall aus.

Die folgende Beschreibung bezieht sich zunächst auf transparente, nicht absorbierende Materialien.

4.0.1 Optische Indikatrix

Die Indikatrix ist eine dreidimensionale Form zur Darstellung der Richtungsabhängigkeit des Brechungsindex. Der auf Diagonalfom gebrachte Dielektrizitätstensor enthält nur die Hauptachsenelemente. Diese spannen im allgemeinen Fall einen dreiachsigen Ellipsoiden (Indexellipsoid; Abbildung 4.2) auf. Sind zwei Hauptachsenelemente gleich, hat der Indexellipsoid die Form eines Rotationsellipsoids. Im Fall von drei gleichen Hauptachsenelementen ergibt sich eine Kugelfläche.

Die beiden optischen Achsen OA_1 und OA_2 bilden zum einen einen stumpfen, beziehungsweise einen spitzen Winkel. Die Winkelhalbierende wird als stumpfe Bisektrix, beziehungsweise als spitze Bisektrix bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex \tilde{n} und dielektrischer Funktion ϵ wird in Gleichung 6.14 und 6.15 erläutert. Die Hauptachsenelemente ϵ_x , ϵ_y und ϵ_z stehen senkrecht aufeinander.

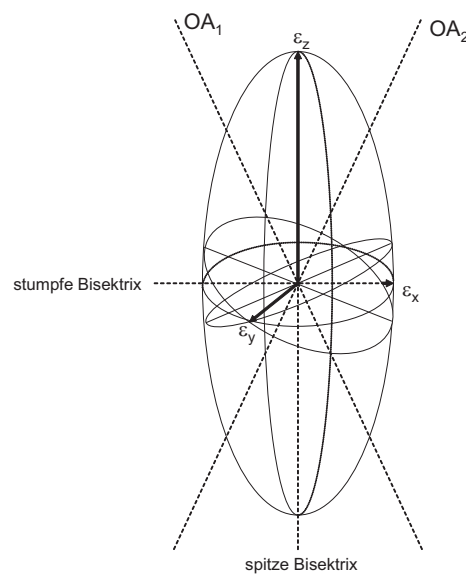


Abbildung 4.2: Darstellung der Indikatrix eines optisch zweiachsigen Kristalls. AO_1 und AO_2 beschreibt die Lage der optischen Achsen.

4.0.2 Optische Achsen

Die optische Achse ist definiert als eine Richtung, in der sich die Polarisationskomponente eines Lichtstrahls bei der Ausbreitung im Kristall nicht ändert [12]. Anders ausgedrückt ist dies also die Ausbreitungsrichtung in der der Brechungsindex unabhängig von der Polarisation ist. Diese Beschreibung ist gerade für technische Anwendungen sinnvoll, da es hier auf das tatsächliche Verhalten im Strahlengang (bei der Transmission durch ein Objekt) ankommt. Die Literatur [12] beschäftigt sich daher weitgehend mit den optischen Achsen bei nicht absorbierenden ($\epsilon_2 = 0$) Materialien.

Transparente, uniaxiale Kristalle besitzen eine optische Achse. Da die dielektrische Hauptachse ϵ_z senkrecht auf den beiden anderen, gleich langen Achsen steht, bildet sich ein rotations-symmetrischer Ellipsoid zur ϵ_z -Richtung. Nur in dieser Richtung bleibt der Brechungsindex konstant und wird nicht von den anderen Hauptachsen beeinflusst.

Biaxiale Kristalle haben zwei optische Achsen. Diese fallen nicht mit den dielektrischen Hauptachsen (monoklin, triklin) zusammen, sondern können beliebig orientiert sein (Abbildung 4.2).

Kubische Systeme hingegen besitzen keine, beziehungsweise keine speziell ausgezeichnete, optische Achse.

Für absorbierende biaxiale Kristalle ($\epsilon_2 \neq 0$), zu denen auch die Tetracen- und Pentacen-Kristalle gehören, ist die Definition der optischen Achsen nicht, beziehungsweise nur bedingt (für eine Energie) möglich, da es keine eindeutige Ausbreitungsrichtung im Kristall gibt, bei der die Brechzahl gleich bleibt.

4.1 Anisotrope Kristalle

Die kristallographischen Systeme lassen sich in drei Gruppen einteilen [11]:

Zum einen Kristalle, deren senkrecht zueinander stehende, dielektrische Hauptachsen (Indikatrix) die gleiche Länge aufweisen ($\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$) (Gleichung 4.1). Damit ist für alle Raumrichtungen die dielektrische Verschiebung D gleich der dielektrischen Konstante ϵ multipliziert mit dem elektrischen Feld E ($D = \epsilon E$). Derartige, kubische Systeme werden als isotrop bezeichnet. Hier sind die optischen Eigenschaften des Kristalls also unabhängig von der Ausbreitungsrichtung des Lichts.

Zum zweiten gibt es die so genannten optisch uniaxialen Systeme, zu denen die trigonalen, tetragonalen und hexagonalen Kristallstrukturen gehören. Zwei der dielektrischen Hauptachsen sind gleich lang. Es gilt: $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$. Wobei hier ϵ_x und ϵ_y senkrecht auf ϵ_z stehen, aber beliebig gedreht werden können. Die ϵ_z -Achse weist in Richtung der kristallographischen c -Achse. Zur vollständigen Charakterisierung des Kristallsystems sind zwei Parameter des Dielektrizitätstensors (Hauptachsenelemente ϵ_x, ϵ_z) notwendig.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_x & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Der dritten Gruppe gehören orthorhombische, monokline und trikline Kristalle an.

Sie werden als biaxial bezeichnet. Hier können die dielektrischen Hauptachsen alle unterschiedliche Längen aufweisen. ($\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$). Die Anzahl der zu bestimmenden Parameter des Dielektrizitätstensors geht von drei bei orthorhombischen, über vier bei monoklinen, bis hin zu sechs Parametern bei triklinen Kristallen. Bei orthorhombischen Kristallen zeigen die Hauptachsen alle noch in Richtung der kristallographischen Achsen. In monoklinen Systemen hingegen liegt nur eine Hauptachse parallel zu einer kristallographischen Achse. Bei triklinen Kristallen können alle Hauptachsen in beliebige Richtungen zeigen. Dies bedeutet, dass der Dielektrizitätstensor nur bis einschließlich zur orthorhombischen Kristallstruktur diagonalisierbar ist. Kristalle höherer Symmetrie lassen sich nicht mehr diagonalisieren. Der Dielektrizitätstensor enthält damit auch Nebendiagonalelemente. Bei dem Indexellipsoid handelt es sich um ein dreiachsiges Ellipsoid.

4.1.1 Optische Eigenschaften entlang der kristallographischen Achsen

Bei absorbierenden, anisotropen Kristallen versagt die Beschreibung der optischen Achsen. Außerdem kommt es für den Vergleich der optischen Messungen mit Bandstrukturrechnungen auf die optischen Eigenschaften in Richtung der kristallographischen Achsen (Abbildung 4.1) an, da die Kopplungen zwischen den π -Elektronensystemen der Moleküle (Van-der-Waals-Bindungen), die zur Kristallstruktur führen, letztendlich verantwortlich für die optischen, wie elektrischen Eigenschaften sind.

Wie in Kapitel 6.4.2 ausführlich erläutert wird, lässt sich prinzipiell der vollständige Dielektrizitätstensor bestimmen. Der Dielektrizitätstensor D ist im Fall eines triklinen Systems jedoch nicht mehr isotrop (Gleichung 6.50).

$$D = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} E \quad (4.2)$$

Da bei den triklinen Systemen sechs freie Parameter existieren und damit der Dielektrizitätstensor nicht diagonalisierbar ist, müssen prinzipiell alle Elemente des Dielektrizitätstensors (Gleichung 4.3) experimentell bestimmt werden. Die Elemente ϵ_{xy} , ϵ_{xz} und ϵ_{yz} entsprechen jedoch aus Symmetriegründen den Elementen ϵ_{yx} , ϵ_{zx} und ϵ_{zy} . Diese Symmetrie ist dadurch begründet, dass ohne ein zusätzliches Magnetfeld B keine Vorzugsrichtung bei der Ausbreitung des Lichtes existiert. Erst unter der Berücksichtigung eines Magnetfeldes ($B \neq 0$) besitzt der Dielektrizitätstensor auch keine symmetrische Form mehr.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Die Ellipsometrie misst die Hauptpolarisationsachsen des Kristalls. Dass diese mit den kristallographischen Achsen übereinstimmen, mag bei erster Betrachtung nicht zwingend erscheinen. Ein Beweis hierfür kann allerdings die von der Kristallstruktur abhängige Davydov-Aufspaltung (Kapitel 2.2.1) liefern. Nur wenn die Messungen tatsächlich in

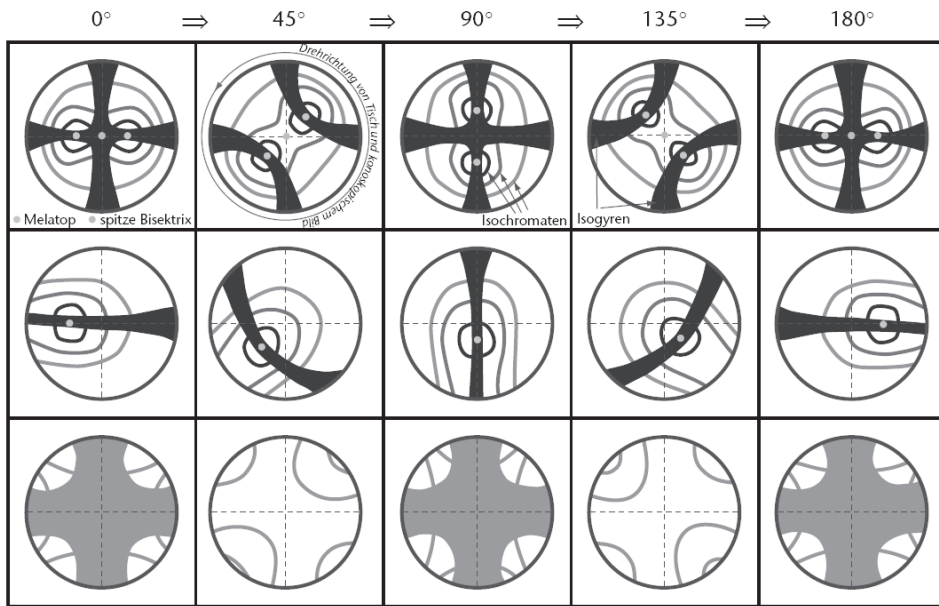


Abbildung 4.3: Konoskopische Skizzen optisch zweiachsiger Kristalle bei unterschiedlichen Schnittlagen der Kristalle und Drehung unter dem Mikroskop [104]. In der oberen Reihe befinden sich Schnitte senkrecht zur spitzen Bisektrix. Die mittlere Reihe enthält Schnitte nahezu senkrecht zu einer optischen Achse. In der letzten Reihe sind Schnitte senkrecht zur stumpfen Bisektrix und nahezu parallel zur optischen Achse abgebildet.

Richtung der kristallographischen Achsen erfolgen, kommt es zu keiner Vermischung der Anregungen aus den unterschiedlichen Polarisationsrichtungen (z.B. Pentacen: Exziton bei 1,82 eV in a -Richtung und Davydov-Komponente bei 1,97 eV in b -Richtung). Die durchgeführten Messungen aus Kapitel 7.3 zeigen wie vermutet keine Vermischung der Anregungen.

4.1.2 Konoskopie

An dieser Stelle soll nicht das Prinzip der Konoskopie im Detail diskutiert werden. Vielmehr wird auf einschlägige Literatur wie [88, 11] verwiesen. Für den späteren Vergleich der Konoskopiebilder mit der Polarkoordinatendarstellung der Müller-Matrix-Elemente sind jedoch einige Begrifflichkeiten zu erläutern.

Das Prinzip der Konoskopie beruht darauf, dass eine Probe in einem Mikroskop von divergenten Lichtstrahlen, also von einem Lichtkegel, durchdrungen wird [88]. Jeder der Lichtstrahlen wird dabei in zwei senkrecht zueinander polarisierte Wellen (n'_x und n'_z) aufgespalten. Je nach Richtung der Durchstrahlung ändert sich der Gangunterschied $\Gamma = d(n'_x - n'_z)$ zwischen den beiden Wellen. Ebenfalls ändert sich je nach Richtung des

Lichtstrahls sowohl die Wegstrecke durch den Kristall, als auch die Doppelbrechung.

Die Probe befindet sich im Strahlengang des Mikroskops zwischen zwei Polarisatoren. Bei gekreuzter Polarisatorstellung kommt es für einen Gangunterschied mit einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($\Gamma = n\lambda$) zu einer destruktiven Interferenz der beiden Wellen und damit zu einer Auslöschung des Lichtes. So entsteht in der Brennebene des Objektivs ein Muster (Abbildung 4.3). Die dunklen Stellen werden als Isogyren bezeichnet. Anhand dieses Musters können Aussagen über die Lage der optischen Achsen und der Indikatrix getroffen werden. Die Isochromaten bezeichnen Linien gleicher Farbe beziehungsweise Frequenz.

Die erhaltenen konoskopischen Bilder hängen von der Lage des Schnittes durch den Indexellipsoiden (Abbildung 4.2) ab. In Abbildung 4.3 sind die Bilder der drei wichtigsten Schnitte bei einem optisch zweiachsigen Kristall angegeben. Die erste Reihe enthält Darstellungen des Schnitts senkrecht zur spitzen Bisektrix. Der Winkel zwischen den beiden optischen Achsen ist hier mit ca. 30° gering. Die beiden dargestellten Melatope geben den Durchstoßpunkt der optischen Achsen durch den Indexellipsoiden an. In der mittleren Reihe sind Schnitte fast senkrecht zu einer optischen Achse (Kristall mit einem Winkel zwischen den optischen Achsen von etwa 70°) angegeben. Das einzelne Melatop gibt wiederum den Durchstoßpunkt der optischen Achse an. In der unteren Reihe sind die Bilder für einen Schnitt senkrecht zur stumpfen Bisektrix und beinahe parallel zu einer optischen Achse angegeben.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Röntgencharakterisierung

5.1.1 Bragg-Spektren

Die Kristallstruktur eines Materials prägt dessen Eigenschaften und hat erheblichen Einfluss auf das optische Spektrum der Probe. Der Charakterisierung der verschiedenen Polymorphismen und deren Anteile in den Proben kommt daher eine besondere Bedeutung zu. Ebenso ist für eine spätere ellipsometrische Auswertung eine komplementäre Methode zur Bestimmung einzelner Proben-Parameter, wie dem Verhältnis von Bulk- zu Dünnschicht-Phase oder der Schichtdicke, von großem Vorteil. Aus diesem Grund wurden die gemessenen Filme auch einer Röntgencharakterisierung unterzogen.

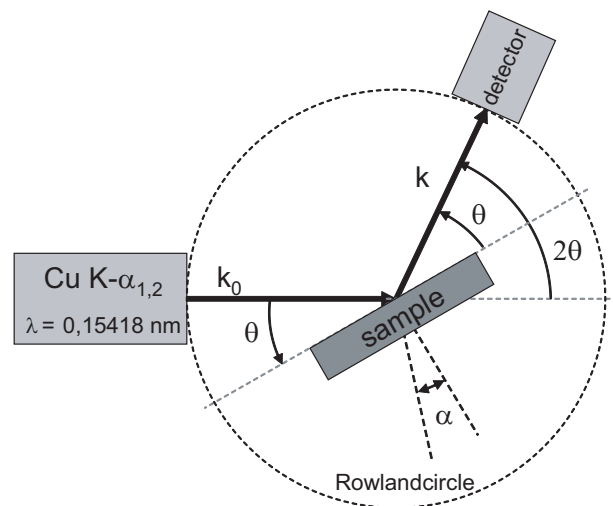


Abbildung 5.1: Schematische Versuchsanordnung der Röntgen-Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Bei der Rocking-Methode wird die Probe bei einem konstanten Winkel θ um den Winkel α gekippt.

Die verwendete Röntgen-Diffraktometrie bestimmt den Netzebenenabstand d (Abbildung 5.2) senkrecht zur Oberfläche eines Kristalls oder kristallinen Films in Bragg-Brentano-Geometrie (Abbildung 5.1). Dabei beschreiben die Millerschen Indizes (Bragg-Indizes) (hkl) die Lage der Netzebenen im Kristall. Bei den Messungen wird der Abstand zwischen den $(00n)$ -Netzebenen bestimmt. Diese Netzebenen liegen senkrecht zur Probennormalen, beziehungsweise parallel zur Film-Oberfläche. Da die kristallographische

c -Achse zu Probennormalen nicht zwingend parallel sein muss - und es in den untersuchten Proben auch nicht ist - wird der Netzebenenabstand also in Richtung der senkrecht auf der Probe stehenden Achse bestimmt. Diese Richtung wird als c' -Achse bezeichnet.

Zur Messung dient die in Abbildung 5.1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung. Der Winkel θ wird hierbei variiert und relativ zum einfallenden Strahl (k_0) dreht sich der ausfallende Strahl (Detektor) unter dem Winkel 2θ mit. Die Intensität I des ausfallenden Strahls (k) wird dann in Abhängigkeit des Winkels gemessen. Dieses Verfahren wird daher auch $\theta - 2\theta$ -Scan genannt [14, 15]. Quelle und Detektor haben den gleichen Abstand von der Probe. Der Kreis, auf dem sie sich bewegen, wird Rowlandkreis genannt. Für die Analyse wurde ein D-500 Röntgen-Diffraktometer der Firma Siemens verwendet.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.1)$$

Erfüllt der Netzebenenabstand d die Bragg-Bedingung (Gleichung 5.1, Abbildung 5.2), kommt es zur konstruktiven Interferenz. Mit bekannter Wellenlänge lässt sich daraus der Netzebenenabstand berechnen. Die Frequenz der Röntgenstrahlung hat einen Wert von $\lambda = 0,15418$ nm.

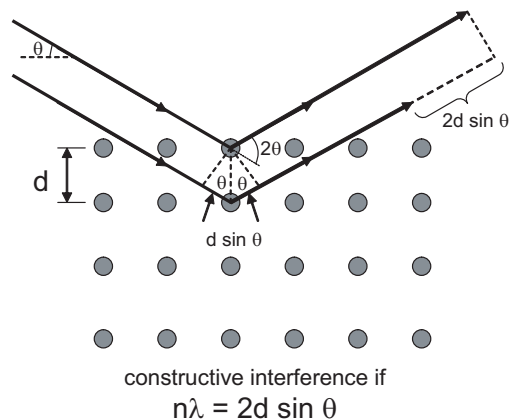


Abbildung 5.2: Über das Bragg-Gesetz lässt sich anhand der konstruktiven Interferenz von Röntgenstrahlen der Kristallebenenabstand d bestimmen.

Aus den erhaltenen Bragg-Spektren lässt sich auch anhand der Halbwertsbreite des jeweiligen Peaks über die Scherrer-Gleichung 5.2 die Kristallitgröße berechnen. Dabei entspricht D der Ausdehnung der Kristallite in der jeweiligen hkl -Richtung. L_{hkl} ist die Halbwertsbreite im Bogenmaß, K die Scherrer-Konstante so wie λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

$$D = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (5.2)$$

Das Verfahren ist für Schichten, bei denen keine kristalline Ordnung vorliegt, ungeeignet. Es besteht keine Sensitivität gegenüber ungeordneten Molekülen. Daher ist zum

Beispiel eine ungeordnete Oxidschicht auf einem Material anhand der Bragg-Messungen nicht nachweisbar. Mit Röntgenreflektivitätsmessungen bei kleinen Winkeln wäre die Messung der Gesamtdicke prinzipiell möglich. Die Rauigkeit des Films verhindert dies jedoch in den hier vorliegenden Filmen.

Eine weitere Methode ist die Bestimmung der Dicke des kohärent streuenden Volumens d_{Laue} aus den Laue-Oszillationen. Diese treten neben den Bragg-Peaks als kleine Satelliten-Peaks auf und lassen sich anhand der Gleichung 5.3 beschreiben.

$$I \sim \frac{\sin^2 \frac{Nqa}{2}}{\sin^2 \frac{qa}{2}} \quad (5.3)$$

Dabei ist N die Anzahl der Netzebenen, a die Gitterkonstante des Kristalls und q der Betrag des Wellenvektors. Dieser berechnet sich nach der Gleichung:

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (5.4)$$

Wobei hier wiederum θ der Bragg-Winkel aus Abbildung 5.1 und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist.

Über den Zusammenhang aus Gleichung 5.5 lässt sich die Dicke der jeweiligen Phase bestimmen.

$$d_{Laue} = Na \quad (5.5)$$

Generell sind die erhaltenen Kristallitgrößen aus der Bestimmung über die Halbwertsbreite der Bragg-Peaks etwas größer als aus der Laue-Methode, da die Bragg-Peaks auf Grund der Laue-Oszillationen zu schmal angenommen werden.

5.1.2 Rocking-Spektren

Ein kristalliner Film besteht in der Regel aus einzelnen, kleinen Kristalliten. Diese können gegenüber der Probennormalen (c') im Mittel um einen Winkel α' verkippt sein. Um diese Verkipfung bestimmen zu können, wird zuerst ein Bragg-Spektrum aufgenommen um den θ -Winkel, bei dem eine konstruktive Interferenz auftritt, zu bestimmen. Anschließend wird der Winkel θ konstant gehalten und die Probe um den Winkel α (Abbildung 5.1) gekippt. Dies wird auch als "rocking" bezeichnet. Dabei wird das Intensitäts-Spektrum gegenüber diesem Winkel α aufgetragen. Aus der Halbwertsbreite (Rockingbreite) dieser Messkurve lässt sich direkt die mittlere Verkipfung der Kristallite α' ablesen. Treten verschiedene In-Plane-Orientierungen der Kristallite in einer nicht homogenen Probe auf, bildet sich bei der Messkurve zusätzlich ein Untergrund aus, der auch als diffuse Streuung bezeichnet wird. Dieser Untergrund kann ebenfalls auch durch strukturelle Defekte hervorgerufen werden.

5.2 AFM (atomic force microscopy)

Eigenschaften wie die Morphologie (Rauigkeit etc.) eines Films können sich ebenfalls entscheidend auf die optischen Messungen auswirken. Auch spielt die laterale Ausdehnung der Kristallite besonders beim Ladungstransport eine große Rolle. Um eine Vorstellung des Oberflächenprofils einer Probe zu erhalten, bietet sich die Atomic Force Microscopy (AFM) an. Dabei scannt eine dünne, an einem Cantilever angebrachten Spitze die Probe Zeile für Zeile ab. Aus diesen Daten lässt sich ein graphisches Höhenprofil der Probe erstellen, welches dazu verwendet werden kann, die Rauigkeit, die Schichtdicke, sowie die laterale Ausdehnung einzelner Kristallite zu bestimmen.

Eine mögliche Messmethode besteht darin, die Probe im so genannten Tapping-Modus zu untersuchen. Dabei wird der Cantilever in Schwingungen (75 kHz) versetzt, so dass die Auslenkung der Spitze (Amplitude bis 20 nm) gerade in den repulsiven Bereich der van-der-Waals Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe kommt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe wird so angepasst, dass die Amplitude der gedämpften Schwingung konstant bleibt. Die nachgeführte Amplitude ist ein Maß für die Höhe der Strukturen des Films.

Alle Höhenprofil-Messungen wurden in diesem Tapping-Modus mit einem AFM-Gerät Typ MFP-3D der Firma Asylum durchgeführt und mit der Software WSxM 4.0 Develop 9.3 von Nanotec Electronica S.L. ausgewertet.

Bei der Analyse des Oberflächenprofils (2D-Darstellung) können zum einen die lateralen Ausdehnungen der Kristallite abgemessen werden. Zum anderen erhält man aus den Höhenprofilen (3D-Darstellung) die durchschnittliche Höhe (\bar{z}) der Strukturen. Diese beschreibt das Mittel zwischen maximaler und minimaler Peakhöhe. Was nicht zwingend mit der gesamten Dicke des Films gleichzusetzen ist, da die Spitze nicht bis zum Substrat (minimale Peakhöhe) hinab reichen muss.

$$r_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z(x_i) - \bar{z})^2} \quad (5.6)$$

Weiterhin lassen sich Aussagen über die Rauigkeit der Probe treffen. Dies geschieht über eine RMS-Rauigkeits-Analyse. RMS steht hierbei für Root Mean Square, was der Standardabweichung des Höhenprofils $z(x)$ zum mittleren Höhenwert \bar{z} entspricht. Für ein diskretes Profil aus n Messpunkten, wie dies bei der AFM-Messung der Fall ist, wird die RMS-Rauigkeit durch die Gleichung 5.6 beschrieben.

5.3 Elektronische Messungen der organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs)

Letztendlich ist das Ziel der diversen Untersuchungen an organischen Halbleiter, deren elektronische Eigenschaften zu verstehen um Anwendungen wie OLEDs (organic light-emitting diodes) oder OFETs (organic field effect transistors) zu verbessern. Ein direkter

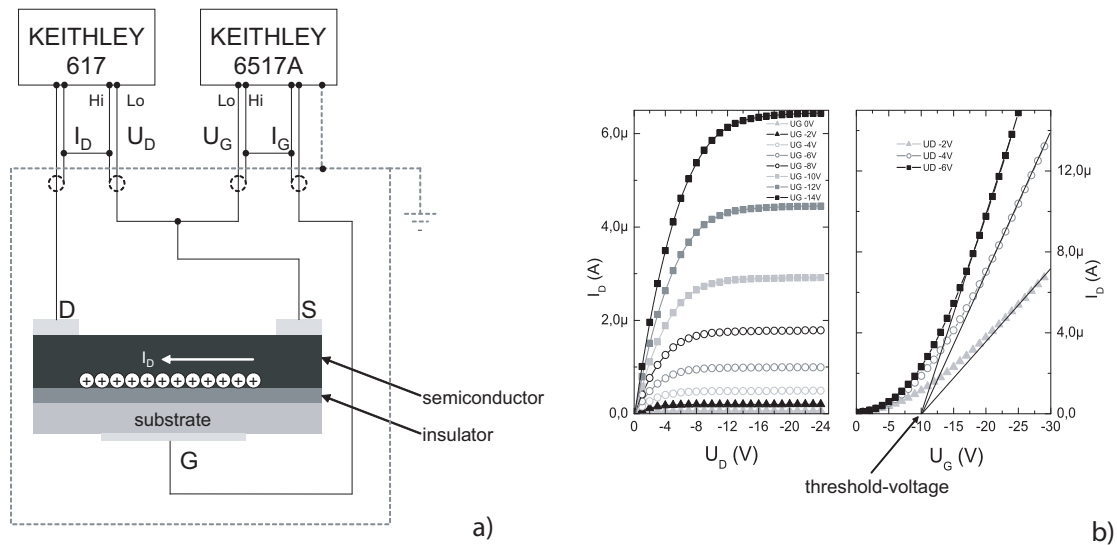


Abbildung 5.3: a) Schematischer Messaufbau zur elektrischen Charakterisierung der Feldeffekttransistoren. b) links: Drain-Sweep rechts: Gate-Sweep

Vergleich zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften ist aber nur möglich, wenn die Messungen an den selben Proben durchgeführt werden.

Für die angesprochenen elektrischen Eigenschaften ist die Mobilität, also das Vermögen der Ladungsträger sich in einem Material fortzubewegen, eine entscheidende Größe. Sie hängt zum einen von der Beschaffenheit des Materials (Morphologie der Filme, Kristallstruktur, etc.), zum anderen von der Temperatur der Probe ab. Bisher sind die Ladungstransport-Prozesse (Hopping, Band-Transport) sowohl in den Filmen als auch in den Kristallen noch ungeklärt.

Um Zugang zu der Mobilität der Ladungsträger in den untersuchten Materialien zu erhalten, können Feldeffekttransistoren (Abbildung 8.14) hergestellt und untersucht werden.

Durch das Anlegen einer Spannung am Gate akkumulieren Ladungsträger in der organischen Schicht an der Grenzfläche zum Isolator (Abbildung 5.3 a). Damit kann ein Strom (I_D) zwischen den Source- und Drain-Kontakten bei Anlegen einer entsprechenden Spannung fließen. Über die Gate-Spannung lässt sich die Akkumulation der Ladungsträger steuern. Hieraus wird deutlich, dass die relevante Schicht für den Transport dicht bei der Grenzfläche zwischen organischem Material und Substrat liegt. Daher spielt die Beschaffenheit der ersten Monolagen eine besondere Rolle.

Trägt man die Gate-Spannung (U_D) über den Drain-Strom (I_D) auf, erhält man den in Abbildung 5.3 b) für einen Pentacen-Transistor aufgenommenen Kurvenverlauf. Für kleine Drain-Spannungen ($U_G \gg U_D$) steigt der Drainstrom I_D linear an. Für große Drain-Spannungen kommt es zu einer Sättigung, was zu einem konstanten Verlauf des Drain-Stroms führt.

Im sogenannten Gate-Sweep (Abbildung 5.3 b) wird der Drain-Strom gegenüber der Gate-Spannung aufgetragen. Hieraus lässt sich anhand der Formel 5.7 mit der Steigung der Messkurve im linearen Bereich die Mobilität μ eines Feldeffekttransistors mit der Kanalbreite W und der Kanallänge L berechnen. C_i ist hierbei die Kapazität je Einheitsfläche der Isolatorschicht. Für das hier verwendete SiO_2 wird ein Wert von $1,73 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ [29] angenommen.

$$\left(\frac{\partial I_D}{\partial U_G} \right)_{U_G = \text{const}} = \frac{WC_i}{L} \mu(T) U_D \quad (5.7)$$

Die Mobilität hängt dabei von der mittleren, freien Weglänge der Ladungsträger im Kristall ab. Daher spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle. Im Prinzip ist für gute Feldeffekttransistoren auch der Sättigungsbereich zur Auswertung der Mobilität über ein quadratisches Verhalten zwischen Drain-Strom und Gate-Spannung möglich. Der Drain-Strom lässt sich mit folgender Gleichung 5.8 beschreiben:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_i (U_G - U_T)^2 \quad (5.8)$$

Wobei U_T die Schwellenspannung (Threshold-Voltage) ist. Diese lässt sich durch Extrapolation des linearen Kurvenverlaufs und dem daraus resultierenden Schnittpunkt mit der Gate-Spannungs-Achse ($I_D = 0$) bestimmen. In der oben angegebenen Gleichung 5.7 geht die Annahme ein, dass alle induzierten Ladungsträger oberhalb der Schwellenspannung beweglich sind. Dies muss allerdings nicht zwingend erfüllt sein.

Die elektrische Charakterisierung wurde mit einem Aufbau (Abbildung 5.3 a), bestehend aus zwei Elektrometern der Firma Keithley (617, 6517A) durchgeführt. Das Keithley 617 dient dabei als Drain-Spannungs-Quelle und misst gleichzeitig den Drain-Strom. Das Keithley 6517A Elektrometer dient als Gate-Spannungs-Quelle und misst den anfallende Gate-Strom.

Bei der idealen Betrachtung wird von Ohmschen Kontakten ausgegangen. Ebenfalls werden mit der 2-Punkt-Messung eventuelle Kontaktwiderstände nicht berücksichtigt.

5.3.1 Tieftemperaturmessungen der Mobilität organischer Feldeffekttransistoren

Der Verlauf der Mobilität der Ladungsträger in einer Probe, aufgetragen gegen die Temperaturen, kann Aufschluss über die zugrunde liegenden Transportmechanismen geben. Aus diesem Grund wurden temperaturabhängige Feldeffekt-Charakterisierungen der Filme durchgeführt und hieraus die Mobilität bestimmt. Dies geschah nach dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Verfahren.

Die Probe wurde dabei mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt. Um eine Eisbildung durch den in der Luft enthaltenen Wasseranteil auf der Probe während des Abkühlens zu vermeiden, wurde diese in eine evakuierbare Kammer (Abbildung 5.4) eingebaut. Mit einer Turbo- und einer Drehschieber-Pumpe ließ sich diese auf ein Druck von $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$

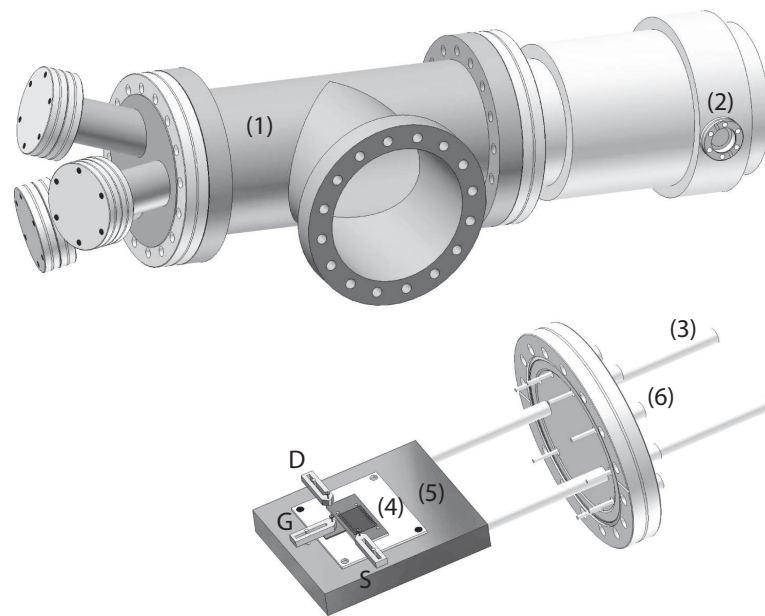


Abbildung 5.4: Messkammer zur Bestimmung der Feldeffekttransistor-Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Die Kammer setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen: (1) Messkammer, (2) Pfeiffer TPU 240 Turbopumpe, (3) Stickstoff-Zuleitung, (4) Boralectric Heizelement, (5) Kupferblock, (6) elektrische Durchführungen, (S, G, D) Kontakte des Feldeffekttransistors.

evakuieren. Zur Kontrolle der Temperatur dient ein eigens hierfür entwickeltes Steuergerät. Zusammen mit einem Keramik Boralectric Heizelement lässt sich die Temperatur zwischen 100 K und 400 K konstant halten.

Der elektrische Messaufbau der Kammer entspricht dem in Abbildung 5.3 gezeigten Schema. Dabei liegt die Kammer auf dem selben Masse-Potential wie das Keithley 6157A Elektrometer. Der Aufbau der Kammer ist in Abbildung 5.4 beschrieben.

6 Grundlagen der Ellipsometrie

Die Methode der Ellipsometrie geht bereits auf die Arbeiten von Drude [33, 34, 35] vor über 100 Jahren zurück. Das Prinzip beruht dabei auf der Tatsache, dass ein Material die Polarisation und die Amplitude einer einfallenden, elektromagnetischen Welle beeinflusst. Anhand dieser Veränderungen können Rückschlüsse über die Probeneigenschaften durch Messung des reflektierten Lichtstrahls gezogen werden.

Der Ellipsometrie liegt dabei das in Abbildung 6.1 gezeigte Koordinatensystem zugrunde [107, 117]. Der einfallende Strahl spannt gemeinsam mit dem reflektierten Strahl eine Ebene auf. Beide elektromagnetischen Wellen werden in einem Koordinatensystem von senkrecht aufeinander stehenden Basisvektoren p und s beschrieben. Dabei steht der s -Vektor senkrecht und der p -Vektor parallel zur Einfallsebene. Die Amplitude der elektromagnetischen Welle in p -Richtung wird mit E_p und die in s -Richtung mit E_s bezeichnet. Dabei wird der einfallende Strahl mit i (incident beam) und der reflektierte Strahl mit r (reflected beam) gekennzeichnet. Die Phase der Welle wird mit δ bezeichnet. Die Welle breitet sich in Richtung \mathbf{r} mit dem Wellenvektor k aus.

$$\tilde{E}_s = E_s e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \delta)} \quad (6.1)$$

$$\tilde{E}_p = E_p e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \delta)} \quad (6.2)$$

Beliebig polarisiertes Licht lässt sich mit zwei linear polarisierten Wellen, deren Polarisationsrichtungen senkrecht aufeinander stehen (\tilde{E}_s und \tilde{E}_p), beschreiben. Dabei handelt es sich bei den Wellen um komplexe Größen. Die Ausbreitungsrichtung beider linear polarisierter Wellen erfolgt in Richtung des einfallenden, beziehungsweise des reflektierten Strahls. Im allgemeinen Fall von elliptisch polarisiertem Licht unterscheiden sich die Amplituden in p - und s -Richtung, sowie die Phase δ zwischen diesen beiden Wellen.

Über das Verhältnis zwischen der reflektierten und der einfallenden, elektrischen Welle \tilde{E}_s und \tilde{E}_p , lassen sich die Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_p und \tilde{r}_s für die jeweilige Polarisationsrichtung definieren:

$$\tilde{r}_p \equiv \frac{\tilde{E}_p^r}{\tilde{E}_p^i} \quad (6.3)$$

$$\tilde{r}_s \equiv \frac{\tilde{E}_s^r}{\tilde{E}_s^i} \quad (6.4)$$

Die Ellipsometrie misst die Phase δ (zwischen \tilde{E}_s und \tilde{E}_p) des einfallenden δ_i und des von der Probe reflektierten δ_r Lichts. Der Unterschied (Gleichung 6.5) zwischen den

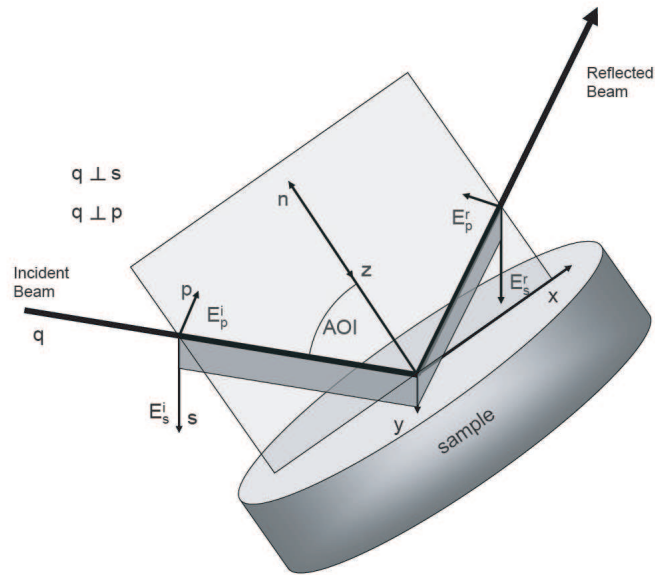


Abbildung 6.1: In der Ellipsometrie verwendetes Koordinatensystem, festgelegt durch die Ebene des einfallenden und reflektierten Strahls [117, 107, 93, 7]. Die z -Achse ist parallel zur Probenormalen und zeigt in die Probe hinein. Die x -Achse verläuft in der Probenebene und ist parallel zur Einfallsebene. Die y -Achse liegt ebenfalls in der Probenebene und steht senkrecht auf der Einfallsebene. Damit wird ein rechtshändiges Koordinatensystem definiert.

beiden Phasen wird mit Δ bezeichnet. Die Phasenverschiebung kann Werte zwischen -180° und $+180^\circ$ annehmen.

$$\Delta = \delta_i - \delta_r \quad (6.5)$$

Zusätzlich zu der Phasenverschiebung kann es zu einer Veränderung der Amplitude zwischen der einfallenden und ausfallenden elektromagnetischen Welle kommen. Diese Veränderung muss nicht zwingend für beide Polarisationsrichtungen (p und s) der elektromagnetischen Welle identisch sein. Die Änderung der Amplitude zwischen dem einfallenden und reflektierten Strahl ergibt sich aus dem Verhältnis (Gleichung 6.6) der beiden Fresnel-Reflexionskoeffizienten. Dabei kann Ψ Werte zwischen 0° und 90° annehmen.

$$\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|} \quad (6.6)$$

Da die Ellipsometrie somit nur Verhältnisse und keine Absolutwerte misst, handelt es sich um eine selbstechende Messmethode. Auf die Verwendung einer Referenzprobe kann

daher verzichtet werden. Durch die Bestimmung zweier Messgrößen (Intensitätsverhältnisse ($I \propto |E|^2$) Ψ , Phasenverhältnisse Δ) ist die Methode weniger anfällig gegenüber äußeren Einflüssen.

Die beiden ellipsometrischen Winkel (Messgrößen) Ψ und Δ stehen über die Fundamentalgleichung 6.7 der Ellipsometrie im Zusammenhang.

$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tilde{\rho} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (6.7)$$

Der einfallende und reflektierte, beliebig polarisierte Lichtstrahl lässt sich jeweils anhand eines Jones-Vektors beschreiben:

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_p^r \\ \tilde{E}_s^r \end{pmatrix}_r ; \begin{pmatrix} \tilde{E}_p^i \\ \tilde{E}_s^i \end{pmatrix}_i \quad (6.8)$$

Die Transformations-Matrix zwischen den beiden Strahlen wird als Jones-Matrix (Gleichung 6.9) bezeichnet. Im Fall einer isotropen Probe enthält diese Matrix die beiden komplexen Fresnel-Reflexionskoeffizienten als Diagonalelemente. Diese Matrix beschreibt die Veränderung des Lichtstrahls durch den Einfluss der Probe und damit deren Eigenschaften.

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_p^r \\ \tilde{E}_s^r \end{pmatrix}_{reflected} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_p^i \\ \tilde{E}_s^i \end{pmatrix}_{incident} \quad (6.9)$$

Um von einer Reflexionsmessung auf die Fresnel-Reflexionskoeffizienten zu gelangen, sind folgende Vorbemerkungen notwendig:

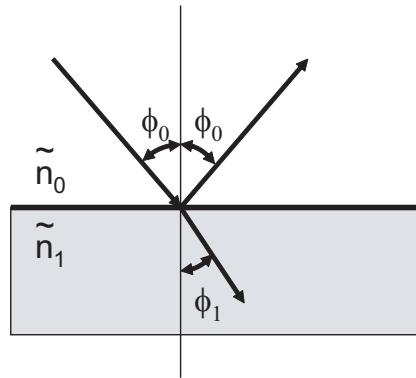


Abbildung 6.2: Reflexion an einer Probe (Snell's Gesetz).

Zunächst soll eine Probe mit dem komplexen Brechungsindex \tilde{n}_1 (absorbierende Probe $k \neq 0$) betrachtet werden: Der Brechungsindex des umgebenden Mediums sei \tilde{n}_0 . Trifft ein Lichtstrahl unter dem Winkel ϕ_0 auf diese Probe (Abbildung 6.2), wird er unter dem

gleichen Winkel reflektiert. Ein weiterer Strahl wird unter dem Winkel ϕ_1 , bezogen auf die Probenormalen transmittiert. Der Zusammenhang zwischen den beiden Brechungsindizes und den Winkeln ϕ_1 und ϕ_0 ist über das Snell'sche Gesetz (Gleichung 6.10) gegeben.

$$\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \phi_1 \quad (6.10)$$

Unter Verwendung der Definition der Fresnel-Reflexionskoeffizienten (Gleichung 6.3 und 6.4) lassen sich diese nun in Form der Brechungsindizes (\tilde{n}_0 ; \tilde{n}_1) und Winkel (ϕ_0 ; ϕ_1) beschreiben. Damit ergeben sich die beiden Fresnel-Gleichungen:

$$\frac{\tilde{E}_p^r}{\tilde{E}_p^i} = \tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \phi_1} \quad (6.11)$$

$$\frac{\tilde{E}_s^r}{\tilde{E}_s^i} = \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1} \quad (6.12)$$

Unter der Annahme einer Bulk-Probe lassen sich beide Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_p und \tilde{r}_s nun einfach in Gleichung 6.7 zur Berechnung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ einsetzen.

Die optischen Eigenschaften der Probe werden über den komplexen Brechungsindex \tilde{n}_1 beschrieben. Mit Kenntnis des Einfallswinkels ϕ_0 und des Brechungsindex \tilde{n}_0 (Luft $n_0 = 1$) lässt sich dieser unter Verwendung der oben beschriebenen Gleichungen berechnen.

Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} ist durch die Maxwell'schen Gleichungen mit der dielektrischen Funktion (Gleichung 6.13) durch $\sqrt{\epsilon} = \tilde{n}$ verknüpft [32].

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (6.13)$$

Für den Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion (Gleichung 6.14) gilt:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (6.14)$$

Wobei n der reelle Brechungsindex und k der Extinktionskoeffizient ist. Für den Imaginärteil (Gleichung 6.15) der dielektrischen Funktion ϵ_2 gilt:

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (6.15)$$

6.1 Der Brewster Winkel

Trifft eine elektromagnetische Welle auf eine Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlich brechende Medien (n_a, n_b), wird ein Teil reflektiert, der andere Teil transmittiert. Licht, welches unter dem Brewster Winkel $\alpha_b(\nu)$ einfällt und parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, wird vollständig transmittiert. Senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht wird teilweise reflektiert. Dieses Licht ist vollständig linear polarisiert. In der Ellipsometrie kommt dem Brewster-Winkel besondere Bedeutung zu, da bei der Messung einer Probe um deren Brewster-Winkel ($\alpha_b \approx AOI$) der parallel polarisierte Anteil r_p sehr

gering wird und damit die Sensitivität auf den senkrecht polarisierten Anteil r_s steigt. Der Δ -Winkel besitzt somit einen Wert von nahezu 90° , was zu einer Reduzierung von systematischen Fehlern bei der ellipsometrischen Messung führt.

6.2 Generalisierte Ellipsometrie (GE)

6.2.1 Anisotrope Bulk-Proben

Die bisherigen Betrachtungen zur Ellipsometrie bezogen sich ausschließlich auf isotrope Bulk-Proben. Jedoch können einige Bulk-Proben auch anisotrope optische Eigenschaften aufweisen. Dies wurde in Kapitel 4 bereits erläutert. Die dielektrische Hauptachsen stehen hier weiterhin senkrecht aufeinander, haben aber unterschiedliche Längen [7]. Zur ellipsometrischen Untersuchung dieser Eigenschaften findet der bereits beschriebene Formalismus in seiner allgemeinen Form Anwendung.

Um alle nötigen Messwerte hierfür zu erhalten, ist es notwendig, zur Generalisierten Ellipsometrie (GE) überzugehen. Dabei werden die Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln ($\text{AOI} = \phi_0$) durchgeführt, um zusätzliche Informationen über die out-of-plane Richtung zu erhalten. Weiterhin kann die komplexe dielektrische Funktion der Probe $\epsilon(\omega)$ frequenzabhängig gemessen werden. Auch eine Azimutaldrehung der Probe (Drehung um die Probennormale) kann durchgeführt werden.

Während es bei isotropen Proben egal ist, wie diese im Koordinatensystem der Ellipsometrie ausgerichtet sind, macht es bei den anisotropen Proben einen Unterschied. Zusätzlich zu den Messgrößen $\tilde{n}_{(a,b,c)}$ ist es daher notwendig, die Lage des inneren Koordinatensystems (Richtung der Hauptachsen der Probe) in Bezug auf das ellipsometrische Koordinatensystem festzulegen.

