

**Anorganisch / organische
Halbleiter-Schichtsysteme :
Elektronische Eigenschaften
und magnetische Resonanz**

**Diplomarbeit
von
Markus Schulte**

**Universität Stuttgart
2. Physikalisches Institut
August 1998**

**Anorganisch / organische
Halbleiter-Schichtsysteme :
Elektronische Eigenschaften
und magnetische Resonanz**

Hauptberichter : Prof. Dr. G. Denninger

Mitberichter : Prof. Dr. D. Schweitzer

**Diplomarbeit
von
Markus Schulte**

**Universität Stuttgart
2. Physikalisches Institut
August 1998**

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	2
2.1 Anorganische Halbleiter	2
2.1.1 Kristallstruktur und Leitungsmechanismen	2
2.1.2 Bandstruktur und abgeleitete Eigenschaften	4
2.1.3 Halbleiter-Metall-Kontakte	9
2.1.4 Ladungsträgertransport über Metall-Halbleiter-Kontakte	11
2.1.5 Halbleiter-Hetero-Kontakte	11
2.1.6 Ladungsträgertransport über Hetero-Übergänge	13
2.2 Organische Kristalle	14
2.2.1 Aufbau organischer Kristalle	14
2.2.2 Elektronische Eigenschaften von organischen Kristallen	14
2.2.3 Erzeugung von Ladungsträgern	17
2.3 PTCDA	18
2.3.1 Molekül- und Kristallstruktur von PTCDA	18
2.3.2 Elektronische Eigenschaften von PTCDA	19
2.4 Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz (EDESr)	20
2.4.1 Elektronenspinresonanz (ESR)	20
2.4.2 Elektrisch detektierte ESR	24
2.4.2.1 Erwärmungsmodell nach Gueron und Solomon	24
2.4.2.2 Modell der spinabhängigen Rekombination	25
3 Experimentelle Arbeiten	31
3.1 Probenherstellung	31
3.1.1 Vorbereitung des organischen Materials	31
3.1.2 Vorbereitung des Substrats	31
3.1.3 Die Hochvakuum-Aufdampfanlage	31
3.1.4 Herstellung der Au-PTCDA-Au-Proben	32
3.1.5 Herstellung der Au-PTCDA-GaAs-Au-Proben	33
3.2 Messaufbauten	35
3.2.1 Photospannungsmeßplatz	35
3.2.2 EDESr-Messaufbau	38
3.3 Durchgeführte Messungen	39
3.3.1 Strom-Spannungs-Messungen	39
3.3.2 Photospannungs-Messungen	39
3.3.3 Kapazitäts- und Impedanzmessungen	40
3.3.4 Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz	40

4 Meßergebnisse	41
4.1 Strom-Spannungskennlinien	41
4.1.1 Messungen ohne Beleuchtung der Proben	41
4.1.2 Messungen mit Beleuchtung der Probe	43
4.1.3 Temperaturabhängige Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien	44
4.2 Photovoltaische Messungen	46
4.2.1 Absorptionsspektrum von PTCDA	46
4.2.2 Photospannungsmessungen ohne Regelung der Lichtintensität	47
4.2.3 Photospannungsmessungen mit geregelter Lichtintensität	50
4.2.4 Photospannungsmessungen mit Vorspannung	52
4.2.5 Messungen zur Sättigung und Temperaturabhängigkeit der Photospannung	53
4.3 Kapazitäts- und Impedanzmessungen	55
4.3.1 Kapazitäts-Spannungsmessungen	55
4.3.2 Frequenzabhängige Impedanzspektren	57
4.4 EDESR-Messungen	59
4.4.1 Stromabhängige EDESR-Messungen	59
4.4.2 Leistungsabhängige- und DC-EDESR-Messungen	61
4.4.3 EDESR-Messungen bei Beleuchtung der Proben	62
4.4.4 Temperaturabhängige Messungen der EDESR	65
4.4.5 Messungen bezüglich Erwärmungseffekten	66
4.4.6 EDESR an Probe p104e	67
4.5 Messungen an Au-PTCDA-Au-Proben	68
5 Auswertung der Messungen	70
5.1 Auswertung der Impedanzmessungen	70
5.1.1 Vorgeschlagener Energieniveauverlauf für die Proben	70
5.1.2 Benötigte Formeln	71
5.1.3 Auswertung der $Z(f)$ Messungen	72
5.2 Auswertung der Kapazitäts-Spannungs-Messungen	77
5.3 Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien	83
5.3.1 Benötigte Formeln	84
5.3.2 Auswertung der Kennlinie für kleine Spannungen	86
5.3.3 Auswertung des Bereiches thermoionischer Emission	88
5.3.4 Auswertung des Bereiches raumladungsbegrenzten Stromflusses	92
5.4 Auswertung der Photospannungsmessungen	96
5.4.1 Auswertung der Messungen mit unregelter Lichtintensität	96
5.4.2 Auswertung der Messungen mit angelegter Vorspannung	98
5.4.3 Auswertung der Messungen mit geregelter Lichtintensität	99

5.4.4 Linearität der Photospannung mit der Lichtintensität	100
5.5 Auswertung der elektrisch detektierten Elektronenspinresonanz	101
5.5.1 Auswertung der g-Faktoren	102
5.5.2 Auswertung der Linienbreiten und –amplituden der Messungen bei konstantem Strom	103
5.5.3 Auswertung der Linienbreiten und –amplituden bei Messungen mit Beleuchtung	106
6 Zusammenfassung	108
Anhang	110
Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

Fortschritte in der Halbleitertechnologie haben dafür gesorgt, daß man Halbleiterstrukturen in immer kleineren Dimensionen und mit immer spezifischeren Eigenschaften herstellen kann. Dies hat dazu geführt, daß verstärkt nach neuen Halbleitermaterialien mit speziellen physikalischen und technologischen Eigenschaften gesucht wird. Besonders die starke Kopplung von Photonen an elektronische Übergänge sind interessant, da sich damit Leuchtdioden und Laser verwirklichen lassen. Hier bieten sich organische Werkstoffe mit ihrer ungeheuren Vielfalt an. Moderne Syntheseverfahren erlauben die Herstellung von Materialien mit großer Reinheit und in immer neuen Variationen. Bereits jetzt sind organische Photoleiter weltweit in Kopierern und Laserdruckern im Einsatz.

Erste, in Richtung Anwendung zeigende Erfolge mit solchen organischen Halbleitern wurden in der Herstellung von Leuchtdioden und Displays erzielt. Blaue Leuchtelemente sind mit organisch-anorganischen Bauteilen einfach und preiswert herzustellen. Erste Mehrfarbdisplays sind bereits hergestellt worden. Auch Mikrowellenbauteile wurden bereits aus solchen Materialien gebaut.

Nachteil vieler organischer Substanzen ist ihre geringe thermische und chemische Stabilität. Viele solche Systeme werden leicht an Luft oxidiert oder degradieren durch Kontakt mit Feuchtigkeit. Ausnahmen von dieser Einschränkung bilden zum Beispiel die Gruppe der Phtalocyanide sowie, mit Einschränkung, die Gruppe der Perylenabkömmlinge. Letzere werden schon seit geraumer Zeit als Industriefarbstoffe in Lacken eingesetzt. Zu dieser Gruppe gehört auch das in dieser Arbeit verwendete organische Material **Perylen-tetra-carbonsäure-dianhydrid** (PTCDA). Es ist so stabil, daß es zerstörungsfrei sublimiert werden kann. Es eignet sich zur einfachen Schichtherstellung durch Molekularstrahl-Epitaxie im Hochvakuum. Durch den niedrigen Dampfdruck des PTCDA sind die Schichten auch bei hohen Temperaturen noch langzeitstabil.

Unzureichend charakterisiert sind bisher die Grenzflächeneigenschaften von Verbindungen solcher organischen mit anorganischen Schichten. Gerade diese Grenzflächen sollten sich weniger problematisch im Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften verhalten als im Bereich rein anorganischer Grenzflächen, da hier keine starken Gitterverzerrungen durch Anpassung verschiedener Gitterkonstanten zu erwarten sind. Dies ist eine Folge der geringen Wechselwirkungskräfte der großen organischen Moleküle mit den anorganischen Substraten. Da das Verhalten von Grenzschichten zwischen verschiedenen Halbleitern entscheidende Bauteileigenschaften prägt, ist die Kenntnis dieser Eigenschaften von erheblicher praktischer Bedeutung.

Untersuchungen an solchen Systemen wurden schon in großem Umfang von Forrest et al. durchgeführt, jedoch decken sich die so gefundenen Eigenschaften des PTCDA nicht mit den Resultaten anderer Gruppen, so daß hier Nachforschungen interessant erschienen.

Motiviert durch den SFB 329 "Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik" der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurden von Ute Schuhmacher im Rahmen ihrer Diplomarbeit bereits Untersuchungen an dem System PTCDA-GaAs durchgeführt. Diese Arbeit ist zum Teil als Fortführung dieser Untersuchungen zu sehen.

Durch elektrische Untersuchungen sollten besonders Transporteigenschaften von Ladungsträgern an Grenzflächen ermittelt werden. Optische Messungen sollten den entworfenen Verlauf der Energieniveaus untermauern.

Die EDESR-Untersuchungen sollten Aufschluß über das Rekombinationsverhalten von injizierten und photogenerierten Ladungsträgern im PTCDA liefern. Dies erscheint besonders interessant, da im GaAs spinpolarisierte Elektronen erzeugt werden können. Gelingt es, sie ins PTCDA zu injizieren, können spinabhängige Rekombinations- und Transportprozesse untersucht werden. Diese Untersuchungen sind also teilweise auch als Voruntersuchungen für spätere Studien dieser Prozesse zu sehen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Anorganische Halbleiter

Festkörper lassen sich anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit in Metalle, Halbleiter und Isolatoren einteilen. Maßgebliches Kriterium hierbei ist ihr spezifischer Widerstand. Metalle haben einen Widerstand von $\rho < 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, Isolatoren liegen bei $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Halbleiter nehmen den Bereich dazwischen ein [Pau1]. Die Grenzen sind keineswegs als scharf zu verstehen. Besonders zwischen Halbleitern und Isolatoren verschwimmt die Grenze.

Während Metalle meist der 1. Hauptgruppe oder den Nebengruppen angehören, kommen die Elementhalbleiter aus der 4. Hauptgruppe. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Silizium und Germanium, den technisch wichtigsten Elementhalbleitern. Neben diesen gibt es noch Verbindungshalbleiter, die sich aus je einem Element der 3. und 5. Hauptgruppe (III-V-Halbleiter, z.B. GaAs, InP) oder aus einem Element der 2. und einem der 6. Hauptgruppe (II-VI-Halbleiter, z.B. ZnS) zusammensetzen. Weiterhin gibt es noch IV-IV-Halbleiter wie Siliziumcarbid (SiC). Da in dieser Arbeit nur mit dem Verbindungshalbleiter Galliumarsenid (GaAs) gearbeitet wurde, sollen die wesentlichen Eigenschaften von Halbleitern an diesem Beispiel diskutiert werden.

2.1.1 Kristallstruktur und Leitungsmechanismen

Die meisten III-V-Halbleiter, darunter auch GaAs kristallisieren in der Zinkblendestruktur. Man beschreibt sie am übersichtlichsten durch eine fcc-Struktur mit zweiatomiger Basis.

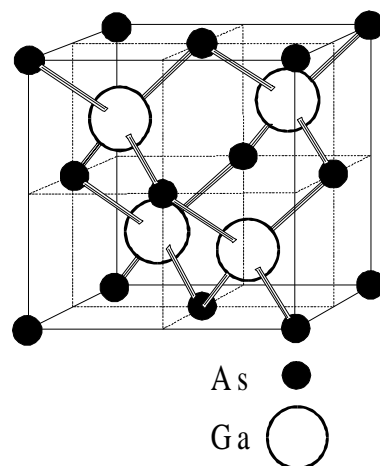


Abb. 2.1. Kristallstruktur von GaAs

Jedes Atom hat also 4 nächste Nachbarn der jeweils anderen Spezies, mit denen es kovalente Bindungen eingeht. Diese Bindung entsteht durch eine Absättigung der Elektronen in 4 Bindungen zu je 2 Atomen. Hierbei entsteht eine quasi abgeschlossene Schale für jeden Bindungspartner, wodurch die kovalente Bindung sehr stabil wird. Da in dieser Struktur alle Elektronen gebunden sind, stehen bei $T = 0 \text{ K}$ im ideal reinen Kristall keine freien Ladungsträger zur Verfügung. Der Halbleiter ist also am absoluten Temperaturnullpunkt ein Isolator. Durch Zufuhr von Energie können Elektronen aus ihrer Bindung gelöst werden und sich frei im Gitter bewegen, bis sie auf einen freien Platz im Gitter zurückfallen. Diese Energiezufuhr kann zum Beispiel durch Gitterbewegungen (Wärme) oder Licht erfolgen. Wird von außen ein elektrisches Feld an den Kristall angelegt, so bekommt die ungerichtete thermische Bewegung der Elektronen eine Vorzugsrichtung. Ebenso wie die Elektronen wandern auch die Leerstellen, die sie bei ihrer Anregung zurücklassen. Sie bewegen sich in entgegengesetzter Richtung im Feld. Die Dichte dieser "Löcher" ist gleich der Elektronendichte.

Diesen Beitrag zur Leitfähigkeit des Halbleiters im perfekten Kristall nennt man Eigenleitung. Die Eigenleitung wird also durch Elektronen und Löcher bedingt und ist temperaturabhängig.

Jeder reale Halbleiterkristall enthält eine gewisse Menge an Verunreinigungen. Sie beeinflussen in großem Maße seine Eigenschaften, insbesondere die Ladungsträgerkonzentrationen und damit auch die Leitfähigkeit. Schon geringste Mengen von Verunreinigungen erhöhen die freie Ladungsträgerkonzentration erheblich. Bei Si mit einer Atomkonzentration von $5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ bei $T = 300 \text{ K}$ verdoppelt eine Störstellenkonzentration von $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ bereits die freie Ladungsträgerdichte, wenn alle Störstellen ein Elektron oder Loch liefern [Pau1]). Will man einen intrinsischen Halbleiter erhalten, sind die Reinheitsanforderungen also sehr hoch. Die maximale Konzentration von Verunreinigungen hängt dabei natürlich von der fundamentalen Bandlücke und von der Temperatur ab.

Die Leitfähigkeit ist allgemein definiert als :

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot n \quad (2-1)$$

e : Ladung

μ : Beweglichkeit [m^2/Vs]

n : Ladungsträgerkonzentration [m^{-3}]

Je nach Typ der Verunreinigung werden Elektronen oder Löcher freigesetzt. Dies ist am Beispiel des Siliziums gut zu sehen (Abb. 2.2).

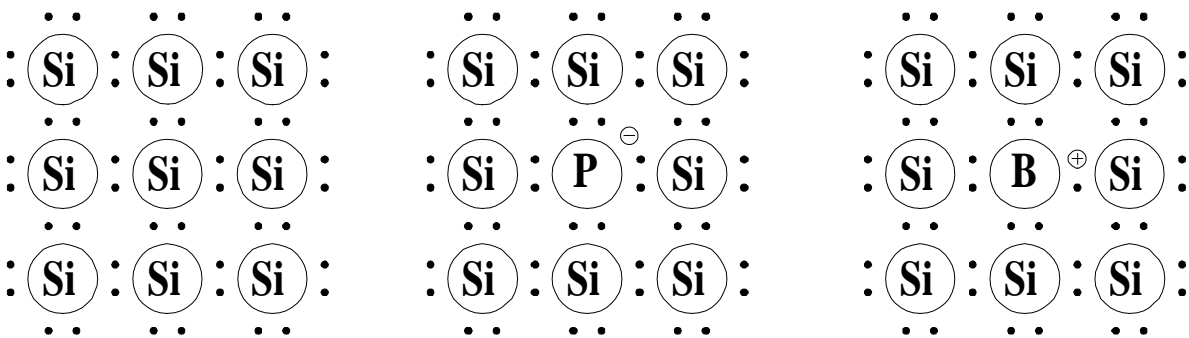


Abb. 2.2 Dotierungen in Silizium, schematische planare Skizze.

Im reinen Si-Kristall sind alle Bindungen abgesättigt. Wird nun statt einem Si-Atom ein Atom aus einer höheren Gruppe des Periodensystems eingebaut (z.B. Phosphor, P), so hat dieses ein Elektron mehr als es benötigt, um die Bindungen zu seinen Nachbarn aufzubauen. Dieses Elektron ist nur schwach gebunden und wird leicht als freier Ladungsträger abgegeben. Solche Dotierstoffe werden als Donatoren bezeichnet. Wird hingegen ein dreiwertiges Element wie Bor (B) eingebaut, so fehlt ein Elektron zur vollständigen Sättigung der Bindungen. Es steht dann eine Fehlstelle als positiver Ladungsträger zur Verfügung. Bei dieser Art Störstellen spricht man von Akzeptoren.

Im Falle von GaAs als Verbindungshalbleiter können sowohl Fremdatome, als auch Fehlbesetzungen der Untergitter zu Dotierungen führen. In dieser Arbeit wurde GaAs verwendet, das mit Zink als Akzeptor dotiert war.

Da jedes Atom in einer starken kovalenten Bindung mit seinen Nachbarn eingebaut ist, werden die Energieniveaus, die das Elektron dort besetzen kann, durch die Wechselwirkung mit den Nachbarn beeinflusst. Die Energieentartung der einzelnen, diskreten Atomzustände wird aufgehoben, und es bilden sich Bänder besetzbarer Zustände, die durch breite verbotene Zonen getrennt sind.

2.1.2 Bandstruktur und abgeleitete Eigenschaften

Um das Verhalten von Elektronen im Festkörper zu erklären, müssen die spezifischen mikroskopischen Eigenschaften des Kristalls in die Beschreibung der Teilchenbewegung, also der Energie-Impuls-Beziehung eingehen. Es gilt deshalb, die Schrödingergleichung des freien Elektrons um die Eigenschaften der Gitteratome zu erweitern.

Die Schrödingergleichung, die das Elektron in der Einelektronennäherung im Gitter beschreibt lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n,\vec{k}} \Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2-2)$$

Hierbei ist $V(\vec{r})$ das Kristallpotential.

Da das Kristallpotential alle Atome im Gitter berücksichtigen muß, kann es nicht nur aufsummiert werden, da die Anzahl der Einzelpotentiale eine Berechnung nicht zuläßt. Es wird deshalb durch ein sich periodisch wiederholendes Potential ersetzt. Dies ist eine sehr gute Näherung, da man nur am Rande Fehler macht und diese in einem ausgedehnten Kristall nur wenig Einfluß auf dessen elektronische Struktur im Inneren haben. Für allgemeine Potentiale sind die Lösungen nur numerisch zu bestimmen. Für einige einfache Potentiale sind analytische Lösungen möglich, zum Beispiel für das Kronig-Penney-Modell, das Potentialtöpfe am Ort der Atome annimmt.

Wird obige Schrödingergleichung für ein solches periodisches Potential gelöst, so haben die Lösungen stets folgende Struktur :

$$\Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2-3)$$

\vec{k} : Wellenvektor
n : Bandindex

Die Lösungsfunktionen $\Phi_{n,\vec{k}}$ heißen Blochfunktionen, sie sind das Produkt aus einer ebenen Welle ($e^{i\vec{k}\vec{r}}$) und einer gitterperiodischen Funktion $U_n(\vec{k}, \vec{r})$. Wie im Fall des freien Elektrons wird die Bewegung eines Teilchens als Bewegung eines Wellenpaketes, also der Überlagerung von Wellen verschiedener Impulse beschrieben.

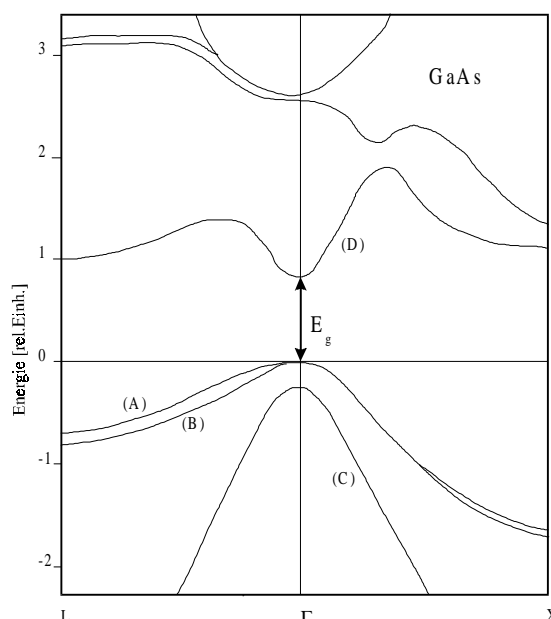


Abb. 2.3 Bandstrukturschema von GaAs

Ein gerechnetes Bandstrukturschema von GaAs entlang zweier hochsymmetrischer Richtungen der Brillouinzone zeigt Abbildung 2.3 [nach Sze1]

Die Energiebereiche, in denen es erlaubte Zustände gibt, heißen Bänder. Der Bereich zwischen dem obersten gefüllten Band (Valenzband VB,(A),(B)) und dem niedersten leeren Band (Leitungsband LB,(D)) heißt Bandlücke. Ihre Breite (E_g) ist eine wichtige Kenngröße für Halbleiter.

Für kleine k können das Leitungsband und die Valenzbänder durch eine parabolische $E(\vec{k})$ -Relation angenähert werden. Diese Energie-Impuls-Beziehung entspricht dann der Form nach der eines freien Elektrons, bei dem alle gitterspezifischen Eigenschaften durch eine effektive Masse m^* ausgedrückt werden. Dann gilt

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{k}|^2 \quad (2-4)$$

wenn die effektive Masse ein Skalar (isotroper Fall) ist. Sie kann jedoch auch anisotrop werden. Dann wird die effektive Masse zum Tensor. Allgemein ist die effektive Masse umgekehrt proportional zu Bandkrümmung in einer bestimmten k -Richtung :

$$\frac{1}{m_{i,j}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (2-5)$$

Die Impulse sind in Abb. 2.3 nach kristallographischen Richtungen benannt. Der Punkt $k=0$ heißt Γ . Er hat die volle Symmetrie des Gitters, da er in der Mitte der 1. Brillouinzone liegt. Am Punkt L entspricht der Impuls dem reziproken Gittervektor des Schnittpunktes der (111)-Achse mit der 1. Brillouinzonengrenze (a ist die Gitterkonstante). Am Punkt X zeigt k in (100)-Richtung. Je nach Richtung kann die effektive Masse sehr unterschiedliche Werte annehmen, sogar negativ werden. Die liegt daran, daß sie die Gitterkräfte berücksichtigt, die sehr stark sind und unter Umständen eine Bewegung entgegen einer äußeren Kraft bewirken.

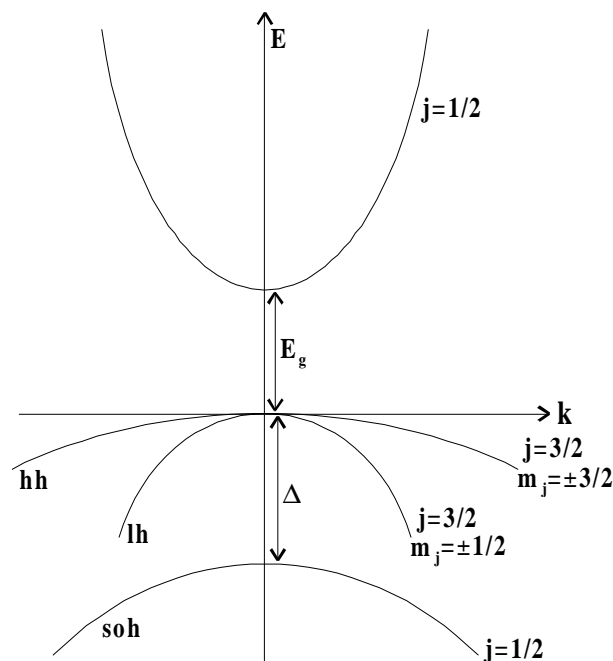


Abb. 2.4 Parabolische Bänder in GaAs

Für GaAs gibt Sze [Sze1] folgende Bandstrukturgrößen an :

$$\begin{aligned}
 E_g &= && 1,42 \text{ eV (300K) steigt mit fallender Temperatur (1,52 eV bei 0 K)} \\
 m_e^*/m_0 &= && 0,067 \text{ (Elektronen)} && m_0 : \text{Elektronenmasse} \\
 m_{hh}^*/m_0 &= && 0,45 \text{ (schwere Löcher, hh)} \\
 m_{lh}^*/m_0 &= && 0,082 \text{ (leichte Löcher, lh)}
 \end{aligned}$$

Liegt das Leitungsbandminimum, wie beim GaAs, bei dem gleichen k-Wert wie das Valenzbandmaximum, so spricht man von einem direkten Halbleiter. Bei einem indirekten Halbleiter wie Si liegen die Bandextrema bei verschiedenen k.

Löcher werden hier ebenso behandelt wie Elektronen, sie haben lediglich eine positive Ladung. Viele wesentliche Eigenschaften, wie Transport und optische Absorption in Bandkantennähe, werden durch die parabolische Näherung gut erklärt. Lediglich im Falle sehr hoher Dotierungen oder großer angelegter Felder muß die ganze Bandstruktur berücksichtigt werden. Wie in Abb. 2.4 angedeutet, erkennt man in den Bändern noch die Herkunft ihrer Zustände. So kommt das Leitungsband aus s-artigen Atomzuständen ($j=1/2$), die Valenzbänder aus p-artigen Zuständen ($j=3/2$). Das mit soh bezeichnete Band ist ein p-artiges Band mit $j=1/2$, das durch die Spin-Bahn-Kopplung abgespalten ist (Split-off-holes). Δ ist die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung.

Die Besetzung der Bänder folgt für Elektronen und Löcher aus der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion und der Zustandsdichten im Band. Bei $T=0$ K ist das Valenzband voll besetzt, das Leitungsband ist leer. Hat man einen intrinsischen Kristall, so liegt die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke. Bei endlicher Temperatur ergibt die Verteilungsfunktion eine Besetzung des Leitungsbandes, die mit steigender Temperatur zunimmt. Da für jedes Elektron im LB ein Loch im VB entsteht ist im reinen Halbleiter die Elektronendichte immer gleich der Löcherdichte. Diesen Wert nennt man intrinsische Ladungsträgerdichte n_i . Für sie gilt bei nichtentarteten (d.h. schwach dotierten) Halbleitern [Pau1]:

$$n_i^2 = N_C N_V e^{\frac{-E_G}{kT}} \quad (2-6)$$

Wobei N_C und N_V die effektiven Zustandsdichten im Leit- bzw. Valenzband sind. N_C und N_V sind dabei temperaturabhängig : man nimmt einfach eine effektive δ -förmige Zustandsdichte an den Bandkanten an. Die intrinsische Ladungsträgerdichte hängt also außer von der Temperatur nur von Halbleitereigenschaften, besonders von der Bandlücke, ab.

Werden nun Fremdatome in den Kristall gebracht, so beeinflussen diese die Ladungsträgerdichten maßgeblich. Flache Donatoren bilden Zustände wenig unter der Leitungsbandkante aus, flache Akzeptorzustände liegen knapp über dem Valenzbandmaximum. Flach heißt in diesem Zusammenhang einige 10 meV von der Bandkante entfernt. Für die Anregung von Elektronen aus Donatorzuständen ins Leitungsband ist nun nicht mehr die Bandlücke, sondern der Abstand von Donatorniveau zum Leitungsband wesentlich. Da dieser für flache Störstellen im Bereich von kT bei Raumtemperatur ist, sind dann schon die meisten dieser Ladungsträger ins Leitungsband angeregt. Ebensoles gilt für Akzeptoren und das Valenzband.

Sind in einem Halbleiter mehrheitlich Donatoren vorhanden, so ist er n-dotiert, bei einem Akzeptorüberschuß ist er p-dotiert. Da zusätzliche Elektronen aus Donatoren mit Löchern rekombinieren können und umgekehrt, sind Elektronen und Löcherdichten im thermodynamischen Gleichgewicht nicht voneinander unabhängig. Es stellt sich ein Gleichgewicht aus Rekombination und Aktivierung von Ladungsträgern ein. Es gilt dann :

$$p_0 n_0 = n_i^2 \quad (2-7) \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

Erhöht man also durch Dotierung eine der beiden Ladungsträgerdichten, so nimmt die andere im gleichen Maße ab. Die mehrheitlich vorhandenen Ladungsträger nennt man Majoritäten, die in geringerer Konzentration vertretenen Träger Minoritäten. Da der Kristall, unabhängig von seiner Dotierung, immer elektrisch neutral ist, folgt :

$$n_0 + N_A^- = p_0 + N_D^+ \quad (2-8) \quad \text{Neutralitätsbedingung}$$

Wobei N die Dichte der ionisierten Störstellen ($A = \text{Akzeptor}$, $D = \text{Donator}$) darstellen.

Bei ausgeprägter Störleitung ist also $n_n \approx N_D^+$ für einen n-dotierten Halbleiter, $p_p \approx N_A^-$ bei p-Dotierung. Der Leitungstyp wird durch die in der Mehrzahl vorhandenen, aktivierten Störstellen bestimmt.

Für die Minoritätsdichte gilt bei n-Leitung :

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \quad (2-9)$$

(Da die intrinsische Ladungsträgerdichte stark temperaturabhängig ist, überträgt sich dieses Verhalten voll auf die Minoritätsdichte. Sie bestimmt zwar nicht den Leitungstyp, aber oft wichtige Bauteileigenschaften.

Die Lage des Fermineiveaus ist bestimmt durch das Massenwirkungsgesetz und die Neutralitätsbedingung. Ihre Bestimmung ist allerdings nur in wenigen Fällen analytisch möglich. Im intrinsischen Halbleiter gilt bei gleicher effektiver Masse für Elektronen und Löcher [Pau1] :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \frac{m_p}{m_n} \quad (2-10)$$

Wobei E_C und E_V die Energien der Leitungs- bzw. Valenzbandkanten sind. Mit dieser Gleichung können die Trägerdichten in Abhängigkeit von der Fermienergie geschrieben werden :

$$\begin{aligned} n_0 &= N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \\ p_0 &= N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \end{aligned} \quad (2-11)$$

Im Falle von dotierten Halbleitern ist die Fermikante bei $T = 0$ zwischen Donatorniveau und Leitungsbandkante (n-Dotierung) oder Akzeptorniveau und Valenzbandkante (p-Dotierung). Es gilt dann

$$\begin{aligned} E_F &= E_C - kT \cdot \ln \frac{N_C}{N_D} \quad \text{für vollständige Ionisierung, n-Typ} \\ E_F &= E_V + kT \cdot \ln \frac{N_V}{N_A} \quad \text{für vollständige Ionisierung, p-Typ} \end{aligned} \quad (2-12)$$

Eine weitere wichtige elektrische Größe ist die Beweglichkeit μ der Ladungsträger. Sie ist gegeben als Betrag der Driftgeschwindigkeit in einem elektrischen Einheitsfeld $F=1\text{V/m}$

$$\mu = \frac{|v|}{F} \quad (2-13)$$

Die Beweglichkeit hängt mikroskopisch von den Streumechanismen der Ladungsträger im Kristall und von der effektiven Masse ab. Je nach Streumechanismus weist sie unterschiedliches Temperaturverhalten auf. Hier ist jedoch keine detaillierte Behandlung dieser Problematik

erforderlich. Sie ist in [Pau1] ausführlich zu finden. An dieser Stelle sei die Abhängigkeit von der effektiven Masse ausreichend :

$$\mu \sim \frac{q}{m^*} \quad (2-14)$$

Die Beweglichkeiten in GaAs sind typisch [Sze1]:

$$\begin{aligned} \mu &= 8,5 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{Vs} && \text{für Elektronen bei } T \approx 300 \text{ K.} \\ \mu &= 4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs} && \text{für Löcher bei } T \approx 300 \text{ K.} \end{aligned}$$

Der große Unterschied rührt von den stark verschiedenen effektiven Massen der Elektronen und Löcher her.