6.2.2 Die Euler-Winkel

Die Euler-Winkel beschreiben die Lage eines beliebig gedrehten, kartesischen Koordinatensystems in Bezug auf das ebenfalls kartesische Laborsystem (ellipsometrisches Koordinatensystem). Bei diesem Labor-Koordinatensystem handelt es sich um ein rechtshändiges System, wobei die z -Achse in die Probe hinein zeigt. Anhand der Euler-Konvention [117, 107] werden die Achsen des kartesischen Laborsystems um die Winkel ϕ (Abbildung 6.3 a), θ (Abbildung 6.3 b) und ψ (Abbildung 6.3 c) nacheinander gedreht, bis sie die Lage der Hauptpolarisationsachsen wiedergeben. Diese Drehung lässt sich in Form einer Transformation des Dielektrizitätstensors (Gleichung 6.16) beschreiben. Wenn die Euler-Winkel die Lage der kristallographischen Achsen wiedergeben, ist der Dielektrizitätstensor diagonalisierbar. Dies gilt nur für Systeme mit orthorhombischer und höherer Symmetrie.

$$\epsilon = A \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} A^{-1} \quad (6.16)$$

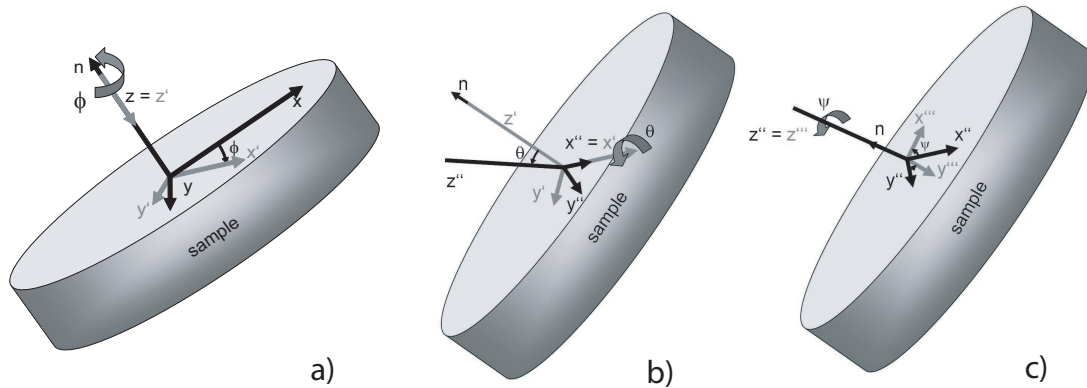


Abbildung 6.3: Mit den Euler-Winkeln [117, 107, 48] ϕ , θ und ψ lässt sich die Ausrichtung des kartesischen Systems in Bezug auf das Laborsystem beschreiben. Die Abbildungen a,b,c beschreiben die hintereinander durchgeführten Drehungen.

Die dazugehörige Transformations-Matrix A (Gleichung 6.17) [107] besitzt die folgende Form:

$$A = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \phi \\ \cos \psi \cos \phi + \cos \theta \sin \phi \sin \psi & -\sin \psi \cos \phi + \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \psi & \sin \theta \cos \psi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Abbildung 6.3 a) erläutert eine Drehung mit dem Winkel ϕ um die ursprüngliche z -Achse. Dabei wird die x - und die y -Achse in der Probenebene gedreht. Es gehen damit beide Achsen in die x' - und die y' -Achse über. Die z -Achse geht in die identische z' -Achse über. Abbildung b) beschreibt die anschließende Drehung mit dem Winkel θ um die x' -Achse. Dabei wird die z' -Achse in die z'' -Achse und die y' - in die y'' -Achse überführt. Der dritte Euler-Winkel (Abbildung 6.3 c) ψ beschreibt eine Drehung der z'' -Achse. Dabei gehen die x'' - und die y'' -Achsen unter Beibehaltung des kartesischen Koordinatensystems in die y''' - und die x''' -Achsen über.

6.2.3 Der Müller-Matrix-Formalismus

Ausgehend von dem bereits eingeführten Jones-Matrix-Formalismus bei isotropen Proben (Gleichung 6.9) lässt sich dieser auch auf den allgemeinen Fall von anisotropen Proben anwenden. Hierbei treten die Nebendiagonalelemente der Jones-Matrix, also die gemischten (s - und p -Zustände) Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_{sp} und \tilde{r}_{ps} auf. Diese und die beiden bereits bekannten Fresnel-Reflexionskoeffizienten sind auf die folgende Weise definiert:

$$\tilde{r}_{pp} \equiv \frac{\tilde{E}_p^r}{\tilde{E}_p^i} = \tilde{r}_p \quad (6.18)$$

$$\tilde{r}_{ss} \equiv \frac{\tilde{E}_s^r}{\tilde{E}_s^i} = \tilde{r}_s \quad (6.19)$$

$$\tilde{r}_{sp} \equiv \frac{\tilde{E}_s^r}{\tilde{E}_p^i} \quad (6.20)$$

$$\tilde{r}_{ps} \equiv \frac{\tilde{E}_p^r}{\tilde{E}_s^i} \quad (6.21)$$

Damit lässt sich die Transformation zwischen einfallenden und reflektierten Strahl allgemein durch Gleichung 6.22 beschreiben. Die 2x2 Jones-Matrix entspricht dabei den optischen Eigenschaften der Probe.

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_p^r \\ \tilde{E}_s^r \end{pmatrix}_{reflected} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_{pp} & \tilde{r}_{ps} \\ \tilde{r}_{sp} & \tilde{r}_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_p^i \\ \tilde{E}_s^i \end{pmatrix}_{incident} \quad (6.22)$$

Äquivalent hierzu ist die Darstellung anhand des Müller-Matrix-Formalismus (ab Gleichung 6.23). Wie bereits im Jones-Matrix-Formalismus wird hierbei ein beliebig polarisierter Lichtstrahl angenommen. Dieser lässt sich mit Hilfe von vier realen Stokes-Parametern (Gleichung 6.23 bis 6.49) beschreiben. Bei der Müller-Matrix handelt es sich um eine 4x4 Matrix. Im Gegensatz zu der 2x2 Jones-Matrix, die komplexe Werte enthält, sind die Müller-Matrix-Elemente reelle Werte.

Dabei spiegeln die Parameter I ($I \propto |E|^2$) die Intensität des Lichtes bei bestimmten Komponenten wider. (I_P = p-polarisiertes Licht; I_S = s-polarisiertes Licht; I_{45} = 45° -polarisiertes Licht, I_{-45} = -45° -polarisiertes Licht; $I_{\sigma+}$ = linkshändig zirkular polarisiertes Licht; $I_{\sigma-}$ = rechtshändig zirkular polarisiertes Licht)

$$S_0 = I_p + I_s, \quad (6.23)$$

$$S_1 = I_p - I_s, \quad (6.24)$$

$$S_2 = I_{45} - I_{-45}, \quad (6.25)$$

$$S_3 = I_{\sigma+} - I_{\sigma-} \quad (6.26)$$

Es gilt auf Grund der Energieerhaltung folgende Beziehung zwischen den Komponenten des Stokes-Vektors:

$$S_0 > \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \quad (6.27)$$

Die Transformation zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und dem ausfallenden Lichtstrahl wird anhand der Müller-Matrix (Gleichung 6.28) beschrieben. Sie repräsentiert somit genau wie die Jones-Matrix die Änderung des Lichtstrahls, hervorgerufen durch eine Probe und beinhaltet damit die optischen Informationen [94]. Kommt es zu keinen Depolarisationseffekten, ist der Müller-Matrix-Formalismus equivalent zum Jones-Matrix-Formalismus. Allerdings können mit dem Müller-Matrix-Formalismus auch die angesprochenen Depolarisationseffekte beschrieben werden. Da bei der Messung im Müller-Matrix-Formalismus letztlich jedes Element der Transformations-Matrix einzeln bestimmt wird, ist diese Methode detaillierter als die Messung im Jones-Formalismus. Aus diesem Grund wurde sie für die Messung der Kristalle verwendet.

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{reflected} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{incident} \quad (6.28)$$

Die einzelnen Elemente der Müller-Matrix (Gleichung 6.29 bis 6.44) beinhalten wiederum die Fresnelschen-Reflexionskoeffizienten ($\tilde{r}_{ss}, \tilde{r}_{pp}, \tilde{r}_{sp}, \tilde{r}_{ps}$), die sich durch die ellipsometrische Messung bestimmen lassen. Auf die Tilde zur Kennzeichnung der komplexen Werte wurde im Folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Bei den Größen ($\bar{r}_{ss}, \bar{r}_{pp}, \bar{r}_{sp}, \bar{r}_{ps}$) handelt es sich um die konjugiert komplexen Werte:

$$M_{11} = \frac{1}{2} (|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2) \quad (6.29)$$

$$M_{12} = \frac{1}{2} (|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2) \quad (6.30)$$

$$M_{13} = Re(r_{pp}\bar{r}_{sp} + \bar{r}_{ss}r_{ps}) \quad (6.31)$$

$$M_{14} = Im(r_{pp}\bar{r}_{sp} + \bar{r}_{ss}r_{ps}) \quad (6.32)$$

$$M_{21} = \frac{1}{2} (|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2) \quad (6.33)$$

$$M_{22} = \frac{1}{2} (|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2) \quad (6.34)$$

$$M_{23} = \text{Re} (r_{pp}\bar{r}_{sp} - \bar{r}_{ss}r_{ps}) \quad (6.35)$$

$$M_{24} = \text{Im} (r_{pp}\bar{r}_{sp} - \bar{r}_{ss}r_{ps}) \quad (6.36)$$

$$M_{31} = \text{Re} (r_{pp}\bar{r}_{ps} + \bar{r}_{ss}r_{sp}) \quad (6.37)$$

$$M_{32} = \text{Re} (r_{pp}\bar{r}_{ps} - \bar{r}_{ss}r_{sp}) \quad (6.38)$$

$$M_{33} = \text{Re} (r_{pp}\bar{r}_{ss} + \bar{r}_{ps}r_{sp}) \quad (6.39)$$

$$M_{34} = \text{Im} (r_{pp}\bar{r}_{ss} - \bar{r}_{ps}r_{sp}) \quad (6.40)$$

$$M_{41} = -\text{Im} (r_{pp}\bar{r}_{ps} + \bar{r}_{ss}r_{sp}) \quad (6.41)$$

$$M_{42} = -\text{Im} (r_{pp}\bar{r}_{ps} - \bar{r}_{ss}r_{sp}) \quad (6.42)$$

$$M_{43} = -\text{Im} (r_{pp}\bar{r}_{ss} + \bar{r}_{ps}r_{sp}) \quad (6.43)$$

$$M_{44} = \text{Re} (r_{pp}\bar{r}_{ss} - \bar{r}_{ps}r_{sp}) \quad (6.44)$$

Die Elemente M_{41} bis M_{44} repräsentieren depolarisierende Effekte. Zur Messung der letzten Zeile und Spalte der Müller-Matrix ist es erforderlich, das Ellipsometer zusätzlich mit einem Kompensator auszustatten.

Für eine isotrope Probe besitzt die Müller-Matrix die Form:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{pmatrix} \quad (6.45)$$

Die Elemente N , S und C entsprechen den mit den ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ verbundene Größen:

$$N = \cos 2\Psi \quad (6.46)$$

$$S = \sin 2\Psi \sin 2\Delta \quad (6.47)$$

$$C = \sin 2\Psi \cos 2\Delta \quad (6.48)$$

Diese Werte sind dabei nicht unabhängig voneinander, sondern über die Gleichung

$$1 = N^2 + S^2 + C^2 \quad (6.49)$$

miteinander verknüpft.

6.3 Beschreibung von monoklinen und triklinen Kristallsystemen in der Ellipsometrie

Monokline und triklone, absorbierende Kristalle nehmen eine besondere Stellung bei der Untersuchung anisotroper Proben ein. Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist es unmöglich, nur die Diagonalelemente des Dielektrizitätstensors ϵ zur Beschreibung des Systems zu verwenden, da der Tensor nicht mehr diagonalisierbar ist. Vielmehr sind zusätzliche, nicht-verschwindende Nebendiagonalelemente vorhanden. Im folgenden Kapitel sind die Vektoren fett gedruckt.

Der allgemeine Dielektrizitätstensor ϵ in kartesischen Hilfskoordinaten (x, y, z) hat die Form:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.50)$$

Der dielektrische Verschiebungstensor \mathbf{D} eines anisotropen Kristalls ist mit dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} und dem vollständigen Dielektrizitätstensor (Gleichung 6.51) auf folgende Weise verknüpft [12, 94]:

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon}_0(\mathbf{P} + \mathbf{E}) = \tilde{\epsilon}_0\epsilon\mathbf{E} = \tilde{\epsilon}_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \mathbf{E} \quad (6.51)$$

Dabei ist $\tilde{\epsilon}_0$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, \mathbf{P} der Polarisationsstensor. Die Komponenten von \mathbf{P} , \mathbf{E} und \mathbf{D} lassen sich entlang der Einheitsvektoren des Hilfssystems \mathbf{x}' , \mathbf{y}' und \mathbf{z}' schreiben:

$$\mathbf{D} = \mathbf{x}'D_x + \mathbf{y}'D_y + \mathbf{z}'D_z, \quad (6.52)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{x}'E_x + \mathbf{y}'E_y + \mathbf{z}'E_z, \quad (6.53)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{x}'P_x + \mathbf{y}'P_y + \mathbf{z}'P_z, \quad (6.54)$$

Die Hauptpolarisierbarkeitsachsen sind durch die Symmetrie des Kristalls gegeben (Kapitel 4). Werden diese Hauptpolarisierbarkeitsachsen entlang der kristallographischen Achsen gelegt, entsteht ein frequenzunabhängiges Bezugssystem.

Bei einem monoklinen oder triklinen System spannen die intrinsischen Bindungspolarisationen (Gleichung 6.55 bis 6.57) ein nicht-kartesisches Schwerpunktsystem auf [12, 94]. Im Folgenden wird das aufgespannte Koordinatensystem als kristallographisches System bezeichnet. Die Winkel zwischen diesen Achsen stehen nicht senkrecht zueinander.

$$\mathbf{a} = \mathbf{x}'a_x + \mathbf{y}'a_y + \mathbf{z}'a_z, \quad (6.55)$$

$$\mathbf{b} = \mathbf{x}'b_x + \mathbf{y}'b_y + \mathbf{z}'b_z, \quad (6.56)$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{x}'c_x + \mathbf{y}'c_y + \mathbf{z}'c_z. \quad (6.57)$$

Die Polarisierung aufgrund des E-Feldes ist additiv und kann in die Richtung der kristallographischen Achsen aufgespannt werden (Gleichung 6.58). Dabei beschreiben \mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}' Einheitsvektoren:

$$\mathbf{P} = \mathbf{a}'P_a + \mathbf{b}'P_b + \mathbf{c}'P_c \quad (6.58)$$

Der E-Feld-Vektor setzt sich aus den Komponenten E_a , E_b und E_c in Richtung der kristallographischen Achsen zusammen.

$$\mathbf{E} = \mathbf{a}'E_a + \mathbf{b}'E_b + \mathbf{c}'E_c \quad (6.59)$$

Die einzelnen Anteile in den jeweiligen kristallographischen Richtungen (Gleichung 6.60 bis 6.62) enthalten die komplexen, skalaren Schwerpunkts-Polarisierbarkeiten (ρ_a , ρ_b , ρ_c) [94].

$$P_a = \rho_a E_a \quad (6.60)$$

$$P_b = \rho_b E_b \quad (6.61)$$

$$P_c = \rho_c E_c \quad (6.62)$$

Berücksichtigt man die in die kristallographischen Richtungen transformierten Werte, lässt sich der Dielektrizitätstensor ϵ (Gleichung 6.50) in dem von $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ aufgespannten

Koordinatensystem mit Hilfe der skalaren Polarisierbarkeiten (Gleichung 6.63 bis 6.68) schreiben:

$$\epsilon_{xx} = 1 + a_x a_x \rho_a + b_x b_x \rho_b + c_x c_x \rho_c, \quad (6.63)$$

$$\epsilon_{xy} = a_x a_y \rho_a + b_x b_y \rho_b + c_x c_y \rho_c = \epsilon_{yx}, \quad (6.64)$$

$$\epsilon_{xz} = a_x a_z \rho_a + b_x b_z \rho_b + c_x c_z \rho_c = \epsilon_{zx}, \quad (6.65)$$

$$\epsilon_{yy} = 1 + a_y a_y \rho_a + b_y b_y \rho_b + c_y c_y \rho_c, \quad (6.66)$$

$$\epsilon_{yz} = a_y a_z \rho_a + b_y b_z \rho_b + c_y c_z \rho_c = \epsilon_{zy}, \quad (6.67)$$

$$\epsilon_{zz} = 1 + a_z a_z \rho_a + b_z b_z \rho_b + c_z c_z \rho_c. \quad (6.68)$$

Die ρ_a -, ρ_b -, ρ_c -Parameter stellen dabei die eigentlich zu bestimmenden Größen dar. Diese sind Kramers-Kronig konsistent [94]. Aus dem damit verbundenen Dielektrizitätstensor ϵ lassen sich die dielektrischen Funktionen $\epsilon_{a,b,c}$ entlang der kristallographischen Achsen bestimmen. Die jeweiligen Anteile des kristallographischen Systems am kartesischen Hilfskoordinatensystem wird mit a_x , a_y , a_z beschrieben.

Für Systeme mit orthorhombischer oder höherer Symmetrie lässt sich der dielektrische Verschiebungstensor \mathbf{D} sofort schreiben als [94]:

$$\frac{\mathbf{D}}{\tilde{\epsilon}_0} = \mathbf{x}'(1 + \rho_a)E_x + \mathbf{y}'(1 + \rho_b)E_y + \mathbf{z}'(1 + \rho_c)E_z \quad (6.69)$$

Unter Verwendung der Anteile der dielektrischen Funktion $\epsilon_{a,b,c}$ lautet die Gleichung:

$$\frac{\mathbf{D}}{\tilde{\epsilon}_0} = \mathbf{x}'(\epsilon_a)E_x + \mathbf{y}'(\epsilon_b)E_y + \mathbf{z}'(\epsilon_c)E_z \quad (6.70)$$

Daraus wird ersichtlich, dass zu den skalaren Schwerpunkts-Polarisierbarkeiten ρ noch der Vakuumanteil zu addieren ist, um auf die dielektrische Funktion zu kommen.

$$\epsilon_a = 1 + \rho_a \quad (6.71)$$

$$\epsilon_b = 1 + \rho_b \quad (6.72)$$

$$\epsilon_c = 1 + \rho_c \quad (6.73)$$

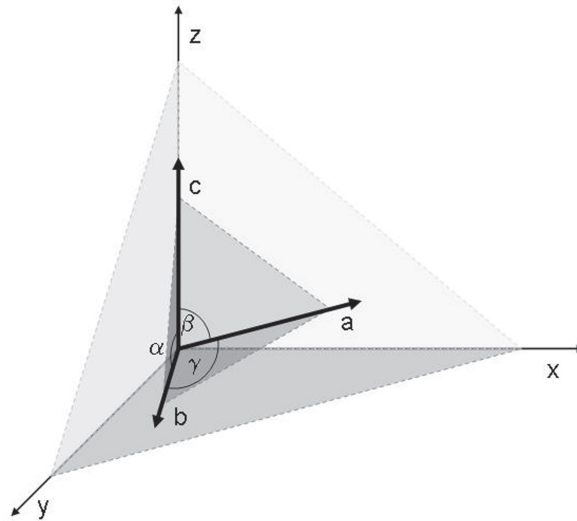


Abbildung 6.4: Das triklone, nicht kartesische Kristallsystem mit den Achsen a, b, c und den Winkel α, β, γ muss in ein kartesisches Hilfskoordinatensystem (x, y, z) transformiert werden. Die Projektion ist so gewählt, dass die c -Achse in Richtung der z -Achse zeigt.

6.4 Ellipsometrische Messung eines triklinen Systems

Der allgemeine Dielektrizitätstensor ϵ (Gleichung 6.50) enthält die in Gleichung 6.63 bis 6.68 beschriebenen Elemente. Darin enthalten sind die Anteile der skalaren Schwerpunkts-Polarisierbarkeiten ρ_a, ρ_b, ρ_c . Für die Bestimmung der Anteile werden diese auf die kartesischen Achsen des Hilfskoordinatensystems projiziert. Um beispielsweise die beliebig orientierte a -Achse auf die z -Achse (Abbildung 6.4) abzubilden, lassen sich die Anteile (a_x, a_y, a_z) auf folgende Weise berechnen:

$$a_x = \sin \xi_a \quad (6.74)$$

$$a_y = \sin \xi_a \cos \zeta_a \quad (6.75)$$

$$a_z = \sin \xi_a \sin \zeta_a \quad (6.76)$$

Dabei liegt der Winkel ξ_a zwischen der a - und der z -Achse. Der Winkel ζ_a liegt zwischen der x -Achse und der Projektion der a -Achse auf die x - y -Ebene. Dies muss für die beiden übrigen Achsen analog ausgeführt werden. Für die gesamte Beschreibung des triklinen Systems in Form von kartesischen Koordinaten sind somit 6 Winkel $(\xi_a, \xi_b, \xi_c, \zeta_a, \zeta_b, \zeta_c)$ erforderlich. Die Winkel sind jedoch nicht unabhängig voneinander. Um die Anzahl der

freien Parameter zu reduzieren, lässt sich diese Abbildung auch in Form einer Transformation zwischen triklinem und kartesischem System beschreiben.

6.4.1 Transformation des triklinen Kristallsystems in das kartesische Hilfssystem

Bei der Transformation zwischen triklinem und kartesischem Laborsystem (Gleichung 6.77) wird eine Achse (in diesem Fall die z'' -Achse) anhand der Euler-Winkel so gedreht, dass sie mit der c -Achse übereinstimmt. Die Transformations-Matrix T zwischen dem triklinen Kristallsystem und dem kartesischen Hilfssystem ist in Gleichung 6.78 dargestellt.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} T^{-1} \quad (6.77)$$

Die Transformation zwischen den Systemen lässt sich in Form einer Transformations-Matrix T schreiben:

$$T = \begin{pmatrix} \sqrt{1 - (\cos \beta)^2} & \frac{\cos \gamma - \cos \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - (\cos \beta)^2}} & 0 \\ 0 & \sqrt{1 - (\cos \alpha)^2} \left(\frac{\cos \gamma - \cos \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - (\cos \beta)^2}} \right)^2 & 0 \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{pmatrix} \quad (6.78)$$

Damit reduziert sich die Anzahl freier Parameter auf drei Winkel (α, β, γ). Diese entsprechen den Einheitszellen-Winkeln des ursprünglichen triklinen, kristallographischen Systems.

6.4.2 Implementierung des Modells

Bisher war es nur möglich, mit den vorhandenen Modellen der Ellipsometrie ein kristallographisches System zu beschreiben, bei dem sich der Dielektrizitätstensor ϵ diagonalisieren lässt. Ein solches Modell wird in der verwendeten WVASE32-Software als Biaxial-Modell bezeichnet. Dieses Modell wurde nun für die Messung der triklinen Systeme entsprechend erweitert. Dabei wurde der vollständige Dielektrizitätstensor wie in Abbildung 6.5 implementiert. Der *diagbiax*-Layer beschreibt die Diagonalelemente ($\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$) des Dielektrizitätstensors (Gleichung 6.50). Die Layer *asymbiax* und *symbiax* beschreiben die weiteren Elemente. Wobei, wie in Kapitel 4 erläutert, die *symbiax*-Elemente nicht zwingend gemessen werden müssen. Die Projektion der triklinen Achsen wurden, wie im Anhang (Abbildung 2.3) dargestellt, in das Modell eingebunden.

Für die Beschreibung des gesamten Kristall-Systems sind bei der ellipsometrischen Messung insgesamt 12 freie Parameter zu bestimmen. Dabei handelt es sich um die drei kristallographischen Winkel (α, β, γ), jeweils den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ in Richtung der kristallographischen Achsen ($\epsilon_{1a}, \epsilon_{2a}, \epsilon_{1b}, \epsilon_{2b}, \epsilon_{1c}, \epsilon_{2c}$) so wie die drei Euler-Winkel (ϕ, θ und ψ).

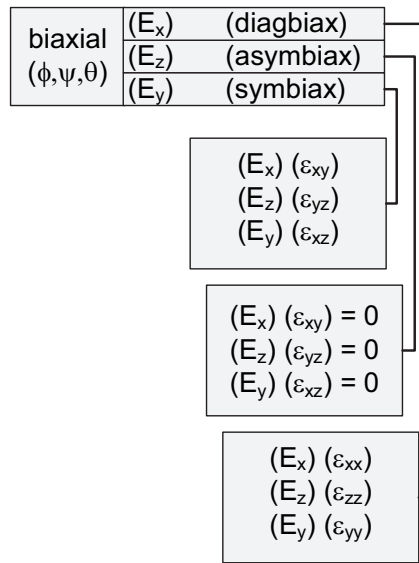


Abbildung 6.5: Prinzipieller Aufbau des Modells zur Beschreibung trikliner Kristallsysteme. Hierzu wurde ein vorhandenes Biaxial-Modell der WVASE-Software benutzt, um einen vollständigen Dielektrizitätstensor ϵ zu beschreiben.

Dazu berechnet die Software den frequenzabhängigen Dielektrizitätstensor $\epsilon(\omega)_{Labor}$ im Laborkoordinatensystem. Durch die beiden Transformationen A (Euler-Transformation) und T (Transformation des triklinen Systems in das Hilfskoordinatensystem) wird ein frequenzunabhängiger Dielektrizitätstensor in den kristallographischen Koordinaten (a, b, c) bestimmt (Gleichung 6.79). Die Transformationen beinhalten jeweils drei unabhängige Parameter. Um den Vakuumanteil im Dielektrizitätstensor zu beschreiben, enthalten die Hauptdiagonalelemente (Gleichung 6.63, 6.66 und 6.68) des Tensors eine zusätzliche 1. Um von den gemessenen ρ -Werten (Gleichung 6.60 bis 6.60) auf die dielektrische Funktion ϵ zu kommen, muss den Realteilen $\text{Re}(\rho)$ noch eine 1 hinzu addiert werden.

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{aa} & \epsilon_{ab} & \epsilon_{ac} \\ \epsilon_{ba} & \epsilon_{bb} & \epsilon_{bc} \\ \epsilon_{ca} & \epsilon_{cb} & \epsilon_{cc} \end{pmatrix}_{\text{Kristall}} = AT \begin{pmatrix} \epsilon_{xx}(\omega) & \epsilon_{xy}(\omega) & \epsilon_{xz}(\omega) \\ \epsilon_{yx}(\omega) & \epsilon_{yy}(\omega) & \epsilon_{yz}(\omega) \\ \epsilon_{zx}(\omega) & \epsilon_{zy}(\omega) & \epsilon_{zz}(\omega) \end{pmatrix}_{\text{Labor}} T^{-1}A^{-1} \quad (6.79)$$

6.5 Ellipsometrie an mehrschichtigen Filmen

Handelt es sich bei der Probe um ein Mehrschichtsystem (Abbildung 6.6), kann der Lichtstrahl, welcher die erste Schicht \tilde{n}_1 durchdringt, an der zweiten Grenzfläche zwischen \tilde{n}_1 und \tilde{n}_2 nochmals reflektiert werden und zurück zur Pobenoberfläche laufen. Damit wird die Reflexion an der zweiten Grenzfläche von der ersten Schicht \tilde{n}_1 beeinflusst.

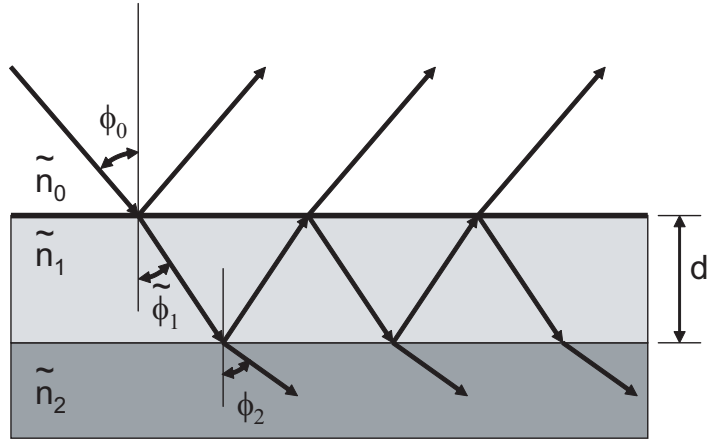


Abbildung 6.6: Reflexion und Transmission an einem Mehrschichtsystem.

Die Serie der reflektierten Strahlen an der Oberfläche der Probe (Grenzfläche \tilde{n}_0 und \tilde{n}_1) interferieren und resultieren in einer gemeinsamen, reflektierten Welle (E_{total}^r). In dem beschriebenen Fall handelt es sich um eine Schicht auf einem optisch dicken (nicht transparent) Substrat. Für weitere Schichten muss das Modell entsprechend angepasst werden.

Das Verhältnis der resultierenden, reflektierten Welle ($\tilde{E}_{p(total)}^r, \tilde{E}_{s(total)}^r$) zur einfallenden Welle wird analog zu den Fresnel-Reflexionskoeffizienten definiert und als Pseudo-Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{R}_p und \tilde{R}_s (Gleichung 6.85, 6.81) bezeichnet. Dabei handelt es sich um komplexe Größen. Die Pseudo-Fresnel-Reflexionskoeffizienten beinhalten die gemeinsame Information aller Schichten der Probe.

$$\tilde{R}_p \equiv \frac{\tilde{E}_{p(total)}^r}{\tilde{E}_p^i} \quad (6.80)$$

$$\tilde{R}_s \equiv \frac{\tilde{E}_{s(total)}^r}{\tilde{E}_s^i} \quad (6.81)$$

Ohne die Unterscheidung in s - und p -Richtung ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen der elektrischen Well des totalen, reflektierten Strahls \tilde{E}_{total}^r und der des einfallenden Strahls \tilde{E}^i :

$$\tilde{E}_{total}^r = \left(\frac{\tilde{r}_{01} + \tilde{r}_{12}e^{-i2\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{01}\tilde{r}_{12}e^{-i2\tilde{\beta}}} \right) \tilde{E}^i \quad (6.82)$$

Wobei hier \tilde{r}_{01} den Fresnel-Reflexionskoeffizienten für die Reflexion an der ersten Grenzschicht zwischen \tilde{n}_0 und \tilde{n}_1 so wie \tilde{r}_{12} den Fresnel-Reflexionskoeffizienten an der

zweiten Grenzschicht zwischen \tilde{n}_1 und \tilde{n}_2 beschreibt. Aus der Reflexionsmessung der gesamten Probe ergibt sich die pseudo-dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$.

Die Pseudo-Reflexionskoeffizienten in s- und p-Richtung lauten im Einzelnen:

$$\tilde{R}_p = \frac{\tilde{r}_{01}^p + \tilde{r}_{12}^p e^{-i2\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{01}^p \tilde{r}_{12}^p e^{-i2\tilde{\beta}}} \quad (6.83)$$

$$\tilde{R}_s = \frac{\tilde{r}_{01}^s + \tilde{r}_{12}^s e^{-i2\tilde{\beta}}}{1 + \tilde{r}_{01}^s \tilde{r}_{12}^s e^{-i2\tilde{\beta}}} \quad (6.84)$$

Im Fall einer absorbierenden Probe ($k \neq 0$) sind die Fresnel-Reflexionskoeffizienten ($\tilde{r}_{01}^p, \tilde{r}_{12}^p, \tilde{r}_{01}^s, \tilde{r}_{12}^s$), und deswegen $\tilde{\beta}$ sowie $\cos \tilde{\phi}_1$ komplexe Größen [107]. Die Dicke der Schicht wird mit d bezeichnet. β (Gleichung 6.85) gibt die Phasenänderung des Strahls beim Durchlaufen der Schicht an. Die Wellenlänge λ wird hier in der gleichen Einheit wie die Schichtdicke angegeben.

$$\tilde{\beta} = 2\pi\tilde{n}_1 \frac{d}{\lambda} \cos \tilde{\phi}_1 = 2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} \quad (6.85)$$

In Analogie zu Gleichung 6.9 lässt sich die Transformation zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl für die s- und p-Komponenten der elektrischen Welle \tilde{E} zweier isotroper Schichten schreiben:

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_{p(total)}^r \\ \tilde{E}_{s(total)}^r \end{pmatrix}_{reflected} = \begin{pmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_p^i \\ \tilde{E}_s^i \end{pmatrix}_{incident} \quad (6.86)$$

Aus den gemachten Überlegungen lässt sich sofort die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie für ein Mehrschichtsystem angeben:

$$\frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tilde{\rho} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (6.87)$$

Die mathematische Beschreibung von weiteren Schichten ist prinzipiell möglich, stellt sich aber als sehr unübersichtlich dar. Da hier keine neue Physik mit eingeht, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. Für die Bestimmung der dielektrischen Funktionen jeder einzelnen Schicht ist eine Modellannahme notwendig. Bei transparenten Proben kann es zu Reflexionen an der Rückseite kommen. Diese müssen analog berücksichtigt werden.

6.5.1 Fitprozedur bei Mehrschichtsystemen

Um von den ellipsometrischen Messungen eines Mehrschichtsystems auf die optischen Antworten der jeweiligen Schicht zu schließen (also die bei der Messung der Probe erhaltene pseudo-dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$ in die optischen Antworten der jeweiligen Schicht

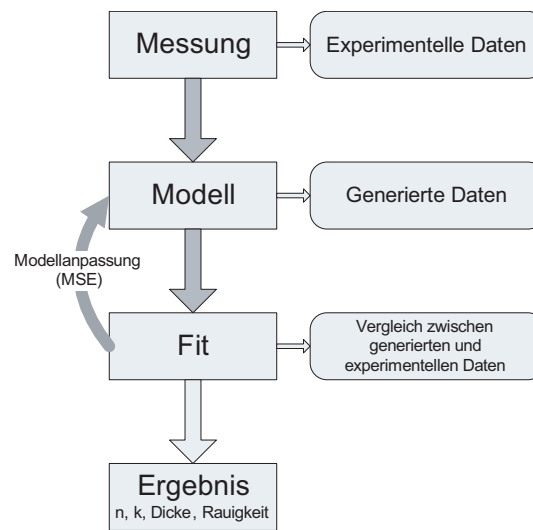


Abbildung 6.7: Ablauf der Auswerteprozedur ([117]) bei Mehrschichtsystemen in der Ellipsometrie. Das Modell muss solange angepasst werden, bis es die experimentell gewonnenen Daten beschreibt. Ein Maß hierfür ist der MSE (Mean Square Error).

$\epsilon(1..n)$ aufzutrennen) ist es notwendig, ein Modell zur Beschreibung der Einzelschichten anzunehmen. Aus dem Modell werden dielektrische Funktionen ($\epsilon_{1..n}$) für jede Schicht generiert, deren Summe im Fitprozess mit den experimentellen Daten ($\hat{\epsilon}$) verglichen werden. Stimmen die generierten Daten nicht mit den experimentellen Daten überein, muss das Modell sukzessive angepasst werden, bis es die experimentellen Daten hinreichend gut beschreibt (Abbildung 6.7). Die Kunst besteht darin, mit möglichst wenigen Annahmen das untersuchte System physikalisch sinnvoll zu beschreiben. Ein Maß für die Qualität des Modells (Fits) ist der MSE (Mean Square Error) (Gleichung 6.88).

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (6.88)$$

Dabei ist N die Anzahl von zusammengehörigen Ψ - und Δ -Werten, M die Zahl variabler Parameter und σ die Standardabweichung der experimentellen Werte. Die Abkürzung *mod* steht für Modell und *exp* für experimentell bestimmte Werte. Ist der Wert des MSE gering, weicht die Modellbeschreibung nur wenig vom tatsächlich gemessenen Wert ab. Generell lässt sich aber nicht sagen, dass Fits erst ab einem bestimmten Wert qualitativ gut sind. Vielmehr hängt dies mit der Komplexität des Modells und weiteren Eigenschaften der Probe zusammen.

Das Modell setzt sich aus einzelnen Komponenten zusammen. Zum einen müssen die optischen Eigenschaften der jeweiligen Schicht beschrieben werden. Dies kann durch einen

bekanntem Satz von optischen Indizes (n, k) oder dielektrischen Funktion ϵ für den gemessenen Frequenzbereich aus der Literatur (zum Beispiel [84]) geschehen. Zusammen mit der Dicke ist die Einzelschicht vollständig beschrieben. Sind die optischen Eigenschaften im Vorfeld nicht bekannt, lassen sich die Anregungen anhand einer Summe von Oszillatoren [32] beschreiben.

Dabei wird davon ausgegangen, dass sich jede dielektrische Funktion als Summe von Anregungen beschreiben durch Oszillatoren darstellen lässt. Wobei bei den hier vorliegenden Untersuchungen eine Gaußverteilung der Oszillationen auf Grund einer inhomogenen Verbreiterung verwendet wird. Diese Verbreiterung tritt auf, wenn in einem realen Festkörper (10^{23} -Teilchen) über eine sehr große Anzahl von Lorenz-Oszillatoren mit leicht abweichender Frequenz gemittelt wird. Die verwendeten Oszillatoren lassen sich mathematisch wie folgt beschreiben:

$$\epsilon_{n2} = A_n \exp - \left[\frac{E - E_n}{\Delta_n} \right]^2 + A_n \exp - \left[\frac{E + E_n}{\Delta_n} \right]^2 \quad (6.89)$$

Wobei E_n die Energie, A_n die Amplitude, sowie Δ_n die Breite des n -ten Oszillators beschreibt.

Besteht die Einzelschicht aus einer Mischung mehrerer Komponenten, können diese in einem EMA (Effective Media Modell) Modell gemischt werden. Diese Mischung kann anhand von zwei unterschiedlichen Mischalgorithmen (Bruggemann oder Maxwell-Garnett) beschrieben werden. Während der Maxwell-Garnett Algorithmus einen geringen Anteil einer Komponente in einer Matrix der umgebenden Komponente beschreibt, sind bei dem Bruggemann Algorithmus beliebige Mischverhältnisse möglich [6]. Bei der in den Filmen notwendige Beschreibung der Rauigkeit mit einem hohen Luft-Anteil, eignet sich daher der Bruggemann-Algorithmus am besten. Bei beiden Modellen sind erstens eine kugelförmige Geometrie, zweitens nur Dipol-Wechselwirkungen die zugrunde liegenden Annahmen. Beide Annahmen werden zwar in einer rauen Sicht nicht vollständig erfüllt, sind aber dennoch eine gute, erste Näherung [6].

Das EMA-Modell unter Anwendung des Bruggemann-Algorithmus erfordert die numerische Lösung von Gleichung 6.90 nach ϵ (komplexe dielektrische Funktion). Hierbei können bis zu drei Komponenten A,B,C (Volumenanteile f_A, f_B, f_C) mit beliebigem Anteil gemischt werden.

$$f_A \frac{\tilde{\epsilon}_A - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_A + 2\tilde{\epsilon}} + f_B \frac{\tilde{\epsilon}_B - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_B + 2\tilde{\epsilon}} + f_C \frac{\tilde{\epsilon}_C - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_C + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad (6.90)$$

Auf diese Weise ist es möglich, Rauigkeiten von Schichten zu beschreiben. Für die meisten Schichten ist es ausreichend, ein Mischverhältnis von Material und Luft (void) an der Oberfläche eines Films von 1:1 anzunehmen. Zur Beschreibung der Strukturen (Rauigkeit) der hier untersuchten Filme ist ein beliebiges Mischverhältnis notwendig.

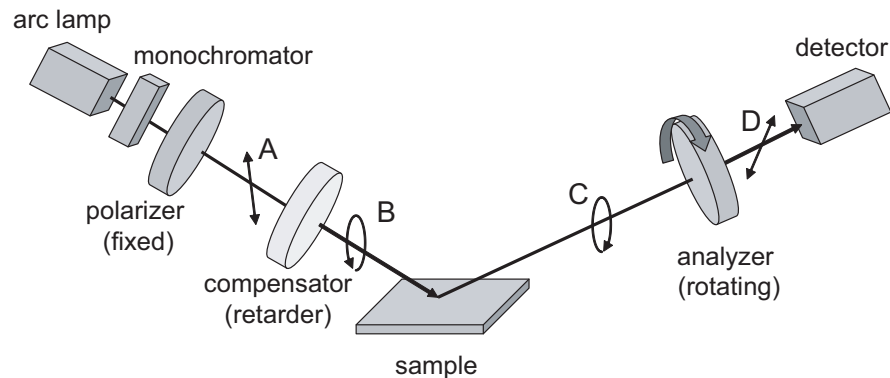


Abbildung 6.8: Prinzipieller Aufbau eines Rotating Analyzer Ellipsometers (RAE) mit zusätzlichem Kompensator (Retarder).

6.6 Aufbau und Funktionsweise eines Ellipsometers

Ellipsometer lassen sich auf verschiedenste Weise aufbauen. Je nach gewünschter Anwendung unterscheiden sich die Instrumente durch den zugänglichen Spektralbereich, die Möglichkeit den Einfallswinkel zu variieren oder welche optischen Bauteile (Polarisator, Analysator, Kompensator) mit einer konstanten Frequenz gedreht werden.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden zwei Ellipsometer-Typen verwendet. Zum einen ein Instrument, das nach dem Prinzip eines rotierenden Analysators (Rotation Analyzer Ellipsometer RAE) arbeitet, zum anderen ein Rotating Kompensator Ellipsometer RCE. Der prinzipielle Aufbau eines RAE-Ellipsometers mit zusätzlichem Kompensator (Retarder) ist in Abbildung 6.8 gezeigt.

Eine Halogen-Bogenlampe erzeugt ein vollständig unpolarisiertes oder zufällig polarisiertes Licht. Mit Hilfe eines Monochromators lassen sich einzelne Frequenzen des Lampenspektrums gezielt entnehmen. Geht der Strahl durch den Eingangspolarisator, wird dieser linear polarisiert (A). Mit einem optionalen Kompensator (Berek-Kompensator) lässt sich die Phase des Lichtstrahls um einen bestimmten Wert verschieben. Dieses trifft auf die Probe und ändert durch die Wechselwirkung mit der Probe wiederum seinen Polarisationszustand. Wird das Licht von der Probe reflektiert, liegt es meist elliptisch polarisiert (C) vor. Danach durchläuft der Lichtstrahl den mit konstanter Frequenz ω rotierenden Analysator. Der Detektor wandelt das Licht in eine Spannung um. Trifft ein beliebig polarisierter Lichtstrahl, auf den Detektor wird dieser in eine sinusförmige Spannung mit einem zusätzlichen Gleichspannungs-Offset (Gleichung 6.91) umgewandelt.

$$V(t) = DC + a \cos(2\omega t) + b(2\omega t) \quad (6.91)$$

Die Gleichung 6.91 liefert über die beiden Vorfaktoren a und b (Gleichung 6.92 und 6.93) den Zusammenhang zwischen dem am Detektor abfallenden elektrischen Signal und den ellipsometrischen Messgrößen Ψ und Δ . Die beiden Größen α und β entsprechen

hierbei den normierten Fourier Koeffizienten des Signals und dem als bekannten angenommenen Polarisatorwinkel P [117, 107]. Für eine Kontrolle der optischen Elemente ist der Einsatz eines Computers gerade bei der zusätzlichen Variation des Einfallswinkels (AOI) und der Frequenz des Lichtes unerlässlich.

$$\alpha = \frac{a}{DC} = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad (6.92)$$

$$\beta = \frac{b}{DC} = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad (6.93)$$

Mit vollständig zirkular polarisiertem Licht erhält man am Detektor eine konstante Spannung mit einem DC-Offset. Dieser DC-Offset wird während der Kalibrierung des Gerätes unter anderem bestimmt und kann somit aus der Messung eliminiert werden. Hierzu wird ein Silizium Wafer mit einer bekannten SiO_2 -Schichtdicke auf den Proben-tisch montiert und eine automatische Justage und Kalibration durchgeführt.

Das RAE-Gerät ist am empfindlichsten für nahezu zirkular polarisiertes Licht ($\Delta \sim 90^\circ$), wie es bei einem Null-Ellipsometer der Fall ist [117]. Außerdem lässt sich Δ nur in einem Bereich zwischen 0° und 180° aufnehmen. Damit ist es im Prinzip nicht in der Lage zwischen rechts- und links-zirkular-polarisiertem Licht zu unterscheiden. Aus diesem Grund verfügt das Gerät zusätzlich über einen Kompensator (Retarder-Element). Damit ist es möglich, die Phase zwischen s - und p -polarisiertem Licht gezielt zu verändern und Δ im vollständigen Bereich zwischen 0° und 360° zu messen.

Eine weitere Möglichkeit eines Ellipsometer-Designs besteht darin, ein System mit einem rotierenden Compensator (RCE) und starrem Polarisator und Analysator aufzubauen. Dabei wird der Compensator nicht, wie in Abbildung 6.8 gezeigt, hinter dem Eingangspolarisator angebracht, sondern hier befindet er sich zwischen Probe und Analysator. Damit lassen sich die ellipsometrischen Größen Ψ und Δ über ihren kompletten Bereich ($\Psi = 0 - 90^\circ$, $\Delta = 0 - 360^\circ$) sehr exakt bestimmen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Depolarisationseffekte direkt zu messen [117].

6.7 Das VASE-Instrument

Bei dem Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) (Abbildung 6.9) handelt es sich um ein von der Firma J.A. Woollam gebautes RAE-Instrument. Das Gerät deckt mit seinen zwei Detektoren (Si-Photodiode für den UV-Bereich und Si/InGaAs-Photodiode für den ExNIR-IR-Bereich) eine Frequenz von 190 nm bis 2300 nm ab. Begrenzt wird dieser Bereich durch die verwendeten Glasfaserkabel, die das Licht vom Monochromator zum eigentlichen Gerät transportieren. So hat das Glasfaserkabel für den UV-Bereich eine Bandlücke zwischen 1340 nm und 1450 nm. Aus diesem Grund wurde bei den durchgeführten Messungen das IR-Kabel benutzt. Damit ist eine Messung im gesamten Bereich zwischen 230 nm und 2300 nm möglich.

Der Einfallswinkel (AOI) lässt sich, Bauart bedingt, in einem Bereich von 25° bis theoretisch 90° variieren. Der Einfallswinkel ist dabei von der Probennormalen ausgehend,

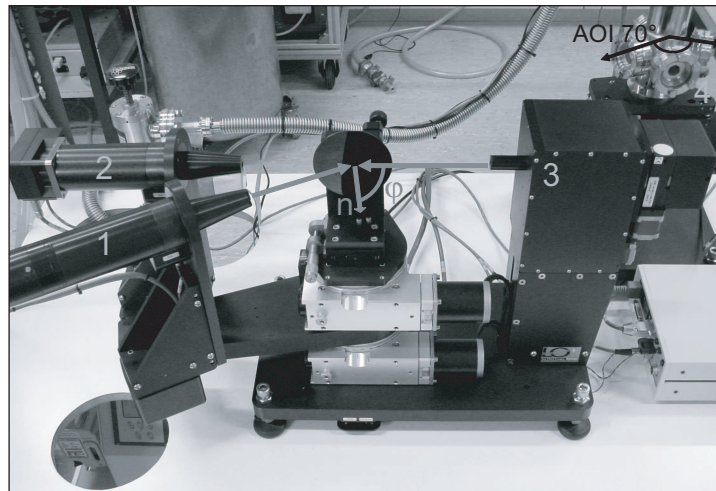


Abbildung 6.9: J.A. Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (VASE) mit zwei Detektoren (1, 2) für einen Spektralbereich zwischen 230 nm bis 2300 nm (IR-Glasfaser). Der Einfallswinkel φ lässt sich zwischen 25° und 85° variieren. Der Quadrantendetektor (3) dient zum Ausrichten der Proben. Zusätzlich lässt sich ein UHV-Kryostat (4) auf die Probenstange aufsetzen. Die Fenster des Kryostaten begrenzen den Einfallswinkel auf $70 \pm 5^\circ$. Mit dieser Option sind Messungen zwischen 4 K und 400 K möglich. Wie das M2000 verfügt auch das VASE Instrument über eine optionale, konfokale Fokussiereinheit für eine Reduktion des Messflecks auf $200\mu\text{m}$ Durchmesser. Dieser kann allerdings nicht zusammen mit dem Kryostaten verwendet werden.

definiert. Die Proben werden durch eine Öffnung am Probenhalter mit einem leichten Unterdruck angesaugt und damit zerstörungsfrei befestigt. Für kleine Proben, deren Messung mit dem etwa 1 mm^1 breiten Lichtstrahl nicht möglich wäre, lässt sich eine zusätzliche Fokussiereinheit mit einem konfokalen Strahlengang anbringen. Damit reduziert sich der Strahldurchmesser auf etwa $200\mu\text{m}$ bei einem Einfallswinkel von 0° . Mit größerem Einfallswinkel verbreitert sich der Messfleck ellipsenförmig. Dies begrenzt letztendlich die mögliche Probengröße, die messbar ist.

6.8 Das M2000-Instrument

Das M2000 Fast Spectroscopic Ellipsometer arbeitet nach dem Prinzip eines Rotating Kompensator Ellipsometers (RCE). Es verfügt über ein CCD-Detektor-Array, welches es ermöglicht, den gesamten messbaren Spektralbereich gleichzeitig aufzunehmen. Damit verringert sich die Messzeit im Vergleich zum VASE Instrument, bei dem der Frequenz-

¹Bei größeren Einfallswinkel weitet sich der Strahl elliptisch bis zu einer Breite von 8 mm auf.

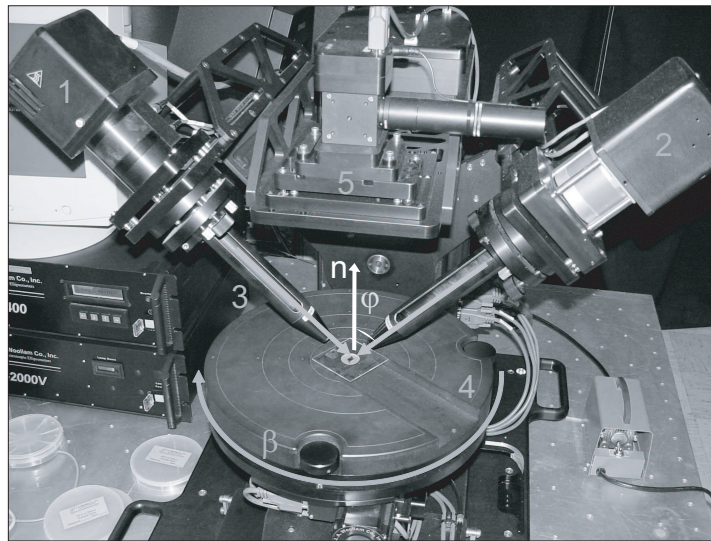


Abbildung 6.10: J.A. Woollam Fast Spectroscopic Ellipsometer M2000 mit azimuthalem Probendrehteller für eine 360°-Drehung der Probe (4) und CCD-Detektor (2). Der Einfallswinkel (φ) lässt sich zwischen 45° und 75° variieren. Zusätzlich verfügt das Gerät über eine automatische Proben-Z-Alignment-Stage (5) und einer konfokalen Fokussiereinheit für eine Reduktion des Messflecks auf 200 μm Durchmesser (3). Das Gerät ermöglicht die Messung in einen Spektralbereich zwischen 371 nm bis 989 nm.

bereich Schritt für Schritt durchgeföhren wird, erheblich. Das Gerät arbeitet in einem Spektralbereich zwischen 371 nm und 989 nm. Anders als beim VASE ist der Probenteller horizontal angebracht und lässt sich im Uhrzeigersinn drehen (siehe auch Abbildung 6.10). Damit ist es möglich, eine azimuthale Drehung der Probe um 360° durchzuführen. Der Einfallswinkel (AOI) kann zwischen 45° und 75° variiert werden.

Das Gerät verfügt weiterhin über eine Vorrichtung zur Durchführung eines automatischen Z-Alignments. Dabei wird die Probe soweit in den Strahlengang geschoben, bis am Detektor eine maximale Intensität erreicht wird. Wie alle Funktionen lässt sich auch diese mit einem WVASE-Script gezielt steuern. Anders als beim VASE verwendet das M2000 zur Ausrichtung der Probe eine separate Quelle. Diese sitzt zusammen mit dem Quadrantendetektor oberhalb des Probentellers.

6.9 Tieftemperatur-Ellipsometriemessungen

Für die temperaturabhängigen Messungen wurde das VASE-Ellipsometer mit einem ultra Hochvakuum (UHV) Kryostaten Typ SPECIAL ST-400 der Firma Janis Research Co. Inc. ausgestattet. Dieser mit flüssigem Helium betriebene Kaltfinger Kryostat ermöglicht

Messungen in einem Bereich zwischen 4 K und 400 K. Die Temperatur wird dabei mit Hilfe eines LakeShore Temperaturkontrollers über einen in den Kryostaten eingebauten Heizer bei von Hand einstellbarem Heliumdurchfluss geregelt. Die in einem 70° zueinander stehenden Fenster schränken den Einfallswinkelbereich (AOI), unter dem Messungen möglich sind, auf $70^\circ \pm 5^\circ$ ein. Im Prinzip sind auch Transmissionsmessungen mit einem zweiten Fensterpaar möglich. Da die optischen Eigenschaften der Fenster die Messung beeinflussen, müssen diese im Vorfeld kalibriert werden. Dabei wurden die Depolarisationseigenschaften der Fenster bei Raumtemperatur, bei verschiedenen Einfallswinkel und Frequenzen gemessen und automatisch bei der Auswertung im Modell berücksichtigt. Diese Kalibrierung muss nur einmal bei der ersten Verwendung des Kryostaten durchgeführt werden, da sich die Werte bei gleicher Kryostaten-Konfiguration nicht ändern.

Der Kryostat kann separat vom Ellipsometer zur Messung vorbereitet werden. Beim Einbau der Probe ist nur eine vorläufige Justage vorzunehmen. Die genaue Ausrichtung der Probe erfolgt, nachdem der Kryostat auf das Ellipsometer gestellt und verschraubt wurde. Diese Prozedur wird wie bei den sonstigen Messungen durchgeführt mit der Ausnahme, dass die Drehung in vertikaler Richtung mit den Goniometern vorgenommen wird. Für den Einsatz des Kryostaten muss das Gerät auf den Referenz-Wafer kalibriert sein. Mit der angebrachten Turbopumpe lässt sich ein Vakuum von 10^{-9} mbar ohne Ausheizen nach etwa 3 Tagen erreichen. Eine eventuell vorhandene Eisschicht lässt sich durch mehrmaliges kurzes Erhöhen der Temperatur vermeiden. Nur die wenigsten Proben zeigten jedoch eine erkennbare Eisbildung.

7 Ergebnisse und Diskussion der Ellipsometrie an Pentacen- und Tetracen-Einkristallen

Um die intrinsischen, optischen Eigenschaften der organischen Halbleiter zu erhalten, ist es aus den bereits in Kapitel 4 aufgeführten Gründen notwendig, Messungen an Einkristallen durchzuführen. Daher wurden mehrere Pentacen- und Tetracen-Kristalle mit dem in Kapitel 3.6 beschriebenen Verfahren hergestellt und ellipsometrisch untersucht.

Das angewandte Verfahren auf Grundlage der generalisierten, spektroskopischen Ellipsometrie bietet erstmalig die Möglichkeit, die dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c eines triklinen Kristalls entlang dessen kristallographischen Achsen a , b , c zu bestimmen. Damit werden die Beiträge der optischen Anregungen in den verschiedenen Richtungen separiert. Dies ermöglicht einen Vergleich mit den aus Bandstrukturrechnungen erhaltenen optischen Spektren.

7.1 Eigenschaften der gemessenen Einkristalle

Der hier gezeigte Pentacen-Kristall (Abbildung 7.1 *b*) hat eine Ausdehnung von etwa 5 mm x 5 mm so wie eine Dicke von 0,2 mm und ist damit exemplarisch für alle gemessenen Pentacen-Kristalle. Die Oberfläche ist an einigen Stellen uneben, was aber auf Grund der Größe der Strukturen die Messung nicht beeinflusst. Die Pentacen-Kristalle besitzen eine violette Farbe und sind im sichtbaren Licht nicht transparent.

Die Tetracen-Kristalle haben eine orange Färbung und sind, anders als die Pentacen-Kristalle, im sichtbaren Licht transparent (Abbildung 7.1 *a*). Die Tetracen-Kristalle sind mit etwa 8,5 mm x 6 mm und einer Stärke von 0,5 mm etwas größer als die der Pentacen-Kristalle. Auch weisen sie eine glattere Oberfläche auf.

Alle Kristalle wurden für die ellipsometrische Untersuchung auf ein Glas-Substrat mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Dieser Schritt erwies sich als erforderlich, da sich die anfangs nur an zwei Punkten befestigten, freistehenden Proben wölbten und somit eine Justage und Messung der Probe im Ellipsometer unmöglich machten. Durch das Klebeband wurden die Proben flach auf dem Substrat gehalten.

Um die Photooxidation der Kristalle einzuschränken, wurden diese in der Zeit zwischen Herstellung und Messung unter Ausschluss von Sauerstoff und Licht im Exikator aufbewahrt.

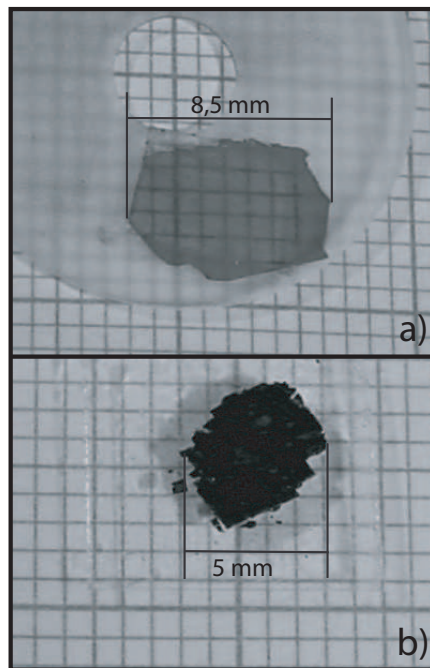


Abbildung 7.1: a) Tetracen-Einkristall. b) Pentacen-Einkristall. Beide Kristalle wurden zur Messung auf einen Glasträger aufgeklebt, da sich eine Messung des freistehenden Kristalls nicht durchführen ließ.

7.2 Durchführung der Messung

Die Kristalle wurden mit dem in Kapitel 6.8 beschriebenen M2000 Ellipsometer untersucht. Auf Grund der Größe mussten die Messungen unter Verwendung des Mikro-Spots zur Reduktion des Strahl-Durchmessers auf $200\ \mu\text{m}$ durchgeführt werden. Um einen Datensatz voneinander unabhängiger Parameter zu erhalten, ist eine Azimutaldrehung (Winkel θ , Abbildung 6.10) der Probe erforderlich. Hierbei ist es besonders wichtig, die Präzision der Probennormalen und das Hinauslaufen des Strahls von der Probe zu verhindern. Hierzu können die Freiheitsgrade (x -, y -Richtung, Neigung) des Probenstückes mit Stellschrauben variiert und der Tisch entsprechend ausgerichtet werden.

Bei der Messung wurden die Müller-Matrix-Elemente (M_{11} , M_{12} , M_{13} , M_{14} , M_{21} , M_{22} , M_{23} , M_{24} , M_{31} , M_{32} , M_{33} , M_{34}) aus Kapitel 6.2.3 für bestimmte Einfallswinkel (AOI), Azimutal-Drehwinkel β und einen Spektralbereich zwischen ein und drei eV aufgenommen. Der genaue Spektralbereich der Messung lag für die Pentacen-Probe zwischen 1,2 eV und 3,3 eV und für die Tetracen-Probe zwischen 1,8 eV und 2,8 eV, aufgenommen jeweils mit einer Auflösung von 0,014 eV. Der Einfallswinkel (AOI) wurde zwischen 45° und 75° in $2,5^\circ$ Schritten variiert. Für jeden dieser Einfallswinkel wurde eine Azimutaldrehung β der Probe um 360° in $2,5^\circ$ Schritten durchgeführt.

Normalerweise werden die gemessenen Daten gleichzeitig im Messprogramm darge-

stellt, um sie später bei der Auswertung gemeinsam fitten und damit die freien Parameter $\epsilon_{a,b,c}, \alpha, \beta, \gamma, \phi, \theta$ und ψ bestimmen zu können. Auf Grund der sehr großen Datenmenge (etwa 1GB) ist dies, bedingt durch den begrenzten Hauptspeicher des PCs (Messrechner: 1 GB) jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund wurde ein entsprechendes Programm (Anhang, Abbildung 2.1) in der WScript-Sprache geschrieben. Hiermit konnten die einzelnen Schritte des Meßablaufs gezielt vorgegeben und die Datensätze für jeden Einfallswinkel getrennt abgespeichert werden, ohne sie vollständig in den Speicher des PCs laden und grafisch darstellen zu müssen. Ebenfalls wurde damit nach jeder Veränderung des Einfallswinkels (AOI) bei der Messung eine Ausrichtung der Z -Richtung so wie die Kalibrierung des DC-Offsets automatisch durchgeführt.

Den limitierenden Faktor bei der Auswertung der Daten stellte ebenfalls der Hauptspeicher des PCs¹ dar. Dieser erlaubte es nicht, wie bereits bei der Messung, alle Messwerte gleichzeitig in die Auswertesoftware zu laden, obwohl dies für die Auswertung aller gemessener Daten notwendig wäre. Mit dem zusätzlich geschriebenen WScript-Programm (Anhang, Abbildung 2.2) lassen sich jedoch die für jeden Einfallswinkel gespeicherten Müller-Matrix-Spektren reduzieren. Hierzu können bestimmte Einfallswinkel (AOI) und Spektralbereiche automatisch ausgewählt und wiederum abgespeichert werden. Anschließend lassen sich die reduzierten Daten in die WVASE32-Software (Version 3.611e) [117] laden und in ihrer Gesamtheit darstellen und fitten.

Für die Auswertung wurde schließlich ein reduziertes Datenmaterial mit Einfallswinkeln (AOI) zwischen 45° und 75° in 5° Schritten verwendet. Weiterhin wurden die Winkel der Azimuthaldrehung auf $22,5^\circ$ Schrittweite reduziert. Um die gemessenen Daten gemeinsam darstellen und fitten zu können, war es zusätzlich notwendig, den gemessenen Spektralbereich für die Auswertung weiter einzuschränken. Mit dem verwendeten PC lag der gerade noch darstellbare Energiebereich bei etwa einem eV. Bei dem anschließenden Fit wurde jede Energie unabhängig voneinander mit einem so genannten Point-by-Point-Fit zusammen mit allen weiteren freien Parametern festgelegt.

Um von den gemessenen skalaren Polarisierbarkeiten ρ (Gleichung 6.60) auf die dielektrische Funktion ϵ zu kommen, wurde dem Realteil $\text{Re}(\rho)$ eine 1 hinzu addiert.

7.3 Intrinsische optische Eigenschaften des Pentacen-Einkristalls

Die Pentacen-Kristalle wurden in einem Spektralbereich zwischen 1,5 eV und 2,5 eV (Abbildung 7.2) analysiert. Bei den Spektren dieser Abbildung handelt es sich um die intrinsischen, dielektrischen Funktionen eines triklinen Kristalls entlang dessen kristallographischen Achsen. Dies ist das erste Mal, dass ein trikliner Kristall auf eine solche Weise beschrieben wurde. Bisher war es nicht möglich, diese Daten aus den optischen Messungen zu extrahieren.

Der untersuchte Bereich (Einschränkung durch Reduktion der Daten) deckt gerade die

¹Für die Auswertung wurde ein Rechner mit einem Hauptspeicher von 4GB und einem 3,4 GHz Intel-Dual-Core Prozessor verwendet.

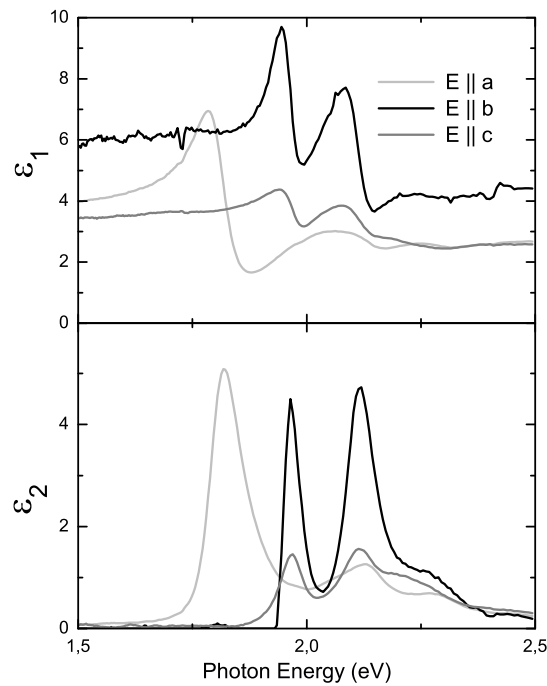


Abbildung 7.2: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c eines Pentacen-Einkristalls entlang der kristallographischen Achsen a,b,c.

wesentlichen Anregungen ab. Zwischen den vier gemessenen Proben gab es, abgesehen von einem geringen Einfluss einer eventuell auftretenden zweiten Phase (Aufspaltung der exzitonischen Anregungen durch eine unterscheidliche Kristallstruktur), keine signifikante Abweichung in den erhaltenen Spektren. Die Amplitude der ϵ_1 -Spektren in den Bereichen außerhalb des Einflusses von optischen Anregungen wird mit Werten deutlich über $\epsilon_1 > 3$ überhöht wiedergegeben. Für die organischen Materialien werden jedoch Werte zwischen 1 und 2 erwartet. Für diese überhöhten Werte könnten Anteile von Anregungen außerhalb des betrachteten Energiebereichs verantwortlich sein.

Die Ellipsometrie liefert neben den dielektrischen Funktionen die Winkel zwischen diesen Achsen. Um die Lage des kartesischen Koordinatensystems im Bezug zum Laborsystem zu beschreiben, müssen zusätzlich die Euler-Winkel ϕ , ψ und θ gefittet werden. Diese Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

7.3.1 Optische Anregungen des Pentacen-Einkristalls

Die optischen Anregungen der Spektren lassen sich additiv anhand von einzelnen Oszillatoren (Gleichung 7.1) beschreiben. Um eine Aussage über die einzelnen Anregungen

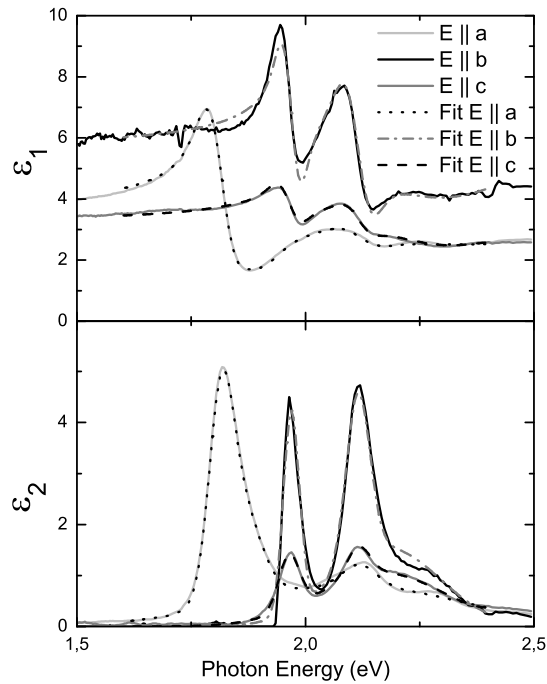


Abbildung 7.3: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c eines Pentacen-Einkristalls entlang der kristallographischen Achsen a,b,c, zusammen mit einem Oszillator-Fit der jeweiligen Spektren.

treffen zu können, wurden die optischen Spektren (Abbildung 7.2 (Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ) der jeweiligen kristallographischen Achsen aus den in Kapitel 6.5.1 beschriebenen Gründe mit einer minimalen Anzahl von gaußförmigen Oszillatoren (Gleichung 7.1) angefitet:

$$\epsilon_{n2} = A_n \exp - \left[\frac{E - E_n}{\Delta_n} \right]^2 + A_n \exp - \left[\frac{E + E_n}{\Delta_n} \right]^2 \quad (7.1)$$

Die Abbildung 7.3 zeigt die aus dem Fit erhaltenen Spektren im Vergleich zu den gemessenen Kurven. Beide Spektren weisen für alle drei Richtungen eine extrem gute Übereinstimmung auf. Die Parameter der ermittelten Oszillatoren (Gleichung 7.1) der optischen Anregungen sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Wobei E_n die Energie, A_n die Amplitude, sowie Δ_n die Breite des n -ten Oszillators beschreibt. Die a -Richtung wurde dabei mit vier Oszillatoren, die b - und c -Richtung mit jeweils drei Oszillatoren beschrieben.

Im Folgenden werden die Energien E_n der einzelnen, gefitteten, optischen Anregungen

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n(\text{eV})$
E a	1,82	3,10	0,06
	1,85	2,02	0,11
	2,10	0,80	0,57
	2,12	0,41	0,09
E b	1,97	3,92	0,04
	2,12	3,24	0,06
	2,18	1,54	0,27
E c	1,97	1,05	0,05
	2,12	0,58	0,06
	2,17	1,05	0,32

Tabelle 7.1: Einzelne Oszillatoren aus dem Fit der optischen Eigenschaften des Pentacen-Einkristalls. Mit Werten für die Energie E_n , der Amplitude A_n so wie der Breite Δ_n des n -ten Oszillators.

der Pentacen-Kristalle in den jeweiligen kristallographischen Richtungen E||a, E||b und E||c betrachtet: Die erste Anregung im hier gezeigten Energiebereich ist im Spektrum der a -Richtung (Abbildung 7.3 ϵ_2) zu finden. Es handelt sich dabei um die in Kapitel 3.8.1 beschriebene, exzitonische Anregung bei 1.82 eV. Die energetische Lage deckt sich mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen von Park *et al.* [85] an Pentacen-Filmen. Zu den theoretischen Vorhersagen von Tiago *et al.* [106] für die Mattheus-Einheitszelle (Struktur V) [70] gibt es jedoch eine Diskrepanz von 0,09 eV (1,73 eV bei Tiago), was einer signifikanten Abweichung entspricht.

In der hier dargestellten Form der Einheitszelle, mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Konvention, wird die Richtung in der der größte Überlapp vorliegt, anders als bei Tiago *et al.*, mit a bezeichnet. Dies ist eine Folge des Vertauschens der Einheitszellen-Parameter. Die theoretischen Bandstrukturrechnungen von Hummer *et al.* [53] für die konventionell richtig dargestellt Einheitszelle (Mattheus *et al.* [70] 5A-M) deckt sich mit den hier durchgeführten Messungen (Abbildung 3.8 und 7.4 c). Leider lassen sich aus den veröffentlichten Spektren von Hummer *et al.* [53] die einzelnen Energien der Anregungen nicht genauer ablesen.

Direkt gefolgt wird die erste Anregung in der a -Richtung von einer zweiten Anregung bei 1,85 eV. Beide Peaks lassen sich im Spektrum mit einer Auflösung von 0,014 eV nur schwer von einander trennen, dennoch zeigt sich bei der Anpassung des Spektrums mit Oszillatoren, dass es sich um zwei getrennte Peaks handeln muss. Hierbei handelt es sich im Prinzip um die gleiche elektronische Anregung, die aufgrund einer unterschiedlichen Kristallstruktur aufgespalten und verschoben ist. Eine mögliche Ursache könnten zwei unterschiedliche Phasen im Kristall sein. Damit käme die Anregung (1,85 eV) von einer weniger dicht gepackten Phase des Materials, welche zu einer energetischen Verschiebung hin zu höheren Energien führen würde. Die Interpretation der Röntgenuntersuchungen an den Kristallen schließt diese Möglichkeit nicht aus und würde sich mit den Annahmen

von Siegrist (Kapitel 3.1) decken.

Nach den exzitonischen Anregungen schließt sich ein breiter Peak mit einem Maximum bei 2,10 eV an. Sowohl die theoretischen Vorhersagen [106, 53] als auch die vorangegangenen optischen Untersuchungen [85] zeigen diese Anregung bei vergleichbaren Energien. Die Anregung kann auf Grund ihrer Lage als Bandübergang identifiziert werden. Die Breite des Peaks im optischen Spektrum beträgt in a -Richtung 0,57 eV und entspricht damit auch der Breite aus den Bandstrukturrechnungen.

Die Anregungen des Bandübergangs werden in allen drei kristallographischen Richtungen (a, b, c) von einem weiteren Oszillator bei 2,12 eV überlagert. Die Breite des Oszillators ist in allen Richtungen gleich groß. Seine energetische Lage bleibt auch bei Änderung der Temperatur im wesentlichen konstant (temperaturabhängige Messung an Filmen). Im Vergleich zu den Filmen (2,11 eV) verschiebt sich seine energetische Lage jedoch leicht. In den theoretischen Bandstrukturrechnungen von Tiago *et al.* [106] findet sich eine Anregung bei 2,13 eV, der Ursprung dieser Anregung wird jedoch nicht genauer erläutert. Da sich der Peak bereits in den Berechnungen der Bandanregungen ohne Berücksichtigung der Exzitonen befindet, könnte er von einem Bandübergang herühren. Eine weitere Möglichkeit wäre die Kopplung des Exzitons in b - und c -Richtung (Davydov-Komponente) an eine vibronische Anregung. Raman-Untersuchungen an Kristallen [45, 110] zeigten infrage kommende intramolekulare, in-plane C-H Schwingungen zwischen 0,143 eV und 0,146 eV.

In b - und c -Richtung findet sich die erste Anregung bei 1,97 eV. Hierbei handelt es sich um die Davydov-Komponenten (Kapitel 2.2.1) des in der a -Richtung vorkommenden Exzitons bei 1,82 eV. Betrachtet man den Unterschied zwischen den ersten Anregungen der jeweiligen Polarisationsrichtungen (a zu b , a zu c), bekommt man einen Wert für die in Kapitel 2.2.1 beschriebene Davydov-Aufspaltung von 0,15 eV (0,13 eV [44]). Die energetisch höheren Davydov-Komponenten sind entlang der beiden kristallographischen Richtungen b und c polarisiert. Würde die Messung nicht die optischen Eigenschaften in Richtung der kristallographischen Achsen widerspiegeln, wäre in dem gemessenen Spektrum der a -Richtung ein Anteil dieser Komponenten vorzufinden. Dies ist jedoch nicht der Fall (Abbildung 7.2, Tabelle 7.1), was als Beweis für die korrekte Wiedergabe der optischen Eigenschaften in Richtung der kristallographischen Achsen gedeutet werden kann.

Die Moleküle des Kristalls sind mit ihrer langen Achse in c -Richtung orientiert. Im Gegensatz zu einer starken Wechselwirkung der Moleküle durch deren geringeren Abstand in der a - und b -Richtung, ist der Überlapp des π -Elektronensystems in der c -Richtung geringer. Daher sollte es auch zu niedrigeren Intensitäten der optischen Anregungen in dieser Richtung kommen. Die gemessene Intensität des gesamte Spektrums der c -Richtung liegt auch deutlich niedriger als in den beiden anderen Richtungen.

Die energetische Lage des gefitteten Oszillators für die Bandübergänge liegt in b -Richtung bei 2,18 eV und besitzt eine Breite von 0,27 eV. In c -Richtung hat dieser Oszillator eine vergleichbare Energie mit 2,17 eV. Hier liegt die Breite bei 0,32 eV. Die Breiten der gefitteten Oszillatoren in c -Richtung sind damit deutlich geringer als in der a -Richtung mit 0,57 eV.

Im Spektrum der b - und der c -Richtung findet sich ein Peak bei etwa 2,12 eV, dessen Herkunft bereits für die a -Richtung nicht zweifelsfrei zugeordnet werden konnte, aber höchstwahrscheinlich auf einen Bandübergang zurückzuführen ist. Kritische Punkte in der Zustandsdichte des Bandes könnte den schmalen, herausragenden Peak verursachen.

Der Realteil der dielektrischen Funktion liegt außerhalb der Anregungen (1,5 eV) für die a - und c -Richtung zwischen drei und vier, was den Erwartungen aus bisherigen Untersuchungen [85] nicht ganz entspricht. Für die b -Richtung liegt der Wert allerdings zwischen fünf und sechs. Die Ursache könnten Anregungen bei höheren Energien ($E > 3\text{eV}$) sein.

7.3.2 Vergleich mit Bandstrukturrechnungen

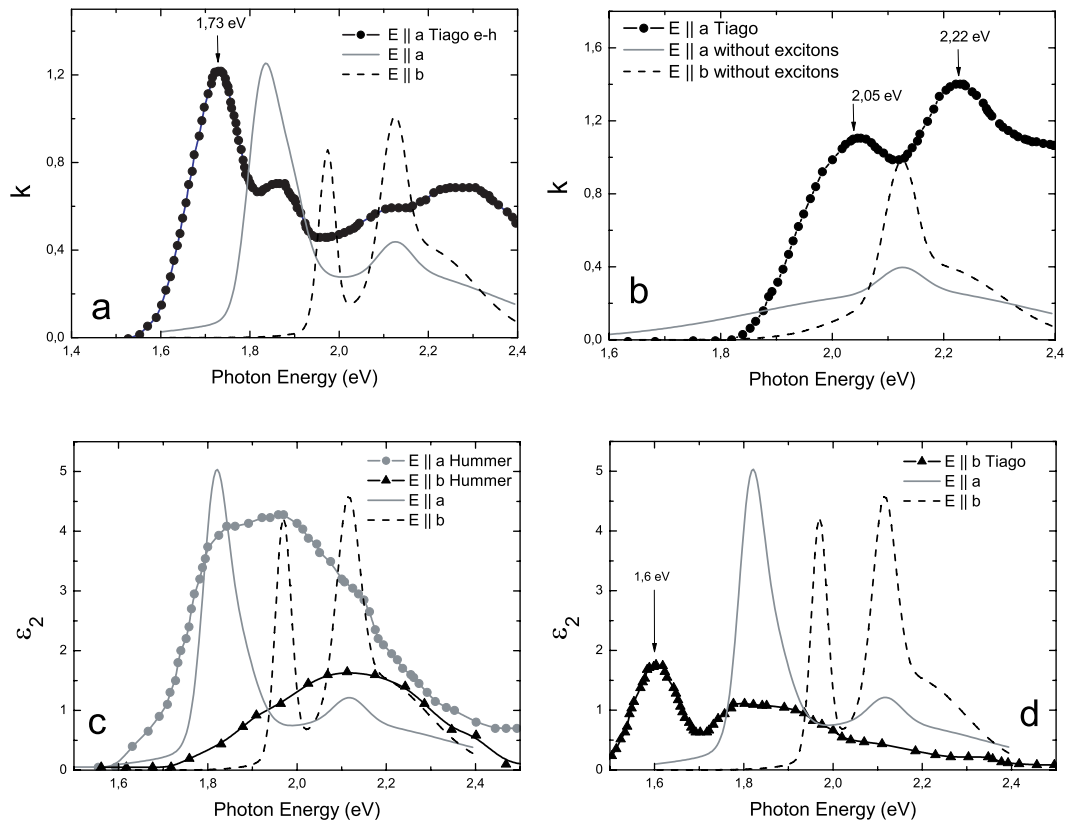


Abbildung 7.4: Vergleich zwischen den optischen Daten aus Bandstrukturrechnungen von Tiago et al. [106] und Hummer et al. [53] und den Messungen am Pentacen-Kristall.

Mit den gemessenen optischen Spektren des Pentacen-Kristalls entlang der kristallographischen Achsen (a , b , c) ist es erstmals möglich, einen direkten Vergleich mit optischen Spektren aus Bandstrukturrechnungen durchzuführen. Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits die Anregungsenergien aus theoretischen Vorhersagen mit den gemessenen

Daten verglichen. Im Folgenden soll dies auf die gesamten Spektren erweitert werden.

In Abbildung 7.4 sind die theoretischen, optischen Spektren von Tiago *et al.* [106] und Hummer *et al.* [53] den hier durchgeführten Messungen gegenübergestellt. Die theoretischen Kurven wurden hierzu aus den Veröffentlichungen extrahiert.

Abbildung 7.4 a) vergleicht das gerechnete Spektrum (Extinktionskoeffizient k) von Tiago *et al.* [106] für die kristallographische a -Richtung. Das Maximum des ersten Exziton liegt bei 1,73 eV und damit 0,09 eV unter dem gemessenen Wert (1,82 eV, a -Richtung). Bei Tiago wird dies als Charge-Transfer Exziton gesehen. Gefolgt wird diese Anregung von einem Peak bei 1,86 eV, dessen Herkunft nicht genau beschrieben wird. Im gemessenen Spektrum ist eine Anregung in a -Richtung bei einer vergleichbaren Energie von 1,85 eV zu finden. Offensichtlich stimmen die theoretischen Rechnungen aber nicht mit den gemessenen Energien überein.

An die beiden gemessenen Exzitonenepeaks schließen sich die Bandanregungen mit Maxima bei einer Energie von 2,13 eV und 2,27 eV an. Das gerechnete, optische Spektrum (k) für die Bandanregungen ist in Abbildung 7.4 b), ohne einen berücksichtigten exzitonischen Anteil (e-h-Kopplung) dargestellt. Aus den gemessenen, optischen Spektren wurden ebenfalls die exzitonischen Anregungen abgezogen. Das Maxima der beiden Peaks liegt hier bei 2,05 eV und 2,22 eV. Durch die Elektronen-Loch-Kopplung ändern sich offensichtlich die beiden berechneten Maxima um 0,17 eV, was eine erhebliche Verschiebung bedeutet. Die energetische Lage der Bandanregung würde im Gegensatz zu den Exzitoneneenergien deutlich besser zu den Messungen passen. Damit könnte der Peak bei 2,12 eV durch kritische Punkte in der Zustandsdichte des Bandes verursacht werden.

Die berechnete, energetische Lage der exzitonischen Anregung in b_{Tiago} -Richtung mit 1,6 eV, sowie des darauf folgenden Bandes (Abbildung 7.4 d) spiegelt die gemessenen Daten nicht wieder. Für die berechnete Kristallstruktur [70] müsste die energetisch tiefste Anregung in der Richtung des am stärksten überlappenden π -Elektronensystems (kürzeste Achse a) liegen.

Um eine Aussage über die Bandbreiten zu ermöglichen, werden im folgenden die theoretisch berechneten optischen Spektren mit den gemessenen Daten verglichen. Kommt es hier zu einer Übereinstimmung, kann dadurch auf die Richtigkeit der in den Rechnungen berücksichtigten Bandbreiten geschlossen werden. Dies ist notwendig, da die Bandbreiten nicht aus den optischen Messungen bestimmt werden können.

Für den Vergleich wurden die berechneten dielektrischen Funktionen in a_{Tiago} - und b_{Tiago} -Richtung (hier nur ϵ_2) ebenfalls mit Oszillatoren angefüttet. Die Bandanregungen in a_{Tiago} -Richtung ließen sich hierbei mit einem einzelnen Oszillator (E : 2,18 eV; A : 1,88; Δ : 0,5 eV) beschreiben. Für die b_{Tiago} -Richtung waren jedoch drei Oszillatoren (E_1 : 1,77 eV; A_1 : 0,67; Δ_1 : 0,11 eV; E_2 : 1,88 eV; A_2 : 0,72; Δ_2 : 0,18 eV; E_3 : 2,05 eV; A_3 : 0,42; Δ_3 : 0,43 eV) für eine Wiedergabe des strukturierten Spektrums notwendig.

Die Breite des Oszillators der optischen Bandanregung liegt in a_{Tiago} -Richtung bei etwa 0,5 eV und in b_{Tiago} -Richtung bei etwa 0,45 eV (Überlagerung von zwei gefütteten Oszillatoren). Während die a_{Tiago} -Richtung etwas unter dem gemessenen Wert von 0,57 eV liegt, ist der theoretische Wert in b_{Tiago} -Richtung etwa 0,18 eV zu groß.

Der Vergleich zeigt, dass die berechneten Bandbreiten aus den theoretischen Betrachtungen

tungen mit beispielsweise 0,54 eV [106] (a_{Tiago} -Richtung) zumindest nicht im Widerspruch zu den Messungen stehen. Auch liegen damit die theoretischen Berechnungen von de Wijs *et al.* [116] mit Werten zwischen 0,6 eV und 0,7 eV noch im Bereich des Möglichen. Die c_{Tiago} -Richtung konnte auf Grund ihrer geringen Intensität nicht betrachtet werden.

Abbildung 7.4 c) zeigt im Vergleich die berechneten Spektren ϵ_2 von Hummer *et al.* [53]. Zwar liegt hier die energetisch tiefste Anregung in a_{Hummer} -Richtung, aber nähere Details, wie die Unterscheidung zwischen Exziton und Band, sind nicht möglich.

Um detailliertere Vergleiche zwischen den gemessenen Ergebnissen und theoretischen Vorhersagen treffen zu können, reichen die simplen theoretischen Modelle nicht aus. Die Rechnungen spiegeln die Ergebnisse der Messungen nicht ausreichend wider. Die Voraussetzungen und Annahmen sind scheinbar nicht ausreichend. Die Amplituden werden nicht zutreffend wiedergegeben. Detailliertere Rechnungen sollten unter anderem auch eine Elektronen-Phononen-Kopplung berücksichtigen.

7.3.3 Kristallographische Winkel des Pentacen-Kristalls aus den optischen Messungen

	Campell	Mattheus	Röntgen	Ellipsometrie
a (Å)	6,14	6,27	6,26	
b (Å)	7,93	7,78	7,77	
c (Å)	14,91	14,53	14,37	
α (°)	96,82	103,50	92,80	95,40
β (°)	100,53	92,32	101,50	101,38
γ (°)	94,20	93,32	95,20	95,30
V (Å ³)	705,10	686,80	683,18	

Tabelle 7.2: Vergleich der Kristallstrukturen aus der Literatur [70, 21, 22] mit den an den Pentacen-Kristallen durchgeführten Röntgen- und Ellipsometrie-Messungen. Alle Einheitszellparameter wurden zum Vergleich in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert. Die Ellipsometrie- und Röntgen-Messungen wurden an den gleichen Kristallen durchgeführt.

Die Ellipsometrie stellt sicherlich nicht die bevorzugte Methode zur Bestimmung kristallographischer Winkel dar. Dennoch bestätigt eine gute Übereinstimmung der gefitteten Winkel mit den Daten aus Röntgenuntersuchungen am selben Kristall die zuverlässige Wiedergabe des kristallographischen Systems und damit die Richtigkeit der optischen Spektren.

Der Fit der Winkel zwischen den kristallographischen Achsen ergab Werte von: $\alpha = 103,1^\circ$, $\beta = 114,1^\circ$ und $\gamma = 84,7^\circ$. Diese sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von Campbell *et al.* [21, 22] publizierten Werten für dessen Kristallstruktur. Allerdings zeigt

sich, dass sowohl bei Campbell als auch bei den hier durchgeführten ellipsometrischen Untersuchungen nicht die Konvention, die kürzeste Kristallachse mit a zu bezeichnen, Anwendung fand. Dies resultiert aus der willkürlichen Festlegung der Winkel und der kristallographischen Achsen bei der ellipsometrischen Messung.

Die in der Ellipsometrie untersuchten Kristalle wurden zur Überprüfung ebenfalls mit einem Röntgendiffraktometer untersucht. Werden diese Ellipsometrie-Daten in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert, ergeben sich folgende Werte: $a = 6,262 \text{ \AA}$, $b = 7,769 \text{ \AA}$, $c = 14,37 \text{ \AA}$, $\alpha = 87,23^\circ$, $\beta = 78,46^\circ$ und $\gamma = 84,78^\circ$. Zur besseren Übersicht und für einen direkten Vergleich wurden die reduzierten Daten in Tabelle 7.2 dargestellt.

Die Röntgen-Daten der untersuchten Kristalle, hier mit allen Winkel größer als 90° dargestellt ($\alpha = 92,7^\circ$, $\beta = 101,5^\circ$ und $\gamma = 95,2^\circ$), passen allerdings besser zu der von Campbell *et. al.* [21, 22] beschriebenen Zelle, als zu den Daten von Mattheus *et al.* [70]. Sehr kleine Abweichungen sind zwischen den Röntgen- und Ellipsometriedaten an den gleichen Kristallen zu verzeichnen. Diese Tatsache zeigt die gute Wiedergabe des kristallographischen Systems anhand der optischen Untersuchung. Die Abweichung des α -Winkels dürfte auf die geringere Sensibilität der Messung auf die Out-Off-Plane-Richtung zurückzuführen sein.

Um einen Vergleich zwischen den Literaturergebnissen ziehen zu können, wurden die erhaltenen Winkel daher in die bereits bekannte, reduzierte Niggli-Zelle transformiert. Die Vorgehensweise wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben. Da die Ellipsometrie keine Informationen über die Länge der Einheitszelle liefert, wurden die Werte der Campbell-Daten *et. al.* [21, 22] herangezogen, da hier die Konvention der Winkel vergleichbar zu der Festlegung in der Ellipsometrie ist. Aus der Transformation erhält man somit folgende Werte für die reduzierte Niggli-Zelle: $a = 6,14 \text{ \AA}$, $b = 7,93 \text{ \AA}$, $c = 14,70 \text{ \AA}$, $\alpha = 95,4^\circ$, $\beta = 101,38^\circ$ und $\gamma = 95,3^\circ$, mit einem Volumen $V = 693,9 \text{ \AA}^3$. Zum Vergleich mit den Literatur-Daten sind diese Werte in Tabelle 7.2 dargestellt.

Die Winkel der ellipsometrisch gemessenen Einheitszelle passen besser zu der von Campbell *et. al.* [21, 22] beschriebenen Zelle. Wobei die Abweichung zu der von Mattheus *et al.* [70] gemessenen Zelle innerhalb der möglichen Fehlertoleranz bei der ellipsometrischen Messung von $\pm 3^\circ$ liegt. Bei der Zelle von Mattheus sind die Winkel α und β vertauscht. Damit lässt sich über den Fit der Winkel mit der Ellipsometrie nicht klar sagen, um welche Phase es sich bei den gemessenen Kristallen handelt.

Die gute Übereinstimmung mit den Campbell-Daten lässt vermuten, dass es sich bei den ellipsometrisch gemessenen Kristallen um die von Siegrist [101] vorgeschlagene Hochtemperatur-Phase des Pentacens handeln könnte. Dabei wäre auch ein geringer Anteil der Tieftemperatur-Phase (Matheus-Phase) zu beobachten.

7.3.4 Betrachtung der gemessenen Müller-Matrix-Elemente des Pentacen-Kristalls

Der folgende Abschnitt soll zeigen, wie die Elemente der Müller-Matrix sich mit der Energie des eingestrahlten Lichtes, dem Einfallswinkel φ und dem Azimuthal-Drehwinkel β verhalten und welche Informationen hieraus über die Probe gewonnen werden können.

Die Müller-Matrix beschreibt die Veränderung eines Lichtstrahls nach Interaktion mit einer Probe und damit deren optischen Eigenschaften. Aus den Messgrößen Ψ und Δ lassen sich die Müller-Matrix-Elemente nach dem in Kapitel 6.2.3 geschilderten Verfahren beschreiben.

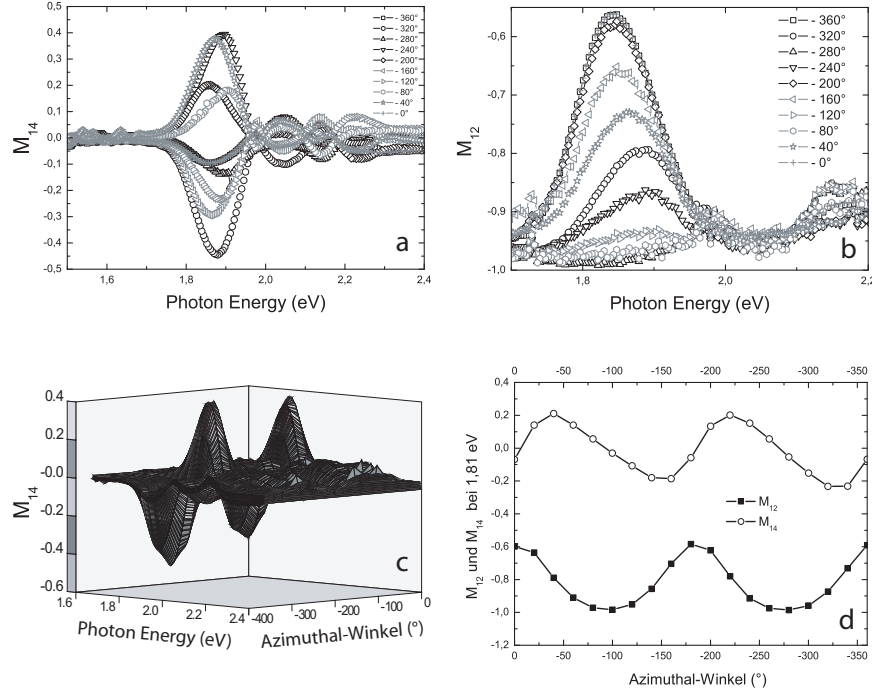


Abbildung 7.5: In (a) und (b) sind die Müller-Matrix-Elemente M_{14} und M_{12} bei einem Einfallswinkel von 60° und verschiedenen Azimutal-Drehwinkel β gegen die Energie in eV aufgetragen. Bild (c) zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Müller-Matrix-Elemente M_{14} (z-Achse) gegen die Energie (y-Achse, 1,6 eV bis 2,4 eV) und Azimutal-Drehwinkel β (x-Achse, 0° bis -360°). In Bild (d) sind die Müller-Matrix-Elemente M_{14} und M_{12} bei einer Energie von 1,81 eV und einem Einfallswinkel von 60° gegen den Azimutal-Drehwinkel β (0° bis -360°) dargestellt.

Dabei gibt es zwei Arten von Müller-Matrix-Elementen: Die Elemente M_{11} , M_{12} , M_{21} und M_{22} enthalten nur die Beträge der Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_{ss} , \tilde{r}_{pp} , \tilde{r}_{sp} und \tilde{r}_{ps} als Summanden. In den Müller-Matrix-Elementen M_{33} , M_{34} , M_{43} und M_{44} kommen nur Summanden aus Produkten von gemischten (\tilde{r}_{sp} , \tilde{r}_{ps}) und ungemischten (\tilde{r}_{ss} , \tilde{r}_{pp}) Fresnel-Reflexionskoeffizienten vor.

Die übrigen Elemente beschreiben den anisotropen Charakter der Probe und sind daher in isotropen Proben gleich null. Somit lassen sich die Müller-Matrix-Elemente in zwei Gruppen einteilen. Zum einen Elemente, die nur in anisotropen Proben (Gruppe 2) auftreten und die Gruppe der Übrigen (Gruppe 1).

Im Folgenden soll zunächst der Verlauf zweier Müller-Matrix-Elemente, jeweils aus einer der beiden Gruppen (M_{12} und M_{14}), näher betrachtet werden. Alle Müller-Matrix-Elemente sind auf das Element M_{11} normiert.

Beide Elemente haben folgenden Zusammenhang mit den Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_{pp} , \tilde{r}_{ss} , \tilde{r}_{sp} und \tilde{r}_{ps} :

$$M_{12} = \frac{1}{2} (|\tilde{r}_{pp}|^2 - |\tilde{r}_{ss}|^2 - |\tilde{r}_{sp}|^2 + |\tilde{r}_{ps}|^2) \quad (7.2)$$

$$M_{14} = \text{Im}(\tilde{r}_{pp}\bar{\tilde{r}}_{sp} + \bar{\tilde{r}}_{ss}\tilde{r}_{ps}) \quad (7.3)$$

In Abbildung 7.5 (c) ist der Verlauf des Müller-Matrix-Elementes M_{14} (z -Achse) in einer dreidimensionalen Darstellung gegen die Energie (y -Achse, 1,6 eV bis 2,4 eV) und einer Drehung der Probe (x -Achse) um die Probennormale n (Azimuthal-Drehwinkeln β) zwischen 0° und -360° aufgetragen.

Aus dieser Darstellung sind mehrere Schnitte parallel zur z - y -Ebene bei verschiedenen Azimuthal-Drehwinkeln β in Abbildung 7.5 (a) extrahiert worden. Ein Schnitt parallel zur x - z -Ebene ist bei einer Energie von 1,81 eV in Abbildung 7.5 (d) dargestellt. Die gewählte Energie liegt dabei nahe des ersten exzitonischen Peaks, polarisiert in der kristallographischen a -Richtung. Dort ist die Absorption in den beiden anderen Richtungen (b, c) sehr gering.