Außer durch Dotierung mit Fremdatomen können Ladungsträger auch durch optische Anregung erzeugt werden. Da Galliumarsenid ein direkter Halbleiter ist, kann eine Anregung von Elektronen ins Leitungsband mit Licht ab einer Photonenenergie erfolgen, die gleich der Bandlücke ist. In indirekten Halbleitern können Band-Band-Anregungen entweder bei größeren Energien oder unter Beteiligung von Phononen erfolgen. Dadurch werden diese Anregungen ineffizienter. Die Absorption ist also im GaAs ab einer Photonenenergie von ca. 1,43 eV möglich. Dies entspricht einer Wellenlänge von $\lambda \approx 900 \text{ nm}$. Bei höheren Energien können Elektronen in höhere Bänder angeregt werden.

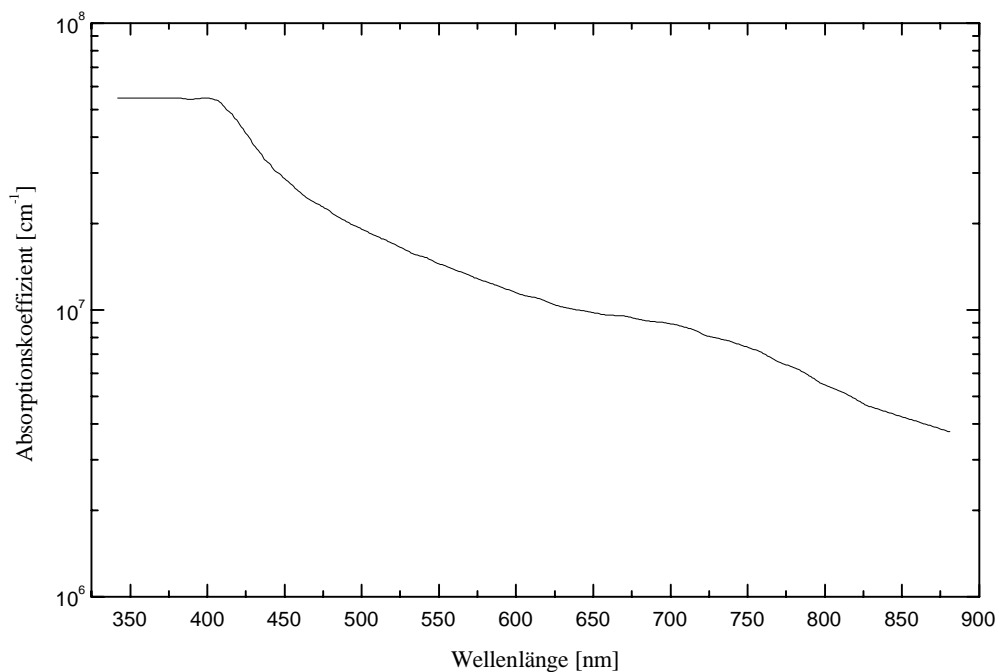


Abb. 2.5 Absorptionsspektrum von GaAs

Nahe der Absorptionskante gilt für α [Sze1]:

$$\alpha \sim (h\nu - E_G)^\gamma \quad (2-15)$$

wobei $\gamma = 1/2$ für erlaubte direkte Übergänge und $3/2$ für verbotene Übergänge. Der wurzelförmige Verlauf spiegelt die kombinierte Zustandsdichte von Ausgangs- und Endniveau der Anregung wieder.

2.1.3 Halbleiter-Metall-Kontakte

Wenn ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt gebracht wird, so baut sich eine Raumladungszone im Halbleiter auf, wenn die Austrittsarbeiten der Materialien sich unterscheiden. Als Folge bildet sich eine Barriere für Ladungsträger. Um die elektrischen Vorgänge in den in dieser Arbeit untersuchten Proben zu verstehen, soll kurz auf wesentliche Eigenschaften der Metall-Halbleiter-Kontakte (MS-Kontakte) eingegangen werden.

Wenn ein Metall und ein Halbleiter in elektrischem Kontakt stehen, so müssen ihre Fermi-Energien im thermodynamischen Gleichgewicht gleich sein. Die Energieniveaus im Festkörper werden gegen das Vakuumniveau gemessen. Der Abstand von der Fermienergie zum Vakuum wird Austrittsarbeit ϕ_m genannt. Beim Halbleiter wird auch oft die Elektronenaffinität χ , der Abstand Leitungsband-Vakuum angegeben. Es soll nun der Fall des Metall-n-Halbleiter-Kontaktes untersucht werden.

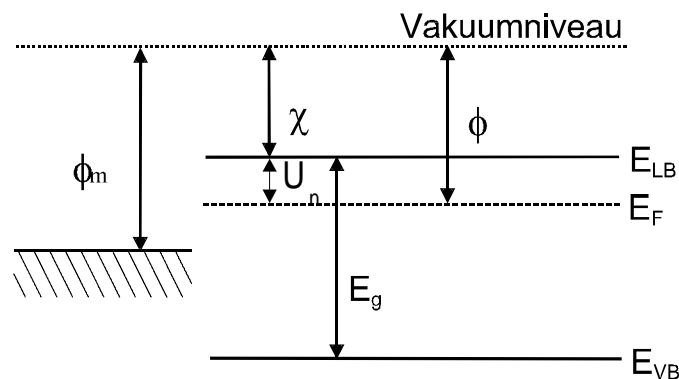


Abb. 2.6 Metall und Halbleiter ohne Kontakt

Bildet sich ein idealer Kontakt ohne Grenzflächenzustände aus, so wird Ladung vom Halbleiter zum Metall fließen, da die Fermienergie des Halbleiters höher liegt, und sich ein Gleichgewicht ausbilden. Das Fermienergie des Halbleiters wird um die Differenz der Austrittsarbeiten abgesenkt. Das Kontaktpotential ist

$$qU_{bi} = q\phi_m - q(\chi + U_n) \quad (2-16)$$

$$U_n + \chi = \Phi$$

U_n ist die Differenz zwischen Fermienergie und Leitungsbandkante.

Die Barriere im Fall eines idealen Kontaktes ist

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi) \quad (2-17)$$

Dies gilt für einen Kontakt zwischen Metall und n-Halbleiter. Für p-Halbleiter ist die Barriere gleich der Bandlücke abzüglich der Differenz der Austrittsarbeiten.

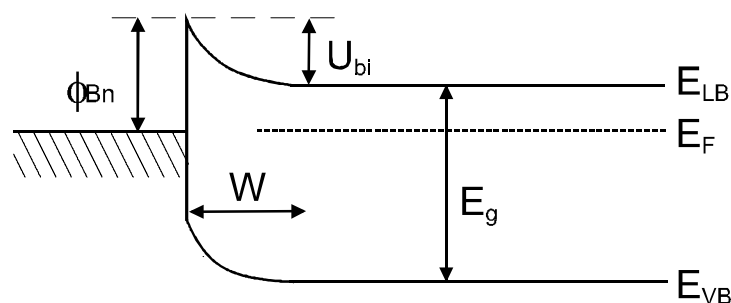


Abb. 2.7 Metall-n-Halbleiter Kontakt

Da Ladungen vom Material mit der höheren Fermienergie abfließen, bildet sich in diesem Fall eine negative Ladung auf der Metallseite aus. Da die Ladungsträgerdichte im Metall durch die große Anzahl leicht beweglicher Ladungsträger sehr groß ist, fällt das Kontaktpotential im Metall schnell ab. Im Halbleiter stehen nur wenige gut bewegliche Träger zur Verfügung, das Potential muß durch lokalisierte Donatoren aufgebracht werden. Daher bildet sich im Halbleiter eine Verarmungszone der Breite W aus. Den genauen Feldverlauf erhält man aus der Poisson-Gleichung. Man löst diese unter der Randbedingung, daß die Ladungsdichte in der Verarmungszone durch die Donatordichte gegeben ist und außerhalb der Verarmungszone keine Ladung existiert. Daraus folgt eine Breite der Verarmungszone von

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left(U_{bi} - \frac{kT}{q} \right)} \quad (2-18)$$

$\epsilon_s = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ ist die Dielektrizitätskonstante im Halbleiter.

Legt man von außen eine Spannung an den Kontakt an, so kann diese dem inneren Feld entgegenwirken oder es vergrößern. Da die Potentialdifferenz im Halbleiter nicht durch bewegliche, sondern durch stationäre, ionisierte Störstellen abgebaut wird, deren räumliche Verteilung festliegt, wird die Breite W der Verarmungszone von der äußeren Spannung abhängig. Dann gilt

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left(U_{bi} - U - \frac{kT}{q} \right)} \quad (2-19)$$

Wobei U die äußere Spannung ist, und der Halbleiterkontakt auf Masse liegt.

Da die Raumladung $Q = q \cdot N_D \cdot W$ von der Breite abhängt, muß bei einer Spannungsänderung Ladung fließen. Dies bedingt eine spannungsabhängige Kapazitätsdichte C der Verarmungszone

$$C = \frac{dQ}{dU} = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2 \left(U_{bi} - U - \frac{kt}{q} \right)}} = \frac{\epsilon_s}{W} \quad (2-20) \quad [F / m^2]$$

Aus der Messung von C über U kann also die Donatordichte N_D bestimmt werden. Hierzu trägt man $1/C^2$ über U auf und bestimmt die Steigung.

Ist der Kontakt zwischen Halbleiter und Metall nicht ideal, sondern existieren Grenzflächenzustände, so kann die Barrierenhöhe reduziert werden. Die Grenzflächenzustände können Ladungsträger aufnehmen oder liefern, ohne die Besetzung der Bänder, und damit die Fermienergie, zu ändern, wenn genügend solcher Zustände vorhanden sind. Dann wird die Raumladung im Halbleiter nur von den Oberflächeneigenschaften bestimmt und nicht von der Austrittsarbeit des Metalls.

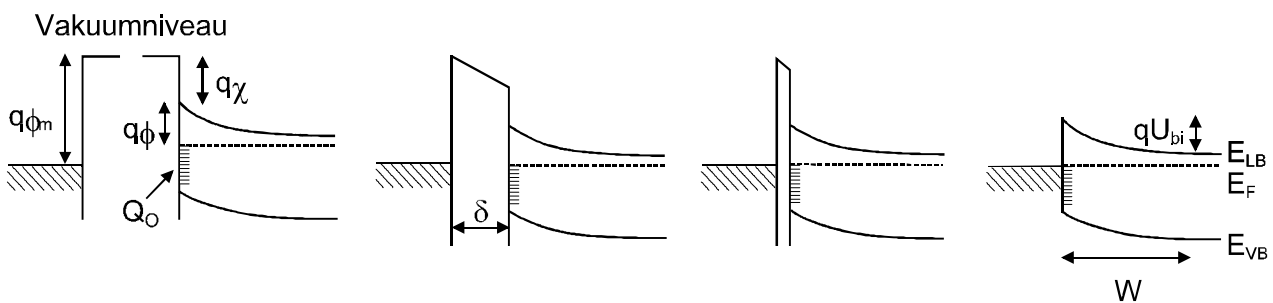


Abb. 2.8 Metall-Halbleiterkontakt mit Grenzflächenzuständen

Abbildung 2.8 zeigt die Ausbildung der Barriere bei Präsenz von Grenzflächenzuständen. Schon vor dem Kontakt mit dem Metall ist eine Bandverbiegung im Halbleiter vorhanden. Bei Verringerung

des Abstandes δ wird die nötige Ladung von den Oberflächenzuständen ins Metall abfließen, um die Potentialdifferenz auszugleichen. Die Bandverbiegung im Halbleiter wird nicht verändert, sofern die Dichte der Grenzflächenzustände so groß ist, daß das Fermi-niveau im Halbleiter durch den Ladungsabfluß nicht nennenswert abgesenkt wird.

2.1.4 Ladungsträgertransport über Metall-Halbleiter-Kontakte

Nach Paul [Pau2] kann der Stromfluß über einen Metall-Halbleiter-Kontakt durch zwei wesentliche Modelle beschrieben werden.

1. Durch Drift- und Diffusionsströme in der Raumladungszone und im Bahngebiet (Diffusionstheorie nach Schottky).
2. Durch thermische Emissionströme über die Potentialbarriere (Diodentheorie nach Bethe).

Aus der Arbeit von Schuhmacher [Sch1] ist bekannt, daß Tunnelprozesse in den Au-PTCDA-GaAs-Au Proben keine Rolle spielen. Weiterhin wurde festgestellt, daß das Modell nach Bethe gute Anpassungen an die Strom-Spannungs-Kennlinien liefert. Deshalb sollen hier kurz die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt werden.

Nach der Diodentheorie besteht der Gesamtstrom aus zwei Anteilen :

1. Einem den Halbleiter verlassenden Teilchenstrom, der aus den Halbleiterelektronen besteht, deren kinetische Energie ausreicht, um die Potentialschwelle ($U_{bi}-U$) am MS-Übergang zu überwinden.
2. einem in den Halbleiter fließenden Strom, dessen Größe durch die Elektronendichte am Kontakt festliegt. Da die Barriere für diese Elektronen von der Spannung unabhängig ist, (die Bandverbiegung ist kein Hindernis) sollte dieser Anteil von U unabhängig sein. Hierbei muß lediglich der Schottky-Effekt berücksichtigt werden, also die spannungsabhängige Erniedrigung der Barriere, die später noch diskutiert werden wird.

Für die Gesamtstromdichte über einen solchen Kontakt erhält man

$$J_n = \left(A^* \cdot T^2 \exp\left[-\frac{q\phi_B}{kt}\right] \right) \left(\exp\left[\frac{qU}{kT}\right] - 1 \right) \quad (2-21)$$

Hierbei ist A^* die effektive Richardson-Konstante. A^* unterscheidet sich von der Richardson-Konstante A für das Elektron im Vakuum durch Verwendung der effektiven Masse im Halbleiter. Für PTCDA gibt Forrest [For1] eine effektive Richardson-Konstante $A^* = 10 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ an.

Der Schottky-Effekt bewirkt eine Absenkung der Barriere durch das elektrische Feld in der RLZ, das die Metallaustrittsarbeit erniedrigt. Er ist aus Metall-Vakuum-Systemen bekannt. Die Erniedrigung der Barriere in Volt beträgt näherungsweise [Pau2] :

$$\Delta\phi_B = \left[\frac{q^3 N_D}{8\pi^2 \epsilon_0^3 \epsilon_r^3} (U_{bi} - U) \right]^{\frac{1}{4}} \quad (2-22)$$

Hierdurch wird der Sättigungsstrom spannungsabhängig. Der Durchlaßast der Kennlinie wird flacher, und der Sperrast weist einen weniger ausgeprägten Knick auf.

2.1.5 Halbleiter Heterokontakte

Unter einem Heterokontakt versteht man einen Kontakt zwischen zwei Halbleitern unterschiedlicher Gitterstruktur, die metallurgisch innig und flächenhaft verbunden sind. Man unterscheidet anisotype Übergänge mit unterschiedlichem Leitungstyp der beiden Halbleiter und isotype, mit gleichem Leitungstyp.

Aufgrund der verschiedenen Gitterkonstanten treten im allgemeinen an Heteroübergängen Grenzflächenzustände auf. Weiterhin tritt fast immer eine Teilreflexion der Ladungsträger auf, was das klassische Modell des Homo-Übergangs versagen läßt.

Da in dieser Arbeit ausschließlich um anisotype Übergänge zwischen PTCDA und GaAs geht, soll nur der hierfür relevante Typ behandelt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Lagen der Fermienergie und der Austrittsarbeiten der beiden Materialien stellen sich an der Grenzschicht Bandverbiegungen ein.

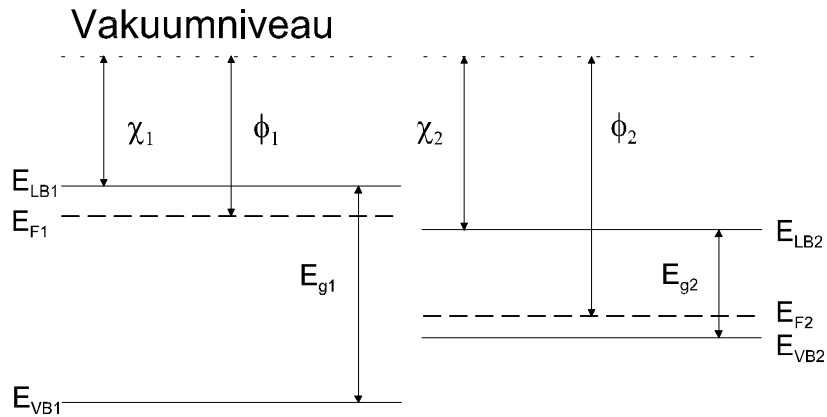


Abb. 2.9 Halbleiter Heterokontakt vor dem Zusammenfügen

Das Fermienergie des n-Halbleiters sinkt um U_{b1} ab, das des p-Halbleiters wird um U_{b2} angehoben. Dadurch entstehen Bandverbiegungen in beiden Halbleitern und es bildet sich eine Raumladungszone aus. Da sich die Elektronenaffinitäten und die Bandlücken unterscheiden, treten Diskontinuitäten in den Bändern auf. Der Sprung im Leitungsband ist $\Delta E_{LB} = (\chi_1 - \chi_2)$, der Sprung im Valenzband ist $\Delta E_{VB} = -\Delta E_{LB} + (E_{G2} - E_{G1})$.

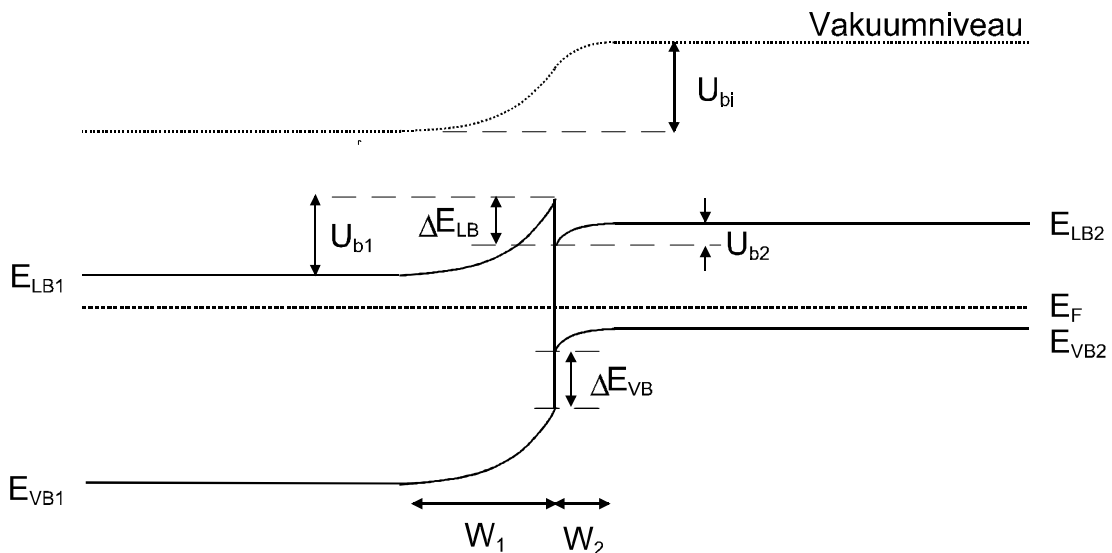


Abb. 2.10 Anisotyper Heteroübergang im therm. Gleichgewicht

Die Verarmungszone, die sich in beiden Halbleitermaterialien bildet, kann nach der gleichen Vorgehensweise wie beim Metall-Halbleiter-Übergang berechnet werden. Man vernachlässigt freie Ladungsträger und setzt die Raumladung gleich der Gesamtladung ionisierter Störstellen. Mit diesen

löst man die Poisson-Gleichung unter der Randbedingung stetiger Verschiebungsflußdichte und stetigen Potentials an der Grenzfläche.

Man erhält dann [Paul2] die Breite der Verarmungszone im n- bzw. p-Halbleiter :

$$W_n = \left[\frac{2N_{A2}\epsilon_0^2\epsilon_1\epsilon_2(U_{bi} - U)}{qN_{D1}\epsilon_0(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-22)$$

$$W_p = \left[\frac{2N_{D1}\epsilon_0^2\epsilon_1\epsilon_2(U_{bi} - U)}{qN_{A2}\epsilon_0(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-23)$$

$$C = \left[\frac{qN_{D1}N_{A2}\epsilon_0^2\epsilon_1\epsilon_2}{2\epsilon_0(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})(U_{bi} - U)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-24)$$

Die Gesamtkapazitätsdichte C der Grenzschicht ergibt sich nach (2-24).

Diese Berechnungen vernachlässigen Grenzflächenzustände oder Verunreinigungen der Oberflächen. So würden Grenzflächenzustände, die beim Anlegen einer Wechselfspannung an den Übergang ständig umgeladen werden, einen erheblichen Einfluß auf die Kapazität haben.

2.1.6 Ladungsträgertransport über Hetero-Übergänge

Die Beschreibung von Transportvorgängen in Heteroübergängen erweist sich als sehr komplex und nicht allgemein analytisch durchführbar. Es müssen Elektronen- und Löcheremissionsströme in beide Richtungen, über verschiedene Barrieren berücksichtigt werden [Pau2]. Selbst dann hat man noch keine Nichtidealitäten der Grenzfläche berücksichtigt.

Perlman und Feucht haben für einen abrupten p-n-Heteroübergang ein Modell für die Strom-Spannungs-Kennlinie entwickelt, das von einer kinetischen Emissionstheorie ausgeht und das Verhalten von Ladungsträgern an der Grenzschicht aufgrund der Diskontinuitäten in den Bändern, der effektiven Masse und der dielektrischen Konstanten berücksichtigt [Per1].

Das Ergebnis ist analog dem eines Metall-Halbleiterüberganges, bei dem jedoch die Ladungsträgerdichte an der Barriere nicht konstant ist, wie im Metall, sondern exponentiell von der Spannung abhängt.

Das Ergebnis ist eine Strom-Spannungs-Kennlinie, die exakt der eines Metall-Halbleiter-Übergangs gleicht, für den Fall, daß die Potentialbarriere der flußbegrenzende Faktor ist. Für den Fall, daß eine Minoritätsträgeransammlung an der Grenzschicht den Transport limitiert, sollte sich der Übergang wie ein Homo-p-n-Übergang verhalten.

Nach den Erfahrungen von Schuhmacher mit diesem System wird im folgenden vom ersteren Fall ausgegangen und die Auswertung der Strom-Spannungskennlinien mit dem Modell der thermoionischen Emission erfolgen.

Weitere Modelle gehen von einer rein kinetischen Emission der Ladungsträger über die Barriere aus [Cha1]. Hierbei steigt jedoch der Sperrstrom linear mit der Spannung, was nicht im Einklang mit den Messergebnissen steht. Ein Tunnelprozeß kommt nach Abschätzungen von Schuhmacher [Sch1] ebenfalls nicht in Frage.

2.2 Organische Kristalle

In diesem Abschnitt sollen einige Grundlagen über Bindungsverhältnisse, Ladungsträgererzeugung und Transport, sowie über die Absorption von Licht in organischen Festkörpern betrachtet werden. Diese weichen, aufgrund der besonderen Bindungsverhältnisse der meist aus diskreten Molekülen bestehenden Kristallen, von denen anorganischer Festkörper beträchtlich ab.

2.2.1 Aufbau organischer Kristalle

Organische Kristalle unterscheiden sich von anorganischen Kristallen durch die Tatsache, daß sie aus diskreten Molekülen aufgebaut sind. Ihre Struktur wird also bestimmt von intermolekularen Kräften, im Gegensatz zu den interatomaren Kräften in z.B. den Elementhalbleitern. Die intermolekularen Kräfte sind im Verhältnis zu den intramolekularen Kräften schwach. Dies rührt daher, daß zwischen den neutralen Molekülen keine langreichweitigen, starken Coulombkräfte auftreten, sondern nur Van der Waals Kräfte. Dadurch dominieren die intramolekularen Kräfte auch stets und die Molekülkristalleigenschaften bleiben denen des freien Moleküls sehr ähnlich [Wri1].

Folgende Kräfte können zwischen Molekülen auftreten :

1. Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Molekülen mit permanentem Dipolmoment
Potential $U \sim r^{-3}$ (r ... Molekülabstand)
2. Induzierte Dipol-Wechselwirkung zwischen einem dipolaren und einem polarisierbaren Molekül.
Potential $U \sim r^{-6}$
3. Van der Waals Wechselwirkung
Fluktuationen in der Ladungsverteilung führen zu kurzzeitigen Dipolmomenten und dadurch zu einer Anziehung. Es treten auch höhere Multipolfelder auf
Potential $U = a \cdot r^{-6} + b \cdot r^{-8} + \dots$
4. Charge-Transfer-Wechselwirkungen
Ladungsübertrag von einem Donor-Molekül auf ein Akzeptor-Molekül. Dadurch neuer Zustand für beide Moleküle, der energetisch tiefer liegt.
5. Pauli-Abstoßung
Sobald sich die Elektronenhüllen zweier Moleküle durchdringen können zwei vorher gleichwertige Elektronen nicht mehr den gleichen Zustand einnehmen (Pauli-Verbot), daher muß ein Elektron einen höheren Zustand einnehmen. Die benötigte Energie ist der Grund der abstoßenden Kraft.
Potential $U \sim a \cdot r^{-n}$, wobei a und n empirische Konstanten sind. Meist ist $n \approx 12$.

Die gesamte Wechselwirkung zwischen Molekülen wird meist durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben.

$$U = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (2 - 25)$$

Die empirischen Konstanten a und b müssen aus zwei unabhängigen Messungen bestimmt werden.

Auch die intramolekularen Kräfte beeinflussen die Kristallstruktur, da sie die Molekülform und damit die effektivste Packung der Moleküle bestimmen.

2.2.2 Elektronische Eigenschaften von organischen Kristallen

Wie schon bei den Halbleitern können die elektronischen Zustände durch eine Einelektronenrechnung im periodischen Gitterpotential bestimmt werden. Da die intermolekularen Kräfte relativ schwach sind, bilden sich durch den Überlapp von Molekülorbitalen schmale Energiebereiche mit erlaubten Zuständen aus, die durch breite verbotene Zonen getrennt sind. Die Breite der erlaubten Bereiche beträgt typisch 0.1 eV, die der verbotenen Zone 2-4 eV [Wri1].

Diese erlaubten Zustände entsprechen den Anregungen von einzelnen Molekülen im Kristallverband in höhere Zustände, sind also elektrisch neutrale Exzitonen. Da jedoch mit diesen keine Ladung transportiert werden kann, sondern nur die Anregungsenergie durch den Kristall transportiert wird, sind diese Zustände noch nicht diejenigen, die zur Beschreibung des Ladungstransports geeignet sind.

Um einen Ladungstransport beschreiben zu können, muß ein Elektron von einem neutralen Molekül auf ein anderes übertragen werden, es müssen also 2 ionische Moleküle erzeugt werden. Diese Ladungen können dann durch den Kristall transportiert werden. Solche ionisierten Moleküle induzieren eine Polarisierung in den umgebenden Molekülen, die den ionisierten Zustand stabilisiert. Soll ein Elektron durch den Kristall bewegt werden, so müssen jeweils die ionisierten Zustände der Moleküle zur Beschreibung benutzt werden und außerdem eine Gitterverzerrung durch die Polarisierung des Gitters berücksichtigt werden. Man führt deshalb für diesen Transport ein neues Quasiteilchen ein, das Polaron. Es besteht aus Elektron und quantisierter Gitterverzerrung.

Die Lage der Energieniveaus für die bewegten Elektronen im Kristall ist also gegeben durch die Differenz von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität des freien Moleküls, korrigiert um die Polarisationsenergie für Elektronen. Für Löcher (also die positiv ionisierten Moleküle) gilt dies analog.

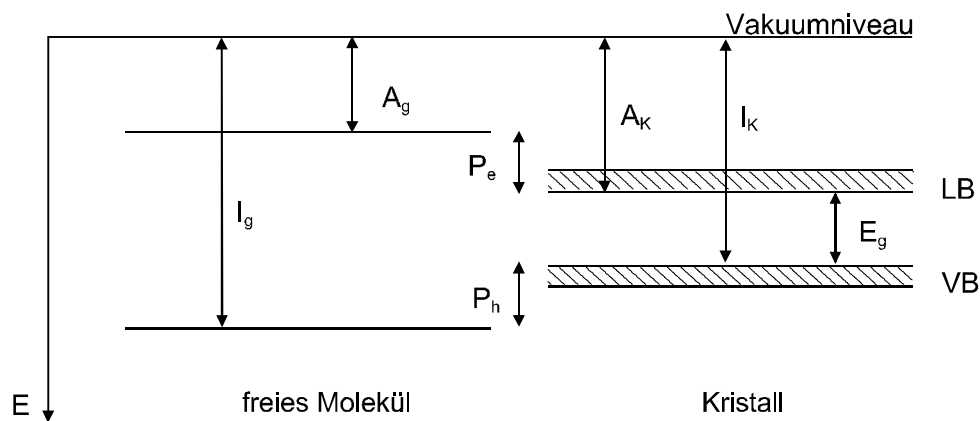


Abb. 2.11 Energieniveaus im Molekülkristall

Abb.2.11 [nach Popl] zeigt die Entstehung von Bereichen erlaubter Energieniveaus bei der Kristallformation. Der Bereich, der in Anlehnung an die Halbleitertheorie LB genannt wird, steht für die Erzeugung von negativen Polaronen, der Bereich VB für positive Polaronen zur Verfügung. Man muß jedoch stets beachten, daß in Molekülkristallen die „Bänder“ sehr schmal sind. Kommt die Bandbreite in die Größenordnung von kT , so gilt die Annahme, daß die Bänder nur am unteren Rand besetzt sind, nicht mehr. Diese Annahme ist jedoch zentral in der effektiven Massentheorie. Weiterhin existiert, wie oben genannt, eine starke Wechselwirkung der Elektronen und Löcher mit dem Gitter. Die Analogie zum Bändermodell des Halbleiters ist also nur begrenzt zulässig, da dieses Modell von einer schwachen Elektron-Phonon-Wechselwirkung ausgeht. Es gilt nur, wenn die freie Elektronenweglänge sich über mehrere Gitterkonstanten erstreckt, und die Aufenthaltszeit an jedem Gitterplatz kurz ist. Da jedoch oft nicht auf die expliziten Bänderigenschaften zurückgegriffen wird, kann das Modell einen Ladungstransport in vielen Fällen ausreichend erklären.

Wird die Lokalisierung der Polaronen durch die Gitterverzerrung so stark, daß eine effiziente Drift der Ladungsträger nicht mehr möglich ist, so kann die Fortbewegung durch Hüpfprozesse von einem Molekül zum nächsten erfolgen. Dieses Hüpfen erfolgt thermisch aktiviert, mit einer Aktivierungsenergie ϵ . Durch ein äußeres Feld erhält die Bewegung eine Vorzugsrichtung. Im Falle eines Hüpftransports nimmt die Beweglichkeit einen sehr kleinen Wert an (typ. $\mu < 10^{-4}$ m²/Vs [Sch1]). Außerdem weist sie eine Temperaturabhängigkeit der Form $\mu \sim \exp(-\epsilon/kT)$ auf.

Statt thermisch aktiviert die Barriere zu überwinden, können Ladungsträger diese auch durchtunneln. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß hängt stark von der Höhe und Dicke der Barriere ab, die über Gitterschwingungen von der Temperatur abhängt. Diese werden in diesem Modell als Modulation der Barrierendicke angesehen [Wri1]. Ein Problem in den Voraussagen des Tunnelmodells ist die Tatsache, daß Elektronen niedrigere Barrieren haben sollten als Löcher. Dies folgt daraus, daß das Elektron angeregt wird, also energetisch höher liegt als das zurückbleibende Loch. Es hat also ein geringeres Potential zum nächsten Molekül zu überwinden als das Loch. Es sollte also die Elektronenbeweglichkeit meist höher sein als die der Löcher. Dies wird nicht beobachtet.

Wird ein äußeres elektrisches Feld an einen kontaktierten organischen Kristall angelegt, so werden die Fermienergien der beiden Elektroden um $q \cdot U$ ($U =$ angelegte Spannung) gegeneinander verschoben. An der Grenzschicht zur Elektrode existiert ein Ladungsreservoir, aus dem Ladungsträger in den Kristall und hindurch transportiert werden. Vom Metall fließen ständig Ladungsträger in den Kristall, entsprechend dem Potentialgradient in der Grenzschicht. Solange die vorhandenen Ladungsträger im organischen Material ausreichen, um den Strom zu tragen, beeinflußt das äußere Feld nur die Ladungsträrgeschwindigkeit. Die Strom-Spannungs-Kennlinie verhält sich ohmsch. Bei Erhöhung des äußeren Feldes werden mehr und mehr zusätzliche Ladungsträger aus dem Metallkontakt in den Kristall injiziert. Ändert sich hierdurch die Ladungsträgerkonzentration merklich, so wird die Lage des Fermi-niveaus verändert. Da diese Injektion spannungsabhängig ist, wird das Verhalten des Kontakts nichtohmsch. Die injizierte Zusatzladung ist begrenzt durch die Kapazität des Kristalls. Die maximale Ladung entspricht der eines Plattenkondensators :

$$Q = CU$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L} \quad (2-26)$$

Wobei L der Elektrodenabstand ist. Dieser Zustand, in dem das äußere Feld durch injizierte Ladungen zum Teil abgeschirmt wird, heißt raumladungsbegrenzter Stromfluß. Der Strom wird nicht mehr nur durch das äußere Feld geregelt, sondern durch das Feld der injizierten Ladungsträger. Langsam abfließende Ladungsträger behindern die weitere Injektion. Der Strom ist also begrenzt. Er ist gegeben durch

$$I = \frac{Q}{\tau}$$

$$\tau = \frac{L^2}{U\mu}$$

$$I = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U^2 \mu}{L^3} \quad (2-27)$$

Hier ist τ die Transitzeit der Ladungsträger durch den Kristall.

Neben einer zu hohen Injektion von Ladungsträgern in den Kristall, können auch Fallenzustände zu einer starken Verringerung der effektiven Mobilität und damit zu raumladungsbegrenztem Stromfluß führen. Ladungsträger werden ständig eingefangen und wieder thermisch emittiert. Hierdurch wird die Beweglichkeit μ auf einen Wert $\mu^* = \Theta \mu$, mit $1 \geq \Theta \geq 0$, reduziert. Der Strom ist dann in einem Kristall mit flachen Fallenzuständen, also Fallen die im Bereich von kT von der Bandkante liegen, gegeben durch

$$I = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \Theta U^2 \mu}{L^3} \quad (2-28)$$

Durch Gleichsetzen von Ohmscher Kennlinie und raumladungsbegrenztem Strom kann die kritische Stromdichte berechnet werden, ab der raumladungsbegrenzter Stromfluß auftritt.

$$U_{krit} = \frac{8}{9} \frac{neL^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \Theta} \quad (2-29)$$

Sind alle Fallen aufgefüllt, so nimmt die Beweglichkeit wieder zu und die Raumladungsbegrenzung wird wieder verlassen.

2.2.3 Erzeugung von Ladungsträgern

Wie in Halbleitern, können auch in organischen Kristallen Fremdatome zur Dotierung eingebaut werden, die freie Ladungsträger abgeben oder auch als Empfänger für Ladungen dienen. Die Beschreibung dieser Zustände ist komplexer als in Halbleitern, jedoch kann man sie in einem einfachen Modell als Energiezustände nahe der Leitungszustände (für Donatoren) beschreiben, um Experimente zu erklären.

Weiterhin können Ladungsträger durch optische Anregung erzeugt werden. Diese kann entweder durch direkte Ionisation der Ladungsträger in einen Polaronpaarzustand erfolgen, der wie bei Halbleitern sofort in zwei freie Polaronen zerfällt, oder über Zwischenschritte erfolgen. Die direkte Anregung wird jedoch meist nicht beobachtet [Pop1]. Die Erzeugung von Ladungsträgern durch Lichtabsorption erfolgt meist über den Prozeß der Autoionisation. Dieser läuft ab wie folgt :

Ein Photon wird absorbiert und regt ein Molekül zunächst in einen exzitonischen Zustand an. Dieser ist zunächst neutral (Frenkel Exziton). Dieses Exziton kann nun strahlend oder nichtstrahlend (Raten k_a , k_f) in den Grundzustand zurückfallen. Ist dies nicht der Fall, kann es durch den eigentlichen Autoionisationsschritt in einen angeregten Charge-Transfer-Komplex der Energie E_{CF} zerfallen (Wahrscheinlichkeit Φ_0 , Abstand der e-h : r_0 , Coulomb-Bindungsenergie U_{CF}). Dieser kann nun wiederum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit rekombinieren. Tritt dieser Fall nicht ein, so verliert das angeregte Elektron zunächst durch Stöße mit umgebenden Molekülen seine Energie, es

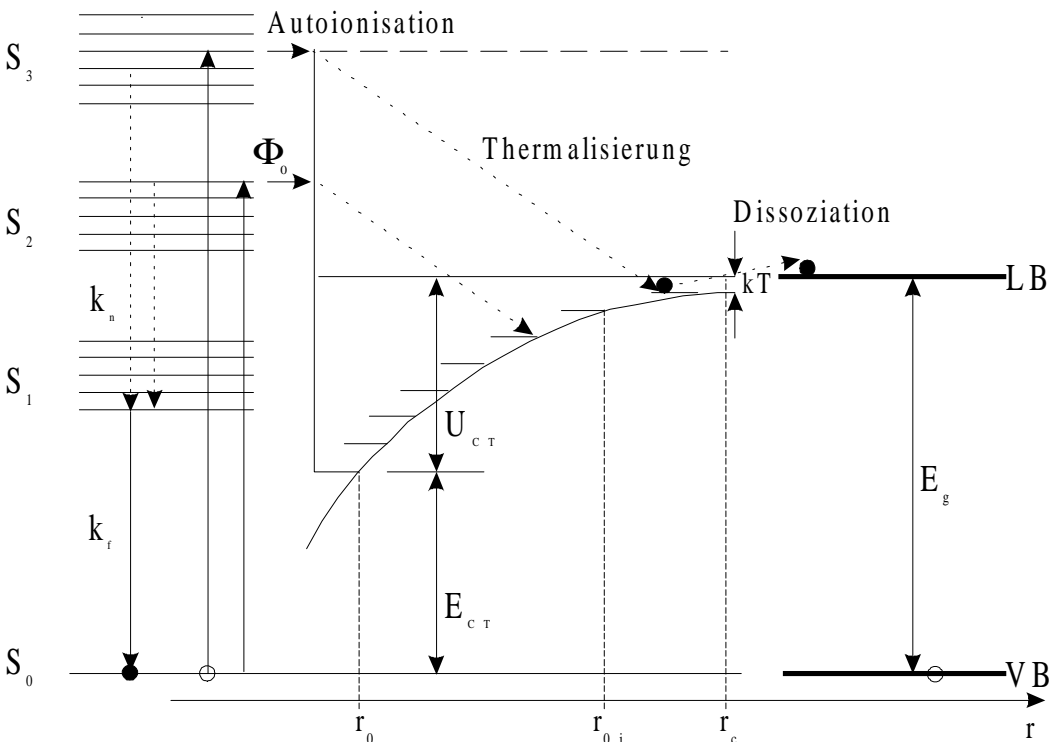


Abb. 2.12 Autoionisation von photoangeregten Exzitonen (nach [Pop1])

wird thermalisiert (Abstand r_{0i}). Am Ende der Thermalisierung hat sich ein Charge-Transfer-Komplex im Grundzustand gebildet, das heißt ein positiv und ein negativ ionisiertes Molekül, die jedoch noch durch die Coulombwechselwirkung aneinander gebunden sind. Dieser Komplex kann nun wieder zu einem Exziton rekombinieren oder in zwei freie Ladungsträger zerfallen. Die hierzu nötige Energie kann entweder thermisch aufgebracht werden oder von einem äußeren Feld zur Verfügung gestellt werden (Dissoziation). r_C ist der kritische Abstand, an dem U_{CF} gleich kT ist. Nach der Dissoziation stehen zwei Polaronen zur Verfügung.

Die Trennung der Charge-Transfer-Komplexe im Feld wird durch das Onsager Modell [Ons1] beschrieben. Abbildung 2.12 zeigt einen schematischen Ablauf des Autoionisationsprozesses.

2.3 PTCDA

In dieser Arbeit wurde das organische Material PTCDA (Perylen-tetra-carbonsäure-dianhydrid) zum Aufdampfen auf GaAs-Substrate verwendet. Deshalb soll eine kurze Abhandlung über Struktur und Eigenschaften von PTCDA erfolgen.

PTCDA ist ein roter Pigmentfarbstoff, der sehr temperaturstabil ist. Eine Sublimation tritt nach Forrest [For2] ab ca. 400°C auf. Die Zersetzungstemperatur liegt bei ca. 516°C. PTCDA hat ein Molekulargewicht von 392 g/mol.

2.3.1 Molekül- und Kristallstruktur von PTCDA

PTCDA ist ein planares Molekül mit der chemischen Summenformel $C_{24}H_8O_6$. Die planare Struktur ist verantwortlich für die Kristallstruktur und die speziellen elektrischen Eigenschaften. Abbildung 2.13 zeigt die Struktur eines PTCDA Moleküls

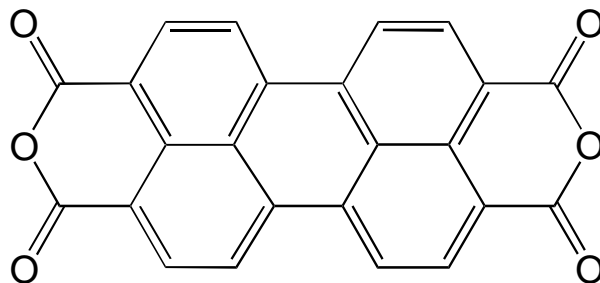


Abb. 2.13 Strukturformel von PTCDA

Kristallines PTCDA existiert in zwei Modifikationen, α - und β -PTCDA. Beide Modifikationen gehören zur Raumgruppe $P2_1/c$, haben jedoch unterschiedliche Gitterkonstanten sowie verschiedene Stapelform. Beide Modifikationen haben 2 Moleküle je Einheitszelle [Möb1]. Eine Tabelle der Gitterkonstanten für beide Modifikationen nach [Möb1] ist hier angegeben :

	α -Modifikation	β -Modifikation
a (nm)	0.374	0.378(001)
b (nm)	1.196	1.930(003)
c (nm)	1.734	1.077(002)
β (deg)	98.8	83.6(1)

Da sich beide Modifikationen in ihren Eigenschaften nur wenig unterscheiden, soll hier nur die α -Modifikation näher besprochen werden.

Die Moleküle ordnen sich auf der Substratoberfläche in Stapeln an. Hierbei liegt die (102) Netzebene parallel zur Substratoberfläche.

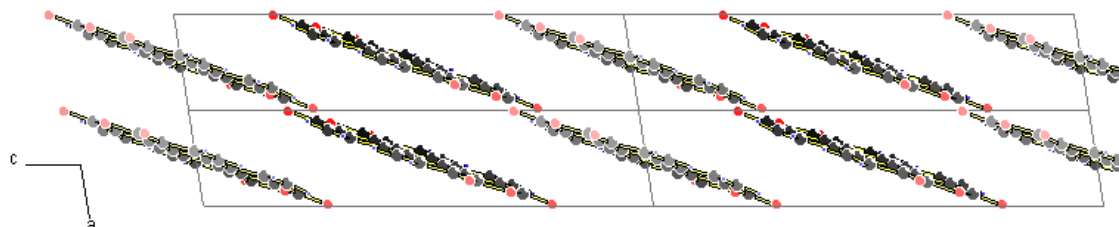


Abb. 2.14 Projektion auf die (100) Ebene von PTCDA

Die Molekülebenen (a-Achse) sind um 30.6° gegen die Stapelachse (102) geneigt. Der Abstand zwischen zwei Schichten beträgt nur 0.323 nm. Benachbarte Stapel richten sich so aus, daß die langen Achsen zweier benachbarter Stapel annähernd rechtwinklig zueinander stehen. Abbildung 2.15 zeigt eine Projektion auf die (102)-Ebene einer PTCDA-Schicht, also senkrecht auf das Substrat. Die Anordnung der Moleküle ist durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffen der Anhydrid-Gruppe und den Wasserstoffen der Perylenkerne begünstigt.

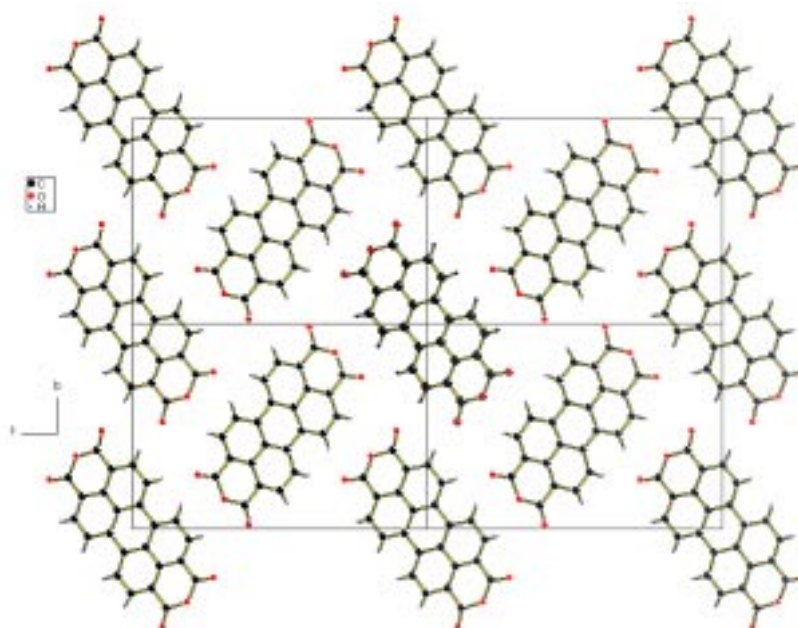


Abb. 2.15 Projektion auf die (102) Ebene einer PTCDA-Schicht

Man findet dieses Wachstum auf einkristallinen Substraten und bei niederen Substrattemperaturen [Möb1]. Bei höheren Substrattemperaturen wachsen die Kristallite nadelförmig, mit der spitzen Seite auf dem Substrat (S-Typ Wachstum). Das Wachstum erfolgt in Inseln. Forrest berichtet von einer höheren Qualität der Schichten bei hohen Aufdampfpraten [For3]. Vermutlich bleibt den Molekülen keine Zeit Cluster auszubilden, wenn die Aufdampfprate hinreichend groß ist. Bilden sich viele einzelne Cluster (bei niederen Raten), so sind die Cluster untereinander zufällig orientiert.

2.3.2 Elektronische Eigenschaften von PTCDA

Die elektronischen Eigenschaften von PTCDA werden stark von seiner Stapelstruktur bestimmt. Forrest führte umfangreiche Untersuchungen der Leitfähigkeit durch und fand eine stark anisotrope Leitfähigkeit [For2]. Entlang der Stapelrichtung überlappen sich die π -Orbitale der Kohlenstoffringe

stark, da der Schichtabstand geringer ist als der in Graphit (0.337 nm). Die Folge ist eine Delokalisation des Elektronensystems, die eine hohe Leitfähigkeit entlang der Stapel, also senkrecht zur Substratoberfläche ermöglicht. Forrest fand Beweglichkeiten von $\mu=10^{-7} - 1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [For2]. Die große Spanne an Beweglichkeiten ist darauf zurückzuführen, daß die Leitfähigkeit stark abnimmt, wenn die Stapel und damit das delokalisierte System durch Stapelfehler und Verunreinigungen unterbrochen wird.

Senkrecht zur Stapelachse fand Forrest eine Ladungsträgerbeweglichkeit, die um 10^2 bis 10^3 geringer ist als die Beweglichkeit entlang der Stapel. Dies liegt darin begründet, daß in dieser Richtung der Molekülabstand größer ist und kein Überlapp der Molekülorbitale möglich ist. Somit kann der effiziente Transport durch das delokalisierte Elektronensystem nicht mehr stattfinden. Die Beweglichkeit nimmt also entsprechend geringere Werte an.

Ebenso wie die Leitfähigkeit wird auch die Dielektrizitätskonstante des PTCDA anisotrop. In Stapelrichtung findet Zang [Zan1] eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon=1.9$, während parallel zur Schicht $\epsilon=4.5$ gefunden wird.

Karl et al. [Kar1] finden mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) einen Ionisierungsenergie des PTCDA von 6.1 eV. Die Bandlücke wird zu 2.2 eV angegeben. Die Bandlücke entspricht hier der Energie der Photonen, bei der eine Absorption einsetzt. Aus der Differenz ergibt sich die Energie des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) zu 3.9 eV. Hierbei ist wieder zu beachten, daß die Absorption bei Energien anfängt, die niedriger sind als die Anregungsenergie eines freien Ladungsträgers (siehe 2.2.3).

Speziell für PTCDA auf GaAs-Substrat gibt Hirose [Hir1] eine Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) von 0.7 ± 0.1 eV über der GaAs-Valenzbandkante an. Das LUMO liegt nach diesen UPS-Messungen 0.1 eV über dem GaAs Leitungsbandminimum. Hirose gibt die Ionisierungsenergie zu 6.4 ± 0.15 eV an. Elektrische Messungen von Forrest ergaben jedoch eine Lage des PTCDA LUMO von 0.4 eV unter dem GaAs Leitungsbandminimum [For4]. Hirose erklärt die große Differenz durch eine größere Zahl von Oberflächenzuständen auf dem GaAs in den Proben, an denen die elektrischen Messungen durchgeführt wurden.

2.4 Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz (EDESr)

2.4.1 Elektronenspinresonanz (ESR)

Die Elektronenspinresonanz nutzt die Tatsache, daß jedes Elektron ein magnetisches Moment besitzt.

$$|\vec{\mu}_s| = \sqrt{s(s+1)} \mu_B g_s \quad (2-30)$$

Hierbei ist s die Spinquantenzahl des Elektrons, μ_B das Bohrsche Magneton und g_s der g-Faktor des Elektrons nach Landé. Für ein freies Elektron ist $g= 2,0023$ [Hak1] und $s = 1/2$. Bringt man ein Elektron in ein Magnetfeld der Stärke B_0 , so richtet sich das magnetische Moment entweder parallel oder antiparallel zum B-Feld aus. Die sonst energetisch entarteten Spineigenzustände spalten im B-Feld auf. Von nun an liege das B_0 -Feld in z-Richtung. Die möglichen Einstellungen von $\vec{\mu}$ bezüglich der Vorzugsrichtung z sind dann

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B \quad (2-31)$$

Die Energie der Zustände unterscheidet sich jeweils um

$$\Delta E = g_s \mu_B B_0 \quad (2-32)$$

Strahlt man nun senkrecht zur Richtung von B_0 ein magnetisches Wechselfeld B_1 ein, so kann man magnetische Dipol-Übergänge zwischen diesen Energiezuständen induzieren. Hierzu muß jedoch die Frequenz des Wechselfeldes so gewählt werden, daß ein Quant jeweils die Energie $h \cdot \nu = \Delta E$ besitzt.

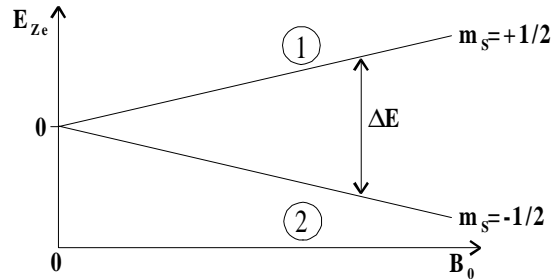


Abb. 2.16 Aufspaltung der Spinzustände im B-Feld

In Zahlen folgt

$$\omega = \frac{g_s \mu_B}{h} B_0 = \gamma_e B_0 \quad (2-33)$$

$$\frac{\gamma_e}{2\pi} = 28.026 \frac{\text{GHz}}{\text{T}} B_0 \quad (2-34)$$

Die Größe γ_e heißt gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons.

Da die Frequenz der verwendeten Strahlung über (2-33) an das Magnetfeld gekoppelt ist, kann man beliebige Paare (ν, B) wählen, solange (2-33) erfüllt ist. Aus Gründen der Empfindlichkeit wählt man möglichst hohe Frequenzen, für die ESR typisch 9.6 GHz (X-Band) bei $B_0 = 0.36$ T für freie Elektronen.

Bringt man eine Probe, in der sich Elektronen befinden, in ein Magnetfeld, so spalten die Spineigenzustände des Elektrons wie oben beschrieben auf. Zu Beginn verteilen sich die Elektronen gleichmäßig auf beide Spinzustände. Durch Relaxation stellt sich nun mit einer Relaxationszeit T_1 ein thermisches Gleichgewicht ein, in dem nach Boltzmann die Verteilung der Elektronen auf die Zustände durch deren energetische Lage gegeben ist :

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2-35)$$

n_1, n_2 sind die Besetzungszahlen der $s_z = 1/2, -1/2$ Zustände. Es wird also bevorzugt der untere Zustand besetzt, bei genügend großem B-Feld ist der obere Zustand annähernd unbevölkert. Dieser Fall ist in der ESR jedoch erst bei sehr hohen Feldern B_0 und bei sehr tiefer Temperatur T erfüllt.

Induziert man durch Einstrahlung von Mikrowellen Übergänge zwischen den Niveaus, so wird Leistung aus dem HF-Feld absorbiert. Es findet stimulierte Absorption vom unteren ins obere Niveau (W_{21} , Abb. 2.17), stimulierte Emission vom oberen ins untere (W_{12}), sowie Spin-Gitter-Relaxation vom oberen ins untere Niveau (R_{21}) und thermische Anregung (R_{12}), statt. Die Besetzung der Niveaus kann durch eine Ratengleichung beschrieben werden.

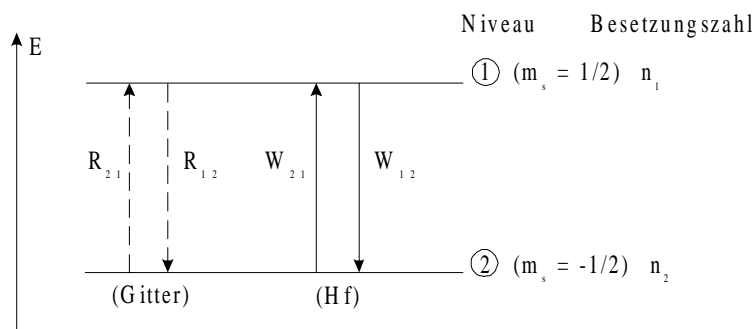


Abb. 2.17 Niveaubesetzung und Übergänge der ESR

Zunächst gilt [Haa1] für die Gesamtzahl der Spins N

$$N = n_1 + n_2 \quad (2-36)$$

Die Besetzungszahlen ändern sich ohne Einstrahlung von Mikrowelle nach

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 R_{12} + n_2 R_{21} \quad (2-37)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 R_{21} + n_1 R_{12} \quad (2-38)$$

Die Änderung der Besetzung muß im thermischen Gleichgewicht verschwinden. Dadurch kommt eine Verknüpfung der Übergangsraten mit dem Boltzmann-Faktor (2-35) zustande.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{R_{12}}{R_{21}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2-39)$$

Somit liegt der Besetzungsunterschied im Gleichgewicht bei ungefähr

$$\Delta n^0 \approx \frac{N}{2} \frac{\Delta E}{kT} \quad (2-40)$$

Dies entspricht bei $\nu = 9,5$ GHz und $T = 300$ K etwa $7,4 \cdot 10^{-4} \cdot N$, das heißt das obere Niveau ist fast gleich bevölkert wie das untere. Liegt kein thermisches Gleichgewicht vor, so ändert sich Δn gemäß

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{(\Delta n - \Delta n^0)}{T_1} \quad (2-41)$$

$$\frac{1}{T_1} = R_{12} + R_{21} \quad (2-42)$$

T_1 heißt Spin-Gitter-Relaxationszeit.

Eine anfängliche Abweichung der thermischen Besetzung der Niveaus wird also mit der Zeitkonstante T_1 exponentiell in das thermische Gleichgewicht relaxieren.

Die Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes bewirkt Übergänge von n_1 nach n_2 und umgekehrt. Die Übergangsraten W_{12} und W_{21} ergeben sich aus Fermis goldener Regel. Der Hamiltonoperator des Problems ergibt sich zu

$$\hat{H} = \hat{H}_{Ze} + \hat{H}_1 \quad (2-43)$$

$$\hat{H}_{Ze} = g\mu_B \hat{S}_z \hat{B}_z \quad (2-44)$$

$$\hat{H}_1 = g\mu_B \hat{S}_z \hat{B}_1(\omega t) \quad (2-45)$$

Hierbei ist \hat{H}_{ze} der Zeeman-Hamiltonoperator, der die oben genannte Aufspaltung der Spinniveaus im B-Feld bewirkt. Die goldene Regel liefert ein Matrixelement $W_{12}=W_{21}$ wie folgt :

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle 2 | H_1(\omega) | 1 \rangle \right|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega) \quad (2-46)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle m_s = +\frac{1}{2} \left| H_1 \right| m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2 \delta(g\mu_B B_Z - \hbar\omega) \quad (2-47)$$

Das Matrixelement ist nur dann von Null verschieden, wenn B_1 eine Komponente senkrecht zu B_0 hat. Als Auswahlregel erkennt man $\Delta m_s = \pm 1$ für magnetische Dipolstrahlung .

Die Deltafunktion liefert die schon genannte Resonanzbedingung für die Frequenz der Mikrowellenstrahlung.

Somit können nun die kompletten Ratengleichungen für Mikrowellenabsorption und Gitterrelaxation angegeben werden. Das Hochfrequenzfeld ändert die Besetzungsdifferenz um

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2W_{12}\Delta n \quad (2-48)$$

Die Besetzungsdifferenz im Gleichgewicht wird also nun verringert zu

$$\Delta n = \frac{\Delta n^0}{1 + 2W_{12}T_1} \quad (2-49)$$

Das entspricht einer absorbierten Mikrowellenleistung von

$$P_{abs} = \frac{\Delta E \Delta n^0 W_{12}}{1 + 2W_{12}T_1} \quad (2-50)$$

Da bei immer höherer Mikrowellenleistung irgendwann eine annähernde Gleichbesetzung der Niveaus eintritt, gibt es eine maximale Leistung, die vom System absorbiert werden kann. Diese ist ausschlaggebend für die Nachweisempfindlichkeit der Messung, sie muß mit dem "Rauschen" der Apparatur verglichen werden. Die Sättigungsleistung P_s beträgt

$$P_s = \frac{\Delta E \Delta n^0}{2T_1} \quad (2-51)$$

Die bisherige Betrachtung nimmt eine delta-förmige Absorptionslinie der Elektronen an. Reale Linien haben jedoch eine endliche Breite. Zum einen wird der Übergang durch seine endliche Lebensdauer, also durch die Spin-Gitter-Relaxation verbreitert. Dies führt zu einer minimalen Linienbreite von $\sim 1/T_1$. Weiterhin erfährt das Elektron Wechselwirkungen mit anderen Elektronen und mit Kernspins, die seine Übergangslinien verbreitern. Statt der Deltafunktion muß also in der ganzen Behandlung eine normierbare Linienformfunktion $g(\omega-\omega_0)$ verwendet werden.

Solche Linienformfunktionen sind prinzipiell bekannt. Die zwei für die EDESR wichtigen Linienformen sind die Lorentz- und die Gaußlinie.

Hier sei nur eine kurze Abhandlung der Linienform gegeben. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf [Poo1] verwiesen.

Es ist üblich, die volle Breite $\Delta B_{1/2}$ bei halber Höhe (FWHM) oder die halbe Breite bei halber Höhe (HWHM) anzugeben. Bei abgeleiteten Signalen wird die Peak-to-Peak Breite ΔB_{pp} angegeben.

Die Formfunktionen g_L und g_G für Lorentz- und Gaußkurven lauten :

$$g_L = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (2-53)$$

$$g_G = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} T_2^2 (\omega - \omega_0)^2\right) \quad (2-54)$$

Ein Wort zur Empfindlichkeit der ESR : Nach [Haa1] beträgt die Nachweisempfindlichkeit bei 300 K im X-Band ca. 10^{10} Spins (DPPH). Die DPPH-Linie ist jedoch sehr schmal und bei breiteren Linien sinkt die Empfindlichkeit. Ein reales Spektrometer kann wesentlich unempfindlicher sein.