Würde es sich um eine isotrope Probe handeln, wäre das Element $M_{14} = 0$. Mit dem Auftreten der gemischten Fresnel-Reflexionskoeffizienten r_{sp} und r_{ps} bei einer anisotropen Probe kann das Element (Gleichung 7.3) jedoch auch endliche Werte annehmen. Für den gewählten Einfallswinkel (AOI = $\varphi = 60^\circ$) durchläuft das Müller-Matrix-Element M_{14} zwei Maxima bei $\beta \approx -47^\circ$ und -227° so wie zwei Minima bei -150° und -330° . Wie später gezeigt werden wird, kommt den Extrema besondere Bedeutung zu. Diese verschieben sich bei Betrachtung eines Elementes mit der Energie, was ein Hinweis auf das triklinen Kristallsystem ist.

In Abbildung 7.5 (b) ist zum Vergleich das Müller-Matrix-Element M_{12} gegen die Energie in eV, ebenfalls für verschiedene Azimuthal-Winkel β aufgetragen. Bei der Energie von 1,81 eV durchläuft das Element bei Drehung der Probe zwei Maxima bei ungefähr $\beta \approx -5^\circ$ und -185° , sowie zwei Minima bei -94° und -274° . Die Extrema unterscheiden sich in ihrer Lage offenbar zwischen den Elementen aus den beiden Gruppen.

Um den Verlauf der Müller-Matrix-Elemente sowohl mit Variation des Azimuthal-Winkels β , wie auch des Einfallswinkels φ beobachten zu können, wurde eine Polarkoordinaten-Darstellung [92] (Abbildung 7.6) aller gemessenen Elemente (M_{12} bis M_{34}) gewählt. Dabei entspricht der Radius r dem Sinus des Einfallswinkels φ . Der Winkel β ergibt sich aus dem Zusammenhang: $\tan \beta = y/x$. Die x - und y -Achsen der Darstellung hat die Form: ($-1 \leq x = \sin \varphi \cos \beta \leq 1, -1 \leq y = \sin \varphi \sin \beta \leq 1$). In der z -Achse sind die Werte der Müller-Matrix-Elemente zwischen 1 und -1 in Graustufen kodiert, abgebildet.

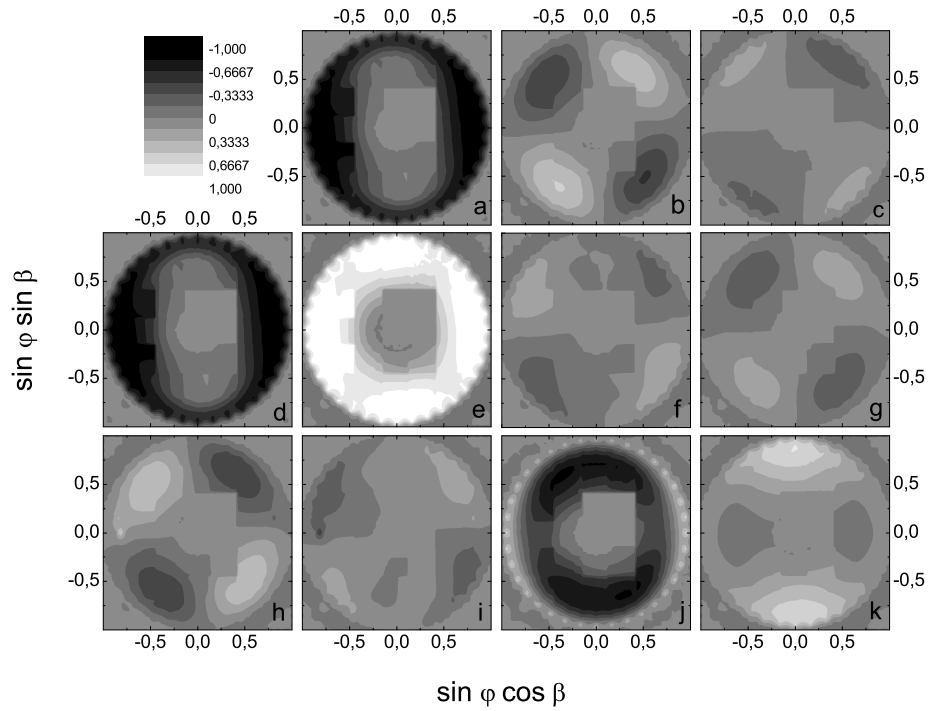


Abbildung 7.6: Dreidimensionale (x, y, z) Graustufen-Darstellung der Müller-Matrix-Elemente (z -Achse) M_{12} (a), M_{13} (b), M_{14} (c), M_{21} (d), M_{22} (e), M_{23} (f), M_{24} (g), M_{31} (h), M_{32} (i), M_{33} (j), M_{34} (k) des Pentacen-Kristalls. Die Daten sind gegenüber dem Azimuthal-Winkel β und dem Einfallswinkel ($AOI = \varphi$) in Polarkoordinaten ($-1 \leq x = \sin \varphi \cos \beta \leq 1$, $-1 \leq y = \sin \varphi \sin \beta \leq 1$) dargestellt.

Die dargestellten Müller-Matrix-Elemente zeigen die Projektion der optischen Eigenschaften des Kristalls auf die $x-y$ -Koordinaten des Laborsystems bei einer festen Energie von 1,81 eV.

Die Müller-Matrix-Elemente M_{12} , M_{21} und M_{22} spiegeln die Messgrößen Ψ und Δ (Gleichung 6.46 bis 6.48) wieder. Die Darstellung des Elementes M_{31} beschreibt eine Art generalisierte Brewster-Bedingung. In der Abbildung des Elementes M_{31} sind durch deren Nullstellen die isotropen Achsen der p-s Konversion, M_{14} die isotropen chiralen Achsen und M_{24} die isotropen doppelbrechenden, chiralen Achsen festgelegt [94].

Die Abbildung 7.6 zeigt die Symmetrie zur Hauptdiagonalen (Elemente M_{11} , M_{22} , M_{33} und M_{44}), mit der Einschränkung, dass die korrespondierenden Nebendiagonalelemente jeweils durch Spiegelung an der $\beta = 0^\circ$ -Geraden ineinander überführt werden müssen. Obwohl alle Elemente einzeln bestimmt wurden, sind die korrespondierenden Elemente (Symmetrie der Matrix) nahezu identisch. Dies verdeutlicht die hohe Genauigkeit der Messung.

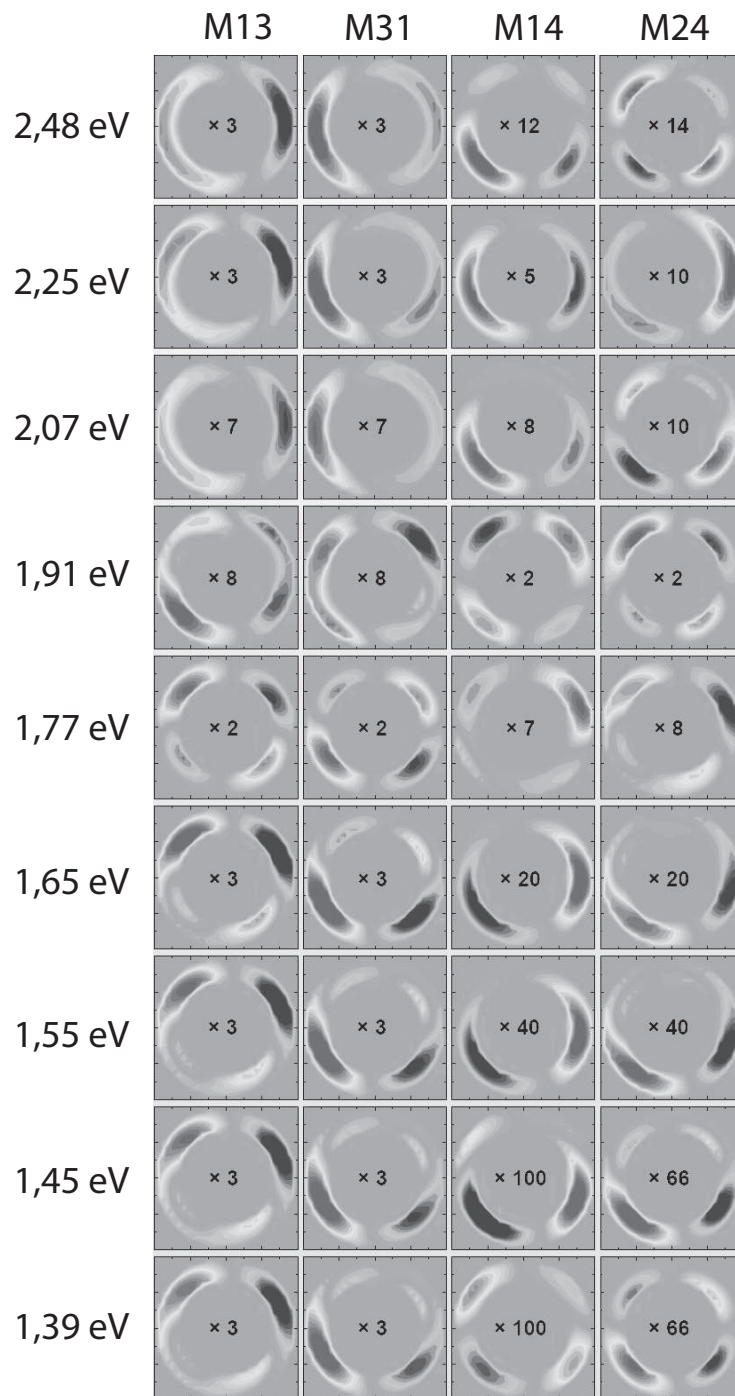


Abbildung 7.7: Darstellung der Müller-Matrix-Elemente M_{13} , M_{31} , M_{14} und M_{24} in der oben gezeigten Polarkoordinaten-Darstellung bei unterschiedlichen Energien. Um den Kontrast zu verstärken wurden die Elemente mit den angegebenen Zahlen multipliziert [91].

Die Darstellung der abgebildeten Müller-Matrix-Elemente hängt spezifisch von der Kristallstruktur der untersuchten Probe ab, entspricht also quasi einem Fingerabdruck des Kristalls bei einer Energie. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die Müller-Matrix-Elemente mit Variation der Energie verhalten.

Die Darstellung 7.7 der Müller-Matrix-Elemente M_{13} , M_{31} , M_{14} und M_{24} bei verschiedenen Energien zeigt eine charakteristische Verschiebung der Nullstellen mit der Energie. Sowohl die Anzahl der Nullstellen wie deren Lage (β -Winkel) in der Darstellung verändert sich. Diese Änderung mit der Energie ist ein hinreichender Beweis für die Existenz eines innere, triklinen Kristallsystems [92]. Bei einem orthonormalen System würden die Nullstellen bei Variation der Energie an einer festen Position in der Darstellung verbleiben.

Die Art der Polarkoordinaten-Darstellung der Müller-Matrix-Elemente entspricht formal dem Informationsgehalt der Konoskopie-Messungen aus Abbildung 4.3. Hier ist jedoch, anders als in der Konoskopie, auch die Darstellung von absorbierenden Proben möglich. Es handelt sich also um eine umfangreichere und universellere Darstellungsform. Die Interpretation der Abbildungen ist derzeit nur unzureichend möglich und erfordert weitere Messungen an unterschiedlichen Kristallsystemen. Anhand dieser Vergleichsmessungen ließe sich eine systematische Interpretation erarbeiten. Leider stehen bisher nur eine geringe Anzahl von Messungen an Kristallen zur Verfügung. Daher ist hier nur eine erster, qualitativer Vergleich möglich.

Der Vergleich mit Konoskopie-Bildern von Schnitten senkrecht zur Bisektrix (Abbildung 4.3) lässt tatsächlich Gemeinsamkeiten erkennen. Die Abbildungen der Müller-Matrix-Elemente M_{13} (b), M_{14} (c), M_{23} (f), M_{24} (g), M_{31} (h), M_{32} (i), zeigen wie die Konoskopie-Bilder eine Art Isogyrenkreuz. An diesen Stellen ist der Wert der Müller-Matrix-Elemente null.

Die Müller-Matrix-Elemente M_{12} (a), M_{21} (a), M_{22} (e) und M_{33} (j) entsprechen eher den konoskopischen Bildern von Schnitten senkrecht zu einer optischen Achse (Abbildung 4.3). Diese Darstellungen sind rotationssymmetrisch. Die elliptische Form bei den Elementen M_{12} (a) und M_{21} (d) in der Polarkoordinatendarstellung entsteht durch den Einfluss der gemischten Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_{sp} und \tilde{r}_{ps} . Bei einer isotropen Probe wären die Darstellung kreisförmig.

Obwohl die gemessenen Müller-Matrix-Elemente und deren Veränderung mit der Energie, des Einfallswinkels und des Azimuthal-Drehwinkels bislang nur sehr grob interpretiert werden können, liefert die Rotation der Nullstellen einen hinreichenden Beweis für die Existenz eines triklinen Kristallsystems in den untersuchten Proben. Es zeigt ebenfalls, dass sich bereits aus den Rohdaten umfangreiche, physikalische Aussagen treffen lassen.

7.3.5 Euler-Winkel der Pentacen-Kristalle

Das kartesische Koordinatensystem, auf das die triklinen Achsen projiziert werden, wird in seiner Lage bezüglich des Laborsystems anhand der Euler-Winkel (Kapitel 6.2.2) definiert. Dabei hängt der erste Winkel ϕ von der willkürlichen Positionierung des Kristalls auf dem Ellipsometer ab. Der Fit ergab für den hier gezeigten Kristall Winkel von: $\phi = -176^\circ$, $\theta = -48^\circ$ und $\psi = -86^\circ$. Dabei wird das Koordinatensystem immer so gewählt,

dass die z -Achse in den Kristall hinein zeigt. Der Wert des Winkels ϕ zeigt, dass die Probe bereits zu Beginn mit der a -Achse des Kristalls parallel zur Einfallsebene orientiert war. Betrachtet man das ursprünglich triklone Koordinatensystem in Verbindung mit der Festlegung der Euler-Winkel und übernimmt die Stellung der Moleküle zu den jeweiligen kristallographischen Achsen, erhält man die bereits bekannte Verkipfung der langen Molekülachse um etwa 20° in Bezug zur Probennormalen ($n \parallel c'$).

7.3.6 Problematik bei der Messung ohne Berücksichtigung der Kristallstruktur

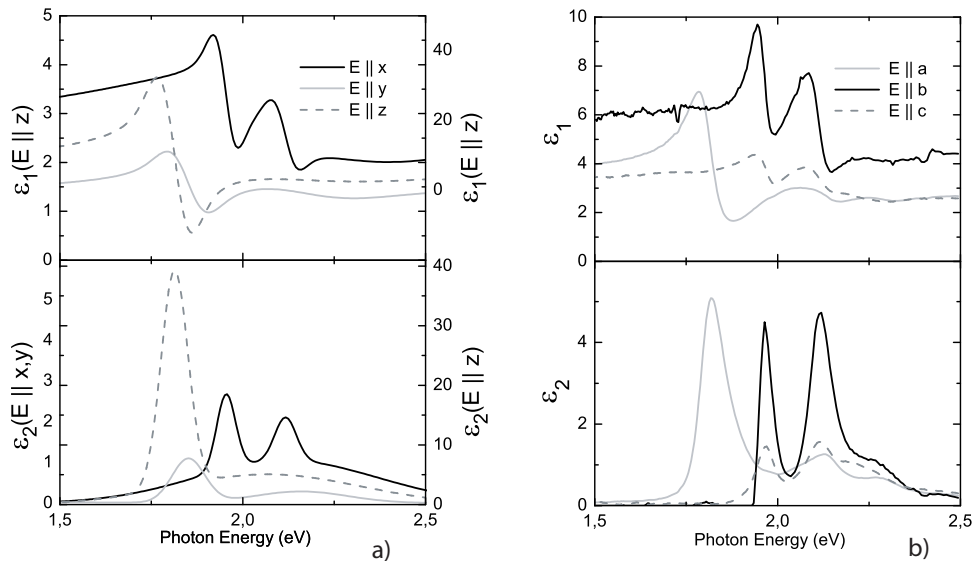


Abbildung 7.8: a) Optische Konstanten eines Pentacen-Einkristalls entlang der Achsen x, y, z . Das triklone Kristallsystem führt zu Fehlinterpretationen der optischen Eigenschaften. So ist die z -Richtung weder in der energetischen Lage, noch in der Amplitude richtig wiedergegeben. b) Zum Vergleich die dielektrischen Funktionen entlang der kristallographischen Achsen a, b, c .

Hier soll kurz erläutert werden, welche Einflüsse die Messung ohne Berücksichtigung der kristallographischen Struktur des Systems auf die gemessenen dielektrischen Funktionen hat. Dabei wurde die Probe nicht azimuthal gedreht. Dies entspricht der herkömmlichen Methode zur Durchführung ellipsometrischer Messungen, bei der nur die Hauptdiagonalelemente des Dielektrizitätstensors bestimmt werden können.

Die in Abbildung 7.8 dargestellte Messung wurde mit dem VASE-Ellipsometer (Kapitel 6.7) durchgeführt [37]. Dabei wurde ein Messbereich zwischen 0,5 eV und 4 eV mit einer Auflösung von 10 meV verwendet. Der Einfallswinkel (AOI) wurde in 5° -Schritten zwischen 25° und 80° variiert. Die Messung dauerte mit dem verwendeten Gerät etwa

eine Woche, da die Spektren mit einer sehr hohen Auflösung nacheinander für jeden Einfallswinkel (AOI) durchgeföhren wurden. Dabei wurden die Messungen mit der Standardmethode (Highly Anisotropic mode) mit verschiedenen Polarisatorpositionen (-60° , 30° , 0° , 30° , 60° , 90°) unter Verwendung des Auto-Retarders im Jones-Matrix Formalismus aufgenommen. Aus den so erhaltenen Ψ - und Δ -Werten wurden die optischen Eigenschaften in den x, y, z -Richtungen angefitet. Hierzu wurden die jeweiligen Anregungen mit einem Oszillator-Modell und verschiedenen, gaußförmige Oszillatoren für die jeweiligen Richtungen angepasst.

Bei diesem Modell wird ein kartesisches Koordinatensystem angenommen, bei dem die Winkel zwischen den Achsen starr bei 90° verbleiben. Dies führt allerdings bei einem Kristallsystem, bei dem die Kristallachsen nicht rechtwinklig zueinander stehen, dazu, dass das Modellsystem nicht vollständig auf das kristallographische System anwendbar ist. Einzelne Kristallachsen, die nahezu rechtwinklig zueinander stehen, werden gut angepasst. Achsen, die hiervon abweichen, können durch das starre System nur bedingt wiedergegeben werden.

	E_n (eV)	A_n	Δ_n (eV)
E x	1,95	1,84	0,06
	2,12	1,06	0,07
	2,12	1,05	0,58
E y	1,85	1,08	0,11
	2,16	2,28	0,30
E z	1,81	36,28*	0,09
	2,07	5,07*	0,59

Tabelle 7.3: Oszillatorfit der optischen Eigenschaften des Pentacen-Einkristalls ergab folgende Oszillatoren in Richtung der karthesischen Achsen x, y, z . Die mit Stern gekennzeichneten Werte der out-of-plane Richtung konnten nicht gefittet werden und werden dementsprechend zu hoch angepasst.

Der Vergleich der Energien der optischen Anregungen aus Tabelle 7.3 mit den optischen Eigenschaften entlang der kristallographischen Achsen aus Tabelle 7.1 zeigt, dass es hier offensichtlich zu einer Vermischung der einzelnen Anregungen kommt. Während die x -Achse einer der beiden b - oder c -Achsen zu entsprechen scheint, kommen die Anregungen der z -Achse der a -Richtung nahe. Allerdings ist die Intensität der Anregungen hier viel zu hoch. Die y -Achse kann keiner kristallographischen Richtung klar zugeordnet werden. Offensichtlich mischen sich hier die Anregungen der z -Richtung mit denen aus der y -Richtung.

Dieses Vermischen kann nur vermieden werden, wenn die Messung der dielektrischen Funktionen tatsächlich in Richtung der kristallographischen Achsen erfolgt.

7.4 Intrinsische optische Eigenschaften des Tetracen-Einkristalls

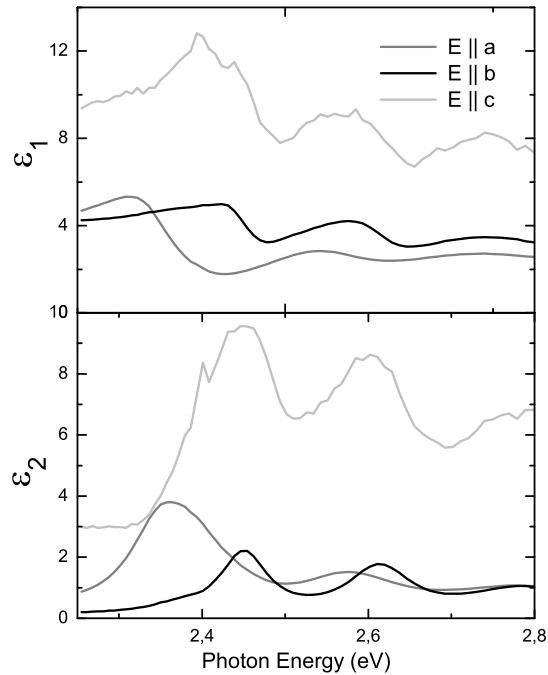


Abbildung 7.9: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c eines Tetracen-Einkristalls entlang der kristallographischen Achsen a,b,c. Die optischen Eigenschaften in Richtung der c-Achse werden offensichtlich nicht korrekt wiedergegeben. Die optischen Anregungen des Tetracens sind insgesamt gegenüber denen des Pentacens zu höheren Energien verschoben.

In diesem Kapitel sollen die ellipsometrischen Untersuchungen an den triklinen Tetracen-Kristallen vorgestellt werden. Hierzu wurden die Kristalle auf die gleiche Art, wie bereits bei den Pentacen-Kristallen beschrieben, gemessen und analysiert.

Im Gegensatz zu den Pentacen-Kristallen sind die Tetracen-Kristalle im gemessenen Spektralbereich von 1,8 eV bis 3 eV transparent. Dies kann zur Interferenz des reflektierten Lichts mit einem zusätzliche Strahl von der Reflexion an der Rückseite des Kristalls führen. Prinzipiell können diese Rückseitenreflexe in einem Modell der Ellipsometrie berücksichtigt werden. Durch die erhöhte Anzahl von zu berücksichtigenden Grenzflächen kommen allerdings weitere freie Fitparameter hinzu, die nicht eindeutig bestimmt werden

können. Auch muss die Dicke des Kristalls dabei bekannt sein. Bei den Kristallen wurden die Rückseitenreflexe durch mit dem Klebeband teilweise unterdrückt.

Lediglich die optischen Anregungen im gemessenen Bereich sorgen für eine erhöhte Absorption des einfallenden Lichtes, was zu einer Reduktion des Einflusses von Rückseitenreflexen führt und letztlich die Auswertung ermöglicht. Im Bereich des Spektrums zwischen 1,8 eV bis 2,2 eV kam es auf Grund von Rückseitenreflexen der dort transparenten Probe zu einer Verfälschung der Spektren. Aus diesem Grund musste das zu analysierende Spektrum auf einen Bereich zwischen 2,2 eV und 2,8 eV reduziert werden.

Ein weiteres Problem ist das Auftreten einer Oxidschicht an der Oberfläche des Kristalls. Während beim Pentacen die Anregungen einer solchen Oxidschicht (Kapitel 9.6.1) nicht das Spektrum des Kristalls beeinflussen, überlagern die Anregungen des Tetracenchinons besonders bei höheren Energien (ab 2,5 eV) die des Tetracens. Aus diesem Grund musste das Spektrum auch zu diesen Energien begrenzt werden, um die Einflüsse zumindest einzuschränken. Um den Einfluss auf den gezeigten Bereich zu berücksichtigen und die intrinsischen Eigenschaften des Materials bestimmen zu können, musste dennoch eine zusätzliche Oxidschicht (Tetracenchinone-Schicht) angenommen werden. Die dielektrische Funktion dieser Schicht wurde aus den Messungen der reinen, isotropen Tetracenchinon-Schicht (aus Messungen an Filmen, Kapitel 9.6.1) bestimmt und in Form eines Oszillatormodells als zusätzliche Schicht auf dem Kristall angenommen.

Die Spektren der Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion (ϵ_1 und ϵ_2) des triklinen Kristalls sind für die jeweiligen kristallographischen Richtungen (a , b , c) in Abbildung 7.9 dargestellt. Die verhältnismäßig hohe Amplitude der c -Richtung lässt auch trotz der verbesserten Modellannahme auf Einflüsse der oben beschriebenen Probleme bei diesen Kristallen schließen.

7.4.1 Optische Anregungen des Tetracen-Einkristalls

Auch bei den Tetracen-Kristallen wurden die Spektren mit einer Summe einzelner Oszillatoren (Formel 7.1) angefitet. Die daraus erhaltenen Spektren, zusammen mit den gemessenen Kurven, sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Hier kommt es, wie schon bei den Pentacen-Kristallen, zu einer relativ guten Übereinstimmung zwischen den gemessenen und theoretisch beschriebenen Daten. Die einzelnen Energien E_n , Amplituden A_n so wie die Breiten Δ_n der n -ten Oszillatoren der optischen Anregungen sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Das erste Exziton liegt in a -Richtung bei 2,37 eV. Damit etwa 0,56 eV höher als im Pentacen. Dies deckt sich mit der energetischen Lage, bestimmt aus theoretischen Vorhersagen von Hummer *et al.* [53] für die Campbell *et al.* [22] Kristallstruktur (4A, Kapitel 3.2). Der Grund für die vertauschten Bezeichnungen (b_{Hummer} mit a) der Achsen liegt wiederum in der Darstellungsform der Campbell Einheitszelle. Ein Vergleich ist hier nur mit Absorptionsmessungen an Filmen [24, 25] möglich, da bisher keine optischen Messungen an Kristallen durchgeführt wurden. Die energetische Lage des ersten Exzitons stimmt mit den gemessenen Werten überein.

Gefolgt wird diese Anregung von einem breiten Peak mit einem Maximum bei 3,11 eV in a -Richtung. Hierbei handelt es sich wiederum um die Bandanregung. Die Breite

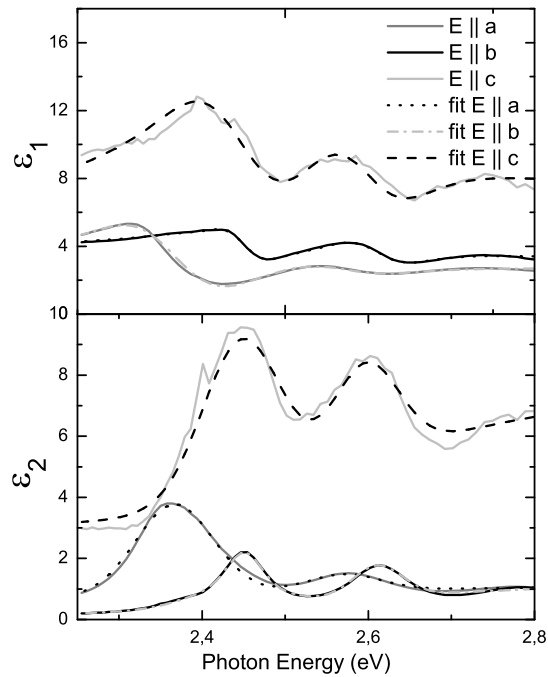


Abbildung 7.10: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c eines Tetracen-Einkristalls entlang der kristallographischen Achsen a,b,c, zusammen mit den Spektren aus dem Oszillator-Fit.

des gefitteten Oszillators beträgt 2,25 eV und ist damit fast vier mal so breit, wie der vergleichbare Oszillator im Pentacen. In der b - und c -Richtung sind die Breiten der Oszillatoren hingegen wesentlich kleiner. In b -Richtung liegt das Maximum bei 2,90 eV mit einer Breite von 0,88 eV. In c -Richtung ist das Maximum bei 2,94 eV mit einer Breite von 1,06 eV. Die Mittel-Position des Oszillators der Bandanregung kann grob² mit der Bandlücke identifiziert werden. Diese sind damit beim Tetracen um 0,93 eV in a -Richtung, 0,8 eV in b -Richtung und 0,77 eV in c -Richtung zu höheren Energien gegenüber denen des Pentacens verschoben.

Der gefittete Oszillator der Bandübergänge wird von einer Anregung bei 2,57 eV in a -Richtung, 2,61 eV in b -Richtung und 2,60 eV in c -Richtung überlagert. Diese Anregung ist mit etwa 0,1 eV deutlich schmaler als der Oszillator der Bandübergänge. Der Abstand zwischen den Davydov-Komponenten in c - und b -Richtung (2,45 eV) beträgt zwischen 0,15 eV und 0,16 eV, was mit den Werten aus den Pentacen-Kristallen übereinstimmt.

²Hier werden nur relative Verschiebungen der energetischen Lage betrachtet. Da die Mittel-Position leichter als der Onset des Oszillators bestimmt werden kann, wird dieser Wert verwendet.

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n(\text{eV})$
E a	2,37	2,95	0,11
	2,57	0,54	0,10
	3,11	1,10	2,25
E b	2,43	0,67	0,12
	2,45	1,08	0,05
	2,61	1,05	0,07
	2,90	1,07	0,88
E c	2,45	5,06	0,11
	2,60	3,10	0,09
	2,94	6,94	1,06

Tabelle 7.4: Einzelne Oszillatoren aus dem Fit der optischen Eigenschaften des Tetracen-Einkristalls. Mit Werten für die Energie E_n , der Amplitude A_n so wie der Breite Δ_n des n -ten Oszillators.

Die Davydov-Aufspaltung zwischen dem ersten Exziton in a -Richtung bei 2,37 eV beträgt zu den senkrecht polarisierten Komponenten in b - und c -Richtung (2,45 eV) 0,08 eV (Tabelle 7.4). Damit ist diese Aufspaltung 0,07 eV geringer als im Pentacen. Das Absorptionsspektrum [25, 24] zeigt ebenfalls eine Aufspaltung. Der Wert der Aufspaltung wird in der Veröffentlichung jedoch nicht angegeben. Untersuchungen von Vaubel *et al.* [111] erhalten eine Davydov-Aufspaltung von 0,086 eV, was in guter Übereinstimmung mit den hier gemessenen Werten ist.

Das Auftreten einer zusätzlichen Anregung in b -Richtung bei 2,43 eV könnte an dem Einfluss einer dichter gepackten Phase im Kristall liegen. Offensichtlich treten sowohl bei den Pentacen- als auch bei den Tetracen-Kristallen mehrere unterschiedliche Zwillingkristalle auf. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den bisherigen Untersuchungen, die keine zweite Phase des Tetracens bei Raumtemperatur nachgewiesen haben. Möglich wäre auch, dass es sich bei dem ersten Oszillator (2,43 eV) um die eigentliche exzitoni-sche Anregung handelt. Damit wäre die Davydov-Aufspaltung nur 0,06 eV (zwischen dem Peak bei 2,37 eV und 2,43 eV). Allerdings müsste dann auch eine Davydov-Komponente wie bereits bei den Pentacen-Kristallen bei 2,43 eV in c -Richtung zu finden sein. Diese ist allerdings im dargestellten Spektrum (Abbildung 7.10) nicht der Fall.

Während bei den theoretischen Bandstrukturrechnungen keine oder nur sehr geringe Intensitäten des Spektrums in c -Richtung [53] auf Grund des geringen Überlapps des π -Elektronensystems erwartet werden, zeigen die Anregungen extrem große Amplituden. Diese sind offensichtlich unrealistisch und beruhen auf der unzureichenden Beschreibung des Gesamtsystems (Kristall, Oxidschicht). Dies ist ein Indiz für das Versagen der ellipso-metrischen Methode bei nicht absorbierenden Kristallen mit zusätzlichen Einflüssen wie die einer Oxidschicht. Auch könnte das Aufkleben des Kristalls die Messung beeinflusst haben.

Auf einen Vergleich der optischen Spektren mit den einzigen, ohnehin sehr rudimentä-

ren theoretischen Berechnungen der dielektrischen Funktionen $\epsilon_{a,b,c}$ von Hummer *et al.* [53, 54] soll an dieser Stelle verzichtet werden. Auch die nähere Betrachtung der Müller-Matrix-Elemente liefert hier keine weiteren Erkenntnisse.

7.4.2 Kristallographische Winkel der Tetracen-Kristalle aus den optischen Messungen

	Campbell	Holmes	Röntgen	Ellipsometrie
a (Å)	6,03	6,05	6,05	
b (Å)	7,90	7,83	7,92	
c (Å)	12,70	13,01	12,61	
α (°)	101,68	101,27	101,65	93,74
β (°)	98,65	99,43	99,26	96,12
γ (°)	93,70	94,21	94,14	96,30
V (Å ³)	582,80	571,80	580,00	

Tabelle 7.5: Vergleich der Kristallstrukturen aus der Literatur mit den an den Tetracen-Kristallen durchgeführten Röntgen- und Ellipsometrie-Messungen. Alle Einheitszellparameter wurden zum Vergleich in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert.

Die aus der Ellipsometrie bestimmten Winkel zwischen den kristallographischen Achsen ergaben Werte von: $\alpha = 98,9^\circ$, $\beta = 121,9^\circ$ und $\gamma = 83,7^\circ$. Diese Werte sind ebenfalls vergleichbar mit den von Campbell *et al.* [22] publizierten Daten der Kristallstruktur. Allerdings ist die Abweichung, insbesondere bei dem β -Winkel mit etwa $8,7^\circ$, zu den Literaturangaben deutlich größer als dies bei den Pentacen-Kristallen der Fall war. Diese Abweichung lässt sich ebenfalls durch die Problematiken (Transparenz, Oxidschicht) bei der Anpassung an die Messwerte erklären. Der Fehler kann nur grob abgeschätzt werden, dürfte aber durch die oben beschriebenen Einflüsse im Bereich von einigen Grad ($\pm 10^\circ$) liegen.

Auch diese Ergebnisse der Winkel wurden unter Verwendung der Einheitszellenlängen von Campbell in die reduzierte Niggli-Zelle transformiert. Es ergaben sich dabei Werte für die reduzierte Einheitszelle: $a = 6,03 \text{ \AA}$, $b = 7,9 \text{ \AA}$, $c = 11,51 \text{ \AA}$, $\alpha = 93,74^\circ$, $\beta = 96,12^\circ$ und $\gamma = 96,30^\circ$ mit einem Volumen $V = 540,3 \text{ \AA}^3$. Wobei durch die Transformation die Länge der c -Achse zu klein wird. Dies liegt an der Abweichung der ellipsometrisch bestimmten, kristallographischen Winkeln. Damit ist auch das erhaltene Zellvolumen deutlich zu gering.

Die ellipsometrisch analysierten Tetracen-Kristalle wurden auch röntgendiffraktometrisch untersucht. Dabei ergaben sich Werte für die reduzierte Niggli-Zelle von: $a = 6,05 \text{ \AA}$, $b = 7,92 \text{ \AA}$, $c = 12,61 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,65^\circ$, $\beta = 99,26^\circ$ und $\gamma = 94,14^\circ$ mit einem Volumen $V = 580 \text{ \AA}^3$. Die Einheitszellen aus der Literatur so wie der hier vorgenommenen

Messungen sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt.

Zwischen den Röntgenuntersuchungen und den Literaturwerten ist die Abweichung sehr gering und liegt innerhalb der Fehlertoleranz ($\pm 0,5^\circ$), die zwischen den unterschiedlichen Messungen anzunehmen ist. Es handelt sich offensichtlich um die gleiche Kristallstruktur, wie auch bei den veröffentlichten Proben. Die ellipsometrischen Winkel weichen deutlich sowohl von der Tendenz, als auch von den Absolutwerten ab. Auch hier zeigt sich, dass die Methode durch die bereits bei der Diskussion der Filme betrachteten Gründe, nicht uneingeschränkt für diese Kristalle anwendbar ist.

7.4.3 Euler-Winkel der Tetracen-Kristalle

Der Fit der Euler-Winkel ergab Werte von: $\phi = 45^\circ$, $\theta = 13^\circ$ und $\psi = -130^\circ$. Die kristallographische a -Achse war zu Beginn der Messung somit etwa in einem 45° Winkel gegenüber der Einfallsebene des Ellipsometers orientiert. Unter Berücksichtigung der Lage der Moleküle zu den Achsen der Einheitszelle ergibt sich aus den Euler-Winkeln ebenfalls eine leichte Verkipfung von etwa 20° gegenüber der Probennormalen (n).

7.4.4 Oberflächenoxidation der Tetracen-Kristalle

Obwohl das Auftreten einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Kristalls die Bestimmung der intrinsischen, optischen Eigenschaften des Tetracens stark behindert, sind die optischen Messungen ein Nachweis für die Existenz einer solchen Schicht.

Erst mit der Annahme dieser zusätzlichen Schicht lassen sich die Daten hinreichend gut beschreiben. Dies äußert sich sowohl in einer besseren Anpassung der Winkel und damit einer besseren Übereinstimmung mit den Röntgendaten so wie in einer deutlichen Verminderung des MSEs von 12 auf Werte unter sieben.

Dabei wurde die Schichtdicke als zusätzlicher Fitparameter freigegeben, während die dielektrischen Funktionen einer isotropen Schicht aus den Untersuchungen der Tetracenchinon-Filme (Kapitel 9.6.1) gewonnen wurden und anhand eines Oszillatormodells in das Modell der Tetracen-Kristalle einging. Der Fit ergab Schichtdicken von etwa 7,8 nm Tetracenchinon, was einem realistischen Wert entsprechen dürfte. In den Filmen liegen die erhaltenen Dicken mit etwa 30 nm deutlich darüber. Dies dürfte mit der deutlich höheren Rauigkeit der Filme verbunden sein. Durch die größere Oberfläche kann der Film leichter oxidieren. Die optischen Daten der Chinone sind in Kapitel 9.6.1 dargestellt.

8 Voruntersuchungen an Pentacen- und Tetracen-Feldeffekt-Transistoren

8.1 Herstellung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Pentacen- und Tetracen-Dünnschichten der Feldeffekt-Transistoren dienten Chemikalien der Firmen FLUKA und Sigma Aldrich. Diese wurden zunächst durch das in Kapitel 3.5 beschriebene Aufreinigungsverfahren von Verunreinigungen befreit. Nach diesem Schritt wurden die Materialien unter Ausschluss von Sauerstoff und Licht bis zum Aufdampfen im Exikator gelagert, um eventuelle Photooxidation zu vermeiden. Für den Aufdampfvorgang wurden sie in die Knudsenzelle der UHV-Kammer gegeben. Diese bestand aus einem Graphittiegel, der mit einer kleinen, etwa 0,5 mm Durchmesser großen Öffnung an der Oberseite versehen war. Hierdurch verdampfte das Material nach Erreichen der Sublimationstemperatur¹ und bildete einen gerichteten Dampfkegel, welcher sich wiederum auf den Substraten niederschlug. Als Substrat dienten Silizium-Wafer der Firma CRYSTAL (*p-dotierte (Bor), (100)-Wafer, 100 mm Durchmesser, 500 - 550 µm Dicke, 1-10 Ωcm, 200 nm SiO₂ (nominell)*) mit einer thermisch aufgebracht, etwa 200 nm starken Oxidschicht. Weiterhin wurden Wafer der Firma Si-Mat (*p-dotierte (Bor), (100)-Wafer, 100 mm Durchmesser, 500 - 550 µm Dicke, 10-20 Ωcm, 100 nm SiO₂ (nominell)*) verwendet. Letztere erwiesen sich allerdings für die Herstellung der Feldeffekt-Transistoren für ungeeignet, da die Oxidschicht nicht ausreichend isolierte und es zu elektrischen Durchbrüchen der Oxidschicht kam. Die Wafer der Firma CRYSTAL wurden daher nur als Substrat für Filme ohne Feldeffektstrukturen verwendet. Alle Wafer waren einseitig poliert und rückseitengeätzt, um Rückseitenreflexe bei der späteren optischen Charakterisierung zu vermeiden.

8.1.1 Aufdampfen in der UHV-Kammer

Um während des Aufdampfens der Filme eventuell auftretende Störungen des Wachstumsprozesses durch Fremdatome zu vermeiden, sollte der Basisdruck in der UHV-Kammer (Abbildung 8.1) nicht höher als 5×10^{-9} mbar sein. Um diesen Druck möglichst rasch zu erreichen, wurde die Anlage mit einem Zweikammersystem ausgestattet. Die erste Kammer diente zum Einschleusen der Probe, ohne das Vakuum in der eigentlichen Aufdampfkammer zu brechen. Für ein schnelles Evakuieren der Schleusenkommer wurde eine Turbopumpe mit entsprechender Drehschieber-Vorpumpe verwendet. Die permanent

¹Zum Verdampfen der organischen Materialien wurden Temperaturen im Bereich von 255°C für Pentacen und 195°C für Tetracen verwendet. Die Oxide der Materialien unterschieden sich in ihren Sublimationstemperaturen nicht signifikant von den unoxidierten Materialien.

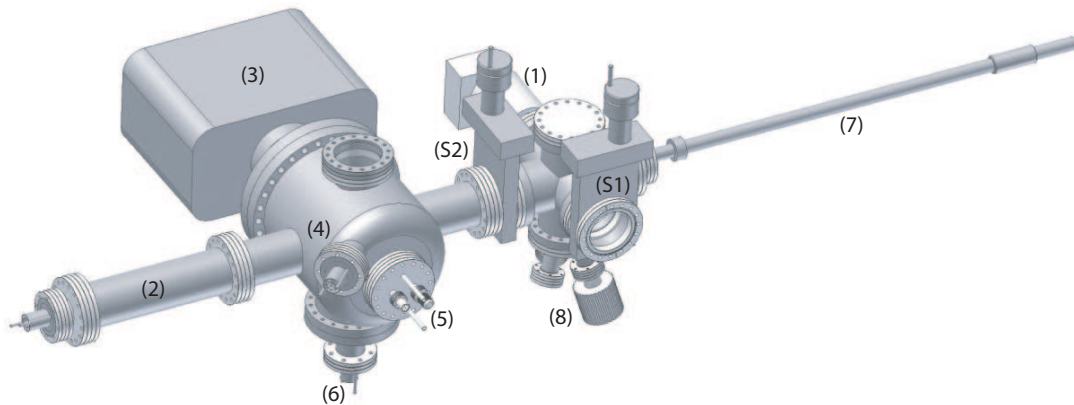


Abbildung 8.1: Darstellung der UHV-Kammer. Die Schleusenkammer ist durch das Ventil (S2) von der Hauptkammer abtrennbar. Durch die Schleuse (S1) wird die Probe auf den Manipulatorstab (7) gesetzt und nach Erreichen eines Vakuums von mindestens 5×10^{-9} mbar (8) in den Probenhalter der Hauptkammer transferiert. Dort kann ein permanentes Vakuum von 7×10^{-10} mbar gehalten werden. Die Vorkammer wird mit einer Pfeiffer TMU 621 P Turbopumpe (1) evakuiert. Das Vakuum in der Hauptkammer wird von einer Ionengetterpumpe (3) gehalten. Zusätzlich lässt sich während des Aufdampfprozesses eine Titansublimationspumpe (2) mit Stickstoff-Kühlfalle zuschalten. Die Proben temperatur kann zwischen 250 K und 400 K eingestellt werden. Die Dicke des aufgedampften Films lässt sich über eine Schwingquarzwaage (4) in der Nähe der Probe messen und über die Aufdampf temperatur kontrollieren. Das vorhandene Massenspektrometer wurde aus Gründen der Übersicht hier nicht dargestellt. Der Probenhalter mit entsprechendem Flansch(5) wird in Grafik 8.4 besprochen.

evakuierte Aufdampfkammer wurde mit einer Ionengetterpumpe betrieben. Zusätzlich zu dieser konnte im Bedarfsfall eine Titan-Sublimationspumpe mit Stickstoff-Kühlfalle hinzu geschaltet werden. Um Wasserablagerungen [118] an den Wänden der Kammer zu vermeiden, ließ sich diese bis zu einer Temperatur von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausheizen. Die dadurch erreichte Verringerung der Fremdatome und Fremdmoleküle ist in einem Vergleich von Massenspektrogrammen (Abbildung 8.2) vor und nach dem Ausheizen dokumentiert. Durch das Ausheizen und der Verwendung der Kühlfalle verringerte sich besonders deutlich der H_2O - so wie der H_2 -Anteil. Der Neon-Anteil in der Kammer (Abbildung 8.2) resultiert aus einer zum Heizen der Probe verwendeten Halogen-Stiftsockel-Lampe.

Um den zu bedampfenden Silizium-Wafer in die UHV-Kammer zu transferieren, wurde dieser auf einen in Abbildung 8.3 dargestellten Probenträger montiert.

Da der Wafer für die spätere Verwendung als Feldeffekttransistor nicht vollständig

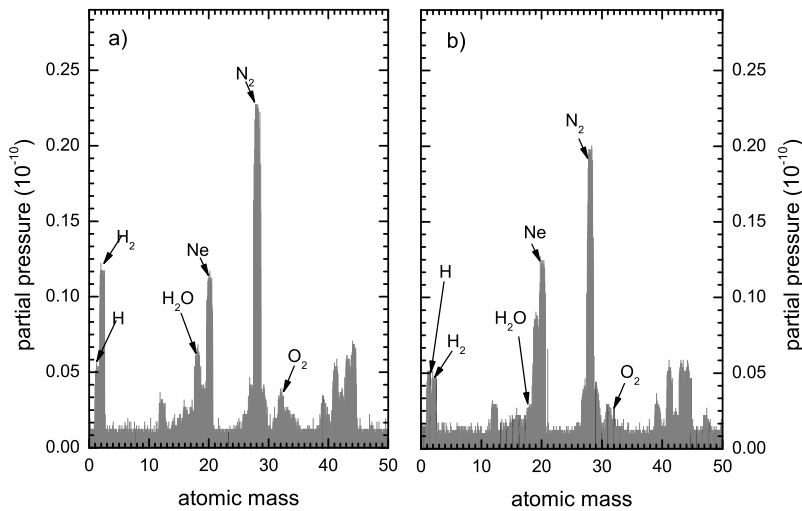


Abbildung 8.2: Die Abbildung a) zeigt das Restgasspektrum der UHV-Kammer nach 24 h Betrieb mit einer Turbo- und Ionengetterpumpe. Der Basisdruck der Kammer lag nach dieser Zeit bei 7×10^{-9} mbar. Nach einem Ausheizzyklus von 16 h mit anschließendem Abkühlen und zusätzlichem Einsatz einer Titansublimationspumpe TSP mit Stickstoff betriebener Kühlfalle, erhält man ein Spektrum wie in Abbildung b) dargestellt. Der Basisdruck lag hier bei 2×10^{-9} mbar. Der H₂ so wie der Wasseranteil ist nach dem Einsatz der TSP so wie des Ausheizens reduziert worden [118]. Der hohe Neonanteil resultiert aus einer Ne-Birne, welche zum Heizen der Probe verwendet wird.

mit dem organischen Halbleitermaterial bedampft werden sollte, wurde dieser bei der Montage mit einer Maske abgedeckt. So wurde die, ebenfalls in Abbildung 8.3 b) gezeigte, Bedeckung erreicht.

Mit Hilfe der Magnet-Transferstange (Abbildung 8.1 (7)) wurde dann der Probenträger in den Probenhalter (Abbildung 8.4) der Aufdampfkammer geschoben.

Anhand einer nahe an der Probe platzierten Schwingquarzwage ließ sich die Aufdampftrate messen und über die Aufdampftemperatur der Knudsenzelle regeln, bevor der Shutter des Probenhalters geöffnet und das Substrat bedampft wurde. Für die Herstellung der Filme wurden meist Aufdampfraten zwischen 0,1 und 0,8 nm/s gewählt.