2.4.2 Elektrisch detektierte ESR

Da in Halbleitermaterialien die Leitfähigkeit durch Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte bestimmt ist, führen Änderungen an beiden zu einer Variation der Leitfähigkeit. Somit kann die ESR statt über die Absorption von Mikrowellenleistung über eine Änderung elektrischer Eigenschaften detektiert werden. Zur Erklärung dieses Effekts wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen.

2.4.2.1 Erwärmungsmodell nach Gueron und Solomon

Gueron und Solomon schlugen 1965 ein Modell vor, das davon ausgeht, daß die Elektronen durch die Energiezufuhr in das Spinsystem eine Erhöhung der kinetischen Energie durch die Spin-Bahn-Kopplung erfahren, die zu einer höheren Leitfähigkeit führt [Gue1].

Die Elektronenspinresonanz einer stromdurchflossenen Probe kann also als Änderung des Spannungsabfalls über der Probe bei konstantem Strom nachgewiesen werden.

Eine Anzahl von Spins N mit einer Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 und einer Komponente der Magnetisierung in z-Richtung M_z bei der Temperatur T und nicht zu großer Polarisation absorbiert eine Leistung P_s für die mit (2-51) und (2-40) gilt :

$$P_s = N \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{T_1} \right) \frac{1}{4} S \quad (2-55)$$

$$S = \frac{M_0 - M_z}{M_0} \quad \text{Sättigungsfaktor}$$

T_1 ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Elektronen. Ein Teil $\Pi = \alpha \cdot P_s$ dieser Leistung wird nun in kinetische Energie übertragen. Der Faktor α gibt den Anteil der Spin-Bahn-Kopplung an der Spin-Relaxations-Rate und kann zwischen 0 und 1 variieren. Die kinetische Temperatur der Elektronen T_C ist bei angelegter Spannung und Stromfluß erhöht nach

$$\frac{3}{2} Nk(T_C - T) = P_0 \tau \quad (2-56)$$

$P_0 = RI^2$ ist die elektrisch zugeführte Leistung, τ ist die Relaxationszeit der kinetischen Elektronenenergie. Sie ist von der Größenordnung 10^{-7} s. Die rechte Seite von (2-56) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen. Die Leistung Π , die von den in Resonanz aus dem Spinsystem auf die Bewegung übertragen wird, wird die kinetische Temperatur um ∂T_C erhöhen :

$$\partial T_C = \frac{\Pi(T_C - T)}{P_0} \quad (2-57)$$

Man erhält (2-57) wenn man die Energiebilanz (2-56) aufstellt und vergleicht mit $3/2Nk\partial T_C = \Pi\tau$, der Energiebilanz für die zusätzliche Leistung aus dem Spinsystem.

Wenn die Beweglichkeit von der kinetischen Temperatur der Elektronen nach

$$\mu \sim T_C^a \quad (2-58)$$

abhängt, so erhält man ein Spannungssignal von

$$\frac{dV}{V} = -\frac{d\mu}{\mu} = -a \frac{\partial T_C}{T_C} = -a \frac{\Pi}{P_0} \frac{T_C - T}{T} \quad (2-59)$$

Man erwartet also eine Abnahme des Spannungsabfalls über der Probe in Resonanz.

2.4.2.2 Modell der spinabhängigen Rekombination

Dieses Modell wurde zuerst von Lepine vorgeschlagen [Lep1],[Kap1]. Er geht davon aus, daß in Halbleitern die Rekombination von Elektronen mit Löchern ein spinerhaltender Prozeß ist. Dies ist gegeben, wenn die Spin-Bahn-Kopplung nicht zu stark ist. Wenn ein Elektron-Loch-Paar (e-h-Paar) nach seiner Rekombination keinen Spin hat, so muß der Ausgangszustand ein S=0 (Singulett) Zustand des Paares sein, daß der Übergang erlaubt ist. Dies gilt auch für Rekombination über Störstellen, sofern der Endzustand S=0 hat. Ein Mikrowellenfeld, das den ESR-Übergang für Elektronen oder Löcher sättigen kann, stellt eine isotrope Spinverteilung ein, in der Singulett-zustände zu $1/4$, Triplettzustände zu $3/4$ vertreten sind. War die Ausgangsverteilung nicht isotrop, so ändert dies die Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Eine solche Anisotropie kommt zum Beispiel durch ein angelegtes Magnetfeld, das die Spins polarisiert und so eine Anisotropie induziert. Man erhält so für die Singulett-Konfiguration eine Wahrscheinlichkeit von

$$P_S = \frac{1}{4}(1 - p_e p_h) \quad (2-60)$$

p_e und p_h sind die Gleichgewichts-Spinpolarisationen der Elektronen und Löcher. Die maximale Änderung der Rekombinationsrate $\Delta R/R$ ist ungefähr gegeben durch

$$\frac{\Delta R}{R} = p_e p_h \quad (2-61)$$

Bei Raumtemperatur und einem Feld von $B_0=3000$ Gauß sind p_e und p_h ungefähr 10^{-4} - 10^{-3} , dem entspricht eine Änderung des Widerstandes von maximal 10^{-6} . Dies widerspricht Experimenten von Solomon [Kap1] und Rong [Ron1], die Stromänderungen von 10^{-4} zeigten. Weiterhin sollte das Signal vom Magnetfeld abhängig sein, da $p_e p_h \approx (\mu_B B/kT)^2$. Experimente von Solomon zeigten jedoch einen magnetfeldunabhängigen Effekt [Kap1]. Dies liegt nach Rong [Ron1] daran, das sich das System nicht, wie von Lepine vorgeschlagen, im thermischen Gleichgewicht befindet. Das Modell wurde deshalb von Solomon und später von Rong verbessert.

Das Modell von Solomon, Kaplan und Mott [Kap1] geht davon aus, daß die Anisotropie in der Verteilung nicht vom Magnetfeld induziert wird, sondern von einem Paarzustand, in dem sich beide Ladungsträger vor der Rekombination befinden. Von diesem aus können sie entweder rekombinieren oder wieder dissoziieren. Sie können jedoch mit keinem dritten Ladungsträger

wechselwirken. Für die Rekombination ist also nur noch dieses Paar von Bedeutung. Dies ist entweder sinnvoll für Exzitonrekombination, bei der die Ladungsträger noch aneinander gebunden sind, oder für zwei Träger, die an zwei räumlich benachbarten Störstellen getrappt sein müssen. Dies hat zur Folge, daß der Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch auf einen engen Bereich eingegrenzt wird. Er muß groß genug sein, um eine endliche Rekombinationswahrscheinlichkeit zu ergeben, aber klein genug, um die Austauschwechselwirkung klein zu halten. Wird der Austausch zu groß, so liegen Singulett- und Triplettenergien soweit auseinander daß die ESR-Frequenzen nicht mehr ausreichen um Singulett und Triplettzustände miteinander zu verbinden. Das Modell gilt also nur mit starken Einschränkungen im Bezug auf die Störstellen, die zur spinabhängigen Rekombination beitragen können [Ron1].

Das Modell liefert Effekte in der richtigen Größenordnung, die vom Magnetfeld unabhängig sind. Da es jedoch eine physikalisch schwierige Situation voraussetzt, nämlich das Vorhandensein zweier räumlich benachbarter tiefer Störstellen ohne große Austauschwechselwirkung, wurde es von Rong et al. [Ron1] verbessert.

Das Modell das Rong für Halbleiter entwickelt hat geht von einer Shockley-Read-Rekombination über eine Störstelle [Sho1] aus. Es rekombinieren also ein Ladungsträger, der an einer tiefen Störstelle gefangen ist, und ein freier Ladungsträger (oder in einer flachen Störstelle sitzender). Für eine Störstellenzustand gibt es vier wesentliche Prozesse die für Shockley-Read-Rekombination eine Rolle spielen :

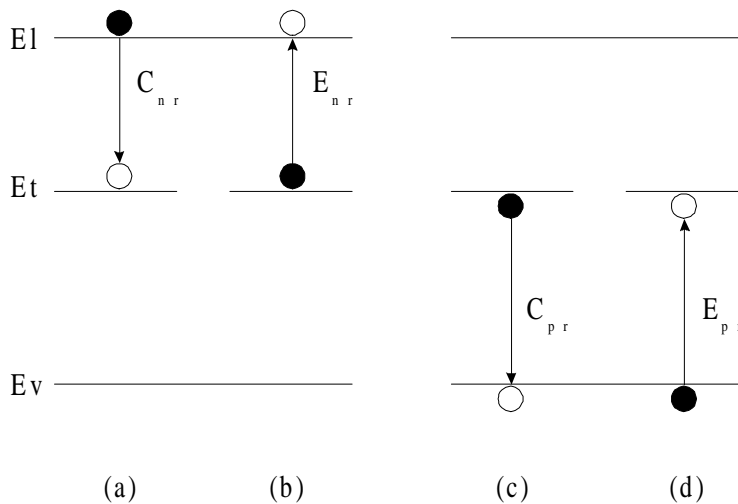


Abb. 2.18 Vier Grundprozesse der Shockley-Read-Rekombination (nach [Ron1])

- a) Elektroneneinfang vom Leitungsband in die Störstelle
- b) Elektronenemission aus der Störstelle ins Leitungsband
- c) Locheneinfang aus dem Valenzband in die Störstelle
- d) Lochemission aus der Störstelle ins Valenzband

Ist ein Ladungsträger an der Störstelle eingefangen und wird wieder in das Band emittiert aus dem er kam, so nennt man die Störstelle eine Falle. Wird ein Ladungsträger mit umgekehrtem Vorzeichen eingefangen, bevor der erste reemittiert wird, so nennt man sie ein Shockley-Read-Rekombinationszentrum (SR-RZ). Für sie gilt $C_{pr} > E_{nr}$ und $C_{nr} > E_{pr}$. Die Rekombination ist also ein zweistufiger Prozeß, indem zuerst ein Ladungsträger eingefangen wird und dann ein zweiter mit dem Eingefangenen rekombiniert. Für die meisten tiefen Störstellen, die Zustände um die Mitte der Bandlücke haben, ist diese Bedingung sehr gut erfüllt. Sie sind effektive Rekombinationszentren.

Wird $C_{pr} < E_{nr}$ und $C_{nr} < E_{pr}$, so wird die Störstelle zum Generationszentrum. Dies ist z.B. in sperrgepolten p-n-Übergängen der Fall.

Nach [Sho1] ist die Rekombinationsrate U (Generationsrate wenn negativ) gegeben durch :

$$U = \frac{C_n C_p (pn - n_i^2)}{C_n [n + n_i] + C_p [p + p_i]} \quad (2-62)$$

$$n_i = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_i}{kT}\right)$$

$$p_i = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_i}{kT}\right)$$

Die n_i, n_p sind die Ladungsträgerkonzentrationen die aus den Störstellen stammen.

C_n, C_p sind die modifizierten Übergangsraten, wenn nicht mehr nur Shockley-Read-Rekombination herrscht. E_i ist die intrinsische Fermienergie.

U kann vom Anfangsspin des Paares abhängig werden, wenn die Elektroneneinfangrate C_n und die Löchereinfangrate C_p spinabhängig werden. Rong et al. nehmen nun an, daß die Ladungsträger eine endliche Zeit benötigen um in den Fallengrundzustand zu gelangen. Diese "readjustment time" tritt in der originalen Shockley-Read Theorie nicht auf, wird aber benötigt, um eine Spinabhängigkeit zu erklären. Man nimmt hierzu an, daß ein Elektron, das mit einem getrappten Loch rekombinierten will, zuerst eine Zeit in einem angeregten Zustand der Falle nahe am Leitungsband sitzt. In dieser Zeit kann es aus der Falle entfliehen, mit einer Dissoziationswahrscheinlichkeit P_d . Die Kontaktzeit, die zur Rekombination zur Verfügung steht, ist also $\approx 1/P_d$.

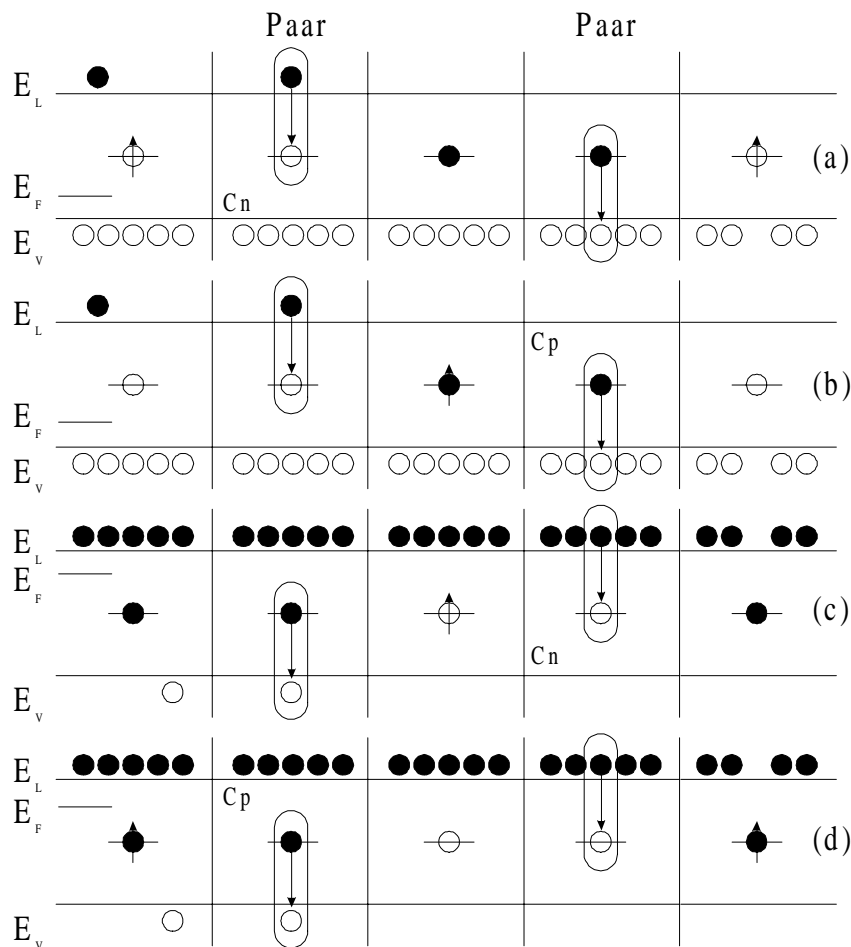


Abb. 2.19 Die vier möglichen, spinabhängigen Shockley-Read-Einfangprozesse im p-typ Halbleiter (a,b) und n-typ Halbleiter (c,d) nach [Ron1]

Um spinabhängige Rekombinationsprozesse zu beschreiben, betrachtet man eine tiefe Falle, die zwei Zustände in der Bandlücke besitzt. Einer dieser Zustände sei paramagnetisch (Pfeil; $S= 1/2$), der andere nicht ($S= 0$). Die vier möglichen spinabhängigen Prozesse sind in Abb.2.19 dargestellt.

Es handelt sich um	Rate
a) Elektroneneinfang im p-Halbleiter	(C_n)
b) Locheneinfang im p-Halbleiter	(C_p)
c) Locheneinfang im n-Halbleiter	(C_p)
d) Elektroneneinfang im n-Halbleiter	(C_n)

Ob die Falle mit einem Elektron oder einem Loch besetzt ist hängt von der Lage des Fermi-niveaus ab. Ist es unterhalb des Fallenzustandes, so ist dieser mit einem Loch gefüllt (oder leer), ist es oberhalb, so ist die Falle mit einem Elektron belegt. Diese Einfangprozesse werden spinabhängig, wenn entweder die gefüllte Falle (bei Locheneinfang) oder die leere Falle (bei Elektroneneinfang) paramagnetisch ist. Sie kann hierbei entweder vor oder nach dem Einfang paramagnetisch sein.

Der bereits in der Falle befindliche Ladungsträger ist stark an der Störstelle lokalisiert. Der eingefangene Ladungsträger hingegen sitzt zu Beginn in einem flachen Anregungszustand des Rekombinationszentrums. Beide bilden nun ein schwach austauschgekoppeltes Paar für einen Zeitraum von etwa $1/P_d$. Der Einfangquerschnitt ist A_n für ein Elektron aus dem Leitband. Da die Kontaktzeit sehr kurz ist und die Gitterrelaxationszeit für getrappte Ladungsträger lang wird, geht Rong davon aus, daß während der Paarungszeit keine Spin-Gitter-Relaxation auftritt.

Der Spin-Hamilton-Operator sieht in diesem Fall wie folgt aus :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + \hat{H}_{Austausch} \quad (2 - 63)$$

Hierbei ist \hat{H}_e der Spin-Hamilton-Operator des Elektrons im angeregten Zustand, \hat{H}_h der des tiefen Lochs und $\hat{H}_{Austausch}$ ist der Operator der Austauschwechselwirkung. In einem einfachen Fall kann man \hat{H} angeben als

$$\hat{H} = g_e \mu_B B \cdot \hat{S}_e + g_h \mu_B B \cdot \hat{S}_h + J(\hat{S}_e \cdot \hat{S}_h) \quad (2 - 64)$$

J ist die Austauschkopplungskonstante. Die Eigenlösungen ϕ_i sind in der Gesamtspin-Basis $|S,M\rangle$ gegeben durch :

$$\Phi_1 = |1,1\rangle \quad (2 - 65a)$$

$$\Phi_2 = \frac{[(1-Q)|0,0\rangle + (1+Q)|1,0\rangle]}{[2(1+Q^2)]^{-\frac{1}{2}}} \quad (2 - 65b)$$

$$\Phi_3 = \frac{[-(1+Q)|0,0\rangle + (1-Q)|1,0\rangle]}{[2(1+Q^2)]^{-\frac{1}{2}}} \quad (2 - 65c)$$

$$\Phi_4 = |1,-1\rangle \quad (2 - 65d)$$

$$Q = \frac{J}{(g_e - g_h) \mu_B B + [(g_e - g_h)^2 \mu_B^2 B^2 + J^2]^{\frac{1}{2}}}$$

Die Eigenzustände 1 und 4 sind reine Tripletzustände $|1, \pm 1\rangle$, während 2 und 3 Mischungen aus Singulett $|0, 0\rangle$ und Tripletzuständen $|1, 0\rangle$ sind. Für schwach gekoppelte Paare folgt $J \approx 0$ und $Q \approx 0$.

Sie haben die Eigenenergien

$$E_1 = (g_e + g_h)\mu_B B / 2 + J / 4 \quad (2-66a)$$

$$E_2 = \left[(g_e - g_h)^2 \mu_B^2 B^2 + J^2 \right]^{1/2} / 2 - J / 4 \quad (2-66b)$$

$$E_3 = - \left[(g_e - g_h)^2 \mu_B^2 B^2 + J^2 \right]^{1/2} / 2 - J / 4 \quad (2-66c)$$

$$E_4 = -(g_e + g_h)\mu_B B / 2 + J / 4 \quad (2-66d)$$

Man erwartet zwei Resonanzbedingungen, eine für das Elektron mit $h\nu = g_e \mu_B B$ zwischen E_1 und E_3 und zwischen E_2 und E_4 , sowie für das Loch mit $h\nu = g_h \mu_B B$ zwischen E_1 und E_2 sowie E_3 und E_4 , wobei ν die Mikrowellenfrequenz ist.

Um Änderungen in der Elektroneneinfangrate in der ESR zu berechnen, geht man von einer Paarerzeugungsrate für die M Spinzustände aus, die proportional zu $1/M$ ist (Hier : $M=4$). Die Dissoziationswahrscheinlichkeiten P_d seien für alle Spinausrichtungen gleich. P_d ist gegeben durch die Emissionsrate des angeregten Elektrons

P_d ist ungefähr $10^{10}/s$ für $\Delta E/kT \approx 0$ und $\sigma \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$. P_d nimmt mit steigendem $\Delta E/kT$ ab.

$$P_d = (\sigma_n \nu_{th} N_c / M) \exp(-\Delta E / kT) \quad (2-67)$$

Sobald ein Elektron eingefangen wurde, wird die Falle nichtparamagnetisch ($S=0$). Die Einfangrate ist nicht für alle angeregten Eigenzustände gleich. Man erwartet keine strengen Spin-Auswahlregeln, jedoch sollte der Singulett-Singulett-Übergang wesentlich schneller sein als der Triplet-Singulett-Übergang. $1/P_s$ und $1/P_t$ seien die readjustment times eines reinen Singulett- bzw. reinen Triplet-Zustands ($P_s \gg P_t$). Aus der Unschärferelation und einer Linienbreite von ca. 10 Gauß kann man auf ein P_s von $10^8/s$ schließen. Für die 4 Spineigenzustände ergeben sich P_k von

$$P_1 = P_t \quad (2-68a)$$

$$P_2 = P_s/2 + P_t/2 \quad (2-68b)$$

$$P_3 = P_s/2 + P_t/2 \quad (2-68c)$$

$$P_4 = P_t \quad (2-68d)$$

Da $P_s \gg P_t$ ist $P_2, P_3 \gg P_1, P_4$. Die Rekombination aus Zustand 2 und 3 ist also schneller als die aus 1 und 4. Mit einer Ratengleichung für die Rekombinationswahrscheinlichkeiten P_k und die mikrowelleninduzierten Übergänge P_{kj} folgt als stationäre Lösung für die Änderung der Elektroneneinfangrate ΔC_n in erster Näherung (bezüglich P_{kj} und P_k) :

$$\begin{aligned} \Delta C_n &= C_n(P_{kj}) - C_n(0) \\ &\approx (A_n \nu_{th} N_t / M) \frac{\left(\frac{P_k}{P_d} - \frac{P_j}{P_d} \right)^2 P_{kj}}{P_d} \quad (2-69) \end{aligned}$$

Man sieht daß kein Effekt auftritt wenn $P_k = P_j$. Weiterhin ist eine Sättigung nicht zu erwarten.

Da die P_k nicht vom B-Feld abhängt, hängt auch der Effekt nicht vom Feld ab. Die Behandlung für Löcher gestaltet sich genau gleich, mit der Schwierigkeit, daß Löcher stark durch Spin-Bahn-

Kopplung beeinflusst werden, da sie sich in p-artigen Valenzbändern befinden. Die Ergebnisse wären jedoch qualitativ gleich.

Um die relative Änderung der Rekombinationsrate abzuschätzen nimmt Rong das Beispiel p-Silizium. Die Löcherdichte p sei etwa p_0 und $p \gg n_i$. Dann folgt aus (2-62)

$$U_p = C_n(n - n_0) \quad (2-70)$$

Wobei $n - n_0$ die Überschußdichte an Elektronen ist, die ins Leitungsband injiziert wird. Die relative Änderung der Rekombination in der EDESR-Resonanz ist dann gegeben durch

$$\frac{\Delta U_p}{U_p} = \frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{2P_s P_{kj}}{(2P_d)^2} \approx 10^{-4} \quad (2-71)$$

Die Größenordnung gilt für $Q \approx 0$, $P_t = (P_s + P_l)/2$, $P_j = P_t$, $P_s \approx 10^8/s$, $P_{kj} \approx 10^8/s$, $P_d \approx 10^{10}/s$.

Zusammenfassen kann man sagen, daß die ESR in diesem Modell an einem Paarzustand, aus einem Ladungsträger im Grundzustand einer Falle und einem Ladungsträger in einem angeregten Fallenzustand, stattfindet. Hierfür steht eine Zeit, die der "readjustment time" im Modell entspricht, zur Verfügung. Innerhalb dieser Zeit stehen dem Paar 3 Triplettzustände und ein Singulettzustand zur Verfügung. Nur der Singulettzustand kann effektiv rekombinieren. Durch die ESR werden zunächst nur wenig besetzte Zustände wieder stärker bevölkert. Hierdurch ändert sich die Rekombinationsrate.

Man erwartet nun für Diffusionsströme eine Abnahme der Leitfähigkeit in Resonanz, da Ladungsträger dem System entzogen werden und die Leitfähigkeit proportional zur Ladungsträgerkonzentration ist. Im Falle eines p-n-Übergangs, der im Rekombinationsbereich betrieben wird, erwartet man allerdings eine Zunahme der Leitfähigkeit, da der Strom durch die Rekombination von Ladungsträgern begrenzt wird, die in die Grenzschicht injiziert werden. Wird diese erhöht, so können mehr Ladungsträger pro Zeit in die Grenzschicht gebracht werden und die Leitfähigkeit steigt.

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden in einer Hochvakuum Aufdampfanlage selbst hergestellt. Es wurden sowohl Au-PTCDA-Au Proben auf Glas, als auch Au-PTCDA-GaAs-Au Proben gefertigt.

3.1.1 Vorbereitung des organischen Materials

Zur Herstellung der Proben wurde PTCDA verwendet, das von Herrn Professor Karl zur Verfügung gestellt wurde. Es handelt sich hierbei um PTCDA, das durch zweifache Gradientensublimation gereinigt wurde. Das Rohmaterial stammt von der Firma BASF.

Zur Gradientensublimation wurde das PTCDA in einem Schiffchen an das Ende eines Glasrohres gegeben. Dieses Ende wurde dann auf 433°C gebracht und auf dieser Temperatur gehalten. Entlang des Rohres bildete sich ein Wärmegradient durch Abfluß vom Wärme an die Umgebung aus. Die Temperatur von 433°C reichte aus, um das Ausgangsmaterial zu sublimieren. Das absublimierte PTCDA wurde von einem konstanten Stickstoffstrom durch das Rohr weiter transportiert. Sobald die Temperatur an der Rohrwand weit genug abgesunken war, setzte die Resublimation des PTCDA ein. Bei dem verwendeten Material setzte die Resublimation bei circa 340 °C ein. Der Druck in der Anlage betrug hierbei $3 \cdot 10^{-1}$ bar. Das Material wurde diesem Reinigungsprozeß zweimal unterzogen. Hierbei dauerte jede Umsublimation etwa 24 Stunden.

Das gereinigte PTCDA lag in Form grünlich schimmernder Kristallite vor.

3.1.2 Vorbereitung des Substrats

Für die Au-PTCDA-Au Proben wurden Standard-Objektträgergläschen als Basis verwendet. Das Glassubstrat wurde in Azeton und Ethanol gereinigt und mit Stickstoff abgeblasen. Dann wurde es zügig in die Aufdampfanlage eingebaut.

Für die Au-PTCDA-GaAs-Au Proben diente das GaAs als Substrat. Hierbei handelt es sich um homogen mit Zink dotiertes Galliumarsenid. Die Dotierung betrug $1.5 - 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Um bei jedem Herstellungsdurchgang viele geeignet kleine Proben herstellen zu können, wurde aus den großen GaAs-Wafern jeweils ein Stück von etwa 15x30 mm Größe herausgebrochen. Dieses Stück wurde dann rückseitig (auf der unpolierten Seite) mit einem Diamantstift geritzt. So konnte das bedampfte Stück mit einem Skalpell in Einzelproben von 2x3 mm Größe gebrochen werden.

Vor jedem Aufdampfengang wurde ein Wafer mit Azeton und Ethanol gereinigt und anschließend für 5 Minuten in kochender Salzsäure geätzt. Hiermit sollte eine isolierende Oxidschicht von der Oberfläche entfernt werden, die sich durch den Kontakt mit Luft ausbildet. Um eine neuerliche Oxidation des Wafers zu verhindern, wurde er nach dem Bad in HCl unter destilliertem Wasser abgewaschen und unter Wasser zum Aufdampfstand transportiert. Dort wurde er wieder in Azeton und Ethanol gebadet und mit Stickstoff trockengeblasen. Dann wurde das Substrat zügig in die Anlage eingebaut.

3.1.3 Die Hochvakuum-Aufdampfanlage

Die Aufdampfanlage bestand im wesentlichen aus einem Grundgestell aus Edelstahl, auf das ein oben offener Glasrezipient gestellt wurde. Auf dem Rezipient wurde die Substrathalterung befestigt. Auf der Grundplatte waren Öfen angebracht, um organisches Material zu verdampfen. Weiterhin standen zwei Schiffchen, aus denen Metalle verdampft werden konnten, zur Verfügung. So konnten

elektrische Kontakte auf die Schichten aufgedampft werden, ohne die Probe ausbauen zu müssen. Die Öfen und Schiffchen konnten wahlweise mit einem Shutter abgedeckt werden, um Verunreinigungen, die zu Beginn des Aufheizvorganges abdampfen, abzufangen.

Die Öfen bestanden aus einem Kupferzylinder, in den oben ein Edelmetalltiegel eingepresst war. Der Zylinder wird elektrisch geheizt. Zur Temperaturkontrolle wurde von außen ein Thermoelement angebracht. Mit einem PID-Regler konnte so die gewünschte Ofentemperatur eingestellt und gehalten werden. Die Schiffchen bestanden aus Tantal-Blech und wurden ebenfalls elektrisch beheizt.

Die Substrathalterung bestand aus einem Kupferblock mit indirekter Substratheizung. Vor dem Halter war eine verschiebbare Maske angebracht. Mit ihr konnte das Substrat ganz oder teilweise abgedeckt werden. Der Abstand des Substrats zu den Öfen betrug etwa 20 cm.

Direkt neben der Substrathalterung war ein Schwingquarz angebracht, mit dem die Schichtdicke der aufgedampften Schichten kontrolliert werden konnte. Da die so gemessene Dicke von der Sorte der aufgedampften Moleküle abhängt, müssen die so gemessenen Schichtdicken und Aufdampfzeiten auf das jeweilige Material umgerechnet werden. Aus Vorarbeiten von Schuhmacher [Sch1] war der Umrechnungsfaktor für PTCDA zu $f=0.602$ bekannt.

Die Anlage wurde durch eine Öldiffusionspumpe mit einer Saugleistung von ca. 1000 l/s evakuiert. Vor die Diffusionspumpe war eine kleine Boosterpumpe (ebenfalls eine Öldiffusionspumpe) geschaltet. Das nötige Vorvakuum wurde durch eine Drehschieberpumpe hergestellt und aufrechterhalten. Es wurden Vakua von bis zu $3 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht.

Der ganze Heizprozeß konnte von einem PC gesteuert werden. Hierzu wurden die PID-Regler extern über einen DA-Wandler vom Rechner mit einem Referenzsignal versorgt. Die aktuelle Temperatur, sowie die Aufdampfzeit wurde über AD-Wandler vom PC eingelesen und protokolliert. Das Steuerprogramm wurde von Thomas Rais entworfen.

3.1.4 Herstellung der Au-PTCDA-Au Proben

Diese Proben sollten dazu dienen, das Verhalten der Au-PTCDA Grenzschicht studieren zu können. Dazu wurde zunächst ein Glassubstrat vorbereitet und gereinigt. Dieses wurde dann in die Aufdampfanlage eingebaut. Eines der Tantalschiffchen wurde mit reinem Gold (99.9%) befüllt. In einen der Öfen wurde mit einem Stößel PTCDA gedrückt. Das Feststampfen des PTCDA sollte den Wärmekontakt innerhalb des Materials verbessern und Rekristallisation innerhalb des Tiegels verhindern.

Eine Maske zur Herstellung von Kontakt-Pads auf der PTCDA-Schicht wurde in dem verschiebbaren Halter vor dem Substrat befestigt.

Auf das Glassubstrat wurde nun ein Goldfilm aufgedampft, der als rückseitiger Kontakt diente.

Dann wurde das PTCDA bei geschlossenem Shutter auf 250 °C aufgeheizt und so über Nacht belassen. Durch dieses Ausheizen sollten Verunreinigungen von Ofen und Material entfernt werden. Der Ofen wurde dann in Schritten von 10° alle 5 Minuten bis ca. 430 –450°C aufgeheizt. Ab etwa 410 °C wurde der Shutter geöffnet und eine flächige PTCDA Schicht auf die Goldelektrode aufgebracht. Die PTCDA Schicht überdeckte hierbei die darunterliegende Goldschicht nicht ganz, um eine Kontaktierung der Rückelektrode am Rand zu ermöglichen.

Die hierbei erreichten Raten von ca. 1.5-2 nm/min waren sehr gering im Vergleich zu Werten von bis zu 30-60 nm/min (0.5-1 nm/s) wie sie z.B. von Forrest [For1] et al. erzielt wurden. Dies lag hauptsächlich an einer Rekristallisation des PTCDA im Tiegel, wodurch das Material schlechter aus dem Tiegel austreten konnte. Dieses Problem konnte später durch schnelleres Aufheizen von 350 °C auf die Endtemperatur beseitigt werden. Anscheinend ist es entscheidend den Ofen schnell, ohne bei Zwischentemperaturen zu verweilen, auf die gewünschte Endtemperatur zu bringen. Näheres hierzu im nächsten Abschnitt.

Die erreichten PTCDA Schichtdicken lagen zwischen 120 nm und 280 nm.

Um vorderseitige Au Kontakte auf die PTCDA Schicht aufzubringen wurde nun die Maske vor das Substrat bewegt. Sie deckte das Substrat bis auf 5 Pads von ca. 3·3 mm ab. Durch diese Maske hindurch wurde nun eine dünne Goldschicht (ca.20 nm) aufgedampft. Typische Schichtdicken waren einige zehn Nanometer. Für die Isolation zwischen den einzelnen Kontakten sollte das PTCDA selbst sorgen. Forrest et al. berichten von einer stark anisotropen Leitfähigkeit in PTCDA [For2]. Danach ist die Leitfähigkeit senkrecht zum Substrat um einen Faktor 10^2 - 10^3 größer als parallel dazu. Der Abstand der Pads voneinander (ca. 3 mm) sollte also ausreichend Isolation bieten.

Abschließend wurden die einzelnen Pads, sowie die rückseitige Elektrode mit Leitcarbonpaste und dünnen Kupferdrähten elektrisch kontaktiert.

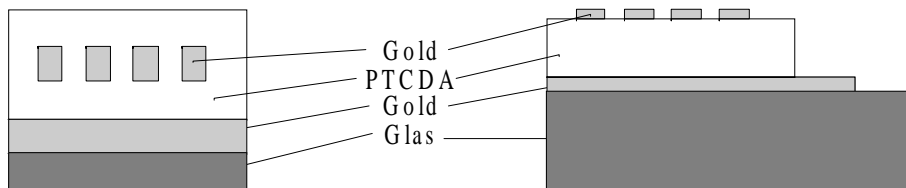


Abb. 3.1 Schema der Au-PTCDA-Au-Proben

Eine Liste aller Proben mit deren Materialdaten findet sich im Anhang.

3.1.5 Herstellung der Au-PTCDA-GaAs-Au-Proben

Zur Herstellung dieser Proben wurde ein Stück eines homogen dotierten GaAs-Wafers abgebrochen, wie oben beschrieben gereinigt und in die Aufdampfanlage eingebaut. Bei den Proben vom 5.3.98 und 1.4.98 wurde nun das GaAs mit der Substratheizung bei 90°C ca. 1 h abgeheizt. Hiermit sollte verhindert werden, daß an der Oberfläche adsorbiertes Wasser die Grenzschicht zum PTCDA beeinträchtigt. Bei allen anderen Proben wurde das Substrat nicht abgeheizt.

Das PTCDA wurde zunächst bei geschlossenem Shutter über Nacht bei ca. 250°C ausgeheilt. Dann wurde die Temperatur auf 380 – 460 °C erhöht. Der Shutter über dem Substrat wurde geöffnet, nachdem sich eine merkliche Verdampfungsrate eingestellt hatte.

Es stellte sich heraus, daß die Geschwindigkeit des Aufheizvorganges entscheidenden Einfluß sowohl auf die erreichten Raten, als auch auf die maximalen Schichtdicken hat. Wird der Ofen zu langsam aufgeheizt, so neigt das PTCDA dazu, sich im Tiegel oder an dessen oberem Rand niederzuschlagen und so nach und nach den Tiegel zuzuwachsen. Dadurch sinkt die Abdampftrate stark ab und der Tiegel kann nicht vollständig leersublimiert werden.

Ebenso kann durch gleichmäßiges, sorgfältiges Verdichten des PTCDA im Tiegel ein schnelleres und rückstandsfreies Sublimieren des ganzen Tiegelinhalts erreicht werden.

Die besten Ergebnisse wurden erreicht, indem der Ofen von 270°C mit ca. 10°C pro 10 min auf 380°C erhitzt wurde. Zum einen setzte dann der Sublimationsprozeß bereits bei 380°C sehr stark ein und lieferte hohe Raten (50-100 nm/min) bei relativ geringer Temperatur (bei langsamem Aufheizen z.T. bis 460°C und Raten um 3 nm/min), zum anderen waren die erreichten Schichtdicken deutlich größer als bei langsamem Aufheizen.

Weiterhin stellte sich heraus, daß die Aufdampftrate jeweils nach einer Temperaturerhöhung kurz ansteigt und sich dann auf einem etwas niedrigeren Wert dauerhaft einstellt. Eine Liste aller Proben mit Aufdampfdaten befindet sich im Anhang.

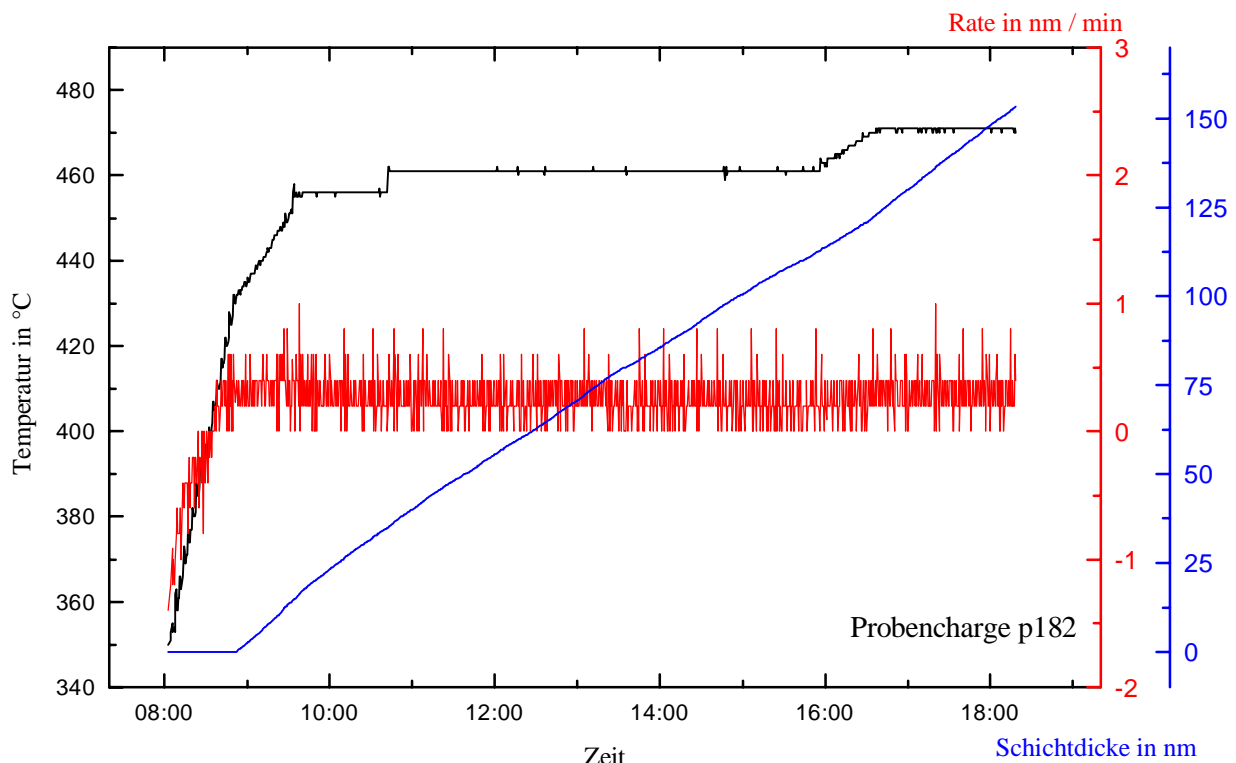


Abb. 3.2 Verlauf von Aufdampfrate, Ofentemperatur und Schichtdicke

Nachdem die PTCDA Schicht aufgebracht wurde, wurde eine transparente Deckelektrode aus Gold aufgedampft. Typische Schichtdicken lagen hier bei etwa 20 nm.

Nun wurden die Proben auf Halter aus Teflon oder Epoxidharz montiert. Die verschiedenen Proben haben verschiedene Probenhaltersysteme. Die Proben vom 6.6.97 wurden auf Teflonhaltern befestigt und vorder- wie rückseitig mit Leitcarbonpaste und Kupferdrähten von 0.04 mm Durchmesser kontaktiert.

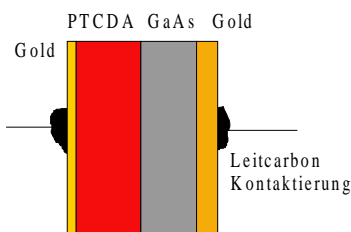


Abb. 3.3 Au-PTCDA-GaAs-Au-Probe

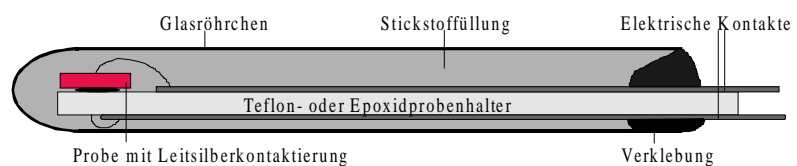


Abb. 3.4 Probenhaltersystem mit Glasröhrchen und Stickstofffüllung

Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, daß die Proben an Luft altern und nach einiger Zeit ihre elektrischen und photovoltaischen Eigenschaften verlieren. Aus diesem Grund wurden spätere Proben unter Stickstoffatmosphäre in Glasröhrchen eingeklebt.

Dies sollte verhindern, daß Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff die Proben zerstören. Zum Verkleben wurde lösungsmittelfreier Zweikomponentenkleber verwendet.

Außerdem waren eingeklebte Proben wesentlich einfacher und sicherer in der Handhabung, da die Kontaktdrähte an den Proben mechanisch nur wenig belastbar sind. Dies war besonders beim Einbau in den EDESR Resonator von großem Nutzen.

Auf den Probenhaltern mit Verglasung wurden die Proben rückseitig mit Leitsilber kontaktiert, da dies bessere mechanische Eigenschaften hat als das Leitcarbon.

Weiterhin ergab sich, daß Epoxidhalter sich wenig thermisch ausdehnen und daher für Messungen bei niedrigen Temperaturen besser geeignet sind als Teflonhalter. Allerdings haben sie schlechtere EDESR-Eigenschaften. Eine Standard-ESR-Messung an DPPH auf beiden Haltern ergab einen deutlichen Signalverlust mit dem Epoxidhalter. Da Epoxid elektrisch nicht leitfähig ist, liegt die Vermutung nahe, daß Mikrowellenleistung absorbiert wird, und dadurch das Signal abnimmt. Da jedoch die Proben auf Teflonhaltern im Allgemeinen eine Zunahme des Spannungsrauschens bei tiefer Temperatur zeigten, wahrscheinlich durch mechanische Belastung der Kontaktierung, wurden weiterhin beide Systeme verwendet und die jeweils besseren Einzelproben herausgesucht.

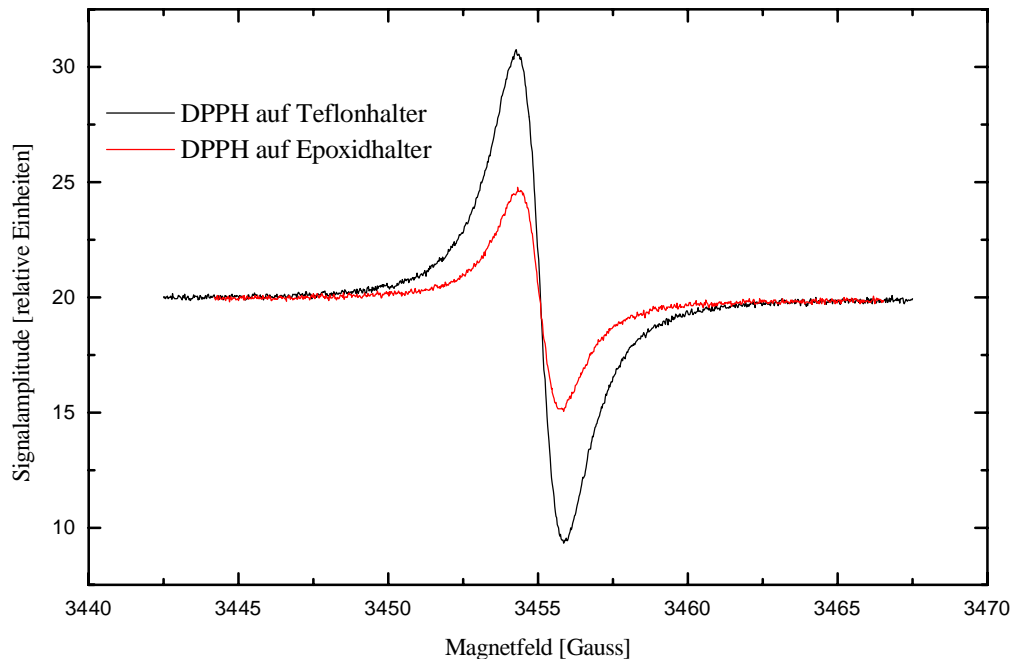


Abb. 3.5 Standard ESR an DPPH auf verschiedenen Probenhaltern

Die Proben weisen eine sehr starke Streuung der elektrischen- und der EDESR-Eigenschaften auf. Diese Tatsache begründet sich auf die schlecht reproduzierbaren Oberflächeneigenschaften des GaAs-Substrats und den stark variierenden Aufdampfbedingungen. Da die Struktur des PTCDA entscheidend für die Leitfähigkeit ist und diese stark von Aufdampfzeiten und Substrattemperatur abhängt, übertragen sich diese Variationen direkt auf das elektrische Verhalten der Proben.

3.2 Meßaufbauten

3.2.1 Photospannungsmessplatz

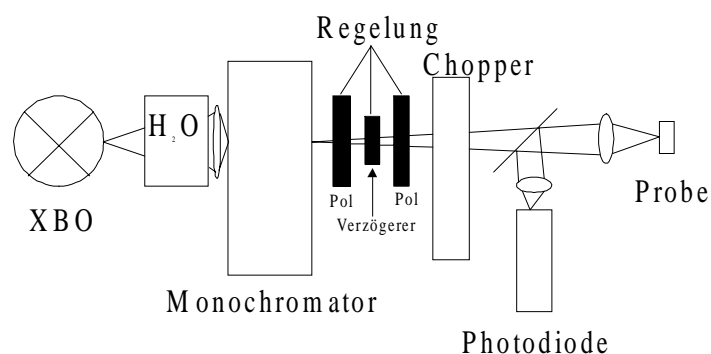


Abb. 3.6 Photospannungsmessplatz

Zur Messung von Photospannungs- und Photostromspektren wurde ein Messplatz aufgebaut. Er sollte ermöglichen, die Proben mit Licht bekannter Wellenlänge und variabler Intensität zu bestrahlen und photovoltaische Effekte zu beobachten. Hierbei sollte die Intensität über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich konstant gehalten werden.

Als Lichtquelle diente eine Xenon-Bogenlampe (XBO). Sie liefert ein Lichtspektrum, dessen Intensität stark wellenlängenabhängig ist. Zur Wellenlängenselektion diente ein Zeiss Prismenmonochromator. Zwischen Monochromator und Lampe wurde ein Wasserfilter gesetzt, um den hohen Infrarotanteil aus dem Lampenspektrum zu entfernen und die thermische Belastung des Monochromators zu verringern. Um die Intensität des monochromatischen Lichtes zu regeln, wurde eine Anordnung aus 2 gekreuzten Polarisatoren mit einer Flüssigkristall-Verzögerungsplatte in den Strahlengang gebracht. Mit Hilfe der Verzögerungsplatte kann die Polarisationssebene des Lichtes in Abhängigkeit von einer angelegten Spannung gedreht werden. Somit wird die Transmission der Anordnung, über die an der Platte angelegte Spannung, regelbar. War die Dynamik dieser Regelung zu gering, so wurde mit Graudias direkt nach dem Monochromator zusätzlich gedämpft. Die geringe Abweichung vom ideal grauen Absorptionsspektrum war unerheblich, da sie von der Regelung ausgeglichen wurde. Über einen Strahlteiler wurde nun ein Teil des Lichtes auf eine Photodiode ausgekoppelt, deren Photospannung als Referenzsignal für die Regelung diente. Sowohl das Signal der Photodiode als auch das der Probe wurden mit Stanford Research SR 830 DSP Lock-In-Verstärkern aufgenommen. Die hierfür notwendige Modulation des Lichtes erfolgte mit Hilfe eines Choppers im Strahlengang. Ein PC diente zur Messwerterfassung sowie zur Steuerung der Intensitätsregelung.

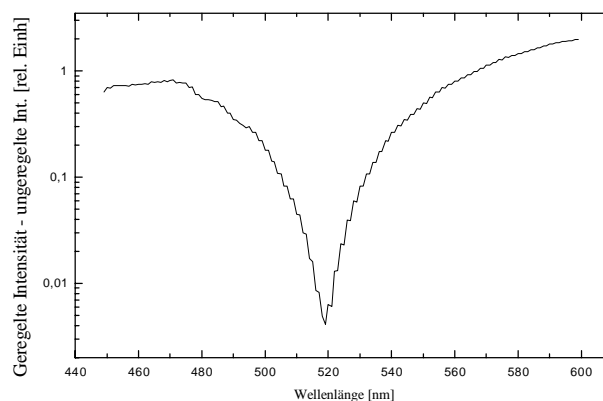


Abb. 3.7 Bandbreite der Dämpfungsanordnung

Da die Transmission der Dämpfungsanordnung sehr stark wellenlängenabhängig ist, kam es zu Problemen, wenn der Monochromatorspalt zu weit geöffnet werden mußte um ausreichend Lichtintensität zur Verfügung zu stellen. Bei großer Spaltöffnung liefert der Monochromator Licht großer Bandbreite. So ist die Bandbreite bei 1 mm Spaltöffnung ca. 100 nm. Die Breite der Dämpfung hingegen liegt bei einigen nm (Abb. 3.7). Somit konnte es vorkommen, daß an einer bestimmten Stelle des Spektrums hauptsächlich z.B. der niederfrequente Anteil gedämpft wurde. Mußte kurz darauf ein Dia eingesetzt werden, um die Intensität zu verringern, wurde nun evt. der hochfrequente Anteil abgeschwächt. Da sowohl die Photodiode als auch die Proben nichtlineare Kennlinien der Photospannung über der Wellenlänge haben, wurden solche Wechsel der Dämpfung von Probe und Referenzdiode unterschiedlich bewertet. Als Folge ergab sich ein Sprung im Signal. Deshalb wurden alle Punkte an denen ein solcher Sprung auftreten konnte in den Messunterlagen vermerkt und die Sprünge später aus der Messung korrigiert.

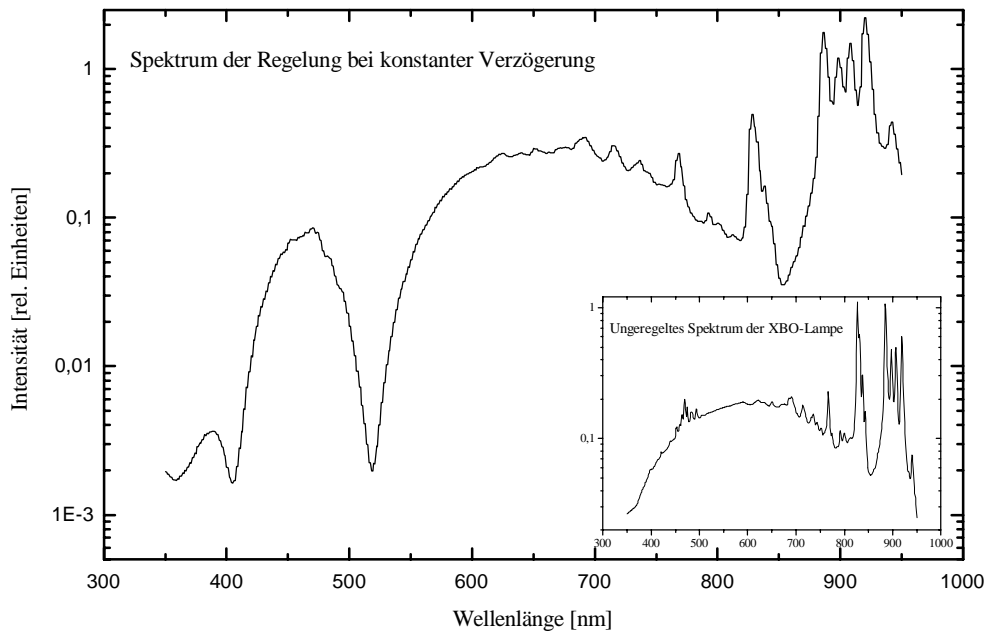


Abb. 3.8 Intensitätsverlauf der XBO-Lampe mit konstanter Regelspannung und ohne (Inset)

Abb. 3.8 zeigt ein Gesamtspektrum der Lampe bei eingeschalteter Dämpfung. Man erkennt die periodische Verringerung der Intensität bei ca. 420, 530 und 850 nm gegenüber dem unregulierten Spektrum (Inset). Ebenso erkennt man, daß bei höheren Wellenlängen die Dämpfung nachläßt.

Abbildung 3.9 zeigt die, mit einer Photodiode gemessene, Lichtintensität. Wäre sie konstant, so müßte sie genau der Ansprechwahrscheinlichkeit der Diode folgen. Die Ansprechkurve ist aus dem Datenblatt der Diode bekannt. Sie ist als blaue Kurve in Abb. 3.9 in der Mitte aufgetragen. Man sieht, daß im Bereich von 400 nm bis 800 nm die gemessene Intensität gut mit der erwarteten übereinstimmt. Die obere und untere Kurve geben eine Abweichung von $\pm 5\%$ vom Sollwert an. Innerhalb dieses Bereiches kann also in guter Näherung von konstanter Lichtintensität am Ort der Probe ausgegangen werden.

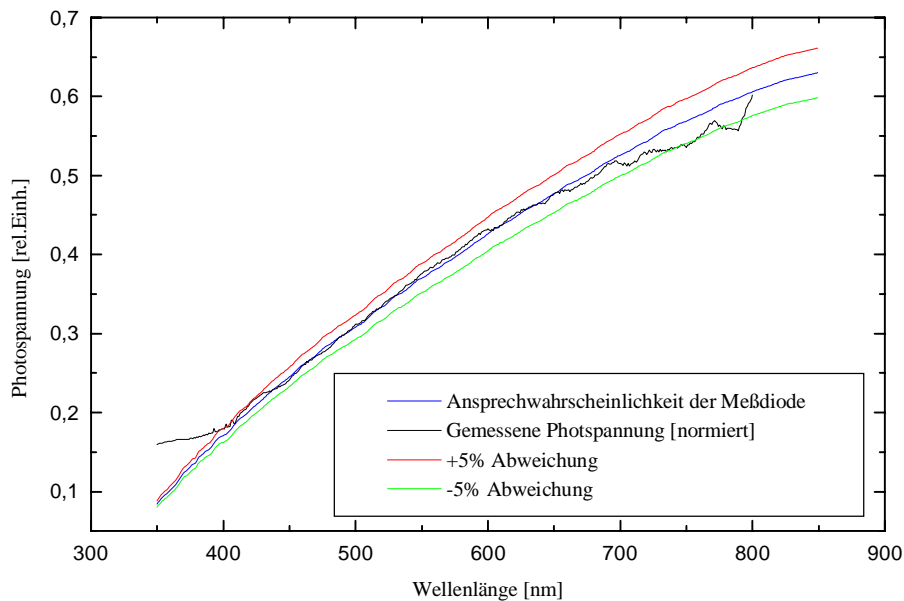


Abb. 3.9 Kontrollmessung der Regelung mit Photodiode

Bei sehr geringen und großen Wellenlängen reicht die Dynamik der Regelung hingegen nicht mehr aus, um die großen Variationen der Lampenintensität auszugleichen. Hier mußte mit Graudias die Grunddämpfung nach und nach erhöht werden um die Lichtintensität an der Probe konstant zu halten.

3.2.2 EDESR-Meßaufbau

Dieser Meßaufbau war schon fertig vorhanden, soll jedoch seiner Komplexität wegen beschrieben werden. Die EDESR-Messungen wurden an einem Bruker ESR-Spektrometer durchgeführt.

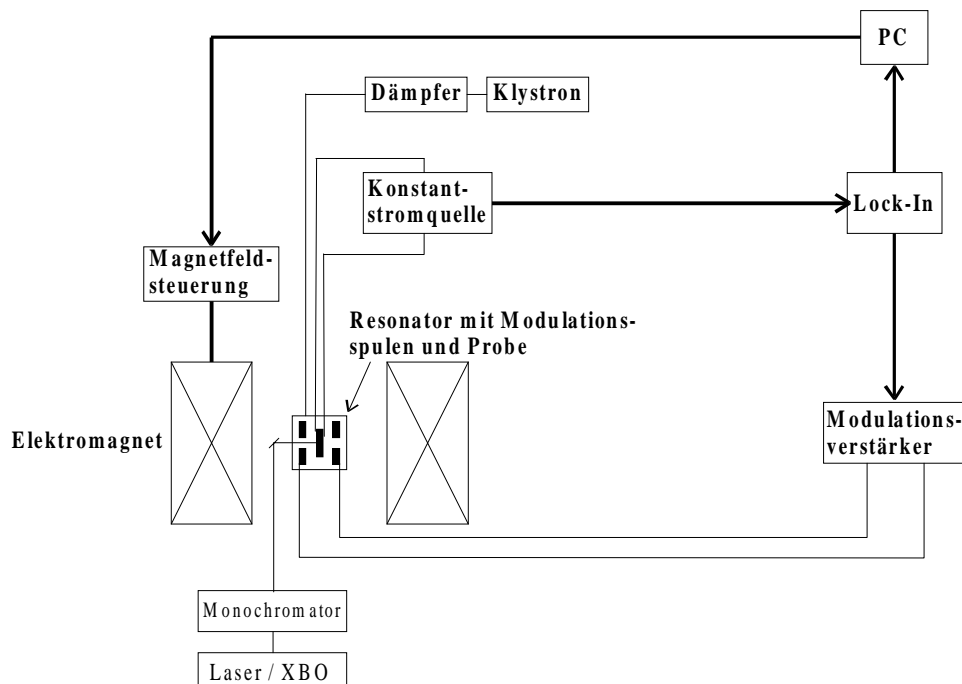


Abb. 3.10 EDESR-Messaufbau

Das Magnetfeld wurde durch einen wassergekühlten Elektromagneten erzeugt. Er konnte Magnetfelder zwischen 0 und ca. 1.5 Tesla erzeugen. Die Magnetfeldstärke wurde durch eine Hallsonde ermittelt und über einen angeschlossenen PC gesteuert. Die Bruker Mikrowellenbrücke erzeugt Mikrowellen von 9.2 – 9.8 GHz Frequenz und einer Ausgangsleistung von 200 mW. Die Brücke wurde mit SMA-Kabel bzw. Semi-Rigid-Kabel an den Resonator angeschlossen. Es zeigte sich, daß der Anschluß über Semi-Rigid-Kabel eine Erhöhung der Leistung im Resonator von ca. 1dB gegenüber dem SMA-Kabel zur Folge hatte.

Es wurde ein dielektrischer Resonator der Firma Bruker verwendet. Er wurde gewählt, da die stark leitfähigen Proben und die Zuleitungsdrähte die Güte eines Resonators stark herabsetzen, falls die leitenden Teile im E-Feld des Resonators liegen. Der dielektrische Resonator weist nur kleine E-Felder im Inneren auf und ist daher für derartige Proben gut geeignet. Er wurde in einen Oxford Durchflußkryostaten eingebaut, um Messungen bei tiefen Temperaturen zu erlauben. Der Kryostat wurde mit flüssigem Helium gekühlt.

Die Proben wurden auf einem Glasfaser-Probenstab montiert und mit seiner Hilfe in den Resonator eingeführt. Die Zuleitungsdrähte verliefen im Inneren des Probenstabes und waren Luftdicht verklebt. Der Anschluß der Proben an die Stromquelle erfolgte über abgeschirmte Koaxial-Kabel.

Als Strom- oder Spannungsquelle wurde ein Keithley 2400 Sourcemeter verwendet. Es stellt wahlweise einen definierten Strom oder eine definierte Spannung zur Verfügung und mißt gleichzeitig die dafür notwendige Spannung bzw. Strom.

Für die modulierten Messungen stand ein Stanford Research SR 830 DSP Lock-In-Verstärker zur Verfügung. Das Magnetfeld wurde über resonatoreigene Modulationspulen moduliert. Der Modulationsstrom wurde aus dem Lock-In Referenzsignal mit einem NF-Verstärker erzeugt. Der Spannungsabfall über einem Referenzwiderstand im Modulationskreis wurde gemessen. Hierdurch erhält man neben der Amplitude des Modulationsstromes auch die Gewißheit, daß die Spulen in Ordnung sind.

Durch ein optisches Fenster in Kryostat und Resonator konnten die Proben mit einem Laser oder der XBO-Lampe mit Monochromator bestrahlt werden.

3.3 Durchgeführte Messungen

3.3.1 Strom-Spannungs-Messungen

Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien von allen Proben aufgenommen. Die U-I-Kennlinien sind Indikatoren für die Qualität der Proben, da sie das Vorhandensein von Grenzschichten mit Raumladungszonen erkennen lassen und sie über den Gesamtwiderstand der Probe eine Einschätzung der PTCDA Schichtqualität zuläßt.

Die Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem Keithley 2400 Sourcemeeter aufgenommen, welches über IEEE-Bus von einem PC gesteuert wurde, der auch die Messdaten erfaßte. Hierbei wurde jeweils die Spannung vorgegeben und der Strom durch die Probe gemessen. Die Spannungen betragen ca. 0-4 V bipolar. Bei höheren Spannungen wurden die Proben beschädigt. Die Ströme bewegten sich stets im mA-Bereich bei den genannten Spannungen.