Bis der Heizer der Knudsenzelle das Material auf Sublimationstemperatur brachte, herrschte in der Kammer ein Basisdruck zwischen 2×10^{-9} mbar und 7×10^{-10} mbar. Auf Grund des verdampften Materials stieg während des Aufdampfprozesses dieser Wert auf einen Druck von durchschnittlich 3×10^{-8} mbar. Nach Beendigung des Aufdampf-

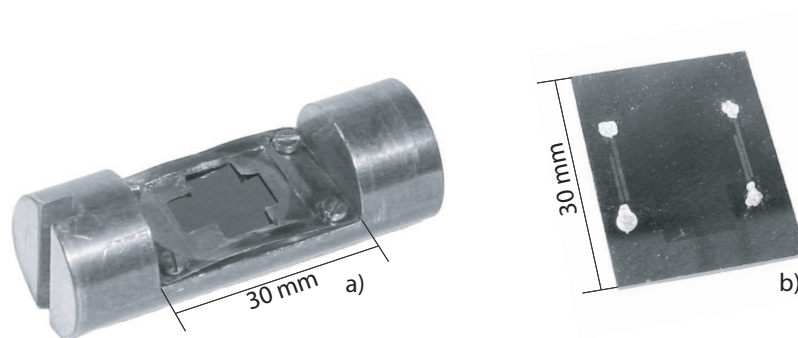


Abbildung 8.3: a) Probenhalter mit Maske für UHV-Anlage. b) Mit jeweils zwei Goldkontaktpaaren versehene Pentacene-Schicht auf einem Silizium-Wafer. Die Goldkontakte wurden zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen mit Leitsilber abgedeckt.

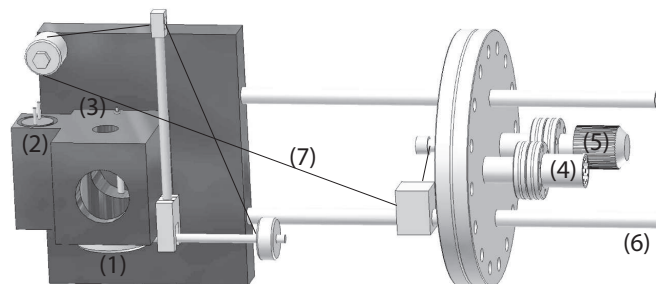


Abbildung 8.4: Probenhalter der UHV-Anlage. Der Kupferblock kann mit einer Halogen-Stiftsockel-Lampe (2)(250 Watt / 24 V) geheizt werden. Der Heizer, sowie die Anschlüsse der 2-Punkt-Temperaturmessung mittels eines PT-100 Temperatursensors (3) werden durch die Durchführung (4) aus der Kammer hinaus geleitet. Mit dem Öffner (5) lässt sich über einen Seilzug (7) der Shutter (1) betätigen. Gekühlt wird die Probe anhand von Stickstoff (6).

vorgangs wurde gewartet, bis die Probe wieder Raumtemperatur erreicht hatte. Danach wurde die Probe aus der Kammer geschleust und zur Verhinderung der Photooxidation bis zur weiteren Verwendung bei Dunkelheit unter Luftausschluss gelagert.

Vermutlich oxidierte die Probe jedoch bereits kurze Zeit (innerhalb von Minuten) nach der Entnahme aus der Kammer. Wiederholte optische, wie elektrische Messungen ergaben auch nach längerer Lagerzeit von mehreren Monaten keine signifikanten Änderungen der Probeneigenschaften. Da die Messungen alle ex-situ erfolgten, waren sie bereits zum Zeitpunkt der ersten Messung in einem Zustand, der sich offensichtlich nur geringfügig während der Lagerzeit veränderte.

8.2 Bragg- und Rocking-Charakterisierung

Um Informationen über die Eigenschaften der unterschiedlichen Phasen [70] und den Aufbau (Schichtsystem) der Pentacen- und Tetracen-Filme zu erhalten, wurden Röntgenmessungen in der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Die Ergebnisse ausgewählter Pentacen-Filme werden in den Abbildungen 8.5 und 8.6 für unterschiedliche Substrattemperaturen, bzw. unterschiedliche Aufdampfzeiten, gezeigt.

Die Pentacen-Filme zeigen ein deutlicher Anstieg des Bulk-Phasen-Anteils für steigende Substrattemperaturen, wohingegen unterschiedliche Aufdampfzeiten keine größere Rolle spielen. Bei den Tetracen-Filmen (Abbildung 8.7) ist es möglich die Anteile der Bulk- und Dünnschicht-Phase über die Aufdampfzeit zu variieren. Die Substrattemperatur hat in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Phaseanteile (Abbildung 8.6).

Da die Ausrichtung der Kristallite gegenüber ihren Nachbarn für die Güte der Filme und damit eine entscheidende Rolle bei den Transporteigenschaften spielt, wurden Rocking-Kurven der einzelnen Phasen nach der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Methode [76] (Abbildung 8.8) aufgenommen.

8.2.1 Bragg-Spektren der Pentacen-Dünnschichten

An den auf Silizium Substraten aufgedampften Filmen wurden Röntgenmessungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt zwei Kristallstrukturen mit unterschiedlichem c' -Abstand (Kapitel 5.1.1). Dabei handelt es sich zum einen um die Bulk-Phase mit einem Abstand in c' -Richtung von $14,4 \text{ \AA}$ [99], zum anderen um die Dünnschicht-Phase mit einem Abstand von $15,5 \text{ \AA}$.

Die Bragg-Messungen (Abbildung 8.5) zeigen, dass der Dünnschicht-Phasen-Anteil mit Veränderung der Substrattemperatur nahezu konstant bleibt, wohingegen sich der Bulk-Phasen-Anteil stark mit der Substrattemperatur ändert. Mit Substrattemperaturen während des Aufdampfens von etwa 295 K lässt sich das Bulk-Phasen-Wachstum nahezu unterdrücken. Hier liegt der Film fast ausschließlich in der Dünnschicht-Phase vor. Mit steigender Substrattemperatur nimmt der Bulk-Phasenanteil kontinuierlich zu. Pentacen-Filme, die bei gleicher Substrattemperatur, aber unterschiedlicher Aufdampfzeit in einem Bereich zwischen $0,1 \text{ nm/s}$ und $0,4 \text{ nm/s}$ hergestellt wurden, zeigen keine signifikante Ver-

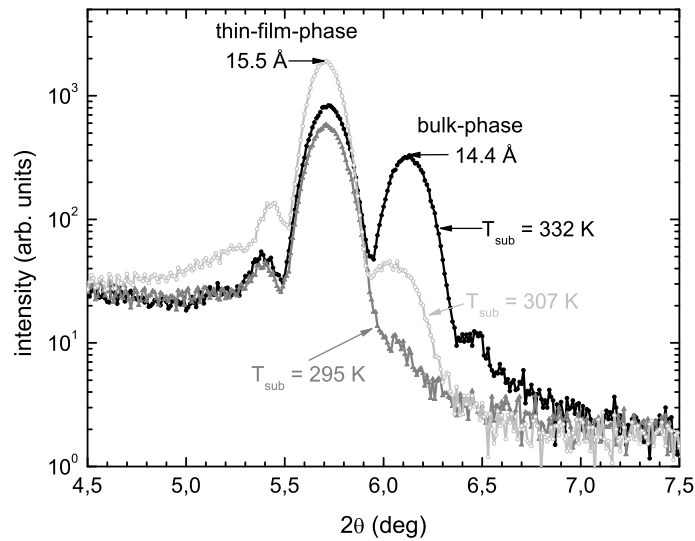


Abbildung 8.5: Bragg-Spektren dreier Pentacen-Dünnschichten. Mit zunehmender Substrattemperatur T_{sub} während des Aufdampfens steigt der Anteil der Bulk-Phase kontinuierlich an. Die Filme wurden mit folgenden vergleichbaren Aufdampfzeiten hergestellt und besitzen die Dicke H_{ellip} : ($T_{sub} = 295$ K; $H_{ellip} = 50,8$ nm; Rate = $0,23$ nm/s), ($T_{sub} = 307$ K; $H_{ellip} = 56,6$ nm; Rate = $0,26$ nm/s), ($T_{sub} = 232$ K; $H_{ellip} = 50,9$ nm; Rate = $0,15$ nm/s).

änderung der Phasen-Anteile mit der Temperatur. Somit lassen sich mit der gewählten Produktionsmethode nur Pentacen-Filme herstellen, bei denen immer eine Dünnschicht-Phase vorliegt. Die in den Abbildungen angegebenen Dicken der Filme (H_{ellip}) wurden anhand der ellipsometrischen Untersuchungen bestimmt.

Für die Untersuchung wurden die (001)-Reflexe, also die der nächsten Nachbarebenen, herangezogen. Die Röntgen-Charakterisierungen liefern keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer zusätzlichen oxidierten Phase an der Oberfläche bzw. im Material der Filme. Dies dürfte darin begründet sein, dass die gebildeten Kristallite der oxidierten Phase einen nahezu gleichen Molekülabstand in c' -Richtung aufweisen oder diese aufgrund sterischer Effekte amorph ist. Somit ist das Messverfahren nicht in der Lage, diese Struktur von den übrigen Phasen zu trennen.

Im einfachsten Fall lässt sich aus der Halbwertsbreite L_{hkl} (FWHM = Full-Width at Half Maximum) der Bragg-Peaks beider Phasen anhand der Scherrer-Formel (Gleichung 8.1) die Kristallitgröße der Bulk- und Dünnschicht-Phase bestimmen.

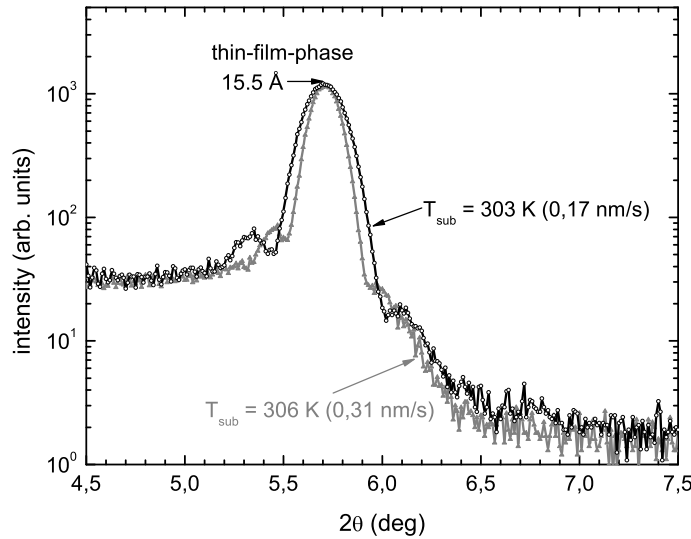


Abbildung 8.6: Bragg Spektren zweier, bei vergleichbarer Substrattemperatur ($T_{sub} = 303$ K; $H_{ellip} = 43,2$ nm, 306 K; $H_{ellip} = 63$ nm) aufgedampften, Pentacen-Dünnschichten. Die Aufdampfgeschwindigkeit wurde zwischen den beiden Schichten von 0,17 nm/s auf 0,31 nm/s erhöht, was zu keinem signifikanten Unterschied, abgesehen von einer etwas schmaleren Halbwertsbreite der Peaks in den unterschiedlichen Schichten, führte. Ein Bulk-Phasenwachstum ist bei diesen Substrattemperaturen kaum erkennbar.

$$D = \frac{K\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (8.1)$$

Wobei hier D der Ausdehnung der Kristallite in der jeweiligen hkl -Richtung entspricht. L_{hkl} ist die Halbwertsbreite im Bogenmaß, K die Scherrer Konstante, die hier mit dem Wert 0,89 angenommen wurde, sowie λ die Wellenlänge des eingestrahlten Röntgenstrahls. Der Untergrund wurde mit einer Geraden parallel zur Abszisse (θ -Achse) angenommen.

Aus der Abschätzung, der zu diesem Zweck linear aufgetragenen Ordinate, ergeben sich für die $(hkl) = (001)$ Richtung, also der c' -Richtung, Werte für die Ausdehnung der Kristallite von 24,5 nm für die Dünnschicht-Phase, sowie 33 nm für die Bulk-Phase des bei 303 K aufgedampften Films. Mit der Annahme, beide Phasen würden getrennt aufeinander aufwachen, lassen sich Bulk- und Dünnschicht-Phase zu einer Gesamthöhe der Schicht von 57,5 nm addieren. Etwaige Rauigkeiten gehen bei dieser Betrachtung nicht ein.

Für den bei einer Substrattemperatur von 306 K aufgedampften Film ergeben sich

nach dieser Abschätzung Dicken von 17,7 nm für die Bulk-Phase und 27,7 nm für die Dünnschicht-Phase. Somit ergibt sich eine Gesamthöhe von 45,4 nm. Die Auswertung des bei 295 K aufgedampften Films ist mit dieser Methode kaum möglich, da die Halbwertsbreite des fast nicht vorhandenen Bulk-Phasen-Peaks nicht ermittelt werden kann. Für die Berechnung der Kristallitenausdehnung der Dünnschicht-Phase erhält man einen Wert von 27,7 nm. Offenbar geht das Dünnschicht-Wachstum ab einer Schichtdicke von etwa 25 nm bis 30 nm in ein Bulk-Phasen-Wachstum über oder es können keine größeren Kristallite stabilisiert werden. Der Vergleich der Schichtdicken aus allen Messmethoden ist in Kapitel 9 zusammengestellt.

Bei der Untersuchung der beiden Bragg-Spektren fällt auf, dass sich die Halbwertsbreite des Dünnschicht-Phasen-Peaks geringfügig ändert. Die Analyse ergibt für den langsam aufgedampften Film (0,17 nm/s) eine Dicke der Dünnschicht-Phase von 28,7 nm und bei dem schnell (0,31 nm/s) aufgedampften Film eine Dicke von 21,3 nm. Mit steigender Dicke des Gesamtfilms nimmt auch die Dicke der Dünnschicht-Phase zu. Aussagen über die Dicke der Bulk-Phase sind wiederum durch den kaum vorhandenen Peak und die damit nicht festlegbare Halbwertsbreite unmöglich.

Bei der Addition der beiden Kristallitgrößen von Dünnschicht- und Bulk-Phase wurde angenommen, dass beide Phasen separiert übereinander aufwachsen. Dies ist nicht zwingend notwendig, da diese prinzipiell auch koexistieren können. Damit sind dieser Werte eine obere Abschätzung für die Gesamtdicke der Filme. Für eine genaue Bestimmung der Gesamtdicke wäre eine Röntgen-Reflektivitätsmessung notwendig, diese konnte jedoch aufgrund der Rauigkeit der Filme nicht durchgeführt werden.

Bei Bragg-Kurven, die zusätzlich eine Laue-Oszillation (Kapitel 5.1.1) zeigten, konnte die Dicke der Kristallite einzelner Phasen auch über die Gleichungen 5.3 bis 5.5 bestimmt werden. Die erhaltenen Dicken der Kristallite lagen für die Dünnschicht-Phase des bei $T_{Sub} = 332$ K aufgedampften Films bei 10,9 nm. Im Gegensatz hierzu lag die Dicke der Kristallite aus der Bestimmung über die Halbwertsbreite mit 24,5 nm deutlich darunter. Generell wird dies für die Dicken aus den Laue-Oszillationen erwartet. Die Ursache hierfür wird in Kapitel 9.7 ausführlich erläutert.

8.2.2 Bragg-Spektren der Tetracen-Dünnschichten

Bei den Tetracen-Filmen (Abbildung 8.7) ist es möglich, sowohl den Dünnschicht-Phasenanteil als auch den Bulk-Phasenanteil anhand einer Veränderung der Aufdampftrate zu variieren. Aus der Abbildung 8.7 ist ersichtlich, dass auch Filme mit sehr geringem Dünnschicht-Phasenanteil hergestellt werden können.

Die Kristallitgröße des gezeigten, schnell (1,6 nm/s) aufgedampften Filmes, wird anhand der Scherrer-Formel berechnet. Es ergibt sich eine Ausdehnung von 21,3 nm für die Dünnschicht-Phase (Kristallebenenabstand in c' -Richtung ($d(001)$) von 13,0 Å) und 28,2 nm für die Bulk-Phase (Kristallebenenabstand in c' -Richtung ($d(001)$) von 12,2 Å). Unter der Annahme separater Schichten ergibt sich eine Gesamthöhe von 49,5 nm.

Die Abschätzung der Kristallitenausdehnung der Bulk-Phase des dargestellten, langsam (0,22 nm/s) aufgedampften Filmes aus Abbildung 8.7 ergibt eine Höhe der Kristallite von 26,8 nm.

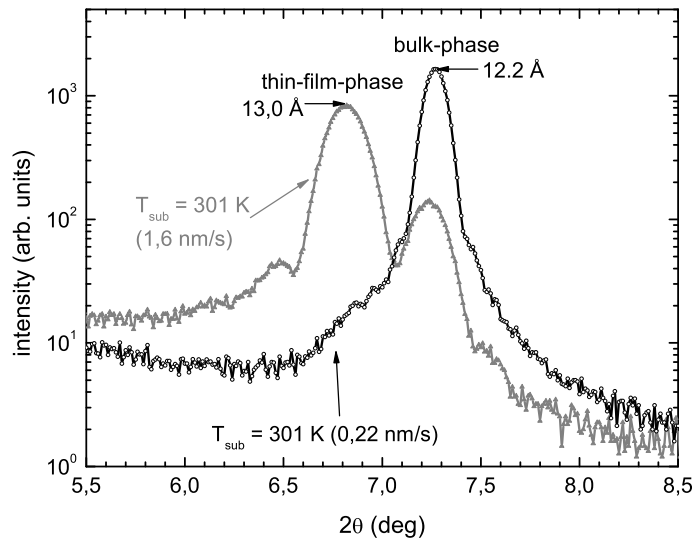


Abbildung 8.7: Bragg Spektren zweier, bei gleicher Substrattemperatur ($T_{\text{sub}} = 301$ K) aufgedampften Tetracen-Dünnschichten. Die Aufdampfrate wurde von $0,22 \text{ nm/s}$ ($H_{\text{ellip}} = 91 \text{ nm}$) auf $1,6 \text{ nm/s}$ ($H_{\text{ellip}} = 50 \text{ nm}$) erhöht. Bei dem langsam aufgedampften Film ist nur eine geringe Dünnschicht-Phase (Kristallebenenabstand in c' -Richtung ($d(001)$)) von $13,0 \text{ \AA}$ erkennbar, wohingegen der schnell aufgedampfte Film ausgeprägte Anteile von beiden Phasen zeigt.

Zusammen mit den Ergebnissen des Pentacen-Films sind die Schichtdicken für eine bessere Übersicht in Tabelle 9.7 zusammengestellt.

8.2.3 Rocking-Kurven der Pentacen- und Tetracen-Dünnschichten

Zur Überprüfung der Ordnung der Moleküle wurden ebenfalls Rocking-Messungen an den verschiedenen Pentacen- und Tetracen-Filmen vorgenommen. Exemplarisch ist eine Rocking-Messung in Abbildung 8.8 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Orientierung (Out-Of-Plane Orientierung) beim Wachstum der Kristallite der Filme, für das die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve ein Qualitätsmaß darstellt, mit $0,12^\circ$ eine relativ hohe Ordnung besitzt. Die weiteren untersuchten Filme zeigten ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren Werten für die Halbwertsbreite.

Die hier dargestellte Kurve zeigt die Rocking-Messung um den (001) -Reflex der Dünnschicht-Phase des Pentacen-Films. Aus Analysen des Bulk-Phasen-Peaks der gleichen Filme erhält man vergleichbare Rocking-Breiten. Somit ist die Verkippung der Kristallite der

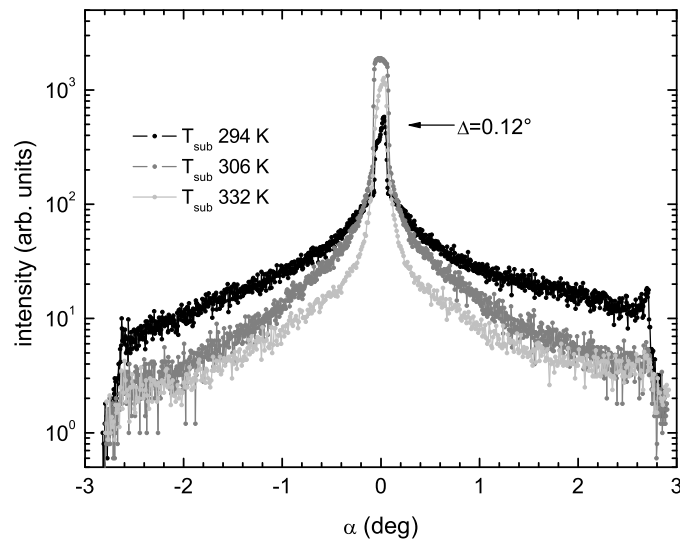


Abbildung 8.8: Rocking-Kurven von drei Pentacen-Dünnschichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft. Die Rocking-Breite der Kurven ist identisch. Der Untergrund der Kurven nimmt mit zunehmender Substrattemperatur T_{sub} ab. Die Aufdampfrate unterscheidet sich bei den gezeigten Filmen nicht.

Bulk-Phase nahezu identisch mit der Verkipfung der in der Dünnschicht-Phase. Zwar kommt es zu einer unterschiedlichen Ausrichtung der Moleküle in der Wachstums-Ebene, was durch den Untergrund der Rocking-Kurven verdeutlicht wird. Dennoch bleibt die Verkipfung der Einheitszelle (Moleküle) gegenüber der Oberflächennormalen nahezu gleich.

Mit steigender Substrattemperatur während des Aufdampfens ist eine Verringerung des Untergrundes der in Abbildung 8.8 gezeigten Messkurve zu verzeichnen. Dies steht im Einklang zu den AFM-Untersuchungen, die eine Vergrößerung der einzelnen Kristallite mit zunehmender Substrattemperatur zeigen.

Vergleichbare Betrachtungen wurden auch an den Tetracen-Filmen durchgeführt. Hier erhält man Rocking-Breiten von $0,11^\circ$ für die Dünnschicht-Phase bei $2\theta=6,78^\circ$ und $0,14^\circ$ für die Bulk-Phase bei $2\theta=7,23^\circ$. Die Ergebnisse der einzelnen, untersuchten Filme unterscheiden sich dabei ebenfalls kaum voneinander.

8.3 AFM-Charakterisierung

Für die späteren ellipsometrischen Charakterisierungen ist eine Vorstellung des genauen Aufbaus eines Mehrschichtsystems von enormer Bedeutung. Da das Gelingen der Anpassung verschiedenster Fitparameter der Filme von diesen Vorkenntnissen abhängt und die



Abbildung 8.9: AFM-Aufnahmen dreier Pentacene-Dünnschichten. Die Filme wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{sub} aufgedampft: a) 332 K; b) 315 K; c) 303 K. Die Kristallitgröße steigt mit zunehmender Substrattemperatur an.

Zuverlässigkeit des Fits durch die zusätzlichen physikalischen Informationen verbessert wird, ist die Charakterisierung mit komplementären Methoden, wie der Atomic Force Mikroskopie (AFM), nahezu unumgänglich.

8.3.1 AFM der Pentacene-Filme

Aus den geschilderten Gründen wurden daher für die Pentacene-Filme entsprechende AFM-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse für verschiedene Substrattemperaturen sind in Abbildung 8.9 in einer 2D-Ansicht dargestellt. Für die Substrattemperaturen 332 K und 315 K wurde zusätzlich eine 3D-Darstellung gewählt. Diese ist in Abbildung 8.10 zu finden. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Substrattemperatur die Größe der Kristallite (Abbildung 8.9) zunimmt. Die 3D-Darstellung zeigt weiterhin die vermehrte Bildung von einzelnen, herausragenden Strukturen auf dem ansonsten relativ flachen Film. Diese Strukturen treten erst bei höheren Substrattemperaturen (332 K) während des Aufdampfens auf und gehen mit dem Auftreten der Bulk-Phase in den Röntgenspektren einher. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für alle untersuchten Filme. Aus diesem Grund werden hier exemplarisch nur drei Proben gezeigt.

Die Strukturen der Bulk-Phase überragen die vorwiegend geschlossene Dünnschicht (Abbildung 8.10). Selbst bilden diese Strukturen bei den im Schnitt bis zu 100 nm dicken Filmen allerdings noch keine geschlossene Schicht. Beide Erkenntnisse werden später bei der ellipsometrischen Betrachtung direkt in das Modell eingehen.

Eine Analyse der RMS-Rauigkeit, der in Abbildung 8.9 gezeigten Filme, ergibt Werte von 6,12 nm (332 K), 6,86 nm (315 K) und 14,74 nm (303 K). Mit sinkender, lateraler Kristallitgröße von $2,1 \mu\text{m}$ über $1,6 \mu\text{m}$ bis zu $1,0 \mu\text{m}$ bei 303 K nimmt die Rauigkeit in den hier gezeigten Ausschnitten zu. Die aus den AFM-Bildern ermittelte maximale Höhe H_M liegt bei dem in Abbildung 8.9 a) dargestellten Film bei 62 nm. Der in b)

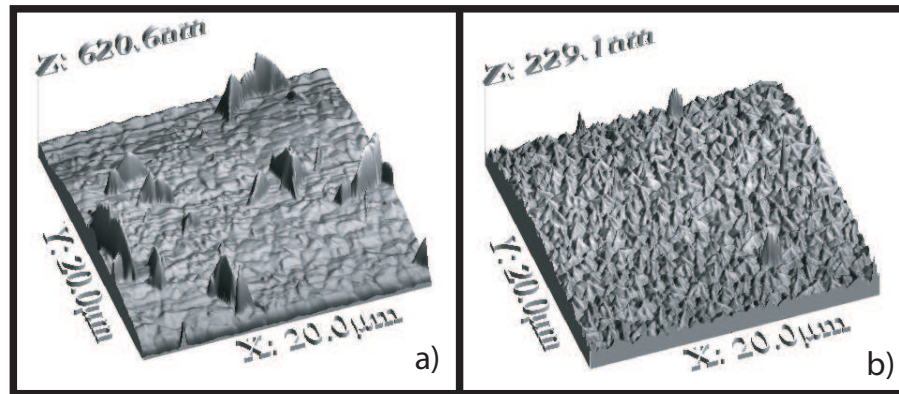


Abbildung 8.10: AFM-Aufnahmen zweier Pentacen-Dünnschichten. Die Filme wurden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{sub} aufgedampft: a) 332 K; b) 315 K. Die dreidimensionale Darstellung zeigt bei den höher temperierten Substraten ein vermehrtes Bulk-Phasenwachstum (einzelne herausragende Kristallite) auf einem relativ glatten Film.

dargestellte Film weist eine Höhe von $H_M = 46$ nm, der in c) abgebildete Film eine Höhe von 110 nm auf. Diese Angaben setzen jedoch voraus, dass die Abtastung bis zum Substrat erfolgte, was bei einer geschlossenen Dünnschicht nicht korrekt ist. Die durchschnittliche Höhe liegt, beginnend bei Bild a), bei 20,4 nm, 19,8 nm und 28,8 nm.

Ein größer gewählter Ausschnitt (Abbildung 8.10) zeigt, dass die Maximalhöhe, verursacht durch die erhöhte Anzahl von einzelnen, stark überhöhten Peaks, auf 620 nm (332 K) und 229 nm (315 K) zunimmt. Die Rauigkeit hingegen wird hier mit sinkender Substrattemperatur kleiner. Die durchschnittliche Höhe liegt bei 175 nm (332 K) und 81 nm (315 K), was einer Vervielfachung um den Faktor neun bzw. vier entspricht. Die RMS-Rauigkeit ergibt einen Wert von 55 nm bei dem Film mit höherer Substrattemperatur und 19 nm bei dem Film, aufgedampft bei 315 K. Auch hier liegen die Werte in einem größer gewählten Ausschnitt deutlich höher.

Die Ergebnisse der einzelnen, gewählten Ausschnitte weichen somit stark voneinander ab, obwohl es sich um die gleichen Filme handelt. Die Werte werden offensichtlich von den vereinzelt auftretenden, herausragenden Peaks unterschiedlicher Höhe beeinflusst.

Die Betrachtung der terrassenförmigen Strukturen in Abbildung 8.9 zeigt, dass die einzelnen Grenzlinien der Kristallite etwa 90° zueinander stehen. Dies entspricht etwa dem Winkel γ von etwa $93,7^\circ$ zwischen der a - und b -Achse des Kristalls. Zwar ändert sich die Orientierung der einzelnen Kristallite und deren Terrassen-Strukturen zueinander, der Winkel bleibt aber gleich. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Rocking-Analyse der Pentacen-Filme aus Kapitel 8.2.3. Die azimutale Orientierung (Verkipfung bezüglich der Wachstumsrichtung) der Moleküle bleibt nahezu gleich. Lediglich die Ausrichtung in der Ebene ist zufällig verteilt.

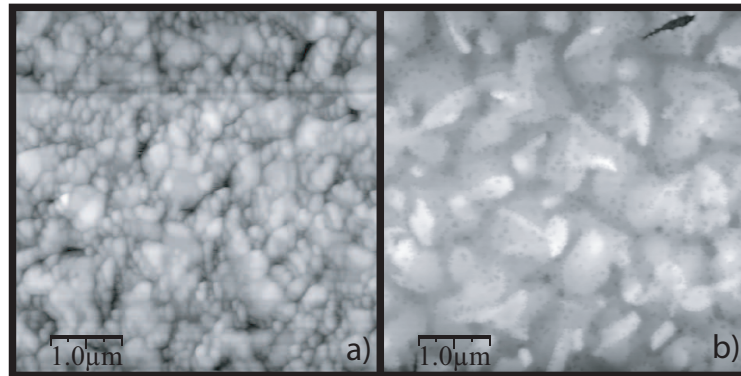


Abbildung 8.11: AFM Aufnahmen zweier Tetracen-Dünnsfilme. Die Filme wurden bei gleicher Substrattemperatur $T_{sub} = 301$ K aufgedampft. Film a) wurde mit einer Aufdampftrate von $0,22$ nm/s und Film b) mit einer Rate von $1,6$ nm/s hergestellt.

Mit Kristallitgrößen von bis zu 2100 nm haben diese eine weitaus größere Ausdehnung in der lateralen Filmebene, als in der Wachstumsrichtung (c' -Richtung). Hier liegen durchschnittliche Filmdicken bei etwa 50 bis 200 nm (Ellipsometrie) je nach Film vor. Da die Ladungsträger-Mobilität der Filme von Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten und durch Störstellen begrenzt wird, ist mit einer Zunahme der Mobilität bei Vergrößerung der lateralen Ausdehnung der Kristallite zu rechnen. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Bulk-Phasen-Anteil, was mit einer verstärkten Oxidation auf Grund der größeren, offeneren Oberfläche (Abbildung 8.10) einher geht (einzelne hervorstehende Peaks).

8.3.2 AFM der Tetracen-Filme

Da sich die Phasen der Tetracen-Filme über unterschiedliche Aufdampftraten kontrollieren lassen, wurden AFM-Untersuchungen an Filmen mit unterschiedlicher Rate durchgeführt. Exemplarisch für diese Untersuchungen sind zwei ausgesuchte Filme in Abbildung 8.11 (2-D) und 8.12 (3-D) dargestellt. Der in Abbildung 8.12 a) gezeigte Film besteht nahezu ausschließlich aus der Tetracen-Bulk-Phase, was die Bragg-Messung bestätigt. Dieser Film wurde mit einer verhältnismäßig langsamen Aufdampftrate von $0,22$ nm/s hergestellt, wohingegen der in b) gezeigte Film mit einer schnelleren Aufdampftrate von $1,6$ nm/s, aber identischer Substrattemperatur produziert wurde. Beide Filme zeigen eine eher zerklüftete Oberfläche, wobei bei dem schneller aufgedampften Film größere, herausragende Strukturen erkennbar sind.

Analysiert man die in Abbildung 8.11 gezeigten AFM-Aufnahmen genauer, erhält man RMS-Rauigkeiten von 12 nm für den langsam aufgedampften und $9,7$ nm für den schnell aufgedampften Film. Die durchschnittliche Höhe der Strukturen liegt bei $53,6$ nm (langsam) und $49,9$ nm (schnell). Die maximalen Höhen liegen bei 91 nm für den langsam und

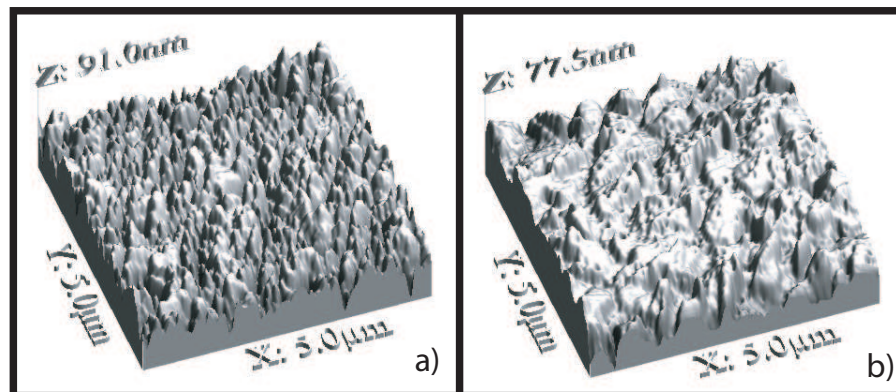


Abbildung 8.12: Dreidimensionale Darstellung der in Abbildung 8.11 gezeigten Tetracen-Filme.

77,5 nm für den schnell aufgedampften Film. Wobei auch hier nicht davon ausgegangen werden kann, dass die AFM-Spitze bis zum Substrat gelangen kann.

Terrassenförmige Strukturen lassen sich bei den stark ungeordneten und maximal $0,8 \mu\text{m}$ großen Kristalliten (laterale Ausdehnung) der schnell aufgedampften Filme nicht erkennen. Die Kristallitgröße bei dem langsam aufgedampften Film liegt etwa bei $0,2 \mu\text{m}$. Mit Erhöhung der Aufdampftrate vergrößert sich somit die laterale Ausdehnung der Kristallite. In Bezug auf die Pentacen-Filme fällt auf, dass die einzelnen Kristallitgrößen deutlich kleiner sind. Die Ausdehnung der Kristallite in der Ebene mit bis zu 800 nm ist, wie bei den Pentacen-Filmen (laterale Ausdehnung $2,1 \mu\text{m}$), deutlich größer als die Höhe der Schicht in Wachstumsrichtung.

Offensichtlich unterscheidet sich die Form und die Größe der Kristallite zwischen den schnell und langsam aufgedampften Filmen, was in einem aufdampfpratenabhängigen Wachstum begründet liegt. Die schnell aufgedampften Filme zeigen ein Wachstum, was zu lateral größeren kristallinen Domänen und damit zu weniger Korngrenzen führt. Die langsam aufgedampften Filme können eher in die Höhe wachsen, wohingegen die laterale Ausdehnung der Kristallite gering ist. Damit entstehen mehr Korngrenzen, was mit einer schlechteren Ladungsträger-Mobilität verbunden ist. Die laterale Ausdehnung der Kristallite lag bei den langsam bedampfte Filmen bei etwa $0,2 \mu\text{m}$, die der schnell aufgedampften Filme bei etwa $0,8 \mu\text{m}$. Diese Aussagen decken sich mit experimentellen Ergebnissen von Shao *et al.* [99].

8.3.3 AFM der Tetracenchinon-Filme

Um die AFM-Untersuchungen (Abbildung 8.13) der Filme zu komplettieren, wurden auch Messungen an den Chinonen der organischen Halbleiter angefertigt. Die Abbildung des Tetracenchinon-Films zeigt eine stark zerklüftete Hügellandschaft. Einzelne stark

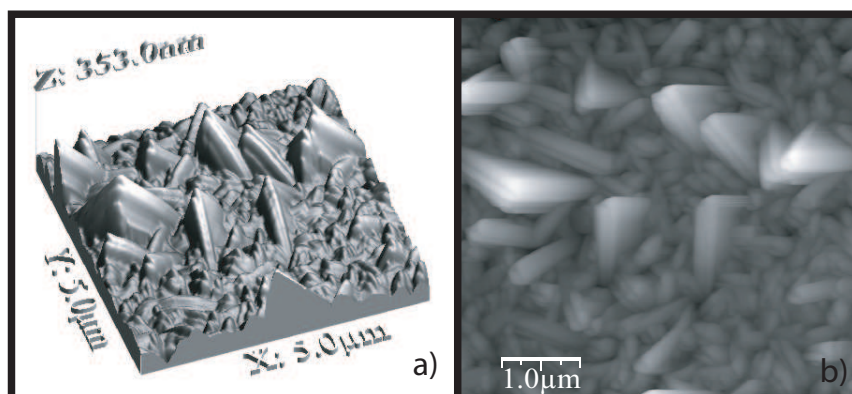


Abbildung 8.13: AFM-Aufnahme eines Tetracenchinon-Dünnsfilms. Bild a) zeigt eine zweidimensionale Darstellung. Der gleiche Film wird in Bild b) als dreidimensionale Projektion gezeigt. Die Substrattemperatur betrug während des Aufdampfens 301 K. Es sind große, einzeln herausragende Kristallite zu erkennen.

ausgeprägte Strukturen überragen den ansonsten geschlossenen Film. Die Form dieser Strukturen unterscheidet sich jedoch deutlich zu denen des Tetracens. Die Rauigkeit der Filme scheint generell höher als bei den ursprünglichen Materialien zu sein. Ein Nachweis der Chinon-Schicht ist allerdings auch mit den AFM-Untersuchungen nicht möglich.

Bei dem in Abbildung 8.13 gezeigten Film lag eine RMS-Rauigkeit von 44,4 nm, eine durchschnittliche Höhe von 115,8 nm und eine maximale Höhe von 353 nm vor.

8.4 Elektrische Charakterisierung der OFETs

8.4.1 Aufbau und Kontaktierung

Für die Messung wurden zwei Arten von OFETs hergestellt. Zum einen die Top-Kontakt-OFETs (Abbildung 8.14 b), bei denen nach dem Bedampfen des Wafers mit der organischen Schicht *ex-situ* die Goldkontakte aufgebracht wurden. Zum anderen wurden Bottom-Kontakt-OFETs (Abbildung 8.14 c) hergestellt, bei denen zuerst die Goldkontakte auf den Silizium-Wafer aufgebracht und anschließend die organische Schicht aufgedampft wurde. Die entsprechenden Abmessungen der Filme sind im Text der Abbildung 8.14 beschrieben. Das Aufdampfen der etwa 200 nm dicken Goldschicht wurde in einer separaten EDWARDS-Aufdampfanlage bei einem Druck von 2×10^{-6} mbar durchgeführt. Hierzu mussten die Wafer nach dem Aufdampfen der organischen Schicht von der UHV-Kammer in die EDWARDS-Anlage transferiert werden. Dabei waren die Proben kurzzeitig der Luft ausgesetzt. Beim Bedampfen wurden nicht nur die Goldschichten der Drain- und Source-Kontakte aufgebracht. Ebenfalls wurde eine Kontaktstelle an der

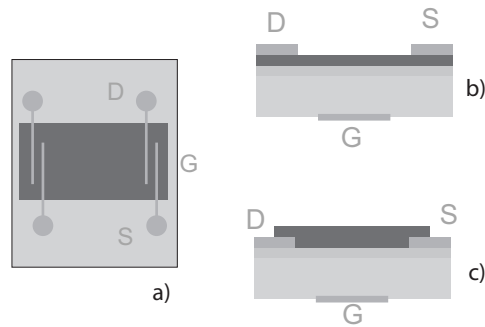


Abbildung 8.14: In a) wird eine Aufsicht auf einen Silizium-Wafer mit organischer Schicht und zwei Drain-Source-Kontaktpaaren gezeigt. Die Kanallänge L beträgt ca. $95\ \mu\text{m}$ bzw. $170\ \mu\text{m}$. Die Kanalbreite W etwa $4,9\ \text{mm}$. Bild b) zeigt den schematischen Aufbau der Top-Kontaktierung. Hierbei wurden die Goldkontakte (Dicke $200\ \text{nm}$) nachträglich auf die organische Schicht aufgedampft. In Bild c) ist der Aufbau der Bottom-Kontaktierung dargestellt. Hier wurde die organische Schicht auf die bereits vorhandenen Goldkontakte aufgebracht. In beiden Fällen wurde der Silizium-Wafer, ebenfalls mit einer Au-Schicht, als Gate kontaktiert. Eine etwa $200\ \text{nm}$ dicke SiO_2 -Schicht dient als Isolator zwischen Si-Wafer und organischer Schicht.

Rückseite des Silizium-Wafers vom vorhandenen SiO_2 durch Abschmiegeln befreit und mit Gold bedeckt, um eine erneute Oxidation zu verhindern.

Um die elektronischen Eigenschaften der OFETs zu bestimmen und einen elektrischen Kontakt zu ermöglichen, wurden die in Abbildung 8.15 dargestellten Schaltungen für die beiden OFET-Arten verwendet. Der Messaufbau wurde bereits in Kapitel 5.3 erläutert. Zwischen den Drain- (D) und Source-Kontakten (S) wird die Drain-Spannung U_D und der Drain-Strom I_D gemessen. Die Gate-Spannung U_G und der Gate-Strom I_G wurde zwischen den Kontakten Source und Gate gemessen. Mit den hergestellten Transistoren konnte die Drain- und die Source-Spannung zwischen maximal -35 und $+35\ \text{V}$ variiert werden, ohne dass es zu einem Durchschlag der Isolationsschicht, bzw. des OFET-Kanals kam. Ein entsprechender Drain- und Gate-Spannungs-Sweep ist in Abbildung 8.16 exemplarisch für alle OFET-Messungen dargestellt.

8.4.2 Bestimmung der Mobilitäten organischer FETs

Aus den Gate-Spannungs-Sweeps kann der lineare Bereich zur Berechnung der Feldeffektmobilitäten (Gleichung 5.7) herangezogen werden (Abbildung 8.16). Hierzu wurden die Messkurven für kleine Drain-Spannungen ($-2\ \text{V}$ bis $-6\ \text{V}$) mit einer Geraden angefitet. Mit den in Kapitel 5.3 gemachten Annahmen lässt sich hieraus die Mobilität μ berechnen. Es wurden etwa 35 Feldeffekt-Transistoren hergestellt und charakterisiert.

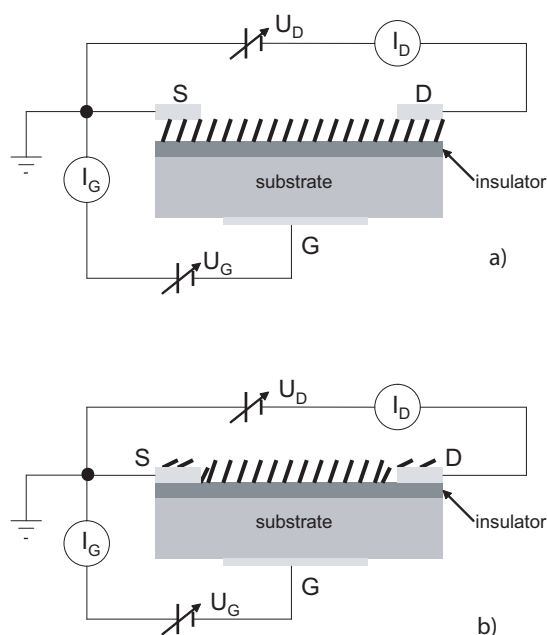


Abbildung 8.15: Schaltung der OFET-Messung [30, 29, 28, 10]. a) Top-Kontaktierung. b) Bottom-Kontaktierung. Die Neigung der organischen Moleküle wird durch die Goldschicht der Kontakte beeinflusst [114].

Dabei wurden sowohl die Aufdampfraten, wie die Substrattemperatur T_{sub} während des Aufdampfens variiert, um den Anteil der Bulk-Phase gezielt verändern zu können. Für die Pentacen-OFETs lagen die Aufdampfzeiten zwischen 0,1 und 0,8 nm/s und die Substrattemperaturen zwischen 290 K und 340 K. Bei den Tetracen-OFETs wurde die Rate zwischen 0,22 nm/s und 1,7 nm/s variiert. Die Substrattemperatur lag dabei für verschiedene OFETs im Bereich zwischen 295 K und 326 K.

Bei den Pentacen-Transistoren ergaben sich Mobilitätswerte zwischen $2,7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese sind vergleichbar mit den in der Literatur (z.B. [29]) angegebenen Werten. Die Substrattemperatur abhängigen Mobilitätswerte sind in Abbildung 8.18 dargestellt. Dabei ist ein deutlicher Unterschied in der Mobilität zwischen den Top-Kontakt- und den Bottom-Kontakt-OFETs im günstigsten Fall von etwa zwei Größenordnungen zu verzeichnen. Das Resultat wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

Bei den Tetracen-Transistoren wurden nur Top-Kontakt-OFETs hergestellt. Diese zeigten gegenüber den Pentacen-OFETs etwa eine Größenordnung geringere Mobilitätswerte im Bereich von $\mu = 2,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [89]. Damit entsprechen auch diese Transistoren den in der Literatur angegebenen Werten für einen derartig aufgebauten OFET.

Die Röntgen-Untersuchungen zeigten, dass sich bei den Tetracen-OFETs der Anteil

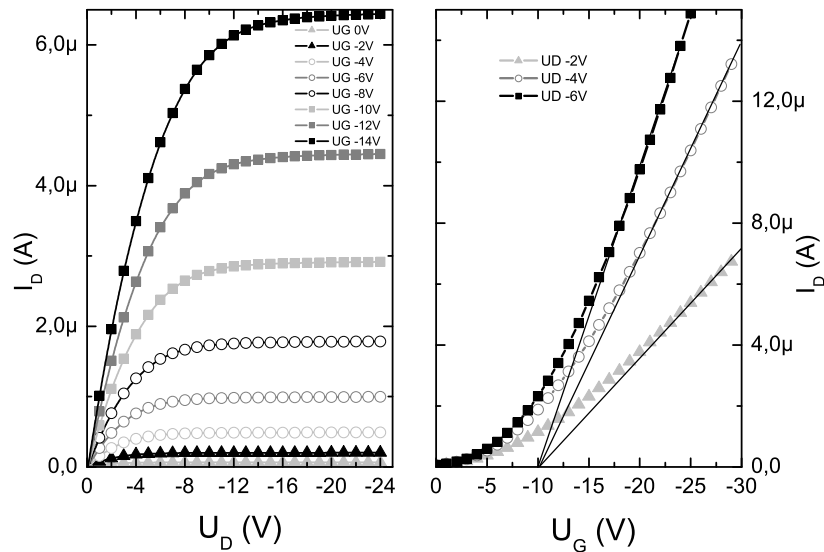


Abbildung 8.16: Links: Drain-Sweep für Gate-Spannungen von 0 bis -14 V. Rechts: Gate-Sweep für Drain-Spannungen von -2 bis -6 V. Die Steigung des Drain-Stroms wurde im Gate-Sweep linear angefitet. Hieraus ergeben sich Mobilitäten von ca. $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die gezeigten Werten sind ein Mittel aus dem Hin- und Rücklauf des Sweeps. Das Auftreten einer Hysterese ist hier vernachlässigt.

von Bulk- und Dünnschicht-Phase mit Variation der Aufdampfrate ändert, wobei die Substrattemperatur kaum eine Rolle spielt. In Abbildung 8.17 sind somit die Mobilitätswerte gegen die Aufdampfrate dargestellt. Mit zunehmender Aufdampfrate entstehen laut den AFM-Untersuchungen (Abbildung 8.11) etwas größere Kristallite und damit weniger Korngrenzen. Innerhalb der Kristallite ist der Ladungstransport besser, was zu einer erhöhten Gesamtmobilität führt. Die beiden in ihren Mobilitätswerten stark abweichenden OFETs, hergestellt bei einer Aufdampfrate von $0,22 \text{ nm/s}$ und $1,4 \text{ nm/s}$ besitzen einen sehr geringen Dünnschicht-Phasen-Anteil, was offensichtlich zu einer deutlichen Verschlechterung der Ladungsträger-Mobilitäten führt.

Bei den Tetracen-OFETs war ein deutlich größerer Anteil von nicht funktionsfähigen Transistoren zu verzeichnen. Auch war die Durchschlagsanfälligkeit wesentlich höher. Die Schwellenspannungen der einzelnen Transistoren lagen sowohl für die Pentacen- als auch für die Tetracen-OFETs im Bereich zwischen -7 V und -20 V.