U-I-Messungen wurden sowohl unbeleuchtet, als auch mit Beleuchtung der Proben durchgeführt.

3.3.2 Photospannungsmessungen

Von den Proben, die eine Photospannung zeigten, wurden wellenlängenabhängige Photospannungsspektren aufgenommen. Hierzu wurden die Proben mit Licht im Wellenlängenbereich von 300 bis 900 nm bestrahlt. Die Lichtintensität variierte hierbei mit der Wellenlänge. Die maximalen Photospannungen lagen zwischen 10 μ V und 100 mV je nach Probe. Sofern die erreichte Photospannung groß genug war, wurden Spektren mit geregelter Lichtintensität aufgenommen. Die Regelanordnung wurde wie unter 3.2.1 beschrieben eingebaut. Dies war leider nicht in allen Fällen möglich, da die Regelanordnung die Beleuchtung stark dämpft und daher die Photospannung teilweise nicht mehr groß genug war, um sie zu messen. Es wurden auch Photostromspektren aufgenommen, um zu sehen ob sich diese qualitativ anders verhalten als die Photospannungsmessungen. Da dies nicht der Fall war und die Detektion der Spannung in unserer Anordnung einfacher war, wurde weiterhin stets die Photospannung gemessen. Die Beleuchtung der Proben erfolgte wie im Messaufbau beschrieben.

Weiterhin wurden Spektren mit variabler Vorspannung an der Probe aufgenommen. Um die Vorspannung an der Probe anzulegen, wurde ein T-Stück in die Probenzuleitung eingebaut und dort mit zwei 9V Batterien und einem variablen Spannungsteiler die Vorspannung erzeugt. Hierbei sank das aufgenommene Photospannungssignal ca. auf 1% des Wertes ohne Vorspannung ab, was daran lag, daß durch den Spannungsteiler ein Strom durch die Probe gezogen wurde, der die Messung beeinträchtigte. Weiterhin fällt ein Teil der Photospannung am Spannungsteiler ab. Dennoch ließen sich aussagekräftige Spektren aufnehmen.

Modulierte Photospannungs-Messungen wurden mit verschiedenen Modulationsfrequenzen durchgeführt. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Photospannung von der Intensität des eingestrahlt Lichtes untersucht.

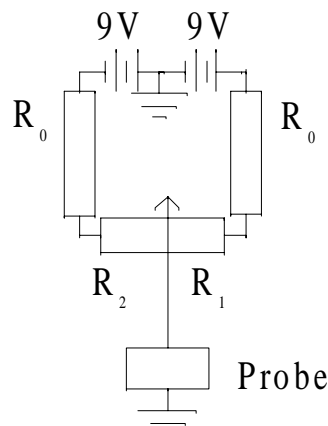


Abb. 3.11 Vorspannungsteiler

3.3.3 Kapazitäts- und Impedanzmessungen

Mit einer Hewlett-Packard-4284 LCR-Meßbrücke wurden Messungen der Impedanz sowie der Kapazität der Proben in Abhängigkeit von einer angelegten DC-Vorspannung durchgeführt. Diese wurden bei Frequenzen von 20 Hz bis 1 MHz der angelegten Wechselspannung gemessen. Die DC-Vorspannungen betragen 0 bis 4 V bipolar, die Amplitude der Wechselspannung 50 mV. Bei sehr niedrigen Messfrequenzen und ungünstigen Widerstandsverhältnissen waren diese Messungen nicht möglich, da die Brücke hier keine geeigneten Referenzwiderstände zum Abgleich zur Verfügung hatte, so daß es kein stabiler Abgleich der Brücke möglich war.

Weiterhin wurde der komplexe Widerstand der Proben, Real und Imaginäranteil getrennt, als Funktion der Frequenz für verschiedene Vorspannungen aufgenommen. Die Frequenzen wurden wieder von 20 Hz bis 1 MHz variiert, die Vorspannungen von 0 bis 4 V, bipolar. Diese Impedanzspektren erlauben über ein Modell Rückschlüsse auf das Ersatzschaltbild der Proben.

Die Messungen erfolgten rechnergesteuert, mit einem selbstentworfenen Meßprogramm. Die Kapazitäts- und Impedanzmessungen wurden alle bei abgedunkelter Probe durchgeführt.

3.3.4 Elektrisch detektierte Elektronenspinresonanz

Es wurden EDESR-Experimente mit Proben durchgeführt, die den Anforderungen an Spannungsstabilität, Rauschen und Temperaturstabilität genügen.

Bei den Standardmessungen wurde ein konstanter Strom in die Probe eingepreßt und die Änderung der hierzu benötigten Spannung beim Durchfahren der Resonanz detektiert. Die Ströme lagen im Bereich von 0 – 150 μA , die dazu benötigten Spannungen bei 0-5 V, bipolar.

Weiter wurden Messungen mit photogeneriertem Strom durchgeführt. Hierbei wurde keine äußere Spannung an die Probe angelegt, sondern die Probe beleuchtet und die Änderung der Photospannung an der Probe gemessen. Es wurden Messungen mit Laserbeleuchtung bei 785 nm Wellenlänge, sowie mit Beleuchtung durch eine Xenon-Bogenlampe mit Monochromator im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm durchgeführt. Ebenfalls wurde die Intensität des Lichtes variiert.

EDESR-Spektren bei verschiedenen eingepreßten Strömen und unterschiedlicher Mikrowellenleistung wurden aufgenommen. Die Mikrowellenleistung betrug hierbei zwischen 25 und 200 mW bei einer Frequenz von ca. 9.6 GHz.

Abhängigkeiten des Signals von der Modulationsfrequenz und der Feldsweepgeschwindigkeit wurden untersucht. Die Modulationsfrequenz betrug hierbei maximal 2 kHz.

4. Meßergebnisse

Die Abschnitte 4.1 bis 4.4 beziehen sich jeweils auf Messungen an Au-PTCDA-GaAs-Au-Proben. Da die Proben aufgrund verschiedener Behandlung vor und beim Aufdampfen stark differierende Eigenschaften aufweisen, waren auch die Meßergebnisse an den einzelnen Chargen sehr unterschiedlich. Es werden deshalb im folgenden immer repräsentative Messungen für ein charakteristisches Verhalten diskutiert. Die Au-PTCDA-Au-Proben werden in 4.5 diskutiert.

4.1 Strom-Spannungskennlinien

Die U-I-Kennlinien dienen zur Charakterisierung der Grenzschichten der Proben, sowie deren Leitfähigkeit und als „Erfolgskontrolle“ der Probenherstellung. Da durchkontaktierte Proben keine ausgeprägte Nichtlinearität der Strom-Spannungsabhängigkeit aufweisen, ist ein diodenartiges Verhalten der Probe ein Indiz für eine elektrisch intakte Probe.

Das Vorzeichen der Spannung bezieht sich im folgenden auf die transparente Deckelektrode als Masse. Positive Spannung heißt also, daß das GaAs-Substrat positiv gegen das PTCDA und die Top-Elektrode ist.

4.1.1 Messungen ohne Beleuchtung der Proben

Unbeleuchtete U-I-Kennlinien liefern Aussagen über die intrinsischen elektrischen Eigenschaften der Probe, also unbeeinflusst von optisch erzeugten Ladungsträgern. Die Messungen wurden von Probe zu Probe in verschiedenen Spannungsbereichen durchgeführt, da die maximale Spannung, die eine Probe unbeschädigt aushält, verschieden war. Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der Strom-Spannungskennlinien, der qualitativ für alle Proben etwa gleich war, am Beispiel der Probe p53b.

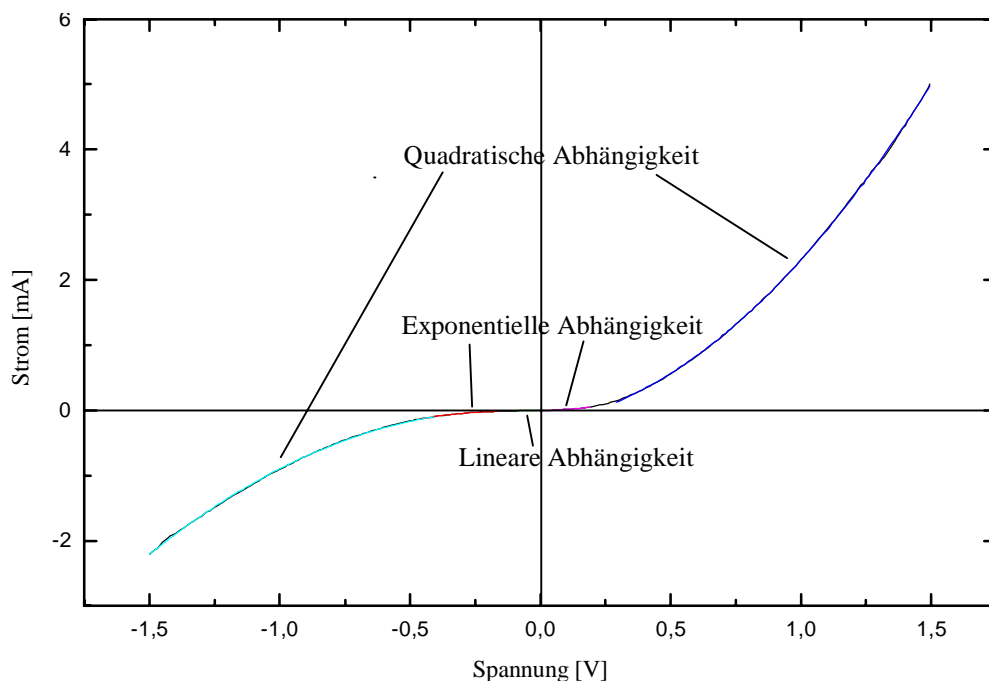


Abb. 4.1 U-I-Kennlinie der Probe p53b ; unbeleuchtet ; Probenotyp Au-PTCDA-GaAs-Au

Die Kennlinien lassen sich in verschiedene Bereiche gliedern :

1. Lineare U-I-Beziehung bei sehr kleinen Spannungen

Dieser Bereich tritt bei allen Proben bei negativer Vorspannung auf. Bei einigen Proben tritt die lineare Kennlinie auch bei kleinen positiven Spannungen auf. Die Ausprägung dieses

Bereichs ist durch die intrinsische Ladungsträgerkonzentration im PTCDA bestimmt.

2. Exponentielle Abhängigkeit I von U

Dieser Bereich ist bei allen Proben sowohl in positiver als auch in negativer Richtung vorhanden. Er ist jedoch unterschiedlich weit ausgedehnt. Bei Proben großer Leitfähigkeit ist er tendenziell kleiner als bei schlecht leitfähigen Proben. Er wird begrenzt durch eine zu große Ladungsträgerdichte an der Grenzschicht, welche den Transport dort behindert.

3. Quadratische I von U Kennlinie

Wie der exponentielle Teil, so tritt auch dieser Anteil bei allen Proben sowohl vorwärts als auch in Rückwärtsrichtung auf. Bei p66 Proben geht dieser Bereich nicht bis zu den maximal angelegten negativen Spannungen, bei allen anderen Proben ist dieser Bereich jedoch bis an das Ende der aufgenommenen Kennlinien maßgeblich.

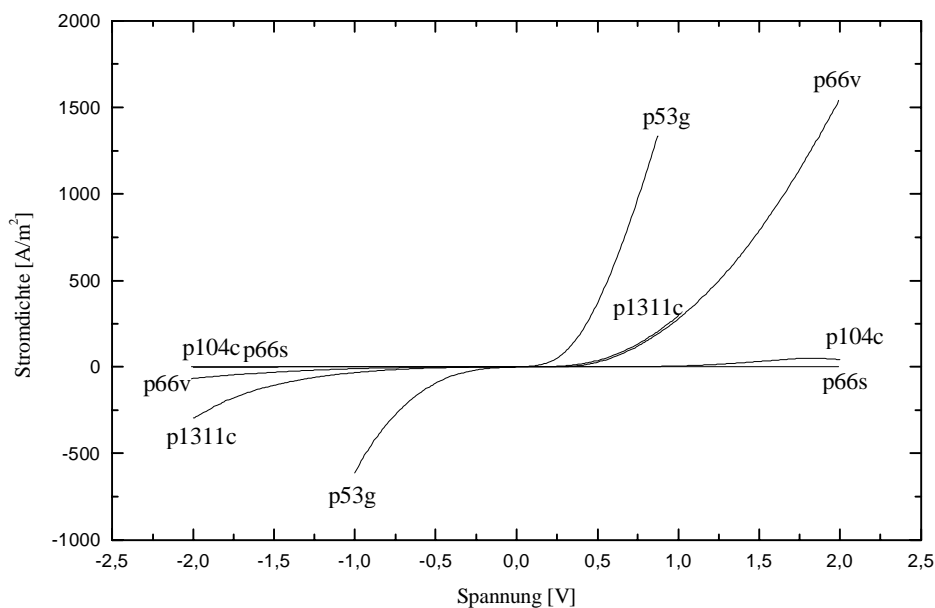


Abb. 4.2 U-I-Kennlinien verschiedener Proben

Wie oben erwähnt, zeigen die Proben durch Unterschiede im Aufdampfprozeß und der Vorbehandlung des Substrats variierende physikalische Eigenschaften. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sind in Abb. 4.2 gut zu sehen. Nachfolgend werden die prinzipiell unterschiedlichen Verläufe der Kennlinien an den wesentlichen Probenchargen diskutiert.

Die p53 Proben zeigen eine hohe Leitfähigkeit, was auf eine gute PTCDA Schichtqualität zurückzuführen ist (Hohe Aufdampfrate). In gut geordneten Schichten ist die Ladungsträgerbeweglichkeit höher als in ungeordneten Schichten. Die p66 Proben zeigen stark variierendes Verhalten. Dies liegt wahrscheinlich an Inhomogenitäten der GaAs Oberfläche sowie der PTCDA Dicke. So zeigen p66v und p1311a (gleicher Aufdampfprozeß) eine hohe Leitfähigkeit, sowie ein qualitativ gleiches Verhalten wie die p53 Proben. Die Kennlinien der anderen p66 und p1311 Proben verlaufen für positive Spannungen qualitativ gleich, unterscheiden sich jedoch vor allem in der Leitfähigkeit, sowie im Verhalten für große negative (~ -2 V) Spannungen, wo einige der Proben Abweichungen vom quadratischen Verhalten aufweisen. Dieses Verhalten deutet auf einen reversiblen Durchbruch der PTCDA Schicht hin.

Die Unterschiede in den Kennlinien können weiterhin von unterschiedlich guter Kontaktierung der Proben mit der Leitcarbonpaste herrühren. Da schon Proben aus dem selben Aufdampfengang stark

variiierende Widerstände zeigen, muß die Inhomogenität der PTCDA-Schicht sowie der Grenzflächenqualität erheblich sein.

4.1.2 Messungen mit Beleuchtung der Probe

Bei Beleuchtung der Proben durch die transparente Goldelektrode werden Ladungsträgerpaare erzeugt. Diese diffundieren im Material und werden in den Raumladungsfeldern der Grenzschicht, in deren Nähe sie erzeugt werden, getrennt. Dadurch liegen mit Beleuchtung mehr freie Ladungsträger vor, die am Stromtransport teilnehmen können. Dies sollte sich in der Leitfähigkeit, also in der U-I-Kennlinie niederschlagen. Deshalb wurden Proben mit Licht verschiedener Wellenlänge oder mit Weißlicht beleuchtet und eine Kennlinie aufgenommen. Erwartet wird eine Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Lichtintensität.

Wie in Abb.4.3 zu sehen ist, nimmt tatsächlich der Betrag des Stromes bei Beleuchtung zu und zwar je nach Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes stärker in positiver oder negativer Richtung. Dies deutet darauf hin, daß jeweils die Eigenschaften einer Grenzschicht bedeutsam für den Stromtransport sind. Die Beleuchtung bei 600 nm regt Ladungsträger im GaAs an, und beeinflusst damit hauptsächlich das Verhalten GaAs-PTCDA-Interfaces. Bei 400 nm werden im PTCDA Ladungsträger erzeugt, die den Transport über die PTCDA-Au-Schicht beeinflussen können. Bei den beleuchteten Messung setzt jeweils die Raumladungsbegrenzung in einer Spannungsrichtung stärker ein als in der unbeleuchteten Messung. Die zusätzlichen Ladungsträger führen also zusammen mit der normalen Injektion über die betroffene Grenzschicht zu einem schnelleren Einsetzen der Raumladungsbegrenzung.

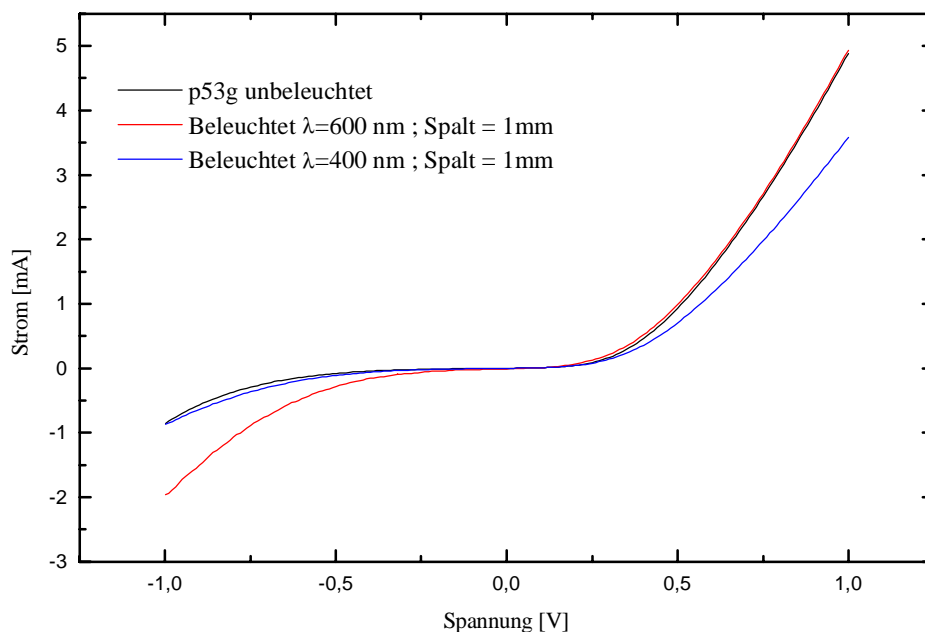


Abb. 4.3 U-I-Kennlinien der Probe p53g mit verschiedener Beleuchtung

Wie in Abb.4.4 zu sehen ist, steigt der Betrag des Stromes im linearen Bereich der Kennlinie mit der Intensität des auf die Probe treffenden Lichtes. Auch dieses Verhalten stimmt mit den Erwartungen überein. Durch das Licht werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt. Nach dem Modell bestimmt in diesem Spannungsbereich die Ladungsträgerdichte die Leitfähigkeit. Die Messung an der Probe p53g bestätigt dies. Die Messung wurde an dieser Probencharge durchgeführt, da diese eine hohe Ladungsträgerdichte aufweisen. Dadurch ist der lineare Bereich der U-I-Kennlinie gut ausgeprägt.

Bei anderen Proben war die Variation der Stromes mit der Lichtintensität ebenfalls vorhanden, jedoch nicht so stark ausgeprägt.

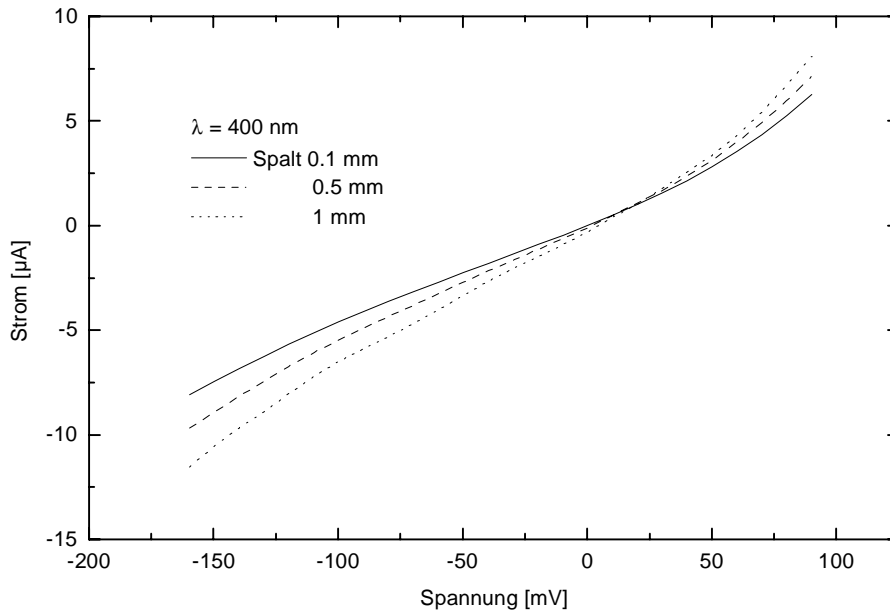


Abb. 4.4 U-I-Kennlinie bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten , p53g , 400 nm

4.1.3 Temperaturabhängige Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien

Da EDESR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, wurden auch U-I-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um den Verlauf der Leitfähigkeit in den Betrachtungen der EDESR-Ergebnisse berücksichtigen zu können. Weiterhin kann aus einer temperaturabhängigen Leitfähigkeitsänderung unter Umständen auf die Aktivierung von Fallenzuständen geschlossen werden. Die Messungen wurden in dem Kryostaten durchgeführt, der auch für die EDESR benutzt wurde. Vor jeder Messung wurde die Probe auf die neue Temperatur

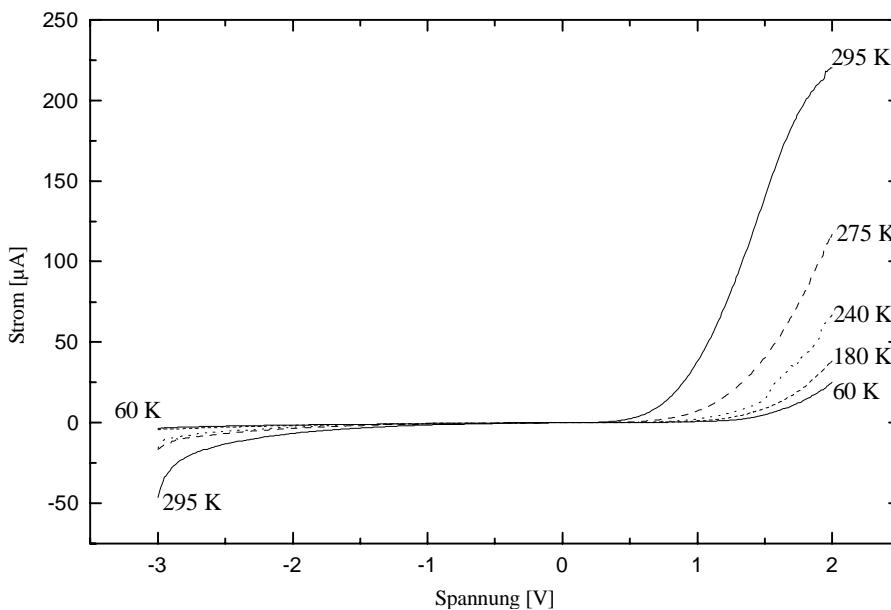


Abb. 4.5 Temperaturabhängige U-I-Kennlinien der Probe p2411e, unbeleuchtet

gekühlt und ca. 20 Minuten temperiert, um ein thermisches Gleichgewicht zwischen Kryostat und Probe herzustellen. Da die Leitfähigkeit sich stark mit der Temperatur ändert, war eine konstante Spannung bei gegebenem Strom durch die Probe ein sicheres Indiz dafür daß die Probe ihre Endtemperatur angenommen hatte.

Die Messungen wurden an p2411 Proben durchgeführt, da diese bis zu tiefen Temperaturen ein stabiles, rauscharmes Verhalten zeigten. Auf welche physikalische Eigenschaft der Proben dieses Verhalten zurückzuführen ist, konnte nicht ganz geklärt werden, jedoch spielt die Qualität des Leitcarbon-Kontaktes mit Sicherheit eine große Rolle.

Man sieht deutlich daß die Leitfähigkeit mit fallender Temperatur abnimmt (Abb. 4.5). Dies entspricht der Erwartung: Bei niedriger Temperatur stehen weniger Ladungsträger zu Verfügung, da sowohl Fallenzustände ausfrieren, als auch im Halbleiter generell weniger freie Ladungsträger thermisch aktiviert sind. Die niedrigere Ladungsträgerdichte bedingt eine kleinere Leitfähigkeit.

Durch das Fenster des Kryostaten konnte die Probe auch bei diesen Messungen beleuchtet werden. Als Lichtquelle diente ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 785 nm und einer internen Photodiode zur Leistungskontrolle. Es erwies sich jedoch als schwierig, die Probe mit dem Laserfokus direkt zu treffen. Die optimale Photospannung wurde meistens bei Bestrahlung am Rand des Fensters erreicht, so daß Grund zu der Annahme besteht, daß die Probe mit einem Reflex von der Fensterinnenseite beleuchtet wurde. Dies würde die relativ kleinen Photospannungen (s.u.) sowie die recht instabile Fokussierung erklären.

Der Laser wurde bei Raumtemperatur auf die Probe fokussiert und zwar so, daß sich maximale Photospannung einstellte. Für die weiteren Messungen wurde dann jeweils die gleiche Intensität eingestellt. Der Fokus des Lasers wurde ebenfalls so belassen, wie er bei Raumtemperatur eingestellt war. Die Kennlinien wurden jeweils sofort nach der unbeleuchteten Kennlinie, bei gleicher Temperatur, aufgenommen.

Die Kennlinien sind qualitativ gleich den unbeleuchteten, daher wurde auf eine graphische Darstellung der Messung verzichtet. Es zeigt sich jedoch, daß der Strom bei gleicher Spannung kleiner ist als im unbeleuchteten Fall. Dies kann entweder daran liegen, daß die Leitfähigkeit in beide Spannungsrichtungen eher abnimmt, oder durch die Lasereinstrahlung eine gegensätzlich gepolte innere Spannung entsteht. Der Unterschied zwischen beleuchtet und unbeleuchtet fällt für hohe Temperaturen größer aus als für niedere.

Die Beleuchtung erfolgte bei einer Wellenlänge von 785 nm, also im Bereich der GaAs-Absorption. Es sollten also vornehmlich Ladungsträger im GaAs erzeugt werden, die dann in der PTCDA-GaAs-Grenzschicht getrennt werden. Eine abnehmende Leitfähigkeit müßte also durch Effekte einer Ladungsträger-Anhäufung an dieser Grenzschicht hervorgerufen werden. Es ist zu beachten daß man in den Schaubildern nur den Verlauf bei hoher Spannung optisch gut erkennt. In diesem Bereich herrscht raumladungsbegrenzter Stromfluß vor, wie in Kapitel 5 gezeigt werden wird. Hier sind also bereits genug Ladungsträger vorhanden um für starke Einflüsse auf die Energieniveaustruktur zu sorgen. Ein weiterer Einfluß durch noch mehr Ladungsträger ist also durchaus denkbar.

Ein weiterer Einfluß der Beleuchtung ist eine Erwärmung der Probe durch die Absorption des Lichtes. Man erwartet, daß hierdurch die Beweglichkeit leicht zunimmt. Da jedoch die Kennlinien keine eindeutige Tendenz der Leitfähigkeit bei Beleuchtung zeigen, ist dieser Effekt wohl sehr klein. Dies spricht entweder für eine geringe Erwärmung durch den Laser oder, wahrscheinlicher, für eine gute Wärmeabfuhr durch das Kryostatsystem.

Die Leitfähigkeit bei kleinen Spannungen ist nur bei entsprechend vergrößerter Darstellung optisch gut erkennbar. Die aus diesem Bereich ermittelten Werte sind in Bild 4.6 aufgetragen. Hierbei wurde die Leitfähigkeit aus dem annähernd linearen Anteil der U-I-Kennlinie zwischen -0.2 und $+0.2$ V entnommen. Es sollte sich kein nennenswerter Einfluß ergeben, wenn die Ladungsträger wie

erwartet im GaAs erzeugt werden, da die Leitfähigkeit in diesem Bereich von der Dichte der Ladungsträger im PTCDA bestimmt werden sollte. Abb. 4.6 bestätigt dieses erwartete Verhalten.

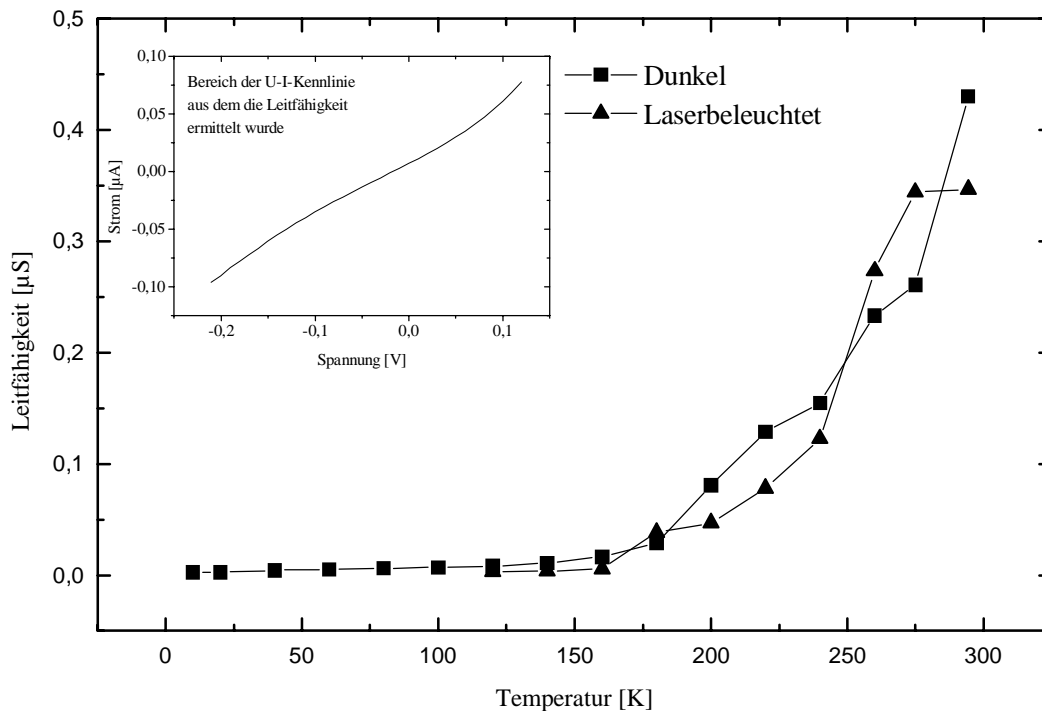


Abb. 4.6 Leitfähigkeit über Temperatur Probe p2411, aus linearem Anteil ermittelt.

4.2 Photovoltaische Messungen

4.2.1 Absorptionsspektrum von PTCDA

Ein Absorptionsspektrum einer PTCDA-Schicht auf einem Glassubstrat wurde mit einem Spektrometer der Firma Varian (Cary 2300) bei Raumtemperatur sowie bei 200 K aufgenommen. Die Absorptionsprobe war bereits von Frau Schuhmacher angefertigt worden. Die Spektren bei 296 und 200 K unterschieden sich nicht wesentlich voneinander, so daß davon ausgegangen werden kann, daß auch bei tiefer Temperatur die Absorption der PTCDA-Schicht die entscheidenden Charakteristika beibehält. Das Spektrum bei Raumtemperatur ist in Abb. 4.7 dargestellt.

Die Struktur des Spektrums läßt sich nach Forrest et al. [For1] als Überlagerung mehrerer exzitoner Übergänge verstehen. Das ausgeprägte große Maximum mit der schwachen Strukturierung bei ca. 480 nm entspricht dem Übergang vom untersten vibronischen Niveau des elektronischen S_0 -Zustands in das 1. bzw. 2. angeregte vibronische Niveau des S_1 -Zustands ($P_{0,1}$ / $P_{0,2}$ -Übergang). Das kleinere Maximum auf der langwelligen Schulter des Spektrums entspricht dem $P_{0,0}$ -Übergang in das unterste vibronische Niveau des S_1 -Zustands.

Um die Absorption des Glasträgers nicht mitzumessen, wurde im Referenzarm des Spektrometers ein gleiches, leeres Glassubstrat eingebaut, so daß das Glasspektrum in der gemessenen Differenz beider Arme nicht mehr auftritt.

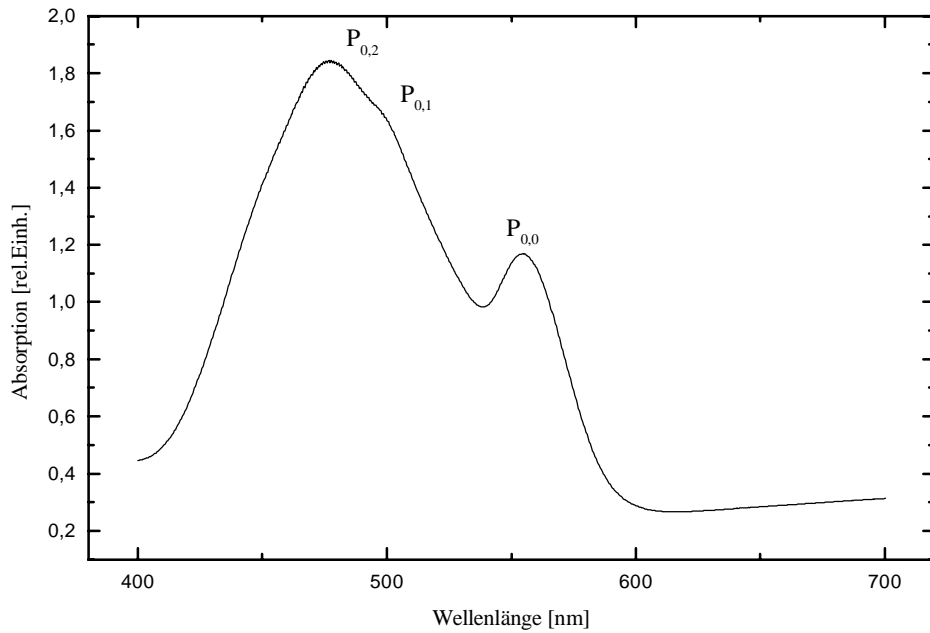


Abb. 4.7 PTCDA Absorptionsspektrum

4.2.2 Photospannungsmessungen ohne Regelung der Lichtintensität

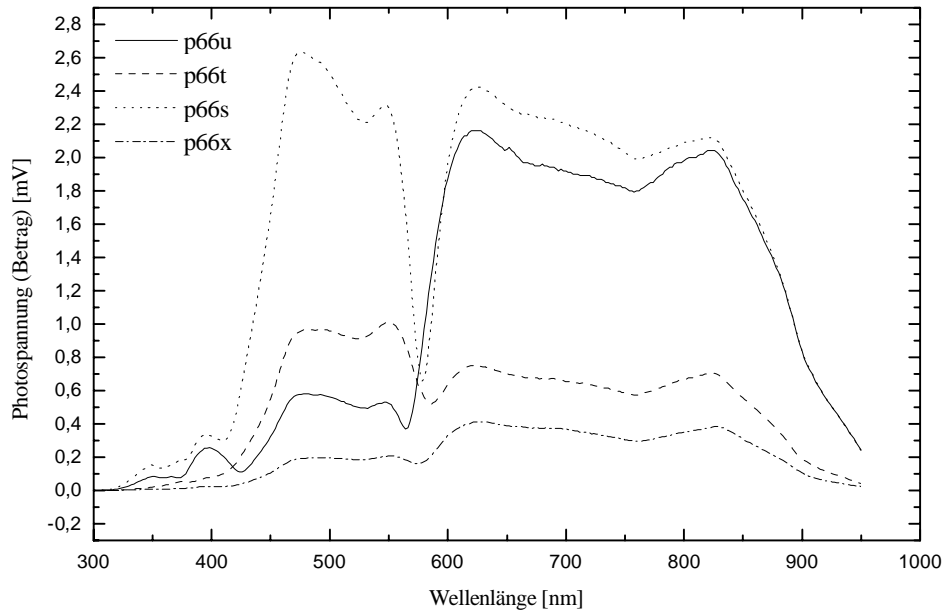


Abb. 4.8 Ungezielte Photospannungsspektren von p66 Proben

Diese Messungen konnten an fast allen Proben durchgeführt werden. Die Proben der Reihe p122 zeigten allerdings überhaupt keine meßbare Photospannung. Die Proben der p182 Charge zeigten nur eine sehr geringe Photospannung. Dies kann unter Umständen auf die sehr geringe PTCDA Schichtdicke dieser Proben zurückgeführt werden. Die Proben der Reihen p53 und p104 zeigen

einen starken Photospannungsanteil bei Bestrahlung mit Wellenlängen von über 600 nm, jedoch nur wenig im Bereich der PTCDA-Absorption.

Aus der Arbeit von Schuhmacher [Sch1] und eigenen Abschätzungen (Kap. 5) ist bekannt, daß in dem Wellenlängenbereich in dem das PTCDA absorbiert, keine nennenswerte Lichtintensität mehr auf das GaAs fällt. Man erwartet also eine Trennung der Photospannung in einen Anteil des PTCDA, der durch das GaAs fast nicht gestört wird und einen reinen GaAs-Anteil, obwohl das GaAs über den ganzen Wellenlängenbereich ab ca. 800 nm absorbiert.

Man sieht deutlich, daß alle p66 Proben in Abb. 4.8 qualitativ denselben Photospannungsverlauf haben. Lediglich die Beträge der Signale sind unterschiedlich. Die liegt zum einen an der unterschiedlichen Probenfläche und Abdeckung durch den Leitcarbonkontakt, zum anderen an den bereits angesprochenen Inhomogenitäten der Probencharge. Der breite Höcker bei 850 nm stammt von den intensiven Linien der XBO-Lampe in diesem Bereich.

Die in Abb. 4.8 dargestellten Photospannungsspektren zeigen den Betrag der Photospannung, mit dem Lock-In und Modulation des Anregungslichtes gemessen. Der Anteil, der von der Lichtabsorption im PTCDA herrührt, hat daher genauso positives Vorzeichen wie der langwellige Anteil. Aus den DC-Messungen von Frau Schuhmacher [Sch1] ist jedoch bekannt, daß das PTCDA-Signal negatives Vorzeichen hat. Eigene DC-Messungen an p66 Proben wurden durchgeführt, jedoch war hier stets der Untergrund an positivem GaAs-Signal so groß, daß keine tatsächlicher Vorzeichenwechsel der Spannung auftrat. Er kommt z.B. durch Licht zustande, das vom Probenhalter rückseitig auf die Probe gestreut wird.

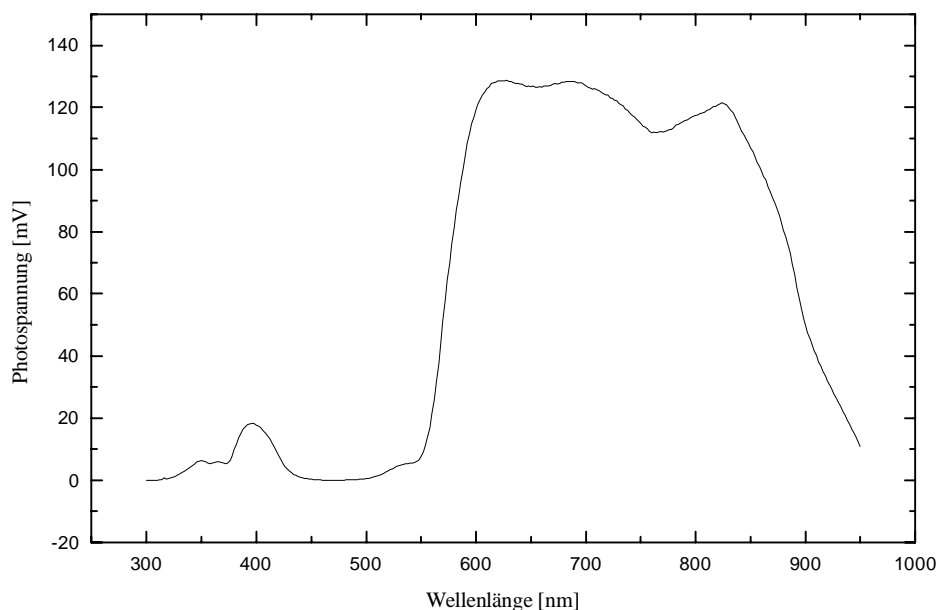


Abb. 4.9 DC-Messung der Photospannung, Probe p66d

Aus der Phaseninformation der modulierten Messung kann man, mit Kenntnis der DC-Vorzeichen, die tatsächlichen Verläufe zurückrechnen. Tatsächlich sieht man in Abb. 4.10, daß die Signalphase beim Übergang von PTCDA zu GaAs-Signal bei ca. 580 nm einen Sprung von etwa 170° macht, was annähernd einem Vorzeichenwechsel entspricht. Die Differenz zu 180° erklärt sich durch den Untergrund an GaAs-Signal, der zum PTCDA-Signal hinzugezählt wird und so die Detektionsphase zu der des reinen GaAs-Signals hin verschiebt.

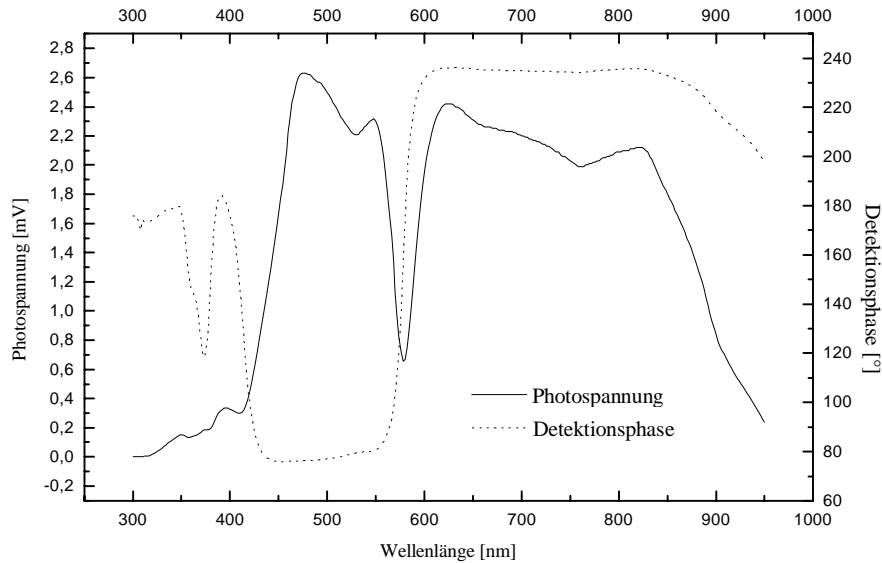


Abb. 4.10 Photospannung und Signalphase der Probe p66s ; ungeregelt

Weiterhin erkennt man bei 360–380 nm ein Minimum in der Phase, das mit einem weiteren Absorptionspeak des PTCDA übereinstimmt. Hier ist jedoch offensichtlich die erzeugte Photospannung so klein, daß sie gegen den GaAs-Untergrund nicht ankommt.

Die Proben p104 und p53 zeigen keinen Photospannungsanteil, der dem PTCDA zuzuordnen wäre. Abb.4.11 zeigt ein Photospannungsspektrum der Probe p53g. Da jedoch das PTCDA offensichtlich weiterhin das normale Absorptionsspektrum zeigt, also das GaAs-Signal, das sonst den ganzen Bereich ausfüllen würde, dort unterdrückt wird, muß das fehlende Signal einer schlechten Grenzschicht zugeschrieben sein. Wenn die Bandverbiegung in der Raumladungszone nicht ausreicht um Ladungsträger zu trennen, so würde sich auch keine Photospannung aufbauen. Die Signalphase dieser Messung war sehr verrauscht und wurde deshalb nicht im Bild dargestellt. Sie ändert sich bei 400 nm um einige Grad. Daraus läßt sich schließen, daß zwar eine Photospannung vom PTCDA erzeugt wird, diese aber so gering ist, daß sie im Spektrum nicht zu erkennen ist.

Sowohl die Absorption des PTCDA bei 360 nm also auch die bei 450 nm sind als negativer Abdruck im GaAs-Signal klar erkennbar. Am kurzwelligen Rand des Spektrums sieht man noch den GaAs-Untergrund.

Das Inset zeigt ein Photostromspektrum der selben Probe. Man sieht deutlich, daß der Verlauf annähernd identisch mit dem Spannungsspektrum ist. Der Eingangswiderstand des Lock-In-Verstärkers ist nicht extrem hochohmig (ca. $10\text{M}\Omega$) gegenüber der Probe. Somit kann man annehmen, daß die Spannung über der Probe dem Strom durch die Probe proportional ist. Sie ist also nur durch den Innenwiderstand der Probe gegeben, die Beschaltung beeinflusst den Ladungsträgerfluß kaum. Da die Spektren qualitativ gleich sind, sollte dieser Innenwiderstand über den gesamten Photospannungsbereich konstant bleiben.

Die Spektren der Proben p104 sehen qualitativ gleich aus wie die der p53 Proben. Dies ist verständlich, da der Aufdampfvorgang bei diesen Chargen identisch verlief. Die Photospannungsmessungen an den p182 Proben waren schwierig, da die Photospannung sehr gering war (bei voll geöffnetem Spalt max. $15\mu\text{V}$). Hier deutet sich zwar ein PTCDA-Signal an, es ist jedoch im Rauschen kaum erkennbar. Dieses Verhalten erklärt sich durch die geringe Schichtdicke der p182 Proben von nur ca. 90 nm. Diese reicht offenbar nicht aus, um eine Photospannung zu erzeugen.

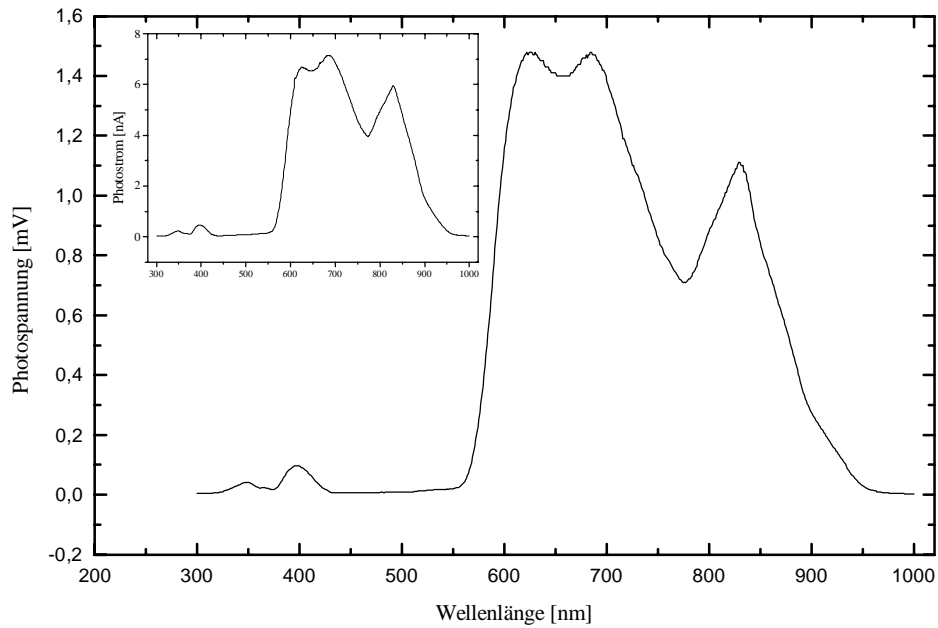


Abb. 4.11 Photospannungsspektrum und Photostromspektrum (Inset) der Probe p53g

4.2.3 Photospannungsmessungen mit geregelter Lichtintensität

Um auch Aussagen über die quantitative Relation der beiden Photospannungsanteile machen zu können, wurden mit dem Aufbau zur Regelung der Lichtintensität Spektren aufgenommen. Da die Regelung eine nicht unerhebliche Grunddämpfung hat, waren diese Messungen nur bei Proben mit großer Photospannung (p66, p1311, p53) möglich.

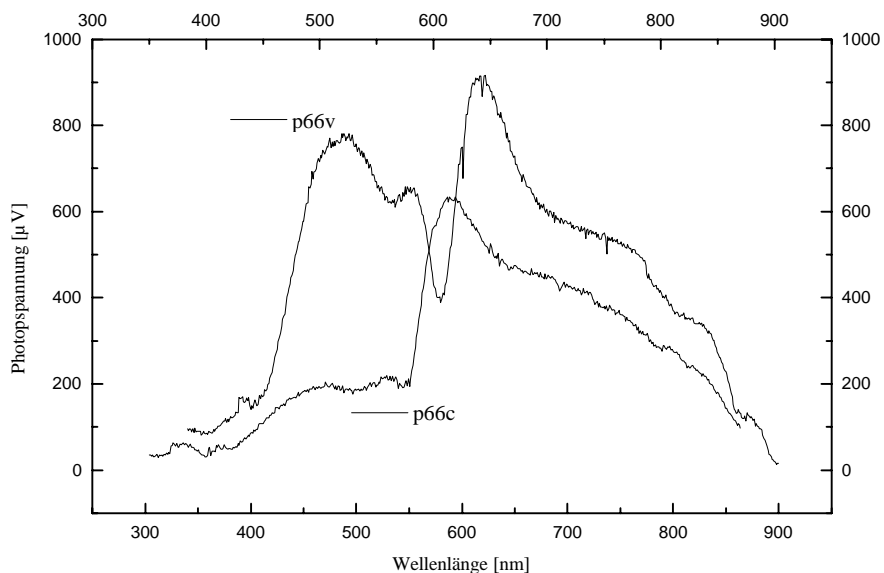


Abb. 4.12 Photospannung der Proben p66v und x mit geregelter Lichtintensität

Es wurde jeweils das Minimum der Lampenintensität mit dem Monochromator angefahren und dort mit Hilfe der Regelung die maximale Intensität ermittelt. Dieser Wert, korrigiert mit der spektralen

Ansprechwahrscheinlichkeit der Photodiode, wurde als Sollwert verwendet. Da, wie schon in Kapitel 3 erwähnt, die Dynamik der Regelung nicht ausreichte, um die ganze Intensitätsdifferenz, vom UV bis zu den NIR Peaks der XBO-Lampe, auszuregulieren, mußten an bestimmten Stellen im Spektrum Graudias eingesetzt werden. Diese sorgten für eine zusätzliche breitbandige Dämpfung. Die dadurch entstehenden Sprünge im Spektrum (wie in 3. erklärt) wurden bei der Datenaufbereitung korrigiert. Die Abbildung 4.13 zeigt ein solches, korrigiertes Spektrum. Die Originaldaten sind im Inset zu sehen. Besonders bei großen Wellenlängen mußte oft mit Dias gearbeitet werden, da die Dynamik der Regelung ab ca. 750 nm sehr klein wird. Dies liegt daran, daß die Verzögerungsplatte eine maximale Verzögerung von etwa 800 nm aufweist.

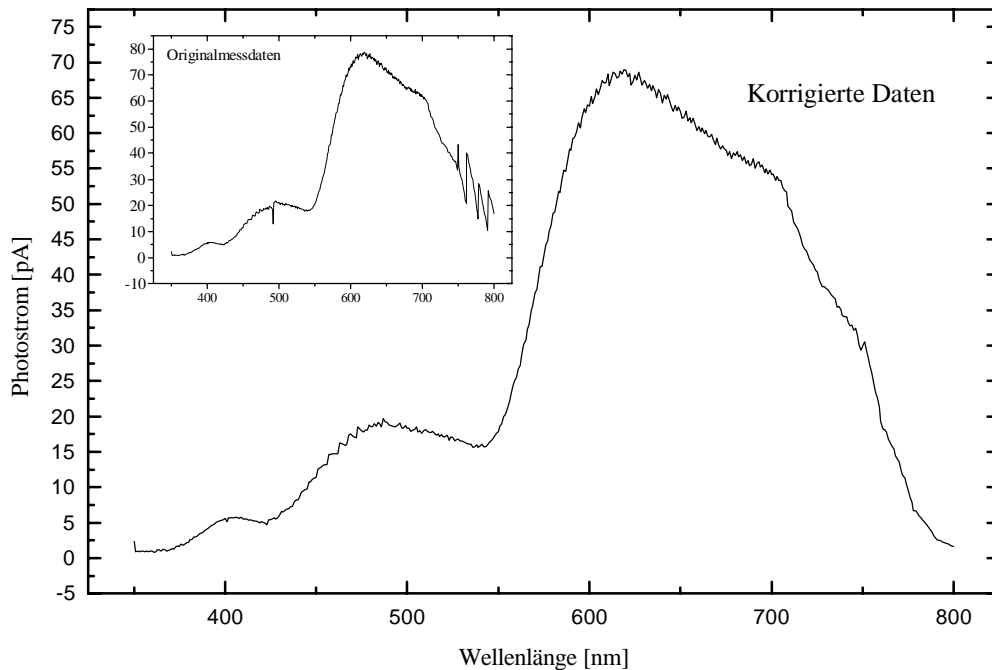


Abb. 4.13 Photostromspektrum der Probe p1311d, Originaldaten und Korrektur

Es erwies sich weiterhin als Problem, daß die Probenhalter das Licht, das die Probe verfehlt, von hinten auf die Probe zurückstreuen. Dadurch wurde das GaAs-Signal bei schlechter Fokussierung des Strahls auf die Probe, oder bei kleinen Proben, zum Teil erheblich erhöht. Um dies zu verhindern wurde eine undurchsichtige Hülse mit einem kleinen Loch über die Proben gestülpt, so daß kein Licht mehr an der Probe vorbei auf den Halter fallen konnte.

Intensitätsgeregelte $U(\lambda)$ -Spektren wurden an p66, p53 und p1311 Proben durchgeführt. Weiterhin wurden an p1311 Proben auch geregelte Photostrommessungen gemacht. Die Spektren sehen alle qualitativ gleich aus. Sie differieren lediglich im Betrag der Photospannung und im Verhältnis von PTCDA- und GaAs-Anteil der Photospannung. Diese Differenzen lassen sich auf eine unterschiedliche Dicke der PTCDA-Schicht zurückführen, die mehr oder weniger Licht zum GaAs durchläßt.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sieht man nun im langwelligen Bereich klar das abfallende GaAs-Spektrum, ohne störende Maxima der Lampe.

4.2.4 Photospannungsmessungen mit Vorspannung

Wenn die Photospannung durch Trennung von photogenerierten Ladungsträgerpaaren in einer Raumladungszone (RLZ) entsteht, so führt eine Variation des Feldes in der Raumladungszone zu einer Änderung der Photospannung, da die Trennungswahrscheinlichkeit eine Funktion des elektrischen Feldes ist. Wird also von aussen eine Spannung an die Probe angelegt, so führt dies zu einer Abnahme der Photospannung, wenn die RLZ verkleinert wird, zu einer Zunahme bei umgekehrter Polung. Die hier untersuchten Proben weisen zwei Raumladungszone auf, von denen jede Ladungsträger trennt, die bei unterschiedlichen Wellenlängen erzeugt werden. Es sollte also bei gegebener Polung ein Anteil mit der Spannung wachsen, der andere verschwinden.

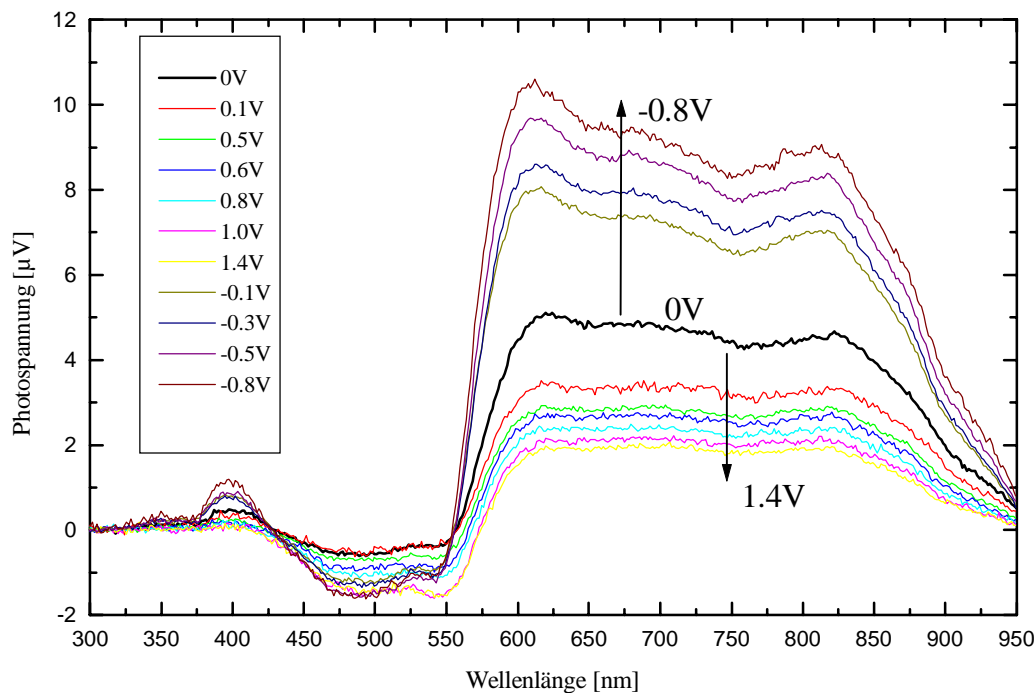


Abb. 4.14 Photospannung der Probe p66s mit Vorspannung

Die Spektren in Abb. 4.14 sind Betragsspektren, die mit der Phasenlage der Photospannung bei 500 nm korrigiert wurde. Sie geben also die wahren Vorzeichenverhältnisse der Photospannung wieder, nicht die vom Lock-In gemessenen. Die Größe der Vorspannung, bei der das Photospannungssignal verschwindet ist also ein Maß für die Verzerrung der Energieniveaus in der Raumladungszone. Da jedoch nicht die gesamte äußere Spannung an der relevanten Grenzschicht abfällt, muß zunächst abgeschätzt werden wieviel Spannung tatsächlich an der betrachteten RLZ anliegt. Dies erfolgt in Kapitel 5.

Bei den p53 Proben gelang es auch mit Vorspannung nicht, einen PTCDA-Anteil der Photospannung sichtbar zu machen. Dies lag vermutlich daran, daß das Signal bei angelegtem Vorspannungsteiler so gering ist, daß die ohnehin sehr kleine Photospannung bei 500 nm nicht gemessen werden kann. Weiterhin scheint der Widerstand der Au-PTCDA-Grenzschicht bei diesen Proben sehr gering zu sein, so daß es nicht möglich war eine genügend große Potentialdifferenz zwischen Au und PTCDA aufzubauen um die Ladungsträger zu trennen.

In Abbildung 4.15 ist die Photospannung bei 2 bestimmten Wellenlängen (486 und 700 nm) über der angelegten Vorspannung aufgetragen. Die Messung wurde nicht zu höheren Vorspannungen

weitergeführt, da das Signal immer mehr Rauschen zeigte, und die Messungen damit sehr unzuverlässig wurden.

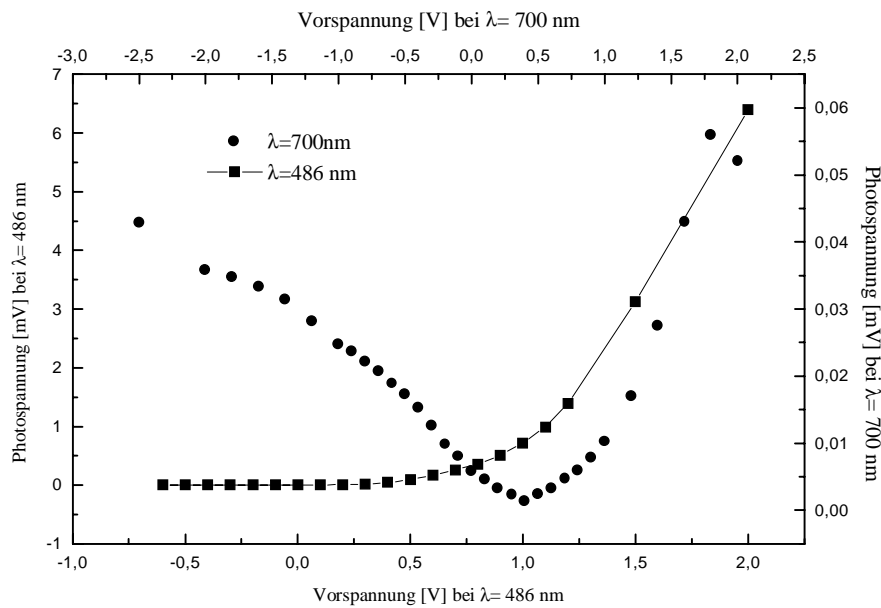


Abb. 4.15 Photospannung der Probe p1311a bei 700 und 486 nm und versch. Vorspannung

4.2.5 Messungen zur Sättigung und Temperaturabhängigkeit der Photospannung

Um festzustellen ob die verwendeten Lichtintensitäten bereits zu Sättigungseffekten führten wurden an der Probe p2411 sowohl Photospannung und Photostrom in Abhängigkeit der eingestrahlt Laserleistung gemessen. Diese Proben zeigen eine stabile und ausreichend große Photospannung. Es zeigt sich, daß die Photospannung wesentlich schneller bezüglich der Lichtleistung sättigt als der Photostrom. Die Photospannung sättigt grundsätzlich, da sie immer kleiner als die Bandverbiegung bleibt. Da der Photostrom nicht sättigt, zeigt die Erzeugung von Ladungsträgerpaaren offensichtlich keine Sättigung.