Es muss jedoch erwähnt werden, dass das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf den optischen Eigenschaften lag und somit keine zusätzlichen Anstrengungen unternom-

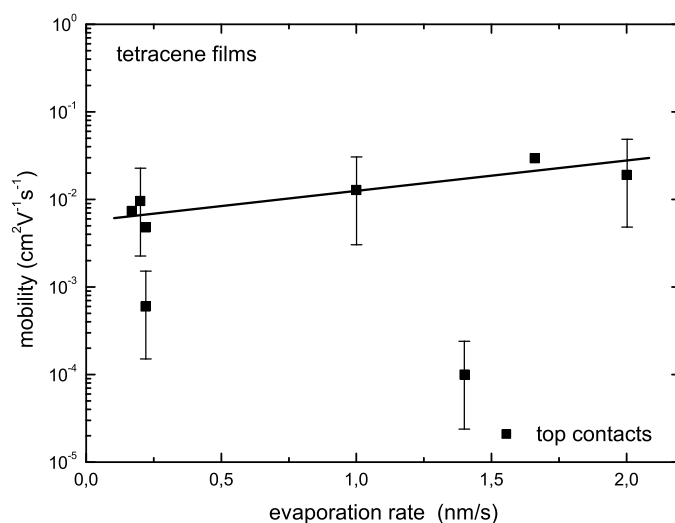


Abbildung 8.17: Verlauf der Mobilitäten der Tetracen-Top-Kontakt-OFETs gegen die Aufdampfrate aufgetragen.

men wurden, um die Eigenschaften der Filme, beispielsweise durch Reinigungsschritte des Substrates zu verbessern. Diese so wie die Verwendung von zusätzlichen SAM-Filmen [3, 18](Self Assembled Monolayers), hätten die Mobilitätseigenschaften der Filme vermutlich noch deutlich verbessert, da eine günstigere Anpassung der ersten für den Ladungstransport relevanten Monolage der organischen Schicht zum Substrat entscheidend ist.

Die Transistoren wurden nach der elektrischen und optischen Charakterisierung unter Ausschluss von Luft im Dunklen aufbewahrt. Wiederholte Messungen nach etwa zehn bis zwölf Monaten ergaben keine signifikante Veränderung der Feldeffekt-Eigenschaften. Die Unterschiede zwischen den Mobilitäten der beiden Feldeffekt-Strukturen auf einem Wafer waren vernachlässigbar.

8.4.3 Unterschiede zwischen Top- und Bottom-Kontaktierung der Pentacen-OFETs

Die Mobilitäten der mit Bottom-Kontaktierung hergestellten Pentacen-Transistoren sind in etwa zwei Größenordnungen geringer als diejenigen mit Top-Kontaktierung (Abbildung 8.18). Bei den Bottom-Kontakt-OFETs wurde der organische Film unter UHV-Konditionen auf den bereits mit Gold kontaktierten Wafer aufgebracht. Die Bildung einer Pentacenchinon-Schicht, also dem Oxid des Pentacens an der Grenzfläche zwischen Kontakt und organischer Schicht, kann somit ausgeschlossen werden. Anders verhält sich

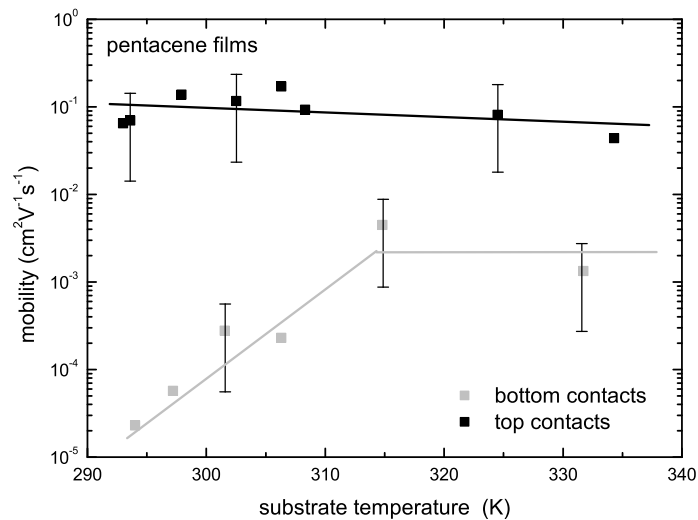


Abbildung 8.18: Im Verlauf der Mobilität über die Substrattemperatur während des Aufdampfens bleibt die Mobilität für die top kontaktierten OFETs nahezu konstant, wohingegen ein Abfall der Mobilität der bottom kontaktierten OFETs ab ca. 308 K hin zu tieferen Temperaturen zu verzeichnen ist. Ebenfalls ist die Amplitude der Mobilität bei den bottom kontaktierten OFETs deutlich geringer. Dieses Verhalten ist auf eine unterschiedliche Injektion der Ladungsträger zurückzuführen.

dies, wenn die Goldkontakte auf die organische Schicht aufgebracht werden. Die organische Schicht kam hier kurzzeitig mit Sauerstoff in Kontakt. Dabei bildete sich eine ungeordnete Pentacenchinone-Schicht auf der Oberfläche, was mit den ellipsometrischen Charakterisierungen in Kapitel 9 belegt werden kann.

Offensichtlich verbessert sich die Injektion der Ladungsträger mit einer dünnen Chinon-Schicht zwischen dem Goldkontakt und dem organischen Material. Dieses Verhalten wurde bereits von Koch *et al.* [62] bei experimentellen Untersuchungen von Silberkontakten auf Pentacen beobachtet. Der Grund für eine höhere Injektion ist eine geringere Injektionsbarriere vom Gold in Pentacen bei einer dazwischen liegenden Pentacenchinon-Schicht. Der Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 3.7 näher erläutert. Durch die herabgesetzte Schwelle können Ladungsträger also leichter in die Pentacen-Schicht injiziert werden, was letztendlich zu höheren Mobilitätswerten durch die größere Anzahl von vorhandenen Ladungsträgern führt. Das Wachstum einer nicht geschlossenen Bulk-Phasen-Schicht begünstigt mit einer größeren Oberfläche den Oxidationsprozess des Filmes.

Eine weitere Ursache für die bessere Injektion der Ladungsträger ist die Vergröße-

rung der Oberfläche des Kontakts durch das Eindringen der Goldschicht in die bergige Oberflächenstruktur des organischen Films, bzw. in die Oxidschicht.

Wie in Abbildung 8.18 zu erkennen ist, kommt es nicht nur zu einem konstanten Unterschied der Mobilität zwischen Bottom- und Top-Kontaktierung der OFETs. Während die OFETs mit Top-Kontakten eine nahezu konstante Mobilität über die Substrattemperatur zwischen $T_{sub} = 293$ K und 334 K aufweist, bricht die Mobilität der Bottom-Kontakt-OFETs ab einer Substrattemperatur von etwa 308 K, hin zu tiefen Temperaturen, ein.

Der Grund hierfür ist folgender: Während die organischen Moleküle ab der zweiten Monolage auf der SiO_2 -Schicht etwa in einem $22,4^\circ$ -Winkel zur Oberflächen-Normalen n aufwachsen, beeinflusst die metallische Oberfläche der Bottom-Kontakte die Ausrichtung [19]. Es ist bekannt, dass sich in diesem Fall die Moleküle in einem flacheren Winkel anordnen als auf der reinen SiO_2 -Schicht [114, 62] (Abbildung 8.15). Diese unterschiedliche Lage (Verkipfung) der Moleküle auf der Goldschicht und am Rande des Kanals ist besonders kritisch, da der Ladungstransport lediglich in den unteren Monolagen der organischen Schicht stattfindet.

Die höchsten Mobilitäten werden für Top-Kontakt-Transistoren bei einer Substrattemperatur zwischen 295 K und 307 K erzielt.

8.4.4 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften

Die temperaturabhängigen, elektrischen Messungen wurden in einer separaten UHV-Kammer (Abbildung 5.4) durchgeführt. Deren elektrische Beschaltung wurde bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Mit dem Messaufbau und der Kammer lassen sich Feldeffektmessungen (Gates-Sweeps) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 400 K aufnehmen. Hieraus können wiederum aus dem linearen Anstieg der Kurve die Feldeffektmobilitäten $\mu(T)$ für jede gemessene Temperatur bestimmt werden. In Abbildung 8.19 (rechts) sind diese gegen die Temperatur aufgetragen. Um Aussagen über die Aktivierungsenergie der einzelnen OFETs treffen zu können, wurden die Daten in Abbildung 8.19 (links) gegen die reziproke Temperatur ($1/T$) gezeigt. Wird eine logarithmische Darstellung für die Mobilität gewählt, kann in diesem Fall ein nahezu linearer Verlauf der Messkurven beobachtet werden (Gleichung 8.2). Dieser lässt sich hier mit einer Geraden approximieren.

$$\mu(T) = \mu_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \quad (8.2)$$

$$E_A = \frac{\delta\mu(T)}{\delta(1/T)} k \quad (8.3)$$

Die Steigung aus der angefitteten Geraden multipliziert mit der Boltzmann-Konstante ($k = 1,3806505 \times 10^{-23}$ J/K) ergibt die Aktivierungsenergie E_A (Gleichung 8.3). Die Kontakte wurden hierbei als ideal ohmsch angenommen. Für die gemessenen Pentacen-OFETs lagen die Energien im Bereich zwischen $E_A = 75$ eV und 105 meV. Die Aktivierungsenergien der Tetracen-OFETs haben dieselbe Größenordnung. Hier liegen die

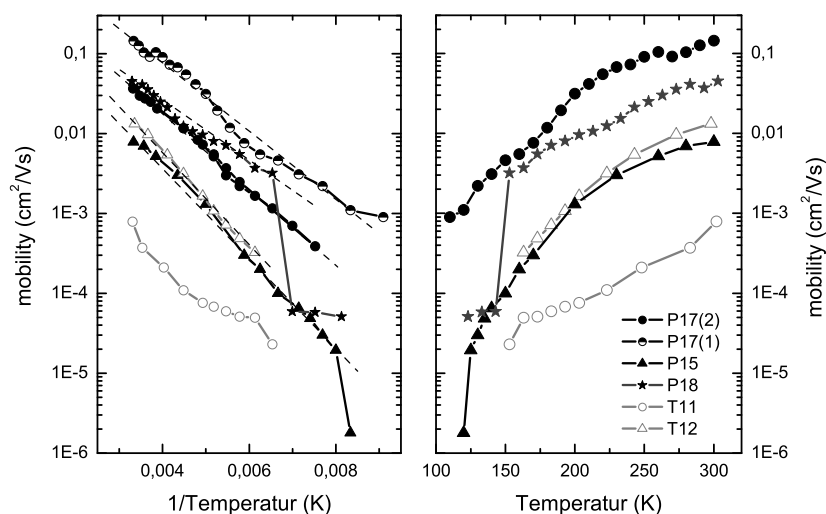


Abbildung 8.19: Temperaturabhängige Feldeffektmobilität von verschiedenen Pentacen- und Tetracen-Transistoren. Links im Arrhenius-Plot gegen die reziproke Temperatur, rechts gegen die Temperatur aufgetragen. Bei den Proben P17 und P15 handelt es sich um Pentacen-Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil. Der Pentacen-Film P18 besitzt einen geringen Bulk-Phasen-Anteil. Der Tetracen-OFET T11 zeigt in den Bragg-Untersuchungen einen sehr kleinen Dünnschicht-Anteil. Bei OFET T12 sind beide Anteile vorhanden. Die Kurve P17(1) wird wegen einer besseren Übersichtlichkeit nur in der rechten Abbildung gezeigt.

Energien zwischen $E_A = 91$ eV und 109 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung² mit Daten aus früheren Veröffentlichungen [77].

Obwohl die Filme unterschiedliche Feldeffekt-Beweglichkeiten über mehrere Größenordnungen aufweisen, ist die Steigung der Geraden und damit die Aktivierungsenergien E_A vergleichbar. Dies bedeutet, dass die Fallentiefen und deren Ursprung ebenfalls vergleichbar sein müssen. Lediglich die Anzahl der Fallen scheint sich zu vergrößern.

Aus dem linearen Verlauf der OFET-Messungen im Arrhenius-Plot (Abbildung 8.19) wird deutlich, dass es sich bei den Filmen um einen einfachen, thermisch aktivierten Transport-Prozess ($\mu(T) = \mu_0$) handelt. Hier werden die Transporteigenschaften der Ladungsträger lediglich durch Störstellen, bzw. durch einzelne Korngrenzen bestimmt. Mit

²Bei Einkristallen ist die Steigung durch den dort vermutlich vorliegenden Bandtransport [115, 9] umgekehrt. Die Mobilität fällt hier mit steigender Temperatur.

steigender Temperatur (höherer Energie) haben es die Ladungsträger einfacher, aus ihren lokalisierten Zuständen heraus zu gelangen und am Ladungstransport teilzunehmen. Daher steigt die Mobilität mit der Erhöhung der Temperatur an. Der umgekehrte Verlauf bei den Pentacen- und Tetracen-Einkristallen [10] deutet auf einen Bandtransport hin. Hier steigt die Mobilität mit sinkender Temperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der einzige limitierende Faktor für den Transport die Gitter-Wechselwirkungen (Phononen) sind. Mit sinkender Temperatur werden diese eingefroren und die Ladungsträger können sich leichter durch das Material bewegen.

Der Verlauf der Mobilitäten der Pentacen-OFETs mit hohem Bulk-Phasen-Anteil (Abbildung 8.19) zeigt einen Sprung zwischen 150 K und 140 K. Dort sinken die Werte um zwei Größenordnungen. Danach setzt sich der lineare Verlauf (Abbildung 8.19 links) mit einer flacheren Steigung fort. Dieser Effekt war zumindest bei den mehrfach (2 Mal) gemessenen OFETs reproduzierbar. Der Sprung der Beweglichkeit um fast zwei Größenordnungen liegt nicht innerhalb der Fehlertoleranz der Messungen und ist somit signifikant. Die Aktivierungsenergie E_A sinkt nach dem Sprung auf Werte im Bereich von 8 meV. Offenbar kommt es zu einem Umordnungsprozess der Bulk-Phase, der das unterschiedliche Verhalten zwischen Filmen mit hohem und mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil erklärt. Dieser Effekt tritt nur bei Top-Kontakt-OFETs auf.

Betrachtet man den Arrhenius-Plot (Abbildung 8.19 links), erhält man für die Probe mit dem geringsten Bulk-Phasenanteil und kleinster Substrattemperatur $T_{Sub} = 293$ K während des Aufdampfens (P17-1) die größte Mobilität. Ursache hierfür könnte der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient von Gold (Au) und Pentacen oder Tetracen sein. Die Wiederholung der Messung (P17-2) macht den anzunehmenden Fehlerbalken der einzelnen Messwerte deutlich. Bei dem zweiten Messdurchgang liegen die Mobilitäten unter der bei $T_{sub} = 334$ K aufgedampften Probe (P17). Die Abweichung liegt hier bei fast 80% zwischen den einzelnen Messungen. Die Messungen bei Raumtemperatur zeigten hier eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit.

Das Verhalten in den Filmen deutet im Gegensatz zu den Einkristallen auf einen thermisch aktivierten Prozess hin. Messungen von Warta *et al.* [115] zeigen in den temperaturabhängigen Beweglichkeitsmessungen von Naphthalin-Kristallen einen Bandtransport. Dies ist auch für die Pentacen- und Tetracen-Kristalle zu erwarten. Hier wurden jedoch keine temperaturabhängigen, elektrischen Messungen an den Kristallen durchgeführt.

9 Ergebnisse und Diskussion der Ellipsometrie an Pentacen- und Tetracen-Dünnsfilmen

Bisherige optische Untersuchungen an den organischen Halbleitern Pentacen und Tetracen berücksichtigten nicht die Morphologie und die unterschiedlichen Polymorphe [70] der Materialien, wie sie nachweislich (Röntgen-, AFM-Untersuchungen) in den aufgedampften Filmen vorliegen.

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen der Phasen liefern unterschiedliche optische Antworten. Ebenso wirken sich die einzeln, aus dem geschlossenen Film herausragenden Strukturen der Bulk-Phase auf das Ergebnis der optischen Messungen aus. Die Ellipsometrie ermöglicht es, diese Effekte bei der Auswertung der Messdaten zu berücksichtigen. Aus diesem Grund ist ein Modell zur Bestimmung der einzelnen dielektrischen Funktionen ϵ der Komponenten des Films aus der gemessenen pseudo-dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ notwendig. Das verwendete Modell wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Die Messungen der Filme wurden mit dem in Kapitel 6.2 beschriebenen VASE Ellipsometer durchgeführt. Dabei wurden die Daten in einem Spektralbereich zwischen 300 und 2300 nm (0,54 bis 4,13 eV) mit einer Auflösung von 3 nm (41 meV) aufgenommen. Für die Sensitivität der Messungen gegenüber der Wachstumsrichtung (senkrecht zur Filmebene) wurde der Einfallswinkel anfänglich in 5° Schritten zwischen 25° und 85° variiert. Da hiermit aber keine zusätzliche Information über die out-of-plane Richtung gewonnen werden konnte, beschränkten sich die späteren Messungen auf die drei Einfallswinkel 55°, 75° und 85°. Die Messung erfolgte im Zentrum des Films (Abbildung 8.14).

9.1 Schichtmodelle der Pentacen-Filme

Für die Auswertung der ellipsometrischen Messdaten wurde das in Abbildung 9.1 gezeigte Schichtmodell verwendet. Es beruht auf den Erkenntnissen der Röntgen- und AFM-Voruntersuchungen.

Die Problematik bei der Wahl eines Modells besteht darin, dass bei der ellipsometrischen Messung einer mehr-komponentigen Probe nicht genügend freie Parameter bestimmt werden, um auf ein eindeutiges Modell schließen zu können. Aus diesem Grund sollte vor der Auswertung eine Vorstellung über den Aufbau des Films bestehen.

Generell ist ein systematisches Vorgehen bei der Auswertung möglich. Mit Kenntnis des Substrates (dielektrische Funktion ϵ , Dicke d) können die optischen Eigenschaften und die Dicke einer einzelnen, darauf aufgetragene Schicht vollständig bestimmt werden. Dieser Schritt kann für jede folgende Schicht wiederholt werden. Bei den untersuchten

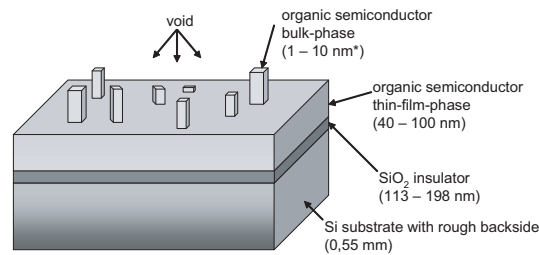


Abbildung 9.1: Schichtaufbau des für die Ellipsometrie herangezogenen Modells. Der Bulk-Film wurde in einem EMA-Modell zusammen mit Luft (void) moduliert.

Proben bilden aber die verschiedenen Schichten so wie die Morphologie des Films eine nicht separierbare Kombination. Aus diesem Grund wurden Filme mit geringem Bulk-Phasen-Anteil (Abbildung 8.5, $T_{Sub} = 295$ K) hergestellt, um die dielektrische Funktion einer Komponente des Films ansatzweise separat bestimmen zu können. Die Einflüsse der Morphologie (Rauigkeit, kein geschlossener Film etc.) kann nur abgeschätzt werden.

Das verwendete Gesamtmodell (Abbildung 9.1) setzte sich wie folgt zusammen: Als Substrat wurde ein Silizium-Wafer mit einer Dicke von 0,55 mm verwendet. Darauf befand sich eine im Durchschnitt 198,8 nm dicke, thermisch aufgebrachte Schicht aus Siliziumdioxid (SiO_2). Beide Materialien wurden im Modell (Abbildung 9.1) einzeln berücksichtigt. Die dielektrischen Funktionen der Materialien Silizium Si [50] und Siliziumdioxid SiO_2 [84] sind aus der Literatur bekannt. Der Wafer war auf der Rückseite angeraut, um Rückseitenreflexe zu vermeiden. Die Dicke der Siliziumdioxid-Schicht wurde im Vorfeld ellipsometrisch bestimmt und bei der Auswertung des später bedampften Wafers konstant gehalten. Es zeigte sich, dass die Schichtdicke eines Wafers keine signifikante Variation im verwendeten Zentralbereich aufwies. Wohingegen der Unterschied von Wafer zu Wafer einer Charge 2 bis 3 nm betrug, was eine Charakterisierung im Vorfeld unumgänglich machte.

Auf diesem definierten Substrat wurde nun im Modell die eigentliche, organische Schicht beschrieben. Diese setzte sich aus einer geschlossenen Schicht für die Dünnschicht-Phase mit einer Dicke zwischen 45 und 60 nm und einer zweiten Schicht, moduliert mit einem EMA-Modell (effective medium approximation, Kapitel 6.5.1), zusammen. Dieses wiederum berücksichtigte eine Mischung des Bulk-Phasen-Materials mit Luft (void) um die Rauigkeit zu beschreiben. Dazu können die beiden Anteile in einem beliebigen Verhältnis gemischt werden. Die Bestimmung des Fitparameters des Mischungsverhältnisses, der später zur Modellanpassung gefittet werden muss, ist jedoch mit den Messergebnissen nur sehr grob zu bestimmen. Die Dicke der bestimmten Bulk-Phase lag hier im Bereich von 5 nm. Der Anteil der Bulk-Phase an der EMA Schicht betrug durchschnittlich 92%. Eine Vermischung der beiden organischen Phasen war im Modell nicht vorgesehen, obwohl diese Möglichkeit, dass die Phasen im Film gemischt auftreten, prinzipiell bestünde. Versuche, beide Phasen untereinander in einer Zwischenschicht aus Bulk- und Dünnschicht-Phase zu

mischen, schlugen auf Grund der geringen Sensitivität gegenüber diesen Parametern fehl. Daher beinhalten die angegebenen Dicken der Bulk-Phase nur die aus dem, als geschlossenen angenommenen Film der Dünfilm-Phase, herausragenden Strukturen (siehe auch Kapitel 9.7).

Beide Phasen wurden mit einem Oszillatormodell (Kapitel 6.5.1) beschrieben. Dieses Modell ermöglicht die einzelnen, optischen Anregungen mit einer Summe von Oszillatoren wiederzugeben. Auf Grund des nicht idealen Materials und der dadurch entstehenden Verbreiterung der Anregungen wurden im vorliegenden Fall gaußförmige Oszillatoren (Gleichung 7.1) für die Beschreibung herangezogen. Die Dünfilm-Phase wurde hier mit vier, die Bulk-Phase mit drei Oszillatoren beschrieben. Unter Verwendung des Modells konnten MSE- (Mean Square Errors) Werte für den Fit einzelner Schichten im Bereich von vier und besser erhalten werden. Dies zeigt eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung des Modell mit den Messdaten. Ein Multi-Sample-Fit von gleichzeitig neun Proben, hergestellt bei unterschiedlicher Substrattemperatur T_{sub} , ergab MSE-Werte im Bereich von 12. Dabei wurden alle Filme mit dem selben Modell und identischen dielektrischen Funktionen für die einzelnen Phasen beschrieben.

Bei den Pentacen-Filmen wurde auf eine zusätzliche Oxidschicht für die Beschreibung des Schichtaufbaus verzichtet, da sich die Oszillatoranregungen (Abbildung 9.15) im untersuchten Energiebereich des Pentacenchinons kaum mit den Anregungen des Pentacens überlagern.

9.2 Optische Spektren der Pentacen-Dünfilme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehr als 20 Pentacen-Filme ellipsometrisch untersucht. Dabei wurde bei der Herstellung der Filme die Substrattemperatur ($T_{sub} = 295$ K bis $T_{sub} = 332$ K) variiert. Die folgenden Abbildungen zeigen die aus den Messungen anhand des Modells (Abbildung 9.1) extrahierten, optische Spektren n und k , jeweils für die Dünfilm- (Abbildung 9.2) und für die Bulk-Phase (Abbildung 9.3). Jeder dieser Filme wurde dabei separat angefittet.

Im wesentlichen unterscheiden sich die Spektren der Filme, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur T_{sub} hergestellt wurden, bei Raumtemperatur kaum voneinander (Abbildung 9.2). Der Anstieg des Brechungsindex n_1 der Dünfilm-Phase hin zu größeren Energien ist auf die nicht berücksichtigte Oxidschicht beziehungsweise auf nicht berücksichtigte Anregungen bei einer höheren Energie zurückzuführen. Der Anstieg hin zu kleineren Energien resultiert vermutlich auf Ungenauigkeiten bei der Modellbeschreibung. Bei einer Modulation mit nur eine Sicht für den gesamten Film, vergrößert sich der Anstieg.

Aus den Messungen der intrinsischen, optischen Eigenschaften der Kristalle (Kapitel 7.1) sind die Anregungen in den jeweiligen kristallographischen Richtungen (a, b, c) bekannt. Durch die unterschiedlichen, energetischen Lagen der Anregungen in den jeweiligen Phasen der Filme (Abbildung 9.2, 9.3) sind die Anregungen jedoch leicht gegenüber denen aus dem Kristall verschoben.

Auf Grund der zufälligen in-plane Orientierung der Kristallite und der damit verbunden

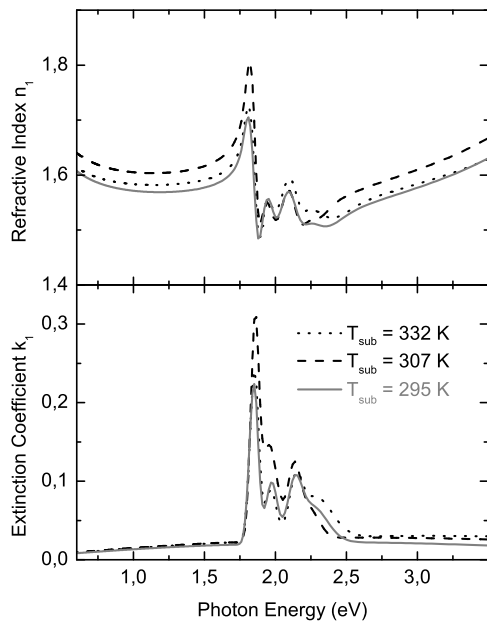


Abbildung 9.2: Optische Konstanten n, k der Pentacen-Dünnschicht-Phase, aufgedampft bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_{sub} : 332 K; 315 K; 295 K).

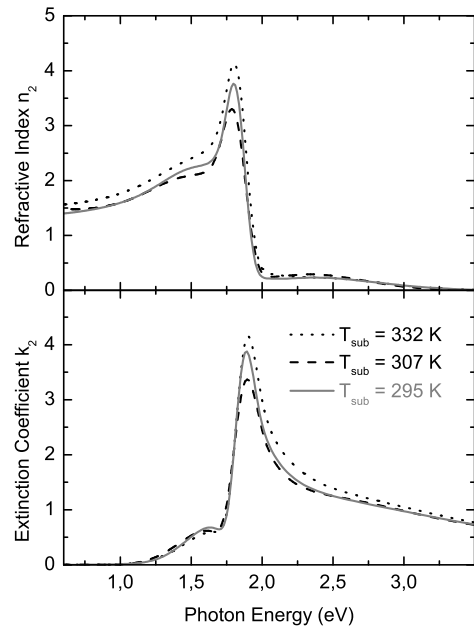


Abbildung 9.3: Optische Konstanten n, k der Pentacen-Bulk-Phase, aufgedampft bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_{sub} : 332 K; 315 K; 295 K).

Mittelung über den Messbereich zeigt das gemessene Spektrum jedoch eine Mischung der Anregungen aus den drei kristallographischen Richtungen des Kristalls. Daher macht eine Auswertung anisotroper Eigenschaften hier keinen Sinn. Für eine uniaxiale Auswertung der optischen Eigenschaften senkrecht zur Filmebene besteht wegen der geringen Sensitivität und der hohen Zahl von freien Fitparametern auf Grund des Mehrschichtsystems nur eine eingeschränkte Möglichkeit. Die Modellbeschreibung der pseudo-dielektrischen Funktion ist aus diesem Grund unter der Annahme von isotropen Eigenschaften jeder Komponente des Mehrschichtsystems durchgeführt worden. Mit der Beschränkung auf eine Schicht ist jedoch eine uniaxiale Auswertung prinzipiell möglich. Dies bedingt jedoch einen Film mit nur einer Phase.

Für die Filme sind in den Abbildungen 9.2 und 9.3 die optischen Eigenschaften in Form des Brechungsindex n und des Absorptionskoeffizienten k angegeben. Dies ist für Filme die übliche Darstellungsform. Zum Vergleich mit den dielektrischen Funktionen ϵ der Kristalle lassen sich diese einfach ineinander umrechnen (Kapitel 6).

Um eventuelle, besonders stark hervortretende Eigenschaften mancher Filme zu relativieren und eine statistische Verteilung zu erhalten, wurden mehrere Filme gleichzeitig mit einem Modell beschrieben. Die Spektren der Dünnsfilm- und der Bulk-Phase aus diesem Multi-Sample-Fit sind in den Abbildungen 9.4 und 9.5 dargestellt. Dabei handelt es sich aber nicht um eine Umrechnung der Daten aus den einzeln gefitteten Filmen. Die Spektren beinhalten durch die Mittelung über viele Proben nur die relevanten Anregungen.

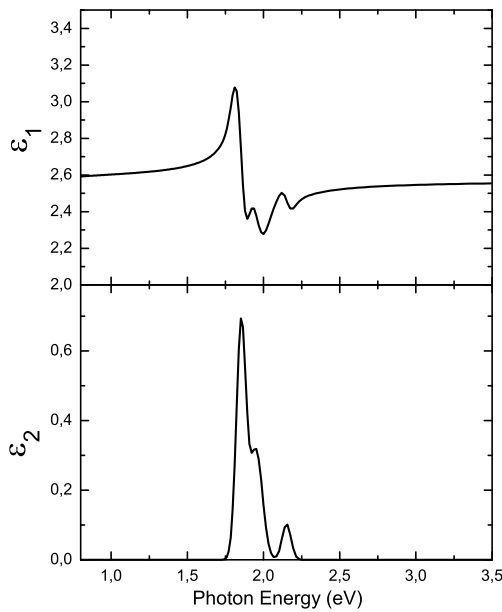


Abbildung 9.4: Dielektrische Funktion der Pentacen-Dünnsfilm-Phase aus Multi-Sample-Fit, aufgedampft auf SiO₂.

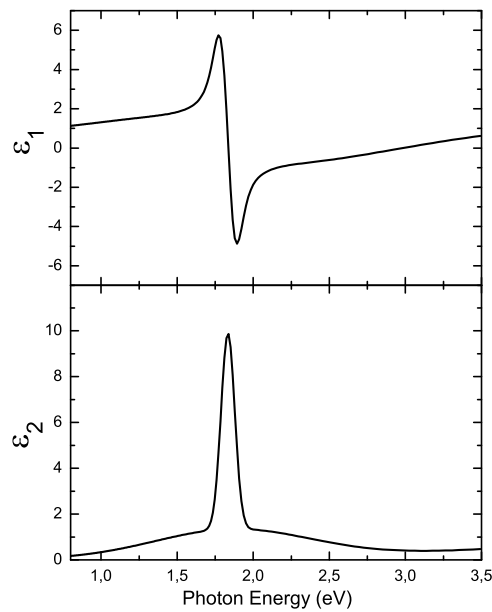


Abbildung 9.5: Dielektrische Funktion der Pentacen-Bulk-Phase aus Multi-Sample-Fit, aufgedampft auf SiO₂.

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Dünnsfilm-Phase hat bei der Energie des ersten Exzitons (1,85 eV) einen Wert von $\epsilon_{2(DFilm)} \approx 0,77$. Im Vergleich hierzu liegt der Wert des Kristalls (1,81 eV) mit $\epsilon_{2(Kristall)} \approx 5$ deutlich höher. Der Wert der Bulk-Phase des Films beim ersten Exziton (1,81 eV) ist hingegen mit $\epsilon_{2(Bulk)} \approx 10$ deutlich zu groß. Diese Überhöhung tritt im gesamten Spektrum auf. Offensichtlich werden die optischen Eigenschaften der Bulk-Phase (Abbildung 9.3) noch stark von der Morphologie des Films beeinflusst, die mit dem Modell nicht ausreichend beschrieben wird. Auch ist der Anteil der Bulk-Phase mit etwa 10% (Kapitel 9.7) an der Gesamtdicke des Films deutlich geringer als der Dünnsfilm-Anteil mit etwa 90%, was zu einer niedrigeren Sensitivität auf

die Bulk-Phase gegenüber der Dünnschicht-Phase führt.

Die Sensitivität gegenüber der Bulk-Phase wird zwar durch den Multi-Sample-Fit (Abbildung 9.5) verbessert, was aber offensichtlich noch nicht ausreicht, um die einzelnen Anregungen im Spektrum zu trennen. Daher zeigt das Spektrum der Bulk-Phase (Abbildung 9.5) lediglich eine starke Anregung mit einem breiten Untergrund.

Die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Bulk-Phase hat auch Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Dünnschicht-Phase (Abbildung 9.4), da alle Komponenten gemeinsam angepasst werden. Während in den Spektren der einzeln gefitteten Proben ein Oszillator bei 2,27 eV mit einer Breite von 0,31 eV (Abbildung 9.6) vorliegt, verschwindet dieser im Spektrum des Multi-Sample-Fits. Lediglich der Oszillator bei 2,14 eV bleibt bestehen. Ein Multi-Sample-Fit unter Einbeziehung dieses Oszillators war jedoch nicht möglich.

Der Brechungsindex $n = 1,5$ ($\epsilon_{1(Film)} \approx 2,25$) der Filme ist außerhalb des Einflusses der Anregungen je nach kristallographischer Richtung mit den Ergebnissen der Kristalle ($\epsilon_{2(Kristall)} \approx 2$ bis 3) vergleichbar.

9.2.1 Optische Anregungen der Pentacen-Filme

Bei den Filmen tritt das erste Exziton der Dünnschicht-Phase (Tabelle 9.1, $c' = 15,5 \text{ \AA}$) bei 1,85 eV auf. Das Exziton der Bulk-Phase ist bei Raumtemperatur um etwa 0,04 eV hin zu geringeren Energien verschoben (Tabelle 9.2). Dies liegt an der dichteren Packung der Kristallstruktur der Bulk-Phase ($c' = 14,4 \text{ \AA}$). Die erste exzitonische Anregung der Bulk-Phase des Films (1,81 eV) kommt derer im Kristall (Tabelle 7.1, $c' = 14,1 \text{ \AA}$) mit 1,82 eV sehr nahe. Die Kristallstruktur der Filme unterscheidet sich jedoch in ihrem Kristallebenenabstand in c' -Richtung von denen des Einkristalls. Der Grund hierfür liegt im Einfluss des Substrates auf die Bildung der Kristallite. Auch wenn der Einfluss des Substrates durch eine erste liegende Monolage, die eine Art Wetting-Layer bildet kompensiert werden soll [49].

Ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Kristallstrukturen ist zu erkennen, dass es sich bei der Dünnschicht-Phase um eine Mischung der Anregungen aus der a -Richtung des Kristalls (1,97 eV, 2,12 eV und 2,18 eV) so wie der b -Richtung (1,82 eV, 1,85 eV, 2,10 eV, 2,12 eV) handelt. Eine direkte Mischung dieser Oszillatoren der jeweiligen kristallographischen Richtungen in einem EMA-Modell war für die Anregungen in der Filmebene allerdings nicht ohne weiteres möglich. Lediglich die energetische Lage der Oszillatoren stimmt überein. Breite und Intensität weichen jedoch ab, was auf die Beeinflussung der Messung durch die Morphologie zurückzuführen ist. Ein Einfluss der kristallographischen c -Richtung kann nicht ausgeschlossen, allerdings auch nicht zweifelsfrei belegt werden, da diese den Anregungsenergien der b -Richtung entsprechen.

Wie bei den Kristallen folgt im Spektrum der Dünnschicht-Phase dem ersten Exziton bei 1,85 eV eine Anregung bei 1,95 eV. Diese resultiert aus dem zu erwartenden Davydov-Splitting (0,13 eV) im Kristall. Da es sich aber bei den Spektren der Filme um eine Überlagerung verschiedener kristallographischer Richtungen handelt, geht die Information über die Polarisation dieses Übergangs verloren. Die Aufspaltung in der Dünnschicht-Phase beträgt 0,1 eV.

Gefolgt wird diese Anregung von einem breiten Oszillator bei 2,12 eV, der wie bei den Kristallen auf die Bandanregung zurückzuführen ist. Die Breite des gefitteten Oszillators liegt mit 0,46 eV unter der Breite des Oszillators (0,57 eV) in *a*-Richtung des Kristalls. Wiederum wird dieser Oszillator von einem zweiten, wesentlich schmäleren Peak bei 2,11 eV überlagert. Dieser stimmt unter Berücksichtigung der Verschiebung durch die unterschiedlichen Kristallstrukturen in den Filmen und den Kristallen mit der ermittelten Energie (2,12 eV) aus den Kristallen überein.

Das Spektrum der Bulk-Phase wird stark durch die Morphologie des Films beeinflusst und verändert. Im Wesentlichen können daher nur Aussagen über die Hauptanregung (erstes Exziton bei 1,81 eV (350 K), Tabelle 9.2) getroffen werden. Die in der Dünnsfilm-Phase ersichtlichen Band-Anregungen so wie weitere Peaks sind nur bedingt erkennbar.

9.3 Tieftemperatur-Messungen an Pentacen-Dünnsfilmen

Temperaturabhängige Feldeffekt-Messungen lieferten im Vorfeld bereits wichtige Informationen über Transportprozesse in den organischen Halbleitern. Über den Verlauf der Ladungsträger-Mobilität $\mu(T)$ hin zu tiefen Temperaturen konnte die Aktivierungsenergie berechnet und auf die Art des Transportes geschlossen werden. Bei etwa 150 K zeigten die Messkurven (Abbildung 8.19) einen Sprung der Mobilität für Pentacen-Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil (Abbildung 8.5). Filme mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil (Abbildung 8.19) wiesen dieses Verhalten jedoch nicht auf.

Die ellipsometrischen Untersuchungen sind in der Lage, den Einfluss der beiden Phasen getrennt voneinander zu betrachten. Um einen Unterschied zwischen den Proben erkennen zu können, wurde jeweils ein Film mit hohem und mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil (Röntgenuntersuchung) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4 und 400 K ellipsometrisch untersucht.

9.3.1 Filme mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil

Der verwendete Film wurde bei einer Substrattemperatur T_{Sub} von 295 K mit einer Aufdampftrate von 0,1 nm/s aufgedampft. Die ellipsometrische Charakterisierung ergab eine Gesamtdicke des Films von 73,8 nm. Eine spätere Röntgen-Untersuchung zeigte hier einen sehr geringen Bulk-Phasen-Anteil.

Die Ψ - und Δ -Spektren der gemessenen Temperaturen wurden mit nicht gekoppelten optischen Konstanten und Dicken der Phasen für die jeweilige Temperatur angefitet. Insgesamt wurden Temperaturen in 50 K Schritten zwischen 350 K und 5 K (5 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K, 350 K) aufgenommen.

Die optischen Konstanten n und k der Probe mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil sind für die Dünnsfilm-Phase in Abbildung 9.6 und für die Bulk-Phase in Abbildung 9.7 jeweils in einem Spektralbereich von 1,5 eV bis 2,5 eV dargestellt.

Die aus dem Fit erhaltenen Werte der Oszillatoren sind für die Dünnsfilm-Phase in Tabelle 9.1, die der Bulk-Phase in Tabelle 9.2 dargestellt. Bei der Bulk-Phase wurde

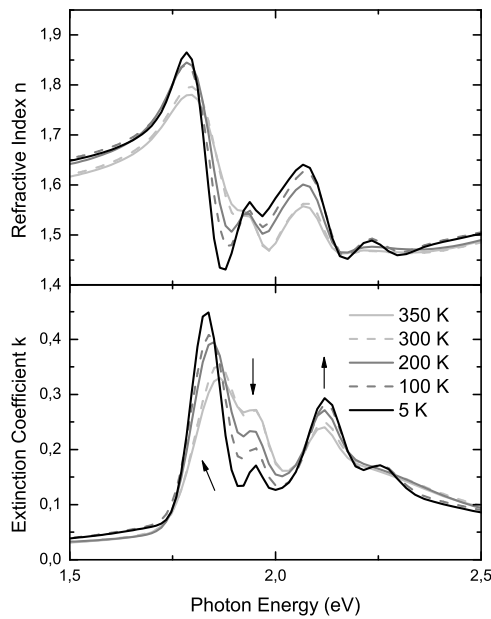


Abbildung 9.6: Temperaturabhängige Messung der optischen Konstanten n, k der Dünnschicht-Phase eines Pentacen-Films mit niedrigem Bulk-Phasenanteil.

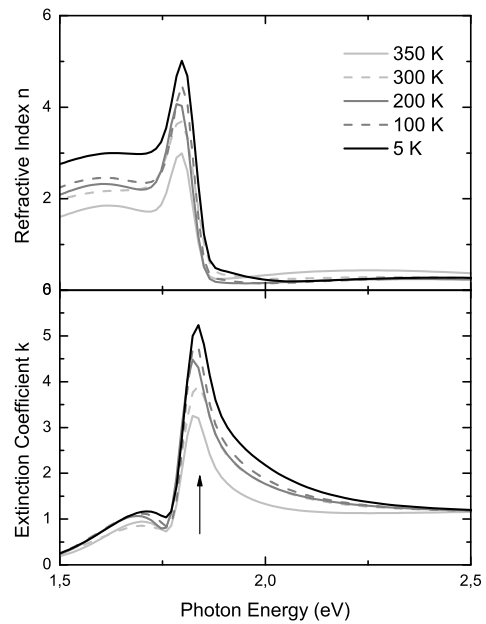


Abbildung 9.7: Temperaturabhängige Messung der optischen Konstanten n, k der Bulk-Phase eines Pentacen-Films mit geringem Bulk-Phasenanteil.

lediglich auf Grund der geringen Auflösung die Hauptanregung bei 1,81 eV (350 K) für eine detaillierte Betrachtung ausgewählt.

Für sinkende Temperaturen zeigen die einzelnen Peaks unterschiedliches Verhalten. Das erste Exziton der Dünnschicht-Phase (1,85 eV bei 350 K) wird erwartungsgemäß schmaler und verschiebt sich kontinuierlich um maximal 0,03 eV in Richtung niedrigerer Energien (1,82 eV bei 5 K). Die Intensität steigt dabei an (Abbildung 9.11 b). Das Verhalten wird generell durch die Pfeile in den Abbildungen der Spektren wiedergegeben.

Die Anregung bei 1,95 eV (350 K), welche der Mischung der Davydov-Komponenten in b - und c -Richtung des Kristalls entspricht (Abbildung 7.2), verändert sich energetisch nicht signifikant mit sinkender Temperatur. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Anregungen bei 1,85 eV und 1,95 eV entspricht der Davydov-Aufspaltung, beschrieben in Kapitel 2.2.1. Diese Aufspaltung vergrößert sich von 0,1 eV bei 350 K auf 0,13 eV bei 5 K (Abbildung 9.10 a), wobei dies ausschließlich auf die energetische Verschiebung des ersten Exzitons der Dünnschicht-Phase zurückzuführen ist. Die Ursache dieser Aufspaltung liegt in der unterschiedlichen Symmetrie, verursacht durch mindestens zwei,

	E_n (eV)	A_n	Δ_n (eV)
350 K	1,85	0,89	0,11
	1,95	0,34	0,07
	2,11	0,23	0,08
	2,13	0,35	0,46
300 K	1,85	0,92	0,12
	1,95	0,35	0,06
	2,11	0,25	0,08
	2,13	0,36	0,47
250 K	1,84	0,97	0,11
	1,95	0,31	0,06
	2,11	0,29	0,08
	2,13	0,37	0,46
200 K	1,83	1,09	0,11
	1,95	0,31	0,06
	2,11	0,32	0,08
	2,14	0,38	0,45
150 K	1,83	1,21	0,10
	1,95	0,30	0,06
	2,11	0,37	0,08
	2,13	0,39	0,44
100 K	1,83	1,28	0,10
	1,95	0,27	0,05
	2,11	0,40	0,08
	2,13	0,39	0,43
50 K	1,82	1,21	0,09
	1,95	0,23	0,05
	2,11	0,42	0,07
	2,14	0,38	0,39
5 K	1,82	1,20	0,09
	1,95	0,22	0,04
	2,11	0,44	0,07
	2,14	0,38	0,39

Tabelle 9.1: Fit der Anregungen der in Abbildung 9.6 gezeigten temperaturabhängigen Messung der Dünnfilm-Phase anhand von Oszillatoren. Die Anregungsenergie des Exzitons bei 1,85 eV liegt etwa 0,04 eV höher als in der Bulk-Phase des Films bzw. im Kristall. Dies ist auf eine weniger dichte Packung der Moleküle zurückzuführen.

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n(\text{eV})$
350 K	1,81	12,96	0,05
300 K	1,81	18,50	0,05
250 K	1,81	23,13	0,05
200 K	1,81	24,86	0,05
150 K	1,81	25,18	0,04
100 K	1,81	28,80	0,04
50 K	1,82	32,80	0,05
5 K	1,82	33,70	0,05

Tabelle 9.2: Fit der am stärksten betonten Anregungen, der in Abbildung 9.7 gezeigten temperaturabhängigen Messung der Bulk-Phase anhand von Oszillatoren. Die Anregungsenergie des Exzitons der Bulk-Phase bei 1,81 eV entspricht in etwa der des Kristalls.

nicht translationssymmetrisch zueinander ausgerichteten Moleküle in der Einheitszelle des Kristalls. Verändert sich die Kristallstruktur, also der Abstand zwischen benachbarten Molekülen durch eine thermische Ausdehnung, kommt es in diesem Zusammenhang auch zu einer Änderung der Aufspaltung zwischen den prinzipiell unterschiedlich polarisierten Anregungen. Die Information der Polarisation geht hier allerdings auf Grund der zufälligen in-plane Orientierung der einzelnen Kristallite verloren.

Der Peak bei 2,11 eV zeigt eine kontinuierliche Erhöhung der Amplitude mit sinkender Temperatur. Die energetische Lage bleibt nahezu konstant. Die Breite des Oszillators ändert sich ebenfalls nicht mit der Temperatur.

Ebenso bleibt die Lage des Oszillators der Bandanregung bei 2,13 eV (350 K) konstant. Die Breite selber wird allerdings geringer. Hat der Oszillator bei 350 K noch eine Breite von 0,46 eV, sinkt diese auf 0,39 eV bei tiefen Temperaturen (5 K). Die Verschmälerung ist zu erwarten, da sich mit sinkender Temperatur die vibronischen Anteile der Anregung vermindern. Die Amplitude steigt hingegen leicht an.

Obwohl die Röntgen-Untersuchungen einen geringen Bulk-Anteil vorhersagen, ist dieser laut der ellipsometrischen Charakterisierung meist, wenn auch mit geringerem Anteil, vorhanden.

Das Spektrum der Bulk-Phase konnte wiederum nur in Hinsicht auf die Hauptanregung (erstes Exziton) ausgewertet werden. Auch hier wäre auf Grund der hohen Anzahl von nicht genau bestimmbar Fitparametern so wie der strukturellen Eigenschaften der Probe eine detailliertere Aussage rein spekulativ. Die erste Anregung (Exziton) findet sich bei 1,81 eV (Tabelle 9.2 350 K). Damit liegt sie wiederum etwa 0,04 eV unter der Anregung der Dünnschicht-Phase (Tabelle 9.1), was auf ihren tatsächlichen Bulk-Phasen-

Ursprung hindeutet. Mit sinkender Temperatur ist eine nicht signifikante Verschiebung zu höheren Energien (1,82 eV) erkennbar. Die Amplitude steigt mit Verringerung der Temperatur deutlich an (Abbildung 9.11 a). Die unerwartete Verbreiterung des Peaks liegt vermutlich an der Überlagerung mit einer hier nicht berücksichtigten Anregung.