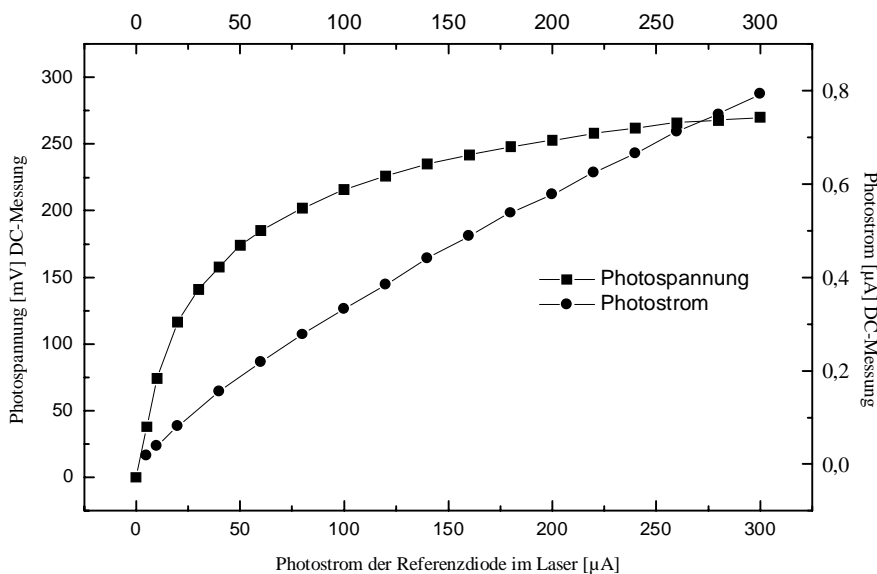


Abb. 4.16 Sättigungsverhalten von Photospannung und Photostrom p2411e

Weiterhin wurde für beide Signale der zeitliche Verlauf bei konstanter Einstrahlung aufgezeichnet. Hieraus erkennt man daß das Signal zwar kurz nach Beginn der Bestrahlung schnell kleiner wird, sich jedoch dann einem hohen Endwert annähert. Es kann sich bei der hohen anfänglichen Aktivierungsrate von Ladungsträgern zum Beispiel um Fallenzustände handeln, die entleert werden. In Abb. 4.17 sieht man daß sowohl Photostrom als auch Photospannung eine Abnahme um einige Prozent aufweisen. Auf die Meßergebnisse sollte dieser Effekt keinen bedeutsamen Einfluß haben.

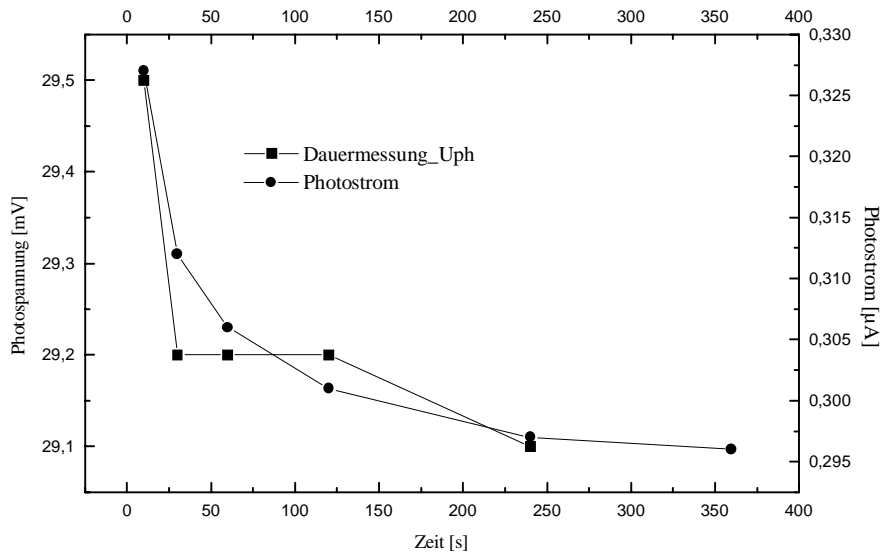


Abb. 4.17 Zeitabhängige Messung von Photospannung und -strom ; Probe p2411

Um abzuschätzen, ob die Modulationsfrequenz des Anregungslichtes nicht zu hoch ist, wurden Photospannungen und Ströme bei verschiedener Chopperfrequenz gemessen. Man sieht deutlich daß sowohl Photospannung als auch Photostrom zu höheren Frequenzen abnehmen, der Photostrom jedoch einen relativ höheren Endwert für große Frequenzen annimmt als die Spannung.

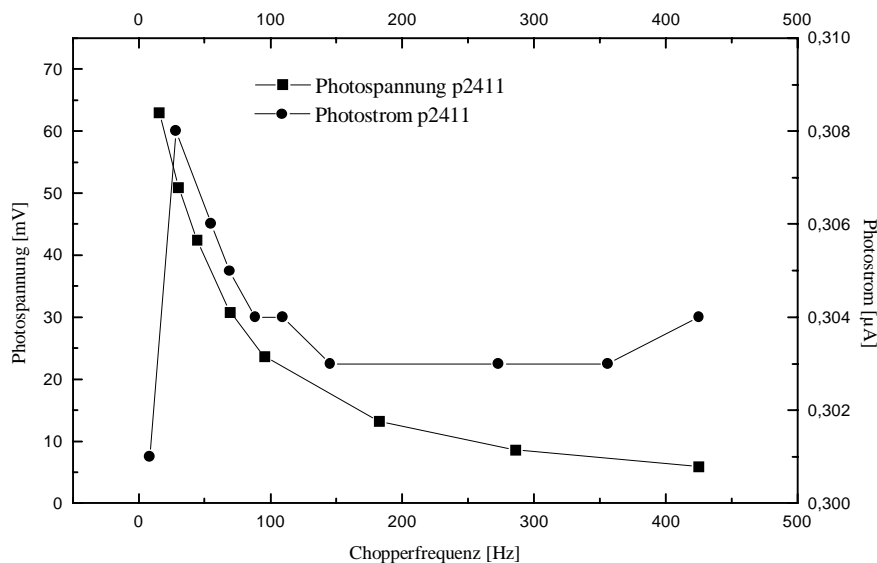


Abb. 4.18 Photospannung und -strom bei verschiedener Chopperfrequenz

Bei den meisten Messungen wurde mit einer Chopperfrequenz von etwa 63 Hz gearbeitet. Wie man sieht beträgt die Photospannung hier etwa die Hälfte ihres Wertes für sehr kleine Frequenzen. Jedoch nimmt für niedere Modulationsfrequenzen auch das Rauschen zu, so daß nicht zu kleineren Frequenzen gewechselt wurde. Die Variation des Stromes liegt bei ca. 2%, die der Spannung bei ca. 89% (Man beachte die Skalierung des Stromes). Dies liegt wahrscheinlich an der Zeitkonstante des RC-Gliedes aus Probenkapazität und Eingangswiderstand des Lock-In, die bei Strommessungen, aufgrund des geringen Eingangswiderstandes des Lock-In, klein ist. Daher reagiert das System bei Stromdetektion wesentlich schneller auf die Modulation als bei Spannungsmessungen.

4.3 Kapazitäts- und Impedanzmessungen

Da die Kapazitäten von Raumladungszonen sich mit ihrer Ausdehnung ändern, ist die Messung von Kapazitäten in Abhängigkeit von der Spannung ein geeignetes Mittel, um die Eigenschaften der Grenzschichten zu charakterisieren. Weiterhin ist die Aufnahme von frequenzabhängigen Impedanzspektren ein Werkzeug, um das Ersatzschaltbild der Proben aufzuklären.

Vor jeder Messung wurde die Meßbrücke durch eine Kurzschlußmessung und eine Messung bei offenen Kontakten abgeglichen. Hierdurch werden Einflüsse der Zuleitungen ausgeglichen.

4.3.1 Kapazitäts-Spannungsmessungen

Kapazitätsmessungen wurden an allen Proben durchgeführt. Die Ergebnisse waren von Probe zu Probe verschieden, da die Kapazität sehr empfindlich auf Variationen der Grenzflächeneigenschaften reagiert. Daher werden Messungen an allen Proben vorgestellt. Mit der LCR-Brücke konnten Spannungen von -20 bis $+20$ V angelegt werden, es konnte also jeweils der gesamte Spannungsbereich durchfahren werden, in dem die Proben stabil arbeiteten. Dieser DC-Spannung wurde dann eine Wechselfrequenz überlagert, mit deren Hilfe die Meßbrücke die AC-Eigenschaften der Probe ermittelt werden. Sie lag bei ca. 50 mV. Der Abstand zwischen zwei Vorspannungen betrug 50–100 mV. Die Meßfrequenzen ließen sich von 20 Hz bis 1 MHz wählen. Bei niedrigen Meßfrequenzen war das Signal instabil und die Brücke ließ sich oft nicht abgleichen. Dies lag daran, daß das Verhältnis von Ohmschen Widerstand zu kapazitiven Widerstand zu groß oder klein war, so daß der Brücke keine geeigneten Abgleichwiderstände im jeweiligen Meßbereich zur Verfügung standen.

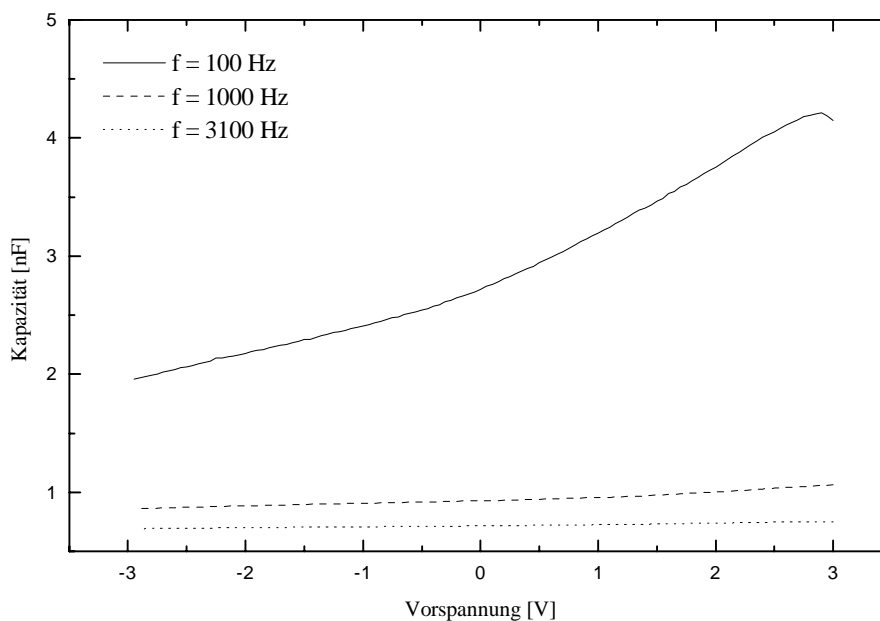


Abb. 4.19 Kapazitäts-Spannungskennlinie der Probe p66w

Die Kennlinie der Probe p66w (Abb. 4.19) zeigt einen monotonen Verlauf mit der Vorspannung. Da bei negativer Vorspannung eine RLZ vergrößert, die andere verkleinert wird und bei positiver Vorspannung umgekehrt, sollte es jeweils eine RLZ großer Kapazität und eine mit kleinerer Kapazität geben. Da in einer Reihenschaltung immer die kleinere Kapazität das Gesamtverhalten bestimmt, erwartet man ein Maximum der Kapazität bei $\sim 0V$, da dort beide Kapazitäten mittlere Werte annehmen. Zu jeweils größeren Spannungsbeträgen sollte die Gesamtkapazität abnehmen, da jeweils eine RLZ Kapazität klein wird.

Die Energieniveauschemata, die aus den Materialdaten erstellt werden können, und die zur Erklärung des Verhaltens benutzt werden, werden in Kapitel 5 vorgestellt. Dort wird auch detaillierter auf die Korrelation der Meßergebnisse mit den Eigenschaften der Proben eingegangen.

Das monotone Verhalten der Kapazität der Probe p66w deutet darauf hin, daß hier eine Grenzschicht das Verhalten dominiert, und von der anderen nur wenig beeinflusst wird. Dies liegt eventuell an einer unzureichenden Reinigung des GaAs-Wafers vor dem Bedampfen.

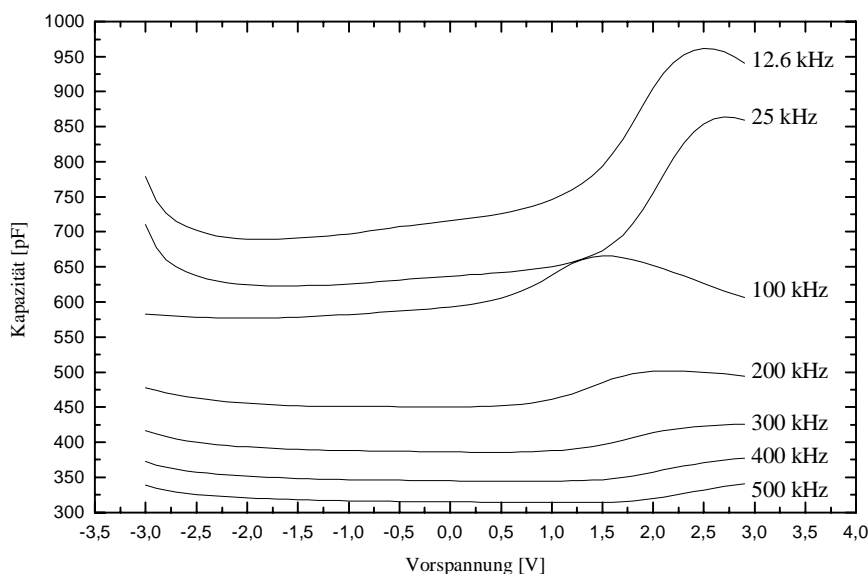


Abb. 4.20 Kapazitäts-Spannungskennlinien der Probe p66d

Die Probe p66d (Abb. 4.20) zeigt ein qualitativ anderes Verhalten. Im Bereich mittlerer Vorspannungen ändert sich die Kapazität nur wenig. An den Rändern, also bei großen Vorspannungen steigt die Kapazität an. Dies deutet darauf hin, daß nicht die Änderung der flußgepolten RLZ, also der kleinen Kapazität maßgeblich ist, sondern die Änderung der gesperrten RLZ. Die starken Abweichungen innerhalb dieser Charge deuten auf eine inhomogene Oberfläche des Wafers, sowie der Grenzschichten hin.

Beide Proben zeigen eine Abnahme der Kapazität mit zunehmender Meßfrequenz. Dieses Verhalten folgt daraus, daß bei höheren Frequenzen immer weniger Ladungsträger an dem Umladeprozess teilnehmen können, da z.B. schlechter bewegliche Ladungsträger oder „langsame“ Fallenzustände der hohen Frequenz nicht mehr folgen können.

Die Messungen an p66d bei Frequenzen unter 1 kHz waren sehr instabil und zum Teil konnte die LCR-Brücke nicht abgeglichen werden. Dagegen war die Probe p66w problemlos auch bei 100 Hz zu messen. Dies liegt in der insgesamt höheren Kapazität der p66w begründet, da bei niederen Frequenzen kleine Kapazitäten zu sehr großen Blindwiderständen führen, die die Brücke nicht mehr erfassen kann.

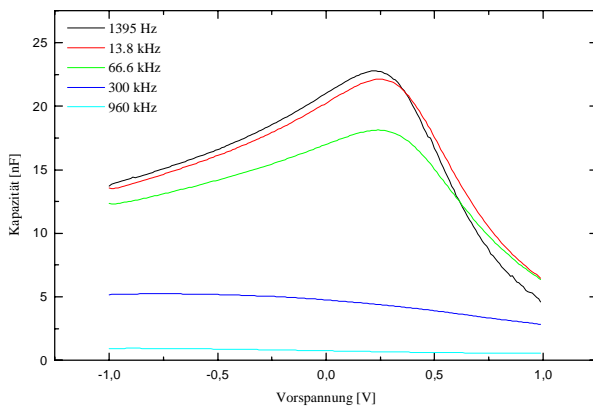


Abb. 4.21 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien der Probe p53b

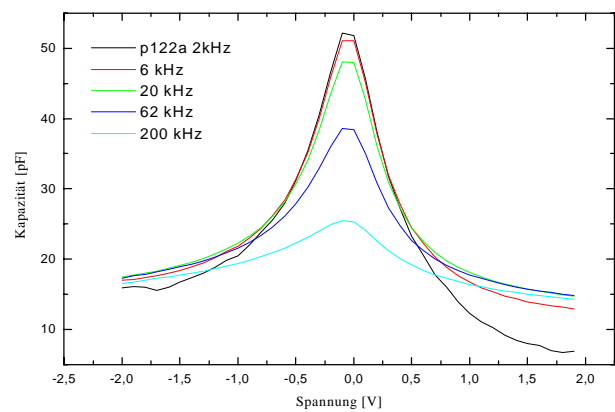


Abb. 4.22 Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie der Probe p122a

Die Proben p53 (Abb. 4.21) und p122 (Abb. 4.22) zeigen das oben beschriebene Sollverhalten. Sie weisen ein Maximum der Kapazität für kleine Vorspannungen auf und die Kapazität fällt zu großen Spannungen hin ab. Für große Frequenzen fällt die Kapazität ab und die Abhängigkeit von der Vorspannung wird geringer. Die deutlich größere Kapazität der p53 Proben ist auf die bedeutend größere Ladungsträgerkonzentration in diesen Proben zurückzuführen.

Der Verlauf der p53 Kennlinien ist deutlich asymmetrisch, was auf zwei unterschiedlich ausgeprägte RLZ's hindeutet. Der Verlauf der p122 Kennlinien ist hingegen fast genau symmetrisch. Dies könnte an der unterschiedlichen Oberflächenreinigung des GaAs-Wafers liegen, der bei den p53 Proben abgeheizt wurde. Die Proben der Reihe p182 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die p53 Proben, jedoch mit etwas flacherem Verlauf der Kennlinie. Hier scheint die unterschiedlich große Aufdampfrate des PTCDA die Eigenschaften der Grenzschichten zu beeinflussen.

Unter den p66 Proben gibt es starke Schwankungen in den C-U-Messungen. Bei den anderen Probenchargen wurde aus Zeitgründen nur jeweils von 2 Proben ein C-U-Spektrum aufgenommen. Diese Spektren waren jedoch qualitativ gleich, so daß hier von geringerer Streuung innerhalb der Charge ausgegangen werden kann.

4.3.2 Frequenzabhängige Impedanzspektren

Neben den C-U-Messungen wurden mit der LCR-Brücke auch Impedanzmessungen durchgeführt. Hierbei wurden bei einer bestimmten DC-Vorspannung an der Probe sowohl Realteil, als auch Imaginärteil des komplexen Widerstands der Probe als Funktion der Frequenz der Wechselspannung gemessen. Aus dem Verlauf von Real- und Imaginärteil können durch Vergleich mit einem Modellersatzschaltbild wesentliche Kenngrößen der Proben ermittelt werden.

Das Ersatzschaltbild setzt sich aus einem Serienwiderstand und je einer Parallelschaltung aus Kapazität und Widerstand für jede Grenzschicht und das PTCDA-Bulkmaterial zusammen. Zusätzlich wurde noch ein Parallelwiderstand als Ohmscher Leckpfad berücksichtigt. Für jede der Parallelschaltungen ergibt sich in einer Imaginär- über Realteilauftragung ein Halbkreis, dessen Lage und Größe von dem Widerstand und der Kapazität in der Ersatzschaltung abhängt. So können auch mehrere solche Halbkreise aufeinander liegen.

Die Messungen wurden jeweils bei Frequenzen von 20 Hz bis 1 MHz durchgeführt. Die Vorspannung wurde jeweils über den Bereich variiert, der aus der U-I-Kennlinie als „unschädlich“ entnommen wurde.

Auch hier zeigen die Proben stark unterschiedliches Verhalten, weswegen jeweils eine repräsentative Messung für eine bestimmte Verhaltensweise dargestellt wird.

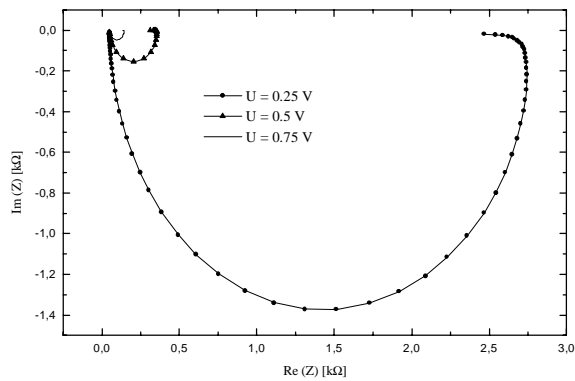


Abb. 4.23 Impedanzspektrum p53b bei positiven Spannungen

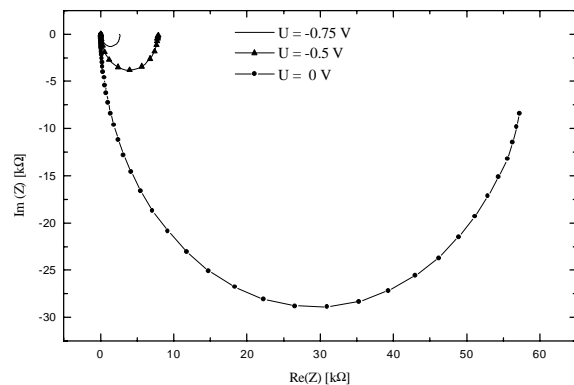


Abb. 4.24 Impedanzspektrum p53b bei negativen Spannungen

Die Impedanzspektren der Probe p53b für beide Spannungsrichtungen (Abb. 4.23 und 4.24) zeigen genau das erwartete Verhalten. Man sieht deutlich einen Halbkreis, der für wachsende Vorspannungen immer kleiner wird. Dies entspricht einer RLZ mit kleiner Kapazität gegenüber allen anderen Teilen der Probe. Bei wechselnder Polung wechselt auch die RLZ, die die Kapazität bestimmt. Der zurückgebogene Teil des Spektrums bei positiven Vorspannungen kommt daher, daß die Brücke bei kleinen Frequenzen fehlerhaft mißt. Die beiden RLZ's sollten also ähnliche Eigenschaften haben, die sich stark mit der Spannung ändern.

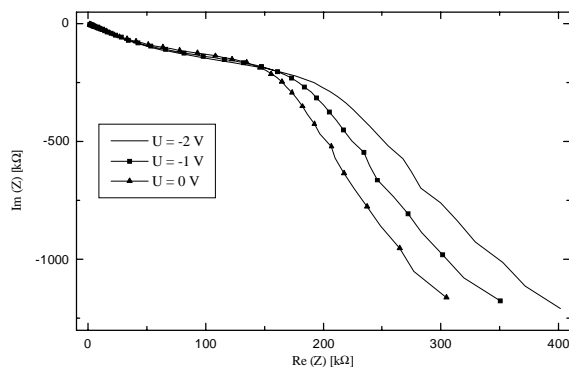


Abb. 4.25 Impedanzspektrum p66w bei negativen Vorspannungen

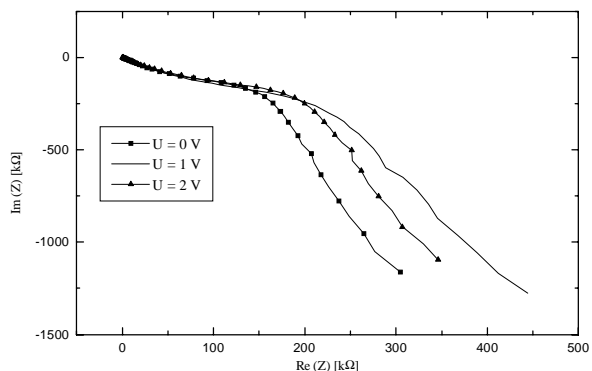


Abb. 4.26 Impedanzspektrum p66w bei positiven Vorspannungen

Die Impedanzspektren der Probe p66w für beide Spannungsrichtungen (Abb. 4.25 und 4.26) zeigen ein qualitativ anderes Verhalten. Hier sind ansatzweise 2 Halbkreise zu erkennen, die sich überlappen. Hier liegen also 2 Grenzschichten mit unterschiedlichem Verhalten vor. Dieses Ergebnis ist gut vereinbar mit den C-U-Messungen, die auch auf zwei verschiedene RLZ's hindeuten. Die Tatsache daß der große Halbkreis nur ansatzweise zu sehen ist rührt daher, daß die kleinste Meßfrequenz von 20 Hz noch zu groß war. Das heißt, die Frequenz war deutlich höher als die aus dem Widerstand und der Kapazität der Probe resultierende Resonanzfrequenz. Wiederum scheint die unterschiedliche Vorbereitung des GaAs-Substrats verantwortlich für dieses Verhalten.

Mit wachsendem Betrag der Vorspannung verschieben sich auch hier beide Spektren zu kleineren Widerständen, sowohl Ohmschen, als auch Blindwiderständen hin.

Die nachfolgend dargestellten Z-f-Kennlinien der Probe p122a (Abb. 4.27) zeigen ein Verhalten, daß auf eine sehr kleine Gesamtkapazität hindeutet, da die Halbkreise zu hohen Frequenzen hin abgeschnitten sind. Außerdem ist die Änderung der Widerstände mit der Vorspannung nicht so groß wie bei den anderen Proben. Dies erklärt sich durch die geringe Ladungsträgerdichte der p122 Proben.

Man sieht deutlich die ovale Deformation des Halbkreises, die durch zwei aufeinanderliegende Halbkreise zustande kommt. Daraus kann man auf zwei RLZ's mit fast gleichen Eigenschaften schließen, wie schon aus den C-U-Messungen bekannt. Auch die geringe Variation der Kapazität mit der Frequenz in den C-U-Kennlinien ist gut vereinbar mit der Tatsache, daß die Spektren zu hohen Frequenzen hin abgeschnitten sind, also die maximale Meßfrequenz zu klein war. Wiederum sieht man die Meßfehler der LCR-Brücke bei kleinen Frequenzen.

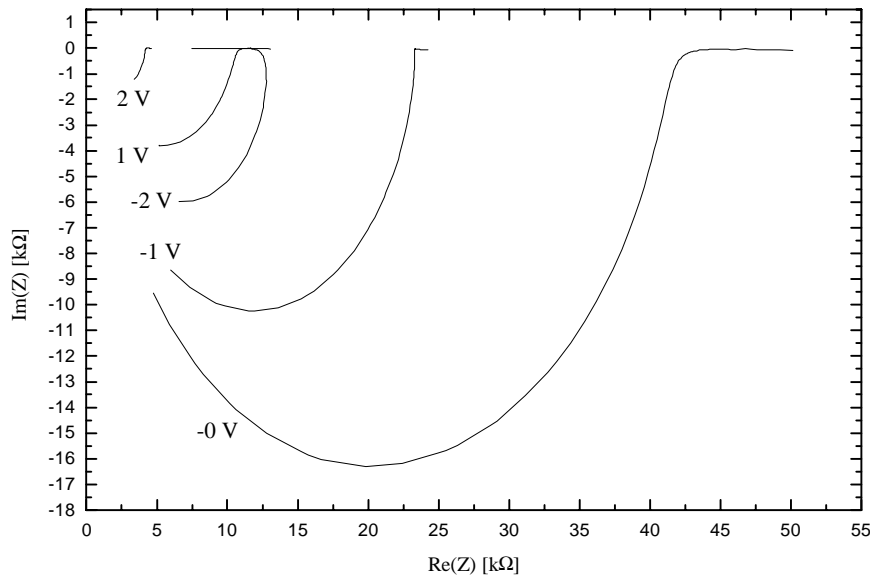


Abb. 4.27 Impedanzspektrum der Probe p122a

4.4 EDESR-Messungen

EDESR wurde an p66d, p182b und p53 sowie p104 Proben gemessen. Nur wenige Proben erfüllten alle Anforderungen, die EDESR an sie stellte. Es ist zu beachten daß aus historischen Gründen bei allen EDESR-Messungen die GaAs-Seite der Proben als Massekontakt diente. Die Vorzeichen der Spannungen sind also umgekehrt wie bei den anderen Messungen.

4.4.1 Stromabhängige EDESR-Messungen

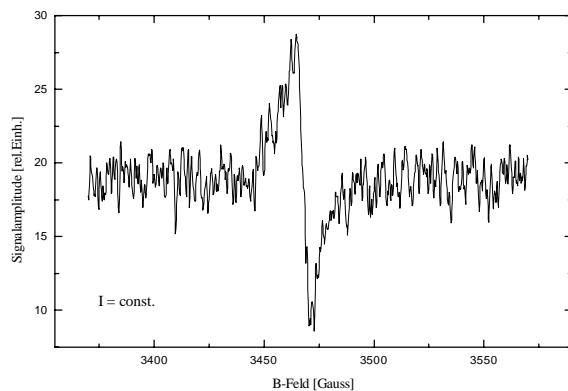


Abb. 4.28 EDESR an p182b

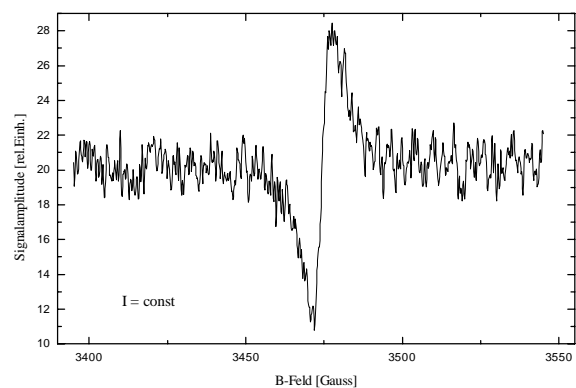


Abb. 4.29 EDESR an p122f

Die p122 und die restlichen p182 Proben zeigten zwar ein EDESR Signal, jedoch war das Signal klein, und das Spannungsrauschen so groß, daß keine aussagekräftige Messungen durchgeführt werden konnten. Dies kann bei den p182 Proben auf die geringe Schichtdicke von nur 90 nm zurückgeführt werden. Es stehen insgesamt nur wenig Ladungsträger zur Verfügung. Bei den p122 Proben ist zwar die Schicht stark genug, jedoch die Ladungsträgerkonzentration nur sehr gering.

Die p66 Proben zeigten alle ein EDESR Signal, jedoch war hier das Rauschen sehr stark abhängig von der individuellen Probe. Scheinbar wurden einige der Kontakte beim Abkühlen durch die thermische Ausdehnung des Probenhalters oder den Heliumfluß mechanisch belastet. Dies führte vermutlich zu einer starken Zunahme des Spannungsrauschens.

Die p53 und p104 Proben zeigten ein EDESR-Signal, welches zwar nicht so stark war wie das der guten p66 Proben, jedoch gut zu messen. Auch hier gab es starke Unterschiede im Temperaturverhalten der Proben. Für den Erfolg der EDESR sind also ausreichend dicke Schichten und eine genügend große Ladungsträgerdichte ausschlaggebend.