9.3.2 Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil

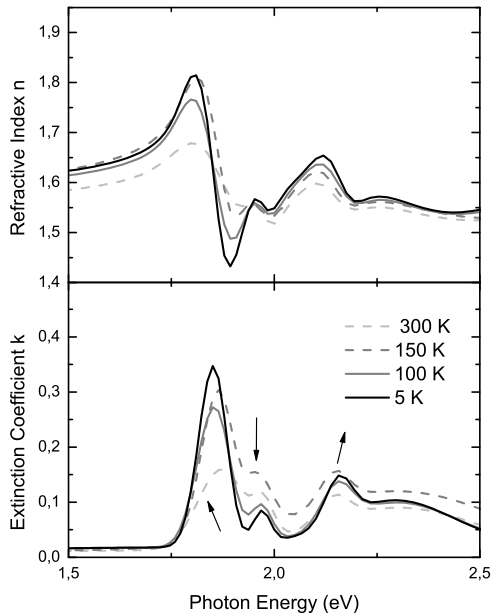


Abbildung 9.8: Temperaturabhängige Messung der optischen Konstanten n, k der Dünnschicht-Phase eines Pentacen-Films mit hohem Bulk-Phasenanteil.

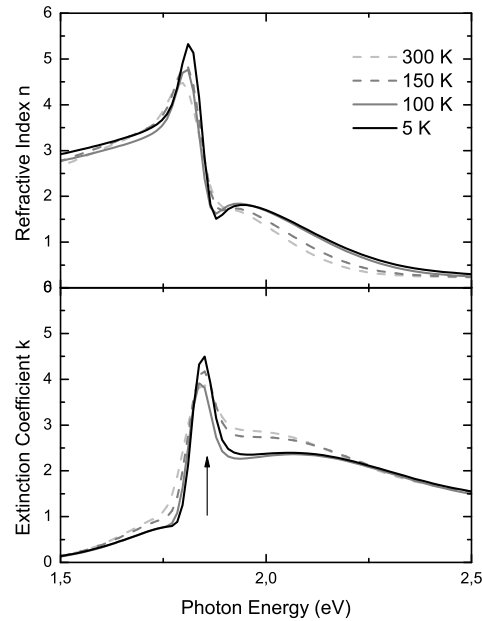


Abbildung 9.9: Temperaturabhängige Messung der optischen Konstanten n, k der Bulk-Phase eines Pentacen-Films mit hohem Bulk-Phasenanteil.

Der Film mit hohem Bulk-Phasen-Anteil wurde bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 332$ K und einer Aufdampftrate von $0,15$ nm/s aufgedampft. Die Gesamtdicke des Films betrug $50,7$ nm. Die Mobilität lag bei $1,34 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die ellipsometrische Auswertung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei dem Film mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil.

Die Spektren der Dünnschicht-Phase sind in Abbildung 9.8 so wie die Oszillatoren der Anregungen in Tabelle 9.3 für Temperaturen zwischen 300 K und 5 K (5 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K) angegeben. Die Spektren der Bulk-Phase sind in Abbildung 9.9 dargestellt. Der Oszillator der Hauptanregung aus der Bulk-Phase ist in Tabelle 9.4

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n (\text{eV})$
300 K	1,87	0,40	0,13
	1,97	0,19	0,06
	2,14	0,15	0,09
	0,27	0,19	0,31
250 K	1,86	0,48	0,12
	1,97	0,21	0,06
	2,14	0,17	0,09
	2,28	0,20	0,30
200 K	1,86	0,55	0,11
	1,97	0,22	0,06
	2,14	0,17	0,09
	2,28	0,21	0,31
150 K	1,86	0,79	0,09
	1,96	0,27	0,07
	2,14	0,19	0,09
	2,30	0,26	0,42
100 K	1,85	0,80	0,09
	1,97	0,20	0,06
	2,15	0,21	0,08
	2,30	0,23	0,32
50 K	1,85	0,87	0,09
	1,97	0,17	0,05
	2,15	0,23	0,08
	2,30	0,21	0,29
5 K	1,85	0,95	0,08
	1,97	0,16	0,05
	2,16	0,23	0,07
	2,30	0,21	0,27

Tabelle 9.3: Fit der Anregungen der in Abbildung 9.3 gezeigten temperaturabhängigen Messung der Dünnschicht-Phase anhand von Oszillatoren.

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n(\text{eV})$
300 K	1,82	17,50	0,07
250 K	1,82	19,60	0,06
200 K	1,83	22,56	0,06
150 K	1,82	13,36	0,05
100 K	1,83	22,10	0,05
50 K	1,83	26,78	0,05
5 K	1,83	29,52	0,04

Tabelle 9.4: Fit der stärksten Anregungen der in Abbildung 9.9 gezeigten temperaturabhängigen Messung der Bulk-Phase anhand von Oszillatoren.

für die unterschiedlichen Temperaturen aufgelistet.

Die gesamten Spektren sind in Bezug auf den Film mit niedrigerem Bulk-Phasen-Anteil um etwa 0,017 eV hin zu größeren Energien verschoben. Dieser Effekt tritt nur bei der Messung im Kryostaten auf. Messungen außerhalb zeigen hingegen für die Probe keine derartige Verschiebung. Dort stimmen die Energien der Anregungen mit denen aus dem vorherigen Film mit niedrigem Bulk-Phasenanteil überein. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Offenbar handelt es sich aber um keine Eigenschaft der Probe, sondern muss einem Fehler bei der Messung zugerechnet werden. Da sich der Effekt aber gleichmäßig auf alle Spektren auswirkt, kann die Probe dennoch ausgewertet werden.

Das Verhalten des ersten Exzitons im Spektrum (Abbildung 9.8) bei 1,87 eV (300K) ist nahezu identisch zu dem Film mit geringem Bulk-Phasenanteil. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Lage um 0,02 eV von 1,87 eV bei 300 K zu 1,85 eV bei 5 K. Der Peak wird mit sinkender Temperatur schmaler und die Amplitude steigt ebenfalls an (Abbildung 9.11 b).

Die Davydov-Aufspaltung zwischen dem ersten Exziton und dessen Davydov-Komponente (1,97 eV, 300 K) liegt für diesen Film zwischen 0,1 eV (300 K) und 0,12 eV (5 K) (Abbildung 9.10 a). Damit entspricht dies ebenfalls den Ergebnissen aus den Untersuchungen des Films mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil. Auch hier ist keine energetische Verschiebung der Davydov-Komponente zu verzeichnen. Mit sinkender Temperatur steigt die Amplitude des Peaks von 0,19 (300 K) allerdings leicht bis zu einem Maximalwert von 0,27 bei einer Temperatur von 150 K an (Abbildung 9.10 b). Danach fällt diese bis auf einen Wert von 0,17 (5 K) ab.

Die Amplitude der Anregung bei 2,14 eV (300 K) erhöht sich kontinuierlich wie bei dem Film mit geringem Bulk-Phasen-Anteil mit sinkender Temperatur von 0,19 (300 K) auf 0,23 (5 K). Die energetische Lage ändert sich leicht ab etwa 150 K um 0,02 eV hin zu höheren Energien. Die Breite des Oszillators sinkt kontinuierlich von 0,09 eV (300 K) auf 0,07 eV bei 5 K.

Die Lage des Oszillators der Bandübergänge bei 2,27 eV (300 K) verschiebt sich leicht mit sinkender Temperatur zu höheren Energien (2,30 eV bei 5 K). Wie der Oszillator der Davydov-Komponente steigt die Amplitude des Oszillators der Bandübergänge mit sinkender Temperatur zuerst von 0,19 auf 0,26 an, bevor er ab 150 K wieder auf 0,21 abfällt. Der Oszillator wird mit Ausnahme der 100 K und 150 K Messung von 300 K bis 5 K langsam schmaler.

Die Hauptanregung der Bulk-Phase bei 1,82 eV (Abbildung 9.9) ändert ihre energetische Lage mit sinkender Temperatur wie bei den Filmen mit niedrigem Bulk-Phasenanteil nicht. Allerdings ist eine kontinuierliche Abnahme der Breite von 0,07 eV (300 K) hin zu 0,04 eV (5 K) zu verzeichnen. Die Amplitude steigt mit sinkender Temperatur an (Abbildung 9.11 a). Ausgenommen ist hier die Amplitude bei 150 K.

9.3.3 Unterschiede zwischen Filmen mit hohem und niedrigem Bulk-Phasen-Anteil

In Abbildung 9.10 a) ist der Verlauf der Davydov-Aufspaltung der beiden untersuchten Filme aus der Dünnsfilm-Phase dargestellt. Während der Film mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil eine kontinuierliche Vergrößerung der Aufspaltung mit abnehmender Temperatur zeigt, kommt es bei dem Film mit hohem Bulk-Phasen-Anteil zu einer abrupten Verkleinerung bei etwa 150 K.

Die Davydov-Aufspaltung ist sehr stark von der Kopplung zwischen den translationsin-äquivalenten Molekülen der Einheitszelle abhängig, was ein Indiz für eine Umstrukturierung im Kristall ist. Da nur die Dünnsfilm-Phase hinsichtlich der Aufspaltung untersucht werden konnte, wurde die Veränderung hier entweder durch die Anwesenheit der Bulk-Phase oder einem damit verbundenen Effekt initialisiert. Eine weitere Ursache könnte sein, dass die optischen Konstanten der beiden Phasen durch das Modell nicht vollständig getrennt wurden. Eine Veränderung in der Bulk-Phase würde sich somit auch im Spektrum der Dünnsfilm-Phase widerspiegeln.

Die Amplitude des ersten Exzitons in der Dünnsfilm-Phase zeigt bei beiden Filmen einen ähnlichen, kontinuierlichen Verlauf mit der Temperatur (Abbildung 9.11). Auch liefert das Spektrum der Dünnsfilm-Phase keinen Anhaltspunkt für eine Mischung der beiden Phasen. Eine intrinsische Veränderung der Dünnsfilm-Phase scheidet damit aus. Der Unterschied zwischen den Amplituden der beiden Filme liefert letztlich den Fehler bei der Betrachtung, da sich diese nicht unterscheiden sollten.

Würde es sich um eine intrinsische Eigenschaft der Bulk-Phase handeln (Phasenumwandlung), müsste der Verlauf der Oszillator-Amplituden des ersten Exzitons (Abbildung 9.11 a) auch bei Filmen mit niedrigem Bulk-Phasen-Anteil beeinflusst werden. Dies scheint jedoch ebenfalls nicht der Fall zu sein. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Effekt um eine Änderung der Morphologie oder eine Verspannung des gesamten Filmes handelt. Der höhere Anteil der Bulk-Phase wäre damit Auslöser für eine derartige Veränderung.

Sowohl die ellipsometrischen, als auch die elektrischen Charakterisierungen zeigten, dass der Effekt reversibel ist. Dies spricht auch eher gegen eine Phasenumwandlung, da

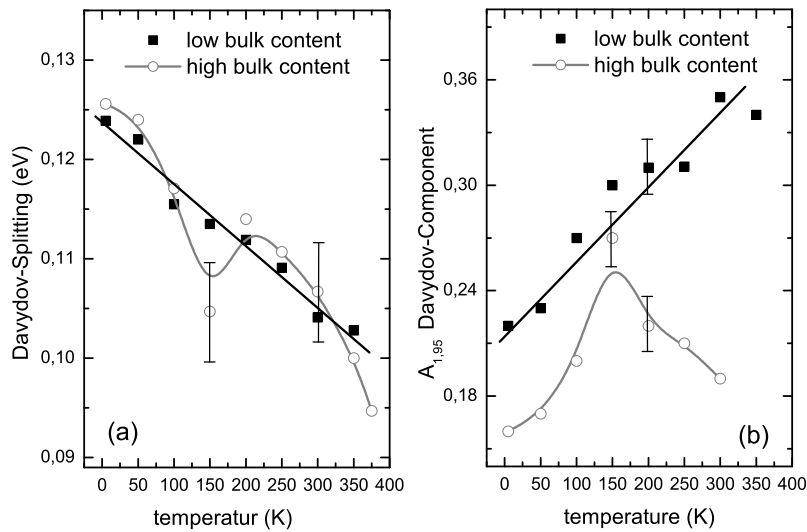


Abbildung 9.10: a) Davydov-Aufspaltung im Vergleich zwischen Filmen mit niedrigem und hohem Bulk-Phasen-Anteil von 375 K bis 5 K, b) Amplitude der gefitteten Oszillatoren der Davydov-Komponenten bei Filmen mit hohem und niedrigem Bulk-Phasen-Anteil für Temperaturen zwischen 350 K und 5 K.

der bei höheren Temperaturen (zwischen 300 K und 400 K) beobachtete Prozess nach Mattheus *et al.* [71] irreversibel ist.

Die temperaturabhängigen, ellipsometrischen Messungen zeigen somit in Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen, elektrischen Messungen eine Veränderung der Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil bei etwa 150 K. Da es sich aber weder um eine intrinsische Eigenschaft der Bulk- noch der Dünnschicht-Phase zu handeln scheint, könnte der Effekt in der Beschaffenheit der Filme liegen. Eine Klärung kann hier nur eine temperaturabhängige ellipsometrische Messung der intrinsischen, optischen Eigenschaften der Einkristalle liefern. Diese ist jedoch bisher noch nicht durchgeführt worden.

9.4 Schichtmodelle der Tetracen-Filme

Die Ergebnisse der Tetracen-Kristalle haben gezeigt, dass sich an der Oberfläche eine Oxidschicht bildet. Um diese zu beschreiben, wurde das Modell (Abbildung 9.12) bei den Tetracen-Filmen um eine zusätzliche Tetracenchinon-Schicht erweitert. Die dielektrische Funktion der Tetracenchinon-Schicht wird in Kapitel 9.6.1 näher beschrieben. Da die Anregungen des Tetracenchinons sich mit denen des Tetracens überlagern, ist dieser

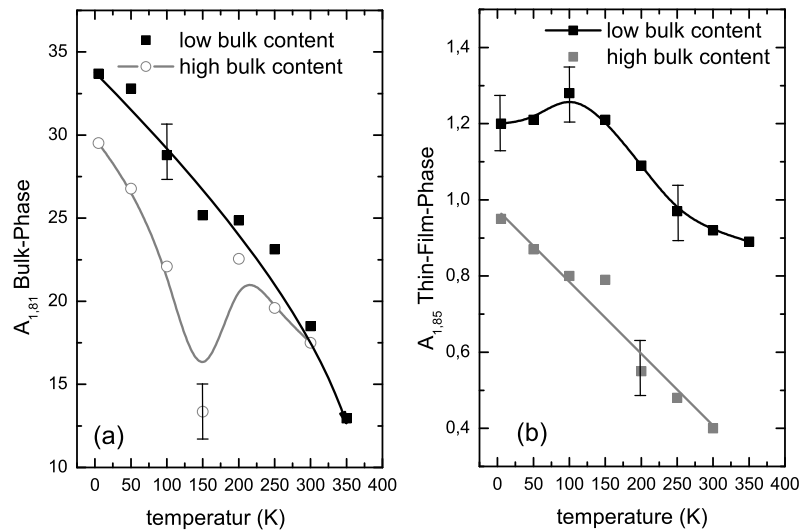


Abbildung 9.11: a) Verlauf der Amplitude der gefitteten Oszillatoren des ersten Exzitons in der Bulk-Phase für Pentacen-Filme mit niedrigem und hohem Bulk-Phasen-Anteil. b) Verlauf der Amplitude der gefitteten Oszillatoren des ersten Exzitons in der Dünnschicht-Phase für Filme mit niedrigem und hohem Bulk-Phasen-Anteil.

Schritt zur Bestimmung der dielektrischen Funktion der Dünnschicht- und der Bulk-Phase zwingend notwendig.

Die Aufteilung der gemessenen, pseudo-dielektrischen Funktionen $\hat{\epsilon}$ in die Anteile ϵ einzelner Komponenten der Tetracen-Filme stellte sich auf Grund der höheren Anzahl freier Fitparameter als deutlich schwieriger im Vergleich zu den Pentacen-Filmen heraus.

Zu dem Pentacen-Modell unterscheidet sich das Modell bei den Tetracen-Filmen nur in Hinsicht auf die Beschreibung der Morphologie (Rauigkeit) des Films. Um die Oberflächenstruktur in das Modell mit einzubeziehen, wurde eine EMA-Schicht mit der Quinone-Komponente und void (Luft) angenommen. Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten lag zwischen Chinon (40 %) und Luft (60%). Unter dieser EMA-Schicht befanden sich die beiden, nun als geschlossen angenommene Bulk- und Dünnschicht-Schicht.

Um eine dieser Phasen separat vermessen zu können, wurde die Aufdampfrate so gewählt, dass Filme mit sehr geringem Dünnschicht-Phasen-Anteil (Abbildung 8.7) entstanden. Mit Kenntnis des Substrates konnte auf diese Weise die dielektrische Funktion ϵ_{Bulk} der Bulk-Phase bestimmt werden. Generell ist aber bei diesem Vorgehen zu beachten, dass die optischen Eigenschaften auch von den morphologischen Bedingungen des Films abhängen. Diese können sich unterscheiden, wenn beide Phasen zusammen auftreten.

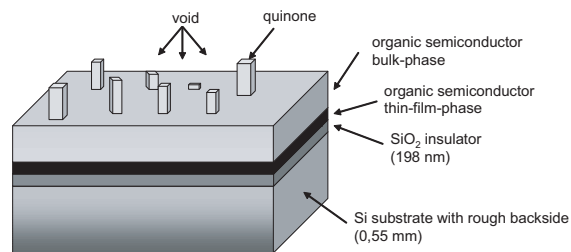


Abbildung 9.12: Schichtaufbau des für die Ellipsometrie an Tetracen herangezogenen Modells.

Zur Auswertung der Messungen wurden zehn Filme mit unterschiedlichem Bulk-Phasenanteil (Abbildung 8.7) in einem Multi-Sample-Fit gleichzeitig angefitet und die dielektrische Funktion der Dünnsfilm-Phase bestimmt, während die dielektrischen Funktionen des Chinons und der Bulk-Phase konstant gehalten wurden. Zur Anpassung wurde anschließend die Bulk-Phase in eingeschränktem Umfang (Begrenzung der Variation einzelner Parameter) ebenfalls angefitet.

9.5 Optische Spektren der Tetracen-Dünnsfilme

Die extrahierten Spektren der Dünnsfilm- so wie der Bulk-Phase aus dem Multi-Sample-Fit der Tetracen-Filme sind in den Abbildungen 9.13 und 9.14 dargestellt.

Das Spektrum der Bulk-Phase zeigt deutlich mehr Einzelheiten als bei den Pentacen-Filmen. Dies liegt an der deutlich besseren Anpassung des Spektrums durch die Filme mit geringem Dünnsfilm-Phasen-Anteil (Aufdampfpraten < 1 nm/s). Dort betrug der Dicken-Anteil der Bulk-Phase etwa 40 % des Gesamtfilms. Im weiteren bestand der Film vorwiegend aus Tetracenchinon, dessen dielektrische Funktion als bekannt angenommen wurde. Der Dicken-Anteil der Dünnsfilm-Phase war mit 5 % der Gesamtdicke vergleichbar zu dem Anteil der Bulk-Phase im Pentacen-Film. Wegen der geringeren Sensitivität gegenüber dem kleinen Anteils sind im Spektrum der Tetracen-Dünnsfilm-Phase weniger Anregungen auflösbar.

Die Anpassung der optischen Spektren erfolgte ebenfalls mit Oszillatoren. Dabei wurden zwei Oszillatoren für die Dünnsfilm-Phase und vier für die Bulk-Phase verwendet. Die entsprechenden Daten der Oszillatoren sind in Tabelle 9.5 aufgelistet. Sie zeigen mit kleinen Abweichungen (0,02 eV bis 0,13 eV) eine Mischung der aus den Einkristallen erwarteten Anregungen (2,37 eV (a), 2,45 eV (b), 2,61 eV (b) und 2,9 eV (b)) der einzelnen, kristallographischen Richtungen.

Die Werte des Brechungsindex n liegen ebenfalls vergleichbar mit den Pentacen-Filmen bei etwa $n = 1,5$ ($\epsilon_1 \approx 2,25$) für die Tetracen-Dünnsfilm-Phase (bei einer Energie von 1,7 eV) und $n = 1,5$ ($\epsilon_1 \approx 2,25$) für die Bulk-Phase. Damit liegen die Werte unterhalb derer aus den Kristallmessungen, was als realistischer angesehen werden kann.

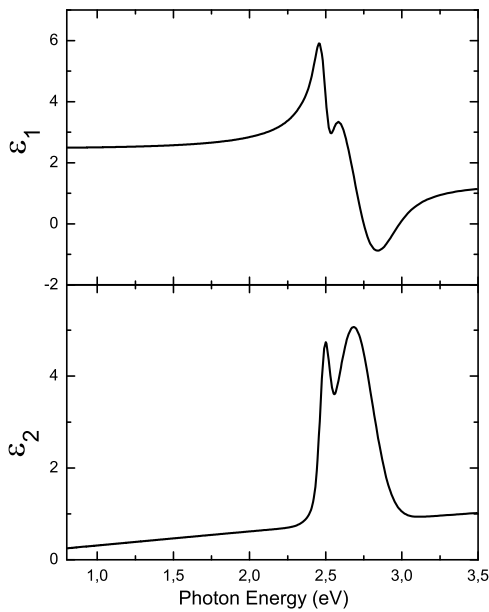


Abbildung 9.13: Dielektrische Funktion der Tetracen-Dünnschicht-Phase, aufgedampft auf SiO_2 .

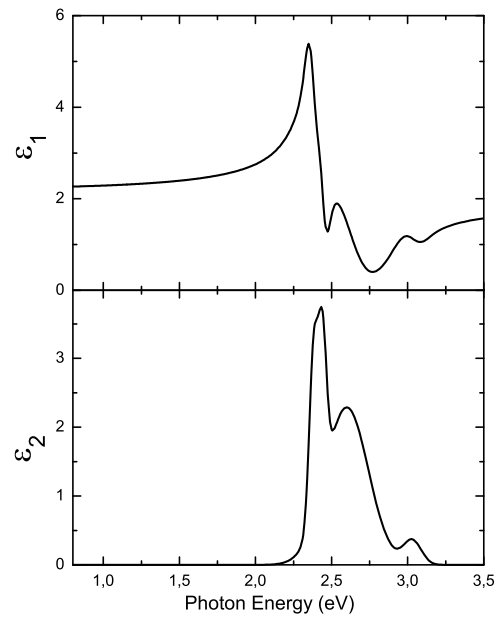


Abbildung 9.14: Dielektrische Funktion der Tetracen-Bulk-Phase, aufgedampft auf SiO_2 .

9.5.1 Optische Anregungen der Tetracen-Filme

Generell liegen die Anregungen erwartungsgemäß bei einer höheren Energie als beim Pentacen [89]. Das erste Exziton ist in der Dünnschicht-Phase bei 2,49 eV (Tabelle 9.5) zu finden. In der Bulk-Phase liegt es bei etwa 2,38 eV (Tabelle 9.5). Die energetische Lage stimmt somit innerhalb einer Abweichung von etwa $\pm 0,01$ eV mit den Werten aus dem Kristall überein (2,37 eV). Die bessere Übereinstimmung als bei Pentacen war zu erwarten, da die Daten der Bulk-Phase denen des Kristalls auf Grund der vergleichbaren Packungsdichte näher kommen als die der Dünnschicht-Phase.

In der Dünnschicht-Phase wird die exzitonische Anregung (2,49 eV) nur noch von einem breiten Peak bei 2,68 eV gefolgt. Auf Grund der geringen Sensitivität der Messung gegenüber dem kleiner Schichtanteil und der großen Anzahl an freien Fitparametern bei der Auswertung können die dort vorkommenden Anregungen nicht weiter aufgelöst und angepasst werden.

Die im Kristall erhaltene Davydov-Komponente bei 2,45 eV in a - und c -Richtung findet sich somit in der Dünnschicht-Phase nicht wieder. In der Bulk-Phase liegt der Oszillator der Davydov-Komponente bei 2,44 eV. Damit beträgt die Davydov-Aufspaltung in der Bulk-Phase 0,06 eV und ist damit 0,2 eV geringer als im Kristall.

	$E_n(\text{eV})$	A_n	$\Delta_n(\text{eV})$
Bulk-Phase	2,38	2,43	0,06
	2,44	2,21	0,06
	2,60	2,29	0,33
	3,03	0,35	0,13
Dünnschicht-Phase	2,49	2,62	0,07
	2,68	4,25	0,29

Tabelle 9.5: Fit der Anregungen der in Abbildung 9.14 gezeigten Bulk- und in Abbildung 9.5 gezeigten Dünnschicht-Phase des Tetracen-Films anhand von Oszillatoren.

Eine optische Anregung bei 2,60 eV in der Bulk-Phase findet man innerhalb der angenommenen Abweichung von $\pm 0,01$ eV auch in den Kristallen bei 2,61 eV. Auf Grund der Breite von 0,33 eV dürfte ein vibronischer Ursprung des Peaks jedoch ausgeschlossen sein. Vielmehr könnte der Peak, wie schon bei der Diskussion der Kristalle vermutet, durch kritische Punkte in der Zustandsdichte der Bänder verursacht werden. Die Anregung bei 3,03 eV könnte ebenfalls auf Grund ihrer Breite (0,13 eV) einen derartigen Ursprung haben.

9.6 Charakterisierung der Oxidschicht auf den Filmen

9.6.1 Optische Spektren der Pentacen- und Tetracenchinon-Dünnschichten

Setzt man die organischen Halbleiter Licht und Luft aus, ist eine Oxidation zumindest der Oberfläche sehr wahrscheinlich. Allerdings wurde bisher eine solche oxidierte Schicht auf reinen Pentacen- oder Tetracen-Filmen oder Kristallen nicht eindeutig optisch nachgewiesen.

Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der Filme (Kapitel 8.4) und Gaschromatographie-Untersuchungen an Tetracen-Filmen haben jedoch ein Indiz für die Existenz einer solchen Schicht geliefert.

Auch aus den ellipsometrischen Messungen, insbesondere des Tetracen-Kristalls (Kapitel 7.4.4) geht hervor, dass eine solche Schicht bei der Modellanpassung der pseudo-dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ nicht vernachlässigbar ist.

Um Zugang zu den dielektrischen Funktionen des Pentacen- und Tetracenchinons zu erhalten, wurden mehrere Filme aus den Chinonen der beiden Materialien aufgedampft und ellipsometrisch untersucht. Vor der Herstellung der Filme wurden die Ausgangsmaterialien einmal durch das in Kapitel 3.5 beschriebene Verfahren gereinigt. Die entsprechenden Spektren für ϵ_1 und ϵ_2 finden sich in Abbildung 9.15. Die gefitteten Anregungen sind für beide Materialien in Tabelle 9.6 zusammengestellt. Die Lage der Anregungen beider Spektren unterscheiden sich kaum voneinander. Bei Pentacenchinon liegt die erste Anregung in dem betrachteten Messbereich bei 2,98 eV. Bei Tetracenchinon liegt die

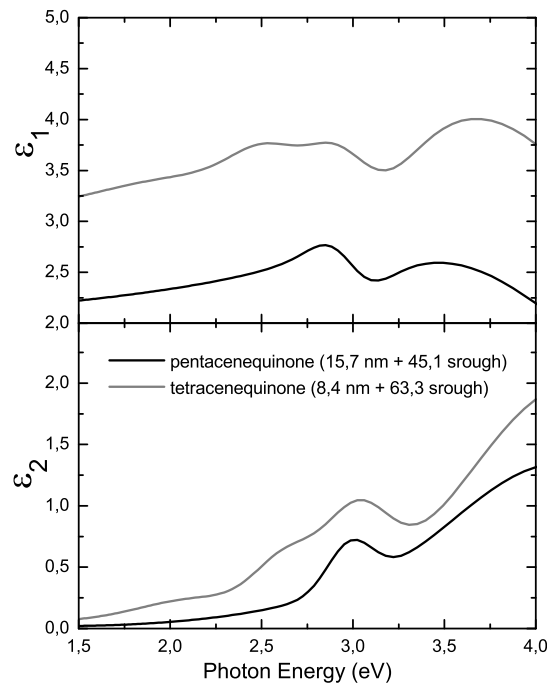


Abbildung 9.15: Optische Konstanten ϵ_1 , ϵ_2 von Pentacen- und Tetracenchinon im Vergleich. Die Spektren unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Absorptionskoeffizienten. Die Lage der Anregungen ist vergleichbar.

erste Anregung bereits bei 2,12 eV. Der Brechungsindex n des Pentacenchinons liegt ohne den Einfluss der einzelnen optischen Anregungen bei etwa 1,5 ($\epsilon_1 \approx 2,3$). Beim Tetracenchinon liegt der Brechungsindex bei 1,8 ($\epsilon_1 \approx 3,3$). Der Unterschied in den Brechungsindizes der beiden Chinone dürfte in der einer nicht berücksichtigten Rauigkeit liegen. Vermutlich werden dadurch die Werte des Tetracenchinons zu hoch angenommen.

Unter Verwendung der dielektrischen Funktion des Chinons kann klar gezeigt werden, dass sich die Modellanpassung des Tetracen-Kristalls (Kapitel 7.4) deutlich verbessert. Der MSE der Auswertung konnte nur mit einer zusätzlichen Tetracenchinon-Schicht auf Werte unter 12 gebracht werden, was einer guten Anpassung des Fits an die Messwerte entspricht.

In den Tetracen-Filmen liegt bereits nach kurzer Zeit (wenige Minuten) nach dem Ausschleusen aus der UHV-Kammer ein großer Teil des Films in Form des Tetracenchinons (Kapitel 9.7) vor. Aus diesem Grund kann bei der Auswertung dieser Daten nicht auf eine zusätzliche Chinon-Schicht verzichtet werden.

Die Oszillationen des Tetracenchinons liegen zwischen 2,4 eV und 3 eV und damit deut-

	E_n (eV)	A_n	Δ_n (eV)
Pentacenequinone	2,98	0,36	0,29
	3,95	0,39	0,95
	4,77	1,17	2,62
Tetracenequinone	2,14	0,16	0,72
	2,64	0,41	0,41
	3,02	0,67	0,41
	4,20	1,81	1,34

Tabelle 9.6: Fit der Anregungen der in Abbildung 9.15 gezeigten Messung der Pentacen- und Tetracenchinon-Filme anhand von Oszillatoren.

lich höher als die des Pentacens. Damit kommt es zu einer Überlagerung der Anregungen des Tetracenchinons. Aus diesem Grund muss eine zusätzliche Schicht im Modell angenommen werden. Offensichtlich wird auch diese Schicht von der Morphologie des Films beeinflusst. Damit liefert der separat aufgedampfte Film leicht unterschiedliche optische Antworten als die Komponente auf dem Tetracen-Film.

Bei den Pentacen-Proben ist zwar auch eine Verbesserung des MSE-Wertes unter der Annahme einer zusätzlichen Chinon-Schicht bei Messungen hin zu höheren Energien bis 4,2 eV zu verzeichnen. Da jedoch die Anregungen des Pentacens in einem Bereich zwischen 1,8 eV und 2,5 eV (Tabelle 9.7) liegen, spielen die Anregungen des Chinons für die des Pentacens keine nennenswerte Rolle. Ohne die Anregungen besteht aber wiederum keine Möglichkeit, den Anteil des Chinons an der pseudo-dielektrischen Funktion zu bestimmen.

9.7 Vergleich der Schichtdicke aus den Messungen an Pentacen- und Tetracen-Filmen

Da es sich bei den angewandten Messmethoden zur Bestimmung der Schichtdicken (AFM, Bragg, Ellipsometrie) um unterschiedlich Verfahren handelt, ist es von besonderer Bedeutung, die Resultate kritisch zu vergleichen. Dabei werden die Vor- und Nachteile der Methoden aufgezeigt.

In Tabelle 9.7 wurden die Schichtdicken der verschiedenen Untersuchungsmethoden für jeweils einen Pentacen- und Tetracen-Film exemplarisch dargestellt. Bei den Angaben handelt es sich um die aus den Röntgen-, den AFM- und den Ellipsometrie-Messungen bestimmten Höhen. Bei den Bragg-Spektren mit einer Laue-Oszillation wurden die Höhen sowohl aus der Halbwertsbreite (Bragg) anhand der Scherrer-Beziehung (Gleichung 5.2) so wie aus den Laue-Oszillationen (Laue) nach Gleichung 5.3 bis 5.5 bestimmt. Dabei ist es mit den Bragg-Untersuchungen möglich, die Dicken der einzelnen Kristallite (H_{DF} , H_B) voneinander zu unterscheiden. Um eine Abschätzung der maximalen Gesamthöhe des Films in Ermangelung des Überlagerungsverhältnisses der Phasen aus den Bragg-Untersuchungen abschätzen zu können, wurden die beiden Dicken der einzelnen Phasen

	T_{sub}	Bragg	Laue	AFM	Ellipsometrie
Pentacene	332 K	$H_{\text{DF}} = 24,5 \text{ nm}$ $H_{\text{B}} = 33,0 \text{ nm}$ $H = 57,5 \text{ nm}$	$H_{\text{DF}} = 10,9 \text{ nm}$	$H_{\text{D}} = 20,4 \text{ nm}$ $H_{\text{M}} = 62,0 \text{ nm}$	$H_{\text{DF}} = 46,4 \text{ nm}$ $H_{\text{B}} = 4,4 \text{ nm}$ $H = 50,8 \text{ nm}$
Tetracene	309 K	$H_{\text{DF}} = 21,3 \text{ nm}$ $H_{\text{B}} = 28,2 \text{ nm}$ $H = 49,5 \text{ nm}$	$H_{\text{DF}} = 7,9 \text{ nm}$	$H_{\text{D}} = 50,0 \text{ nm}$ $H_{\text{M}} = 77,5 \text{ nm}$	$H_{\text{DF}} = 6,3 \text{ nm}$ $H_{\text{B}} = 8,4 \text{ nm}$ $H_{\text{Q}} = 35,4 \text{ nm}$ $H = 50,1 \text{ nm}$

Tabelle 9.7: Gegenüberstellung der Filmstärken zweier exemplarischer Filme aus den einzelnen Untersuchungsmethoden. Die Abkürzungen stehen für: H_{DF} = Höhe der Bulk-Phase, H_{B} = Höhe der Dünnschicht-Phase, H_{D} = durchschnittliche Filmstärke, H_{M} = maximale Filmstärke, H_{Q} = Filmstärke der Quinone-Schicht und H für die Gesamthöhe.

addiert. Röntgenreflektivitätsmessungen mit denen die Bestimmung der Gesamtdicke möglich gewesen wäre, konnten durch die starke Rauigkeit der Filme nicht durchgeführt werden.

Der Vergleich zwischen den Dicken aus den beiden Methoden der Bragg-Untersuchung (Halbwertsbreite, Laue) zeigt deutlich größere Werte bei der Bestimmung über die Halbwertsbreite. Dies ist auch nicht verwunderlich, da der Bragg-Peak zu klein angenommen wird, wenn zusätzlich Laue-Oszillationen auftreten. Diese tragen ebenfalls zum Bragg-Peak bei, was hier jedoch nicht berücksichtigt wurde. Daher ist beim Auftreten von Laue-Oszillationen die Bestimmung der Kristallitgrößen über die Halbwertsbreite ungenau. Da zudem die Ordnung der Filme nicht bei allen Proben ausreichend hoch für das Auftreten von Laue-Oszillationen war, konnte die Bestimmung hierüber lediglich bei einigen Proben vorgenommen werden.

Die Höhenangaben der AFM-Untersuchung werden durch die Auslenkung der Abtastspitze bestimmt. Anteile einer Schicht werden dabei nicht berücksichtigt, wenn die Spitze nicht bis auf das Substrat durchdringen kann. Da die Aufnahmen nicht am Rande des Films durchgeführt wurden, beschreibt weder die maximale, noch die durchschnittliche Höhe die tatsächliche Filmdicke. Die durchschnittlichen Höhen H_{D} aus den AFM-Messungen passen im Fall von Tetracen besser zu den Werten aus der Ellipsometrie. Offensichtlich kann hier die Abtastspitze besser bis zum Substrat durchdringen. Dies würde bedeuten, dass die Tetracen-Filme keine vollständig geschlossenen Dünnschicht besitzen. Da zu dieser Vermutung aber kein Anlass besteht, könnte die bessere Übereinstimmung auch rein zufällig sein. Bei Pentacen gibt es deutliche Abweichungen bei allen gemessenen Proben. Daher eignen sich die AFM-Messungen bei den hier untersuchten Filmen nicht für eine Bestimmung der Filmdicken.

Die Ellipsometrie ist dagegen eine sehr empfindliche Methode bezüglich der Messung

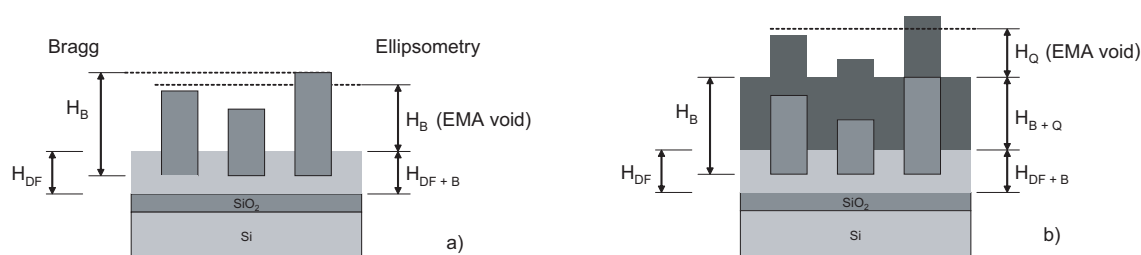


Abbildung 9.16: Gegenüberstellung der tatsächlich bestimmten Dicken aus Bragg- und Ellipsometrie-Messungen. a) Für ein Modell aus Dünnschicht (DF) und Bulk-Schicht (B). b) Für ein Modell mit einer zusätzlichen Chinon-Schicht (Q). In a) ist die Rauigkeit des Films mit einer Mischung aus Bulk-Phase und Luft beschrieben. In b) handelt es sich um eine Mischung zwischen Chinon und Luft zur Beschreibung der Rauigkeit mit einem EMA-Modell.

der Gesamtdicke eines Films. Im Fall von transparenten Filmen kann diese über auftretende Fabry-Perot Interferenzen bestimmt werden. Bei einem mehrschichtigen Film ist allerdings die Kenntnis der dielektrischen Funktionen ϵ einzelner Komponenten erforderlich, um deren anteilige Dicken zu bestimmen. Mit den intrinsischen Eigenschaften des Materials aus den Messungen der Kristalle und einem Multi-Sample-Fit¹ lässt sich die Anzahl der freien Fit-Parameter zusätzlich einschränken. Dadurch war auch in den hier vorliegenden Mehrschichtsystemen eine Bestimmung der Dicken der einzelnen Komponenten möglich. Die Gesamtdicke der Pentacen-Filme wurde bei der Herstellung so gewählt, dass der Lichtstrahl nicht vollständig absorbiert wurde, was auch hier eine Bestimmung der Filmstärke zuließ (Einfluss des Substrates). Der Fehler bei der Angabe der Dicken einzelner Phasen ist je nach Phase und deren Dicke etwas unterschiedlich. Der Fehler dürfte aber im Mittel bei etwa $\pm 10\%$ liegen). Der Fehler der Gesamtdicke des Films aus den ellipsometrischen Messungen ist jedoch mehr als eine Größenordnung ($\pm 1\%$) geringer.

Für die Pentacen-Filme wurde keine Chinon-Schicht bei der ellipsometrischen Auswertung angenommen, da dies nicht zwingend zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der Bulk- und Dünnschicht-Phase erforderlich war und zusätzliche freie Parameter bestimmt werden hätten müssen. Die ungenügende Empfindlichkeit auf derartige Parameter hätten die Ergebnisse eher verschlechtert. Versuche, dennoch den Einfluss der Chinon-Schicht auf die Dünnschicht- und Bulk-Phase-Anteile zu untersuchen, waren bei den Pentacene-Filmen nicht von Erfolg gekrönt. Offenbar ist die Trennung der pseudo-dielektrischen Funktion in die einzelnen Funktionen der Komponenten des Films und deren Dicken bei der Superposition der Anregungen, wie dies im Tetracen (Tetracen / Chinon) der Fall ist, leichter zu bestimmen. Die Bulk-Phase wurde mit einem EMA-Modell zur Berücksichtigung der

¹Durch die Herstellung von einkomponentigen Filmen konnte hier jeweils eine Phase getrennt bestimmt werden.

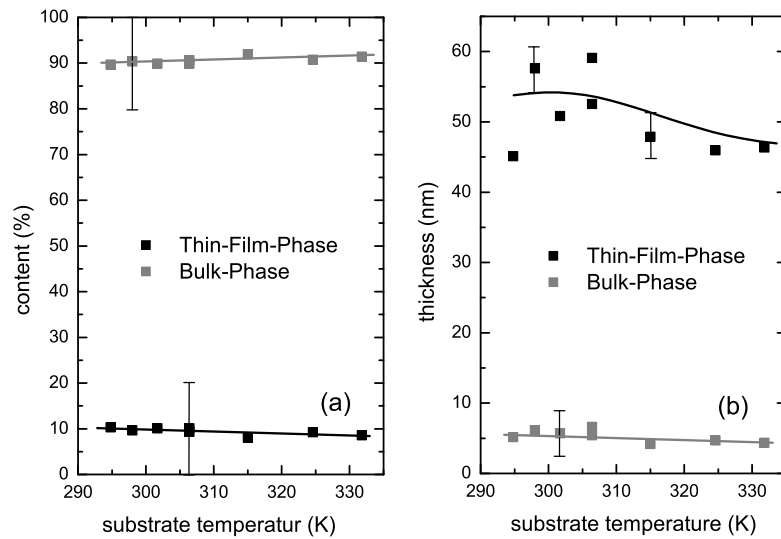


Abbildung 9.17: a) Prozentualer Anteil der Bulk- und Dünnschicht-Phase am gesamten Pentacene-Film gegen die Substrattemperatur T_{Sub} . b) Absolute Dicken der Bulk- und Dünnschicht-Phase in Filmen mit unterschiedlicher Substrattemperatur T_{Sub} beim Bedampfen.

Morphologie (z.B. Rauigkeit) des Films angenommen (Kapitel 9.1).

Im Fall der Tetracen-Filme musste jedoch eine zusätzliche Chinon-Schicht angenommen werden. Die Rauigkeit (Morphologie) wurde hier in Form einer EMA-Schicht (30 % Luft, 70 % Chinon) zwischen dem Chinon und Luft (void) beschrieben (Kapitel 9.4). Auch wenn die so erhaltenen optischen Spektren durch den Mangel an Sensitivität auf die Zusammensetzung aus den einzelnen Schichten und der ungenügenden Modell-Beschreibung der Morphologie teilweise verfälscht wiedergegeben wurden, ist die Bestimmung der Dicken sehr zuverlässig und mit einem geringen Fehler behaftet. Voraussetzung ist jedoch, dass das verwendete Modell die Realität widerspiegelt. Dies scheint hier aber nicht uneingeschränkt der Fall zu sein. So müssen die Dickenangaben aus der Ellipsometrie relativiert werden. Die Datenlage deutet dabei auf ein Modell hin, das in Abbildung 9.16 dargestellt ist. Bei der Dünnschicht (Abbildung 9.16 a) handelt es sich demnach um eine Mischung sowohl aus der Dünnschicht- als auch aus der Bulk-Phase. Erst die herausstehenden Kristallite der Bulk-Phase werden bei der Dickenangabe der Bulk-Schicht berücksichtigt. Daher wird die Bulk-Dicke in der ellipsometrischen Messung unterbewertet.

Vermutlich liegen im Gegensatz zum verwendeten Modell zwei gemischte Schichten vor. Zum einen die Dünnschicht, die neben dem Hauptanteil an Material in der Dünnschicht-Phase, auch einen geringen Bulk-Phasen-Anteil aufweist. Gleiches gilt für die

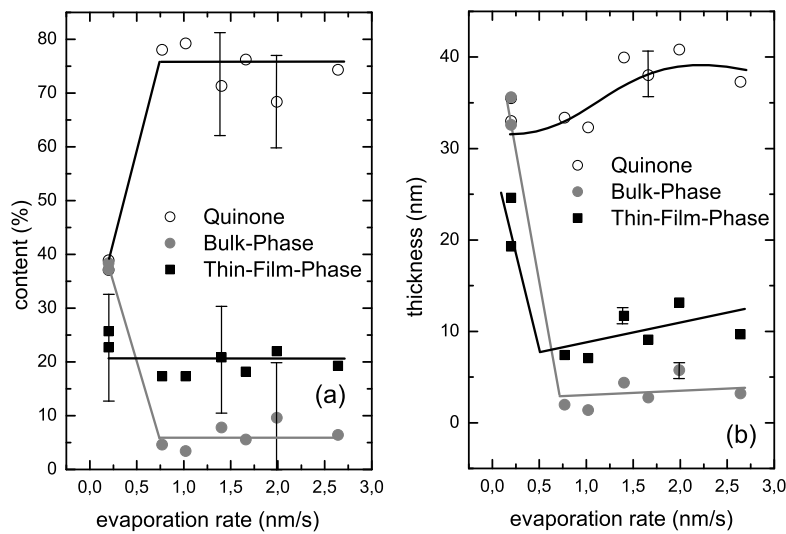


Abbildung 9.18: a) Prozentualer Anteil der Quinone, Bulk- und Dünnschicht-Phase am gesamten Tetracen-Film gegen die Aufdampfrate. b) Absolute Dicken der Chinon-, Bulk- und Dünnschicht-Phase in Filmen mit unterschiedlicher Aufdampfrate.

Bulk-Phase, die hier sowohl aus Bulk-Material als auch aus einem Anteil Chinon bestehen dürfte. Darauf befindet sich dann eine weitere raue Chinon-Schicht. Der Übergang zwischen den einzelnen Schichten ist somit fließend und kann nur schwer abgegrenzt werden. Die getrennten optischen Spektren der Komponenten zeigen das vorwiegend dort vorkommende Material.

In Abbildung 9.17 a) ist der prozentuale Anteil der Bulk- so wie der Dünnschicht-Phase bei Pentacen-Filmen mit verschiedenen Substrattemperaturen T_{Sub} während des Aufdampfens dargestellt. Abbildung 9.17 b) zeigt im Vergleich hierzu die absoluten Stärken der beiden Anteile. Für die Bestimmung der Schichtdicken wurde das in Kapitel 9.1 vorgestellte Schichtmodell verwendet.

Sowohl der prozentuale Anteile der Bulk-, als auch der Dünnschicht-Phase an der Gesamtdicke des Pentacen-Films bleiben nahezu konstant. Daher sollten die OFETs keinen signifikanten Unterschied in den Ladungsträgertransporteigenschaften zeigen. Der konstante Verlauf der Beweglichkeiten top-kontakterter Transistoren (Abbildung 8.18) bestätigt diese Vermutung. Ein direkter Vergleich mit den elektrischen Messungen macht, nicht zuletzt auf Grund der geringen Menge an vergleichbaren Messpunkte (zu wenig vergleichbare Transistoren), hier keinen Sinn.

Die Ellipsometrie misst bei den Pentacen-Filmen kaum eine Veränderung der Bulk-

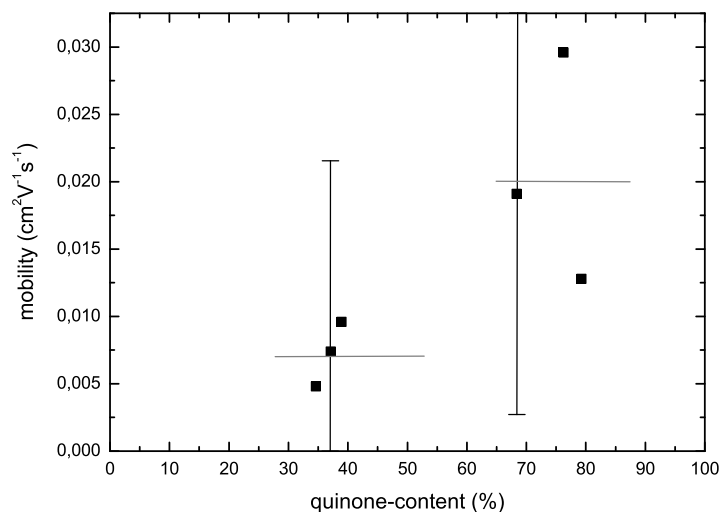


Abbildung 9.19: Prozentualer Anteil der Chinon-Phase an der Gesamtdicke des Films aufgetragen gegen die Mobilität μ der Top-Kontakt-OFETs. Die horizontalen Linien zeigen den Durchschnittswert der drei Messwerte.

Phasen-Dicke (Abbildung 9.17 b), obwohl die Filme nachweislich einen unterschiedlichen Anteil (Abbildung 8.5) besitzen. Vermutlich wird hier, wie bereits erwähnt, nur der aus dem geschlossenen Film der Dünnschicht-Phase (Mischung zwischen Bulk- und Dünnschicht-Phase) herausragende Anteil berücksichtigt, da die Auswertung der Messung keine gemischte Schicht beider Phasen zuließ. Ein Modell, welches eine zusätzlich gemischte Schicht annehmen würde, war wegen der geringen Sensitivität auf derartige Parameter (Mischungsverhältnisse) nicht möglich. Die Bragg-Untersuchungen messen hingegen die unterschiedlichen Kristall-Konfigurationen (Abbildung 9.16), egal wo sich diese im Film befinden. Ein direkter Vergleich zwischen den Kristallitgrößen aus den Bragg-Messungen und den Dickenangaben der Phasenanteile ist somit ebenfalls nicht möglich.

Da der Anteil von Bulk- und Dünnschicht-Phase in den Tetracen-Filmen durch Variation der Aufdampfrate erzielt werden konnte und auch bei den elektrischen Charakterisierungen als Parameter verändert wurde, ist die absolute Dicke der Phasen unterschiedlicher Filme gegenüber der Aufdampfrate, in Abbildung 9.18 b) aufgetragen. Abbildung 9.18 a) zeigt den prozentualen Anteil der Dicken am Gesamtfilm, ebenfalls bei unterschiedlichen Aufdampfraten.

Während der Anteil der Dünnschicht-Phase am Gesamtfilm konstant bleibt, steigt mit einer langsameren Aufdampfrate ab etwa 0,75 nm/s der Anteil der Bulk-Phase auf Kosten des Tetracenchinons an.

Bei langsam aufgedampften Filmen nimmt die aus den AFM-Messungen bestimmte Rauigkeit zu. Damit steigt auch die Anfälligkeit des Materials, durch die größere Oberfläche oxidiert zu werden. Dieser Effekt lässt sich in Abbildung 9.18 a) beobachten. Da sich auch die prozentuale Zusammensetzung des Films in dem untersuchten Bereich der Aufdampfzeiten ändert, sollte dies auch die Ladungstransporteigenschaften des Films, beziehungsweise die Injektion der Ladungsträger beeinflussen. Um einen Zusammenhang zwischen Mobilität und dem prozentualen Anteil der Chinon-Phase an der Gesamtdicke des Tetracen-Films zu verdeutlichen, sind diese in Abbildung 9.19 gegeneinander aufgetragen.

Die Beweglichkeit bei Tetracen-Filmen mit einem höheren Chinon-Anteil des Films ist etwas größer. Dies liegt wie bereits theoretisch vorhergesagt an der geringeren Energiebarriere für die Injektion von Ladungsträger aus dem Metallkontakt in das Tetracen, durch die Anwesenheit der Chinon-Schicht (siehe Kapitel 3.7). In Abbildung 9.19 deuten die horizontalen Linien den jeweiligen Durchschnittswert (jeweils drei Messwerte) der einzelnen Messpunkte mit hohem und niedrigem Chinon-Anteil an. Die Fehlerbalken verdeutlichen jedoch, dass die Messung nur eine grobe Tendenz widerspiegelt. Für eine detailliertere Untersuchung des Zusammenhangs fehlen die Messergebnisse, da nur wenige OFETs letztendlich miteinander verglichen werden konnten². Obwohl bei allen untersuchten Tetracen-Filmen in den ellipsometrischen Ergebnissen immer ein deutlicher Anteil der Chinon-Schicht vorhanden war, konnte eine bessere Beweglichkeit bei höheren Chinon-Anteilen verzeichnet werden. Ob ein kontinuierlicher Zusammenhang der Beweglichkeit mit der Zunahme der Chinon-Schicht besteht, kann aus den Messergebnissen nicht geschlossen werden. Ein sprunghafter Anstieg ist jedoch unwahrscheinlich.

²Von den 15 hergestellten Tetracen-Filmen wurden 11 Filme mit Kontakten versehen. Drei davon zeigten keine Feldeffekt-Eigenschaften. Zwei weitere OFETs wiesen eine deutlich von den anderen Filmen abweichende (> 200 nm) Film-Dicke auf und wurden daher nicht berücksichtigt.

10 Zusammenfassung

Die Arbeit befasst sich vorwiegend mit der ellipsometrischen Charakterisierung von organischen Dünnschichten und Einkristallen. Das Ziel ist es dabei, den Einfluss der Morphologie der Filme auf deren elektrische Eigenschaften zu untersuchen. Um die strukturellen Einflüsse auf die optischen Messergebnisse abgrenzen zu können, sind Messungen an Einkristallen durchgeführt worden.

Da die verwendeten Materialien aber über eine trikline Kristallstruktur verfügen, war es bislang nicht möglich, die optischen Eigenschaften entlang der kristallographischen Achsen zu bestimmen. Dies ist jedoch notwendig, um die Anregungen für jede Polarisationsrichtung zu entkoppeln.

Die ellipsometrischen Messungen der Kristalle erforderten daher eine Modifikation des Mess- und Auswerteverfahrens, um den vollständigen Dielektrizitätstensor und damit die triklinen Systeme beschreiben zu können. Zusätzlich zu den optischen Eigenschaften lieferte dieses Verfahren auch die Winkel zwischen den kristallographischen Achsen, die in sehr guter Übereinstimmung mit den ebenfalls durchgeführten Röntgenmessungen stehen.

Die vorliegende Arbeit stellt erstmalig ellipsometrische Untersuchungen der intrinsischen, optischen Eigenschaften von Pentacen- und Tetracen-Einkristallen entlang deren kristallographischen Achsen vor. Dabei wurden die dielektrischen Funktionen ϵ_1 und ϵ_2 für Pentacen im Bereich zwischen 1,5 eV und 2,5 eV und für Tetracen im Bereich zwischen 2,2 eV und 2,8 eV bestimmt. Die optischen Spektren erlauben einen direkten Vergleich mit dielektrischen Funktionen aus theoretischen Bandstrukturechnungen. Diese ergeben eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dort berechneten Bandbreiten von etwa 0,6 eV (*a*-Richtung in Pentacen). Dies bedeutet gleichzeitig, dass der in der Literatur postulierte Bandtransport in den Kristallen realistisch ist.

Ebenfalls ließen sich die im Spektrum enthaltenen Anregungen polarisationsabhängig zuordnen. So konnte eine Davydov-Aufspaltung von 0,15 eV im Pentacen- und 0,08 eV im Tetracen-Kristall beobachtet werden. Die Auswertung der Tetracen-Kristalle zeigte zusätzlich Einflüsse einer Oxidschicht an der Oberfläche.

Ausgehend von den intrinsischen Eigenschaften der Kristalle ließen sich auch auf Silizium-Wafern hergestellte Pentacene- und Tetracen-Dünnschichten beschreiben. Dabei konnten die gemessenen pseudo-dielektrischen Funktionen der Filme in die beiden dielektrischen Funktionen der Dünnschicht- und der Bulk-Phase aufgespalten werden. Dies war insbesondere dadurch möglich, dass sich zum einen der Anteil der Bulk-Phase von Pentacen über die Substrattemperatur kontrollieren ließ, zum anderen bei Tetracen der Anteil der Dünnschicht-Phase über die Aufdampfrate steuerbar war. Bei Pentacen-Filmen nahm der Bulk-Phasen-Anteil und die laterale Ausdehnung der einzelnen Kristallite mit Erhöhung der Substrattemperatur zu. Bei den Tetracen-Filmen stieg der Dünnschicht-Phasen-Anteil

und die laterale Ausdehnung der Kristallite mit Erhöhung der Aufdampftrate an. Über die Kontrolle der beiden Parameter konnten Filme mit nahezu ausschließlich einer Phase hergestellt und daran die dielektrische Funktion der getrennten Phase bestimmt werden. Bei Pentacen gelang dies für die reine Dünnschicht-Phase, bei Tetracene für die Bulk-Phase.

Treten in einem Film sowohl die Dünnschicht-, als auch die Bulk-Phase gemeinsam auf, setzt das Wachstum der Bulk-Phase erst ab einer Stärke der Dünnschicht-Phase von etwa 20 nm bis 30 nm ein. Die genaue Beschreibung des Schichtaufbaus und die Trennung der einzelnen Phasen ermöglichte es erstmalig, auch die Anwesenheit einer Oxidschicht, besonders auf den Tetracene-Filmen mit einer optischen Messmethode nachweisen zu können. Dabei machte die Tetracenchinon-Phase einen erheblichen Anteil an der Gesamtstärke des Films aus. Um statistisch abgesicherte Aussagen zu erhalten, wurden hierzu mehr als 35 Filme mit unterschiedlicher Aufdampftrate und Substrattemperatur hergestellt.

Bei der Herstellung wurden ebenfalls Feldeffekttransistor-Strukturen in Top- und Bottom-Architektur aufgebracht, um die elektrischen Ladungstransporteigenschaften zu charakterisieren. Die Messungen der organischen Feldeffekttransistoren lieferten Mobilitäten bis $2,7 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dabei zeigte sich, dass die in Top-Architektur hergestellten OFETs eine Größenordnung höhere Mobilitäten aufwiesen. Als Ursache konnte die verbesserte Injektion der Ladungsträger aus der Goldschicht in eine auf dem Film entstandenen Chinon-Schicht identifiziert werden. Bei den Bottom-Kontakt-OFETs konnte keine derartige Chinon-Schicht entstehen.

Aus den ellipsometrischen Messungen wurden die optischen Indizes von Pentacenchinon- und Tetracenchinon-Schichten an Filmen ausschließlich aus den oxidierten Materialien bestimmt. Damit konnte insbesondere der Anteil der Chinon-Schicht an den Tetracene-Filmen untersucht werden. Der Einfluss dieser Schicht wirkte sich deutlich auf die erhaltenen Feldeffekt-Mobilitäten aus, während die Vergrößerung des Bulk-Phasen-Anteils besonders in den Pentacene-OFETs nur geringen Einfluss hatte. Durch die separate Untersuchung der Anteile des Tetracene-Films konnte gezeigt werden, dass der Bulk-Phasen-Anteil mit steigenden Aufdampftraten ab etwa 0,75 nm/s zu Gunsten der Chinon-Schicht abnimmt.

Ein weiteres Kriterium für eine hohe Mobilität der OFETs stellt die Dünnschicht-Phase dar. Da der Ladungstransport im Kanal in den ersten Monolagen des Film stattfindet, ist die Mobilität abhängig von der Qualität (Ausrichtung der Moleküle, Korngrenzen, Störstellen, etc.) dieser Phase. Dies zeigt sich gerade bei den Bottom-Kontakt-OFETs. Röntgenuntersuchungen von organischen Schichten haben gezeigt [87, 114], dass sich auf unterschiedlichen Substraten die Ausrichtung der Moleküle in Abhängigkeit des Substrates ändert, was zu einer unterschiedlichen Mobilität führt.

Um dynamische Einflüsse besser verstehen zu können, wurden ebenfalls Tieftemperatur-Messungen an gut charakterisierten Filmen (AFM, Röntgen) mit niedrigem und mit hohem Bulk-Phasen-Anteil im Temperaturbereich zwischen 350 K und 5 K durchgeführt. Anhand dieser Messungen ließen sich Aussagen, beispielsweise über das Verhalten der Davydov-Aufspaltung im Film (0,1 eV im Pentacene und 0,06 eV im Tetracene) und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen, treffen. Die Pentacene-Filme mit hohem Bulk-Phasen-Anteil zeigten im Gegensatz zu den Filmen mit niedrigem Bulk-

Phasen-Anteil eine Veränderung bei etwa 150 K. Diese könnten durch Verspannungen im Material verursacht werden. Temperaturabhängige, elektrische Messungen bestätigten eine offensichtliche Veränderung bei Temperaturen zwischen 140 K und 150 K. Dort kam es zu einem Einbruch der Mobilitätswerte mit sinkender Temperatur. Die Auswertung des Verlaufs der temperaturabhängigen Mobilitätswerte ergab Aktivierungsenergien im Bereich von etwa 100 meV. Dies deutet auf einen thermisch aktivierten Ladungstransport in den Filmen hin. Obwohl sich die Beweglichkeiten der Filme teils um mehrere Größenordnungen änderten, waren die Aktivierungsenergien bei allen Proben vergleichbar. Dies bedeutet, dass die Fallentiefen ebenfalls vergleichbar sein müssen. Lediglich die Anzahl der Fallen vergrößert sich.

Durch Messungen an den gleichen Proben mit komplementären Methoden (Röntgen und AFM) konnten die Ergebnisse der Filmdicken mit denen aus der Ellipsometrie verglichen werden. Diese Messungen dienten aber zusätzlich auch dazu, Kenntnisse zur Beschreibung des Mehrschichtsystems der Filme zu erlangen. Während sich die Kristallitgrößen der unterschiedlichen Phasen mit der Röntgen-Untersuchung genauer bestimmen ließen, lieferte die Ellipsometrie als einzige Methode eine zuverlässige Gesamtdicke jedes Films.

Durch die eingeschränkte Sensitivität auf die hohe Anzahl von freien Fitparametern bei dem hier vorliegenden Mehrschichtsystem musste jedoch auf ein rudimentäres Modell zurückgegriffen werden. Dies führte dazu, dass insbesondere die Dicken der Bulk-Phase nicht korrekt wiedergegeben werden konnten. Nur der Anteil von herausragenden Strukturen wurde berücksichtigt. Der restliche Anteil ging zu einem geringen Teil in die Dünnschicht-Phase mit ein. Durch die Einflüsse der Morphologie der Filme und durch die stark vereinfachte Modellannahme konnten die dielektrischen Funktionen der einzelnen Phasen in Bezug zu deren Absolutwerten nicht korrekt wiedergegeben werden.

Die Arbeit gibt erstmalig einen umfassenden Überblick über die optischen und strukturellen Eigenschaften eines der aussichtsreichsten Kandidaten für zukünftige organische Feldeffekttransistoren. Die Separierung der verschiedenen Phasen und der Oxidschicht in der Auswertung der Filme zeigt zum einen den enormen Vorteil der Ellipsometrie gegenüber anderen optischen Messmethoden, zum anderen ermöglicht es, den Einfluss der verschiedenen Filmkomponenten untersuchen zu können.

Mit der Beschreibung des vollständigen Dielektrizitätstensors erschließt die Methode ein neues Feld der optischen Charakterisierung monokliner und trikliner Kristalle.

Die Messungen der intrinsischen, temperaturabhängigen, optischen Eigenschaften der Kristalle dürfte das Verständnis von Ladungstransport-Prozessen in den Materialien erheblich vergrößern. Eine zukünftige Aufgabe wird darin bestehen, die Kristalle somit auch temperaturabhängig, ellipsometrisch zu untersuchen. Dies konnte bislang nicht durchgeführt werden, da eine nicht präzessierende Drehung der Kristalle unter UHV-Bedingungen im Kryostaten nicht zur Verfügung stand, beziehungsweise auch nicht kurzfristig zu realisieren war. Ein Einsatz der Fokussieroptik in Verbindung mit dem Kryostaten war wegen des geringen Arbeitsabstandes auch nicht möglich. Hier muss ebenfalls eine Lösung zur Messung der kleinen Kristalle gefunden werden.

Für eine erweiterte Analyse sollte der untersuchte Frequenzbereich insbesondere der

Kristalle noch erweitert werden. Bislang beschränkte sich die Messung auf einen möglichen Energiebereich vom Sichtbaren bis ins Ultraviolette (190 nm bis 2300 nm). Dieser sollte gerade in Hinblick auf mögliche Phononenmoden auch bis ins Ferninfrarot (<400 nm) (FIR) ausgedehnt werden. In diesen Frequenzbereichen lassen sich eine Vielzahl von spannenden, physikalischen Fragestellungen wie beispielsweise das temperaturabhängige, optische Verhalten von Supraleitern beobachten. Auch Messungen im Terahertzbereich beispielsweise mit der Möglichkeit ein äußeres Magnetfeld anzulegen, können eine Vielzahl von physikalischen Fragestellungen beantworten. Diese Erweiterung ermöglicht es beispielsweise, die Verschiebung des Spektralen Gewichtes über weite Energiebereiche zu beobachten.

Generell bietet sich das Verfahren zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften in Richtung der kristallographischen Achsen für alle Kristalle mit einer niedrigen Symmetrie an. Nur so können die polarisationsabhängigen Anregungen entkoppelt voneinander bestimmt werden.

A Abkürzungen

A_n:	Amplitude des n -ten Oszillators
AFM:	Atomic Force Microscope
AOI = φ:	Angle Of Incidence
CB:	Conduction Band (Leitungsband)
C_i:	Kapazität der Isolationsschicht
CCD:	Charge Coupled Device
D:	1. dielektrische Verschiebung, 2. Ausdehnung der Kristallite, 3. Drain
Δ:	1. ellipsometrischer Winkel, 2. Oszillatorbreite
E:	1. Energie, 2. elektrisches Feld
E_0:	Grundzustandsenergie
E_g:	Energielücke
EMA:	Effective Medium Approximation (Fit-Modell)
ϵ:	1. dielektrische Funktion (Konstante), 2. Dielektrizitätstensor
FET:	Feldeffekt-Transistoren
G:	Gate
GE:	Generalisierte Ellipsometrie
GenOsc:	General Oscillator Layer (Fit-Modell)
\hbar:	Plansches Wirkungsquantum
H:	Gesamthöhe des Films
H_B:	Höhe der Bulk-Phase
H_D:	Durchschnittliche Höhe
H_{DF}:	Höhe der Dünnschicht-Phase

H_M:	Mittlere Höhe
H_Q:	Höhe der Quinone-Schicht
HOMO:	Highest Occupied Molecule Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
I_D:	Drain-Strom
I_G:	Gate-Strom
I₁₂:	Resonanz-Wechselwirkungsenergie
IR:	Infrared (Spektralbereich des Infraroten Lichts)
k:	1. Wellenvektor, 2. Extinktionskoeffizient
k_B:	Boltzmannkonstante
L:	Kanallänge des Transistors
λ:	Frequenz
L_{hkl}:	Halbwertsbreite im Bogenmaß
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecule Orbital (Tiefstes, unbesetztes Molekülorbital)
M:	1. Übergangsdipolmoment, 2. Müller-Matrix
MSE:	Mean Square Error
m_*:	Effektive Masse
\tilde{n}:	komplexer Brechungsindex
n:	reeller Brechungsindex
OFET:	Organischer Feldeffekt-Transistor (organic field effect transistor)
OLED:	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)
P:	Polarisationstensor
Φ_e:	Austrittsarbeit
Ψ:	Phasenunterschied (ellipsometrischer Winkel)
φ:	Euler-Winkel
ψ:	Euler-Winkel
PL:	Photoluminescence
\tilde{r}:	Fresnel-Reflexionskoeffizient

RFID:	Radio Frequency Identification Device
RMS:	root-mean-squared (roughness)
$\rho_{a,b,c}$:	skalare Schwerpunkts-Polarisierbarkeit
SAM:	Self Assembled Monolayer
SCLC:	Space Charge Limited Current
S:	1. Source, 2. Stokes-Vektor
T_{sub} :	Substrattemperatur
θ :	Euler-Winkel
θ :	Bragg-Winkel
TOF:	Time-Of-Flight
TPU:	Turbopumpe
TSP:	Titan-Sublimationspumpe
U_G :	Gate-Spannung
U_D :	Drain-Spannung
UHV:	Ultra Hochvakuum
UPS:	X-Ray Photoemission Spectroscopy (Röntgen-Photoemissionsspektroskopie)
UV:	Ultra Violet (Spektralbereich des ultravioletten Lichtes)
V:	Volumen der Einheitszelle
VASE:	Variable Angel Spectroscopic Ellipsometer
VB:	Valence Band (Valenzband)
VIS:	Visible (Spektralbereich des sichtbaren Lichtes)
W:	1. Bandbreite, 2. Breite des Transistorkanals
W_D :	Davydov-Aufspaltung
WVASE32:	Computerprogramm zur Auswertung der Ellipsometrie-Daten.
μ :	Ladungsträger-Mobilität

B WVASE- und WScript-Programme

```
#debugoff
currentdir({@ScriptPath})
defaults(nm)
expdelete

#setvars(AOI.1=45,AOI.2=47.5,AOI.3=50,AOI.4=52.5,AOI.5=55,AOI.6=57.5,AOI.7=60,
AOI.8=62.5,AOI.9=65,AOI.10=67.5,AOI.11=70,AOI.12=72.5,AOI.13=75)

#setvars(sample="Probename",date="Datum",path="C:\Probenverzeichnis")
#setvars(run=1)
#setvars(comment="Messung")

Hardzalign(AOI={AOI.1})
#setvars(i=1)
#while(i<=13)
  Expdelete
  Hardzalign(AOI={AOI.{i}},fast=1)
  movezstage(z=-30)
  hardsignal(revs=40, calcdcoffset)
  movezstage(lastalign)

  translatorscan(angstart={AOI.{i}},angend={AOI.{i}},angby=1,type=3,revs=100,rstart=1,
  rend=1,rby=2,tstart=0,tend=360,tby=5)

  expcomment({comment})
  Expsave({path}\{date}-{sample}-{run}-{AOI.{i}}.dat)
#wend(i={i+1})

Expopen({path}\{date}-{sample}-{run}-{AOI.1}.dat)
#setvars(i=2)
#while(i<=13)
  Expmerge({path}\{date}-{sample}-{run}-{AOI.{i}}.dat)
#wend(i={i+1})
Expsave({path}\{date}-{sample}-{run}.dat)
```

Abbildung 2.1: Messprogramm (WScript) für die Messung der Einkristalle im M2000 Ellipsometer.

```

(#debugon
currentdir({@ScriptPath})

#setvars(fname="Probename", path="C:\Probename")
#setvars(wvl=Startwert,wvlstep=Schrittweite)
#setvars(run=1)
#setvars(date="Datum")

#setvars(AOI.1=55,AOI.2=57.5,AOI.3=60,AOI.4=62.5,AOI.5=65,AOI.6=67.5,
AOI.7=70,AOI.8=72.5,,AOI.9=75)

#setvars( stype.1=mm12, stype.2=mm13)

#setvars( stype.3=mm21, stype.4=mm22, stype.5=mm23)
#setvars( stype.6=mm31, stype.7=mm32, stype.8=mm33)
#setvars( stype.9=mm14, stype.10=mm24, stype.11=mm34)

window(graph,hide)
expdelete

#setvars(k=1)
#while(k<12)
  expopen({path}\{date}-{fname}-{run}-{AOI.{k}}.dat)
  defaults(eV)
  exprange(datatypes[all],u2start=0, u2end=360,wvlstart={wvl},wvlend={wvlstep},
  angstart=-999,angend=999)
  expsave(selected({path}\mmsplit\{fname}-{AOI.{k}}_{wvl}.dat)
#wend(k= {k+1})

expopen({path}\mmsplit\{fname}-{AOI.1}_{wvl}.dat)
#setvars(k=2)
#while(k<12)
  expmerge({path}\mmsplit\{fname}-{AOI.{k}}_{wvl}.dat)
#wend(k= {k+1})
expsave({path}\mmsplit\{fname}_{wvl}.dat)

expopen({path}\mmsplit\{fname}_{wvl}.dat)
#setvars(i=1)
#while(i<=11)
  exprange(datatypes[{stype.{i}}])
  expsave(selected({path}\mmsplit\{fname}_{wvl}_{stype.{i}}.dat)
#wend(i={i+1})

window(graph,restore)

```

Abbildung 2.2: Messprogramm (WScript) für die Auswertung und Selektion der einzelnen Müller-Matrix-Elemente.

```

user x:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);1+rcl(1)*rcl(1)
*layereps(-11)+rcl(4)*rcl(4)*layereps(-12)+rcl(7)*rcl(7)*layereps(-13)

user y:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);1+rcl(2)*rcl(2)
*layereps(-11)+rcl(5)*rcl(5)*layereps(-12)+rcl(8)*rcl(8)*layereps(-13)

user z:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);1+rcl(3)*rcl(3)
*layereps(-11)+rcl(6)*rcl(6)*layereps(-12)+rcl(9)*rcl(9)*layereps(-13)

user xy:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);rcl(1)*rcl(2)
*layereps(-11)+rcl(4)*rcl(5)*layereps(-12)+rcl(7)*rcl(8)*layereps(-13)

user yz:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);rcl(2)*rcl(3)
*layereps(-11)+rcl(5)*rcl(6)*layereps(-12)+rcl(8)*rcl(9)*layereps(-13)

user zx:

sto(0,Pi(0)/180);sto(3,COS(alpha*rcl(0)));sto(2,0);sto(1,SQRT(1-rcl(3)^
2));sto(6,COS(beta*rcl(0)));sto(4,(COS(gamma*rcl(0))-rcl(3)*rcl(6))/rcl
(1));sto(5,SQRT(1-rcl(6)^2-rcl(4)^2));sto(7,0);sto(8,0);sto(9,1);rcl(1)*rcl(3)
*layereps(-11)+rcl(4)*rcl(6)*layereps(-12)+rcl(7)*rcl(9)*layereps(-13)

```

Abbildung 2.3: Implementierung des Dielektrizitätstensors in die WVASE-Programmumgebung anhand von mehreren User-Layern. User x entspricht dabei ϵ_{xx} etc.

Literaturverzeichnis

- [1] ALONSO, M. I. ; GARRIGA, M. : In: *Thin Solid Films* 455-56 (2004), S. 124
- [2] ALONSO, M. I. ; GARRIGA, M. ; KARL, N. ; OSSO, J. O. ; SCHREIBER, F. : In: *Organic Electronics* 3 (2002), S. 23
- [3] ANDO, M. ; KAWASAKI, M. ; IMAZEKI, S. ; SASAKI, H. ; KAMATA, T. : In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 1849
- [4] AOKI-MATSUMOTO, T. ; FURUTA, K. ; YAMADA, T. ; MORIYA, H. ; MIZUNO, K. ; MATSUI, A. H.: In: *International Journal of Modern Physics B* 15 (2001), S. 3753
- [5] ARIMA, V. ; DELLA SALA, F. ; MATINO, F. ; BLYTH, R. I. R. ; BARBARELLA, G. ; MELUCCI, M. ; CINGOLANI, R. ; RINALDI, R. : In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 085425
- [6] ASPNES, D. E. ; THEETEN, J. B.: In: *Physical Review B* 20 (1979), S. 3292
- [7] AZZAM, R. M. A.: *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland, 1977
- [8] BAUSER, H. ; PERNISZ, U. : In: *Chemical Physics Letters* 11 (1971), S. 213
- [9] DE BOER, R. W. I.: *Organic Single Crystal Field-Effect Transistors*. Dissertation TU Delft, 2005
- [10] DE BOER, R. W. I. ; GERSHENSON, M. E. ; MORPURGO, A. F. ; PODZOROV, V. : In: *Physica Status Solidi a-Applied Research* 201 (2004), S. 1302
- [11] BORN, M. : *Optik*. Nachdruck der 3. Auflage. Springer, 1985
- [12] BORN, M. ; WOLF, E. : *Principles of Optics*. 7. Cambridge University Press, 2005
- [13] BOUCHOMS, I. P. M. ; SCHOONVELD, W. A. ; VRIJMOETH, J. ; KLAPWIJK, T. M.: In: *Synthetic Metals* 104 (1999), S. 175
- [14] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: In: *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (1913), S. 428
- [15] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: In: *Zeitschrift für Anorganische Chemie* 90 (1914), S. 169

- [16] BRILLANTE, A. ; BILOTTI, I. ; DELLA VALLE, R. G. ; VENUTI, E. ; MASINO, M. ; GIRLANDO, A. : In: *Advanced Materials* 17 (2005), S. 2549
- [17] BRINKMANN, M. ; VIDEVA, V. S. ; BIEBER, A. ; ANDRE, J. J. ; TUREK, P. ; ZUPPIROLI, L. ; BUGNON, P. ; SCHAER, M. ; NUESCH, F. ; HUMPHRY-BAKER, R. : In: *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004), S. 8170
- [18] BRISENO, A. L. ; AIZENBERG, J. ; HAN, Y. J. ; PENKALA, R. A. ; MOON, H. ; LOVINGER, A. J. ; KLOC, C. ; BAO, Z. A.: In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 12164
- [19] BRÜTTING, W. : *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag
- [20] BUTKO, V. Y. ; CHI, X. ; LANG, D. V. ; RAMIREZ, A. P.: In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), S. 4773
- [21] CAMPBELL, R. B. ; ROBERTSON, J. M.: In: *Acta Crystallographica* 15 (1962), S. 289
- [22] CAMPBELL, R. B. ; TROTTER, J. ; ROBERTSON, J. M.: In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), S. 705
- [23] CAZAYOUS, M. ; SACUTO, A. ; HOROWITZ, G. ; LANG, P. ; ZIMMERS, A. ; LOBO, R. P. S. M.: In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 081309
- [24] CHOI, J. M. ; LEE, J. ; HWANG, D. K. ; KIM, J. H. ; IM, S. ; KIM, E. : In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 043508
- [25] CHOI, J. M. ; LEE, J. ; HWANG, D. K. ; PARK, E. ; KIM, J. H. ; IM, S. : In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006), S. 289
- [26] CICOIRA, F. ; SANTATO, C. ; DINELLI, F. ; MURGIA, M. ; LOI, M. A. ; BISCARINI, T. ; ZAMBONI, R. ; HEREMANS, P. ; MUCCINI, M. : In: *Advanced Functional Materials* 15 (2005), S. 375
- [27] DAVYDOV, A. S.: *Theory of Molecular Excitations*. Plenum, New York, 1971
- [28] DIMITRAKOPOULOS, C. D. ; BROWN, A. R. ; POMP, A. : In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), S. 2501
- [29] DIMITRAKOPOULOS, C. D. ; MASCARO, D. J.: In: *IBM Journal of Research and Development* 45 (2001), S. 11
- [30] DIMITRAKOPOULOS, C. D. ; PURUSHOTHAMAN, S. ; KYMISSIS, J. ; CALLEGARI, A. ; SHAW, J. M.: In: *Science* 283 (1999), S. 822
- [31] DOI, K. ; YOSHIDA, K. ; NAKANO, H. ; TACHIBANA, A. ; TANABE, T. ; KOJIMA, Y. ; OKAZAKI, K. : In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 113709

-
- [32] DRESSEL, M. ; GRÜNER, G. : *Electrodynamics of Solids*. Cambridge University Press, 2002
- [33] DRUDE, P. : In: *Annalen der Physik* 32 (1887)
- [34] DRUDE, P. : In: *Annalen der Physik* 34 (1888)
- [35] DRUDE, P. : In: *Annalen der Physik* 50 (1893)
- [36] DZYABCHENKO, A. V. ; ZAVODNIK, V. E. ; BELSKY, V. K.: In: *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 35 (1979), S. 2250
- [37] FALTERMEIER, D. ; GOMPF, B. ; DRESSEL, M. ; TRIPATHI, A. K. ; PFLAUM, J. : In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 125416
- [38] FRIEDRICH, M. ; GAVRILA, G. ; HIMCINSCHI, C. ; KAMPEN, T. U. ; KOBITSKI, A. Y. ; MENDEZ, H. ; SALVAN, G. ; CERRILLO, I. ; MENDEZ, J. ; NICOARA, N. ; BARO, A. M. ; ZAHN, D. R. T.: In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 15 (2003), S. 2699
- [39] GERSHENSON, M. E. ; PODZOROV, V. ; MORPURGO, A. F.: In: *Reviews of Modern Physics* 78 (2006), S. 973
- [40] GOLDMANN, C. ; GUNDLACH, D. J. ; BATLOGG, B. : In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 113709
- [41] GORDAN, O. D. ; FRIEDRICH, M. ; MICHAELIS, W. ; KROGER, R. ; KAMPEN, T. ; SCHLETTWEIN, D. ; ZAHN, D. R. T.: In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), S. 2008
- [42] GUNDLACH, D. J. ; LIN, Y. Y. ; JACKSON, T. N. ; NELSON, S. F. ; SCHLOM, D. G.: In: *Ieee Electron Device Letters* 18 (1997), S. 87
- [43] GUO, D. ; IKEDA, S. ; SAIKI, K. : In: *Thin Solid Films* 515 (2006), S. 814–817
- [44] HE, R. ; CHI, X. ; PINCZUK, A. ; LANG, D. V. ; RAMIREZ, A. P.: In: *Applied Physics Letters* 87
- [45] HE, R. ; DUJOVNE, I. ; CHEN, L. W. ; MIAO, Q. ; HIRJIBEHEDIN, C. F. ; PINCZUK, A. ; NUCKOLLS, C. ; KLOC, C. ; RON, A. : In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 987
- [46] HE, R. ; TASSI, N. G. ; BLANCHET, G. B. ; PINCZUK, A. : In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 103107
- [47] HELFRICH, W. ; SCHNEIDER, W. G.: In: *Physical Review Letters* 14
- [48] HENN, R. : *Untersuchung infrarotaktiver Phonone und freier Ladungsträger in Hochtemperatursupraleitern mittels Ferninfrarot-Ellipsometrie*. Dissertation Universität Stuttgart, 1997

- [49] HERINGDORF, F. J. ; REUTER, M. C. ; TROMP, R. M.: In: *Applied Physics a* 78 (2004), S. 787
- [50] HERZINGER, C. : In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 3323
- [51] HESSE, R. ; HOFBERGER, W. ; BASSLER, H. : In: *Chemical Physics* 49 (1980), S. 201
- [52] HOLMES, D. ; KUMARASWAMY, S. ; MATZGER, A. J. ; VOLLHARDT, K. P. C.: In: *Chemistry-a European Journal* 5 (1999), S. 3399
- [53] HUMMER, K. ; AMBROSCH-DRAXL, C. : In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 205205
- [54] HUMMER, K. ; PUSCHNIG, P. ; SAGMEISTER, S. ; AMBROSCH-DRAXL, C. : In: *Modern Physics Letters B* 20 (2006), S. 261
- [55] HWANG, D. K. ; KIM, K. ; KIM, J. H. ; JUNG, D. Y. ; KIM, E. ; IM, S. : In: *Applied Surface Science* 244 (2005), S. 615
- [56] ITOH, T. ; YAMAJI, M. ; SHIZUKA, H. : In: *Spectroscopy Letters* 34 (2001), S. 311
- [57] JENTZSCH, T. ; JUEPNER, H. J. ; BRZEZINKA, K. W. ; LAU, A. : In: *Thin Solid Films* 315 (1998), S. 273
- [58] KANG, J. H. ; DA SILVA, D. ; BREDAS, J. L. ; ZHU, X. Y.: In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 152115
- [59] KIM, C. ; BANG, K. ; AN, I. ; KANG, C. J. ; KIM, Y. S. ; JEON, D. : In: *Current Applied Physics* 6 (2006), S. 925
- [60] KITTEL, C. : *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. Oldenbourg, 1999
- [61] KIYOMURA, T. ; NEMOTO, T. ; YOSHIDA, K. ; MINARI, T. ; KURATA, H. ; ISODA, S. : In: *Thin Solid Films* 515 (2006), S. 810
- [62] KOCH, N. ; SALZMANN, I. ; JOHNSON, R. L. ; PFLAUM, J. ; FRIEDLEIN, R. ; RABE, J. P.: In: *Organic Electronics* 7 (2006), S. 537
- [63] KOCH, N. ; VOLLMER, A. ; SALZMANN, I. ; NICKEL, B. ; WEISS, H. ; RABE, J. P.: In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 156803
- [64] KOWARIK, S. ; GERLACH, A. ; SELLNER, S. ; SCHREIBER, F. ; CAVALCANTI, L. ; KONOVALOV, O. : In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 925
- [65] KRIVY, I. ; GRUBER, B. : In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), S. 297
- [66] LANGNER, A. P.: *Wachstum und optische Anregung in dünnen Tetracenfilmen auf einkristallinen Oberflächen*. Dissertation Universität Bonn, 2005

-
- [67] LEE, J. Y. ; ROTH, S. ; PARK, Y. W.: In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 252106
- [68] LOSURDO, M. ; BRUNO, G. ; IRENE, E. A.: In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 4923
- [69] LYONS, L. E.: In: *Journal of Chemical Physics* 23 (1955), S. 1973
- [70] MATTHEUS, C. C. ; DROS, A. B. ; BAAS, J. ; MEETSMA, A. ; DE BOER, J. L. ; PALSTRA, T. T. M.: In: *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 57 (2001), S. 939
- [71] MATTHEUS, C. C. ; DROS, A. B. ; BAAS, J. ; OOSTERGETEL, G. T. ; MEETSMA, A. ; DE BOER, J. L. ; PALSTRA, T. T. M.: In: *Synthetic Metals* 138 (2003), S. 475
- [72] MENOZZI, C. ; CORRADINI, V. ; CAVALLINI, M. ; BISCARINI, F. ; BETTI, M. G. ; MARIANI, C. : In: *Thin Solid Films* 428 (2003), S. 227
- [73] MILLS, W. H. ; MILLS, M. : In: *J. Chem. Soc.* 101 (1912), S. 2194
- [74] MINAKATA, T. ; OZAKI, M. ; IMAI, H. : In: *Journal of Applied Physics* 74 (1993), S. 1079
- [75] MINARI, T. ; NEMOTO, T. ; ISODA, S. : In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), S. 034506
- [76] MÜNCH, M. : *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. Dissertation Universität Stuttgart, 2001
- [77] NELSON, S. F. ; LIN, Y. Y. ; GUNDLACH, D. J. ; JACKSON, T. N.: In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), S. 1854
- [78] NEWMAN, C. R. ; CHESTERFIELD, R. J. ; PANZER, M. J. ; FRISBIE, C. D.: In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 084506
- [79] NICKEL, B. ; BARABASH, R. ; RUIZ, R. ; KOCH, N. ; KAHN, A. ; FELDMAN, L. C. ; HAGLUND, R. F. ; SCOLES, G. : In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 125401
- [80] NIEMAX, J. : *Tetracen - Kristallzucht und elektronischer Transport*. Dissertation Universität Stuttgart, 2005
- [81] OEHZELT, M. ; RESEL, R. ; SUESS, C. ; FRIEDLEIN, R. ; SALANECK, W. R.: In: *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 054711
- [82] OSTROVERKHOVA, O. ; SHCHERBYNA, S. ; COOKE, D. G. ; EGERTON, R. F. ; HEGMANN, F. A. ; TYKWINSKI, R. R. ; PARKIN, S. R. ; ANTHONY, J. E.: In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 033701
- [83] PAGE, Y. L.: In: *Journal of Applied Crystallography* 15 (1982), S. 255

- [84] PALIK, E. D.: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985
- [85] PARK, S. P. ; KIM, S. S. ; KIM, J. H. ; WHANG, C. N. ; IM, S. : In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 2872
- [86] POPE, M. ; SWENBERG, I. : *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Science Publications, 2005
- [87] PRATONTEP, S. ; NUESCH, F. ; ZUPPIROLI, L. ; BRINKMANN, M. : In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 085211
- [88] PUHAN, D. : *Anleitung zur Dünnschliffmikroskopie*. Enke, 1994
- [89] REDLING, C. M.: *Ellipsometrie an organischen Tetracene Dünnschichten*. Diplomarbeit Universität Stuttgart, 2007
- [90] RUIZ, R. ; NICKEL, B. ; KOCH, N. ; FELDMAN, L. C. ; HAGLUND, R. F. ; KAHN, A. ; SCOLES, G. : In: *Physical Review B* 67 (2003), S. 125406
- [91] SCHMIDT, D. : *Die Darstellung der Müllermatrixelemente wurde von Daniel Schmidt an der Universität Lincoln, Nebraska anhand der Messergebnisse dieser Arbeit erstellt.*
- [92] SCHUBERT, E. ; FROST, f. ; NEUMANN, H. ; RAUSCHENBACH, B. ; FUHRMANN, B. ; HEYROTH, F. ; RIVORY, J. ; GALLAS, B. ; SCHUBERT, M. : In: *not yet published*
- [93] SCHUBERT, M. : In: *Thin Solid Films* 313 (1998), S. 323
- [94] SCHUBERT, M. : *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures*. Springer, 2004
- [95] SCHUBERT, M. ; BUNDESMANN, C. ; JACOPIC, G. ; MARESCH, H. ; ARWIN, H. : In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), S. 200
- [96] SCHUBERT, M. ; BUNDESMANN, C. ; JAKOPIC, G. ; MARESCH, H. ; ARWIN, H. ; PERSSON, N. C. ; ZHANG, F. ; INGANAS, O. : In: *Thin Solid Films* 455-56 (2004), S. 295
- [97] SCHUBERT, M. ; RHEINLANDER, B. ; FRANKE, E. ; NEUMANN, H. ; TIWALD, T. E. ; WOOLLAM, J. A. ; HAHN, J. ; RICHTER, F. : In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 13306
- [98] SCHWOERER, M. ; WOLF, H. C.: *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, 2005
- [99] SHAO, Y. ; SOLIN, S. A. ; HINES, D. R. ; WILLIAMS, E. D.: In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 044512
- [100] SHIRAKAWA, H. ; LOUIS, E. J. ; MACDIARMID, A. G. ; CHIANG, C. K. ; HEEGER, A. J.: In: *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 139

- [101] SIEGRIST, T. : In: *private communication* (2007)
- [102] SIEGRIST, T. ; KLOC, C. ; SCHON, J. H. ; BATLOGG, B. ; HADDON, R. C. ; BERG, S. ; THOMAS, G. A.: In: *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (2001), S. 1732
- [103] SONDERMANN, U. ; KUTOGLU, A. ; BASSLER, H. : In: *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985), S. 1735
- [104] STOSCH, H. G.: *Skript zur Kristalloptik II - Mineralmikroskopie*. Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe
- [105] THAYER, G. E. ; SADOWSKI, J. T. ; ZU HERINGDORF, F. M. ; SAKURAI, T. ; TROMP, R. M.: In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 256106
- [106] TIAGO, M. L. ; NORTHROP, J. E. ; LOUIE, S. G.: In: *Physical Review B* 67 (2003), S. 115212
- [107] TOMKINS, H. G. ; MCGAHAN, W. a.: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*. John Wiley, 1999
- [108] TROISI, A. ; ORLANDI, G. : In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 1849
- [109] TSUMURA, A. ; KOEZUKA, H. ; ANDO, T. : In: *Applied Physics Letters* 49 (1986), S. 1210
- [110] VALLE, R. G. D. ; VENUTI, E. ; FARINA, L. ; BRILLANTE, A. ; MASINO, M. ; GIRLANDO, A. : In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 1822
- [111] VAUBEL, G. ; BAESSLER, H. : In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 12 (1970), S. 39
- [112] VERLAAK, S. : *Small-molecule organic thin-film transistors: growth, charge transport and some applications*. Dissertation Universität Leuven, 2004
- [113] VOLLMER, A. ; JURCHESCU, O. D. ; ARFAOUI, I. ; SALZMANN, I. ; PALSTRA, T. T. M. ; RUDOLF, P. ; NIEMAX, J. ; PFLAUM, J. ; RABE, J. P. ; KOCH, N. : In: *European Physical Journal E* 17 (2005), S. 339
- [114] WANG, Y. L. ; JI, W. ; SHI, D. X. ; DU, S. X. ; SEIDEL, C. ; MA, Y. G. ; GAO, H. J. ; CHI, L. F. ; FUCHS, H. : In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 075408
- [115] WARTA, K. ; KARL, C. : In: *Physical Review B* 32 (1985), S. 1172
- [116] DE WIJS, G. A. ; MATTHEUS, C. C. ; DE GROOT, R. A. ; PALSTRA, T. T. M.: In: *Synthetic Metals* 139 (2003), S. 109
- [117] WOOLLAM, J. A.: *Handbuch: Guide to Using WVASE32*. J. A. Woollam Co., Inc., 2000

- [118] WUTZ, M. ; ADAM, H. ; WALCHER, W. : *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*. Vieweg, 1982
- [119] YAGI, I. ; TSUKAGOSHI, K. ; AOYAGI, Y. : In: *Thin Solid Films* 467 (2004), S. 168
- [120] YAMANE, H. ; NAGAMATSU, S. ; FUKAGAWA, H. ; KERA, S. ; FRIEDLEIN, R. ; OKUDAIRA, K. K. ; UENO, N. : In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 153412
- [121] YANAGISAWA, H. ; TAMAKI, T. ; NAKAMURA, M. ; KUDO, K. : In: *Thin Solid Films* 464-65 (2004), S. 398
- [122] YU, P. ; CARDONA, M. : *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen ganz herzlich danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Martin Dressel für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Institut durchführen zu dürfen und für die Unterstützung während der gesamten Zeit.

Herrn Prof. Dr. Jörg Wrachtrup für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Bruno Gompf für die Betreuung meiner Arbeit, für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen und Anregungen und für die Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Prof. Dr. Mathias Schubert für die Betreuung und die Unterkunft während meines Aufenthaltes in den USA, für die Unterstützung bei der ellipsometrischen Beschreibung trikliner Kristalle, für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen und Anregungen via Skype und an verschiedenen Orten der Welt.

Herrn Dr. Jens Pflaum vom 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart für die Aufreinigung der verwendeten Materialien, für die Zucht der Kristalle, die Anfertigung der AFM- und Röntgenuntersuchungen an den Filmen, für die Durchsicht des Manuskripts und für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Frau Gabi Untereiner für die generelle Unterstützung bei allen Labortätigkeiten, für die Anfertigung und Reinigen der Si-Substrate und für das Aufdampfen der Goldkontakte.

Herrn Matthias Fischer für die Überlassung des OFET-Messaufbaus, für viele fruchtbare Diskussionen und Anregungen, für die Hilfe bei der Sputter-Anlage, für eine gute Zusammenarbeit und für zahlreiche Stunden in Schwimmbad und Sauna.

Den Mitgliedern der T-Runde des 3. Physikalischen Institutes der Universität Stuttgart für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. Wolfgang Frey für die Röntgenmessungen an den Kristallen.

Herrn Carsten Redling für die Messungen an den Tetracen-Filmen.

Herrn Steffen Hergert vom Institut für Systemtheorie und Bildschirmtechnik der Universität Stuttgart für die Anfertigung der ersten Pentacen-Filme.

Meiner Frau Kerstin Faltermeier für die unermühtliche Durchsicht des Manuskripts auf Rechtschreibfehler und für die generelle Unterstützung während meines Studiums.

Herrn Daniel Barbist für die Durchsicht des Manuskripts auf Rechtschreibfehler.

Herrn Dr. Michael Dumm für die Durchsicht der englischen Zusammenfassung und für zahlreiche, fruchtbare Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. Tino Hoffmann für die Unterkunft während meines USA Aufenthalts.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt des Physikalischen Instituts für zahlreiche, hervorragend gelöste Aufträge.

Den Mitarbeitern der Elektronik-Werkstatt für den Bau einiger Steuergeräte.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart möchte ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Curriculum Vitae

Name	Daniel Faltermeier
Geburtsdatum	16.07.1976
Geburtsort	Stuttgart Bad-Cannstatt
1983 - 1987	Uhland-Grundschule in Kornwestheim
1987 - 1993	Theodor-Heuss-Realschule in Kornwestheim
1993 - 1996	Elektrotechnisches Gymnasium Werner-Siemens-Schule in Stuttgart
1996 - 1997	Zivildienst
1997 - 2000	Studium der Physik und Astronomie an der Ruprecht-Karls-Universität in Heideberg
02/2000	Vordiplom in Physik
2000 - 2003	Studium der Physik an der Universität Stuttgart
2003 - 2004	Diplomarbeit am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart Thema der Dipomarbeit: Optische Untersuchungen an niedrigdimensionalen Supraleitern
06/2004	Diplom in Physik
seit 08/2004	Wissenschaftlicher Angestellter am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart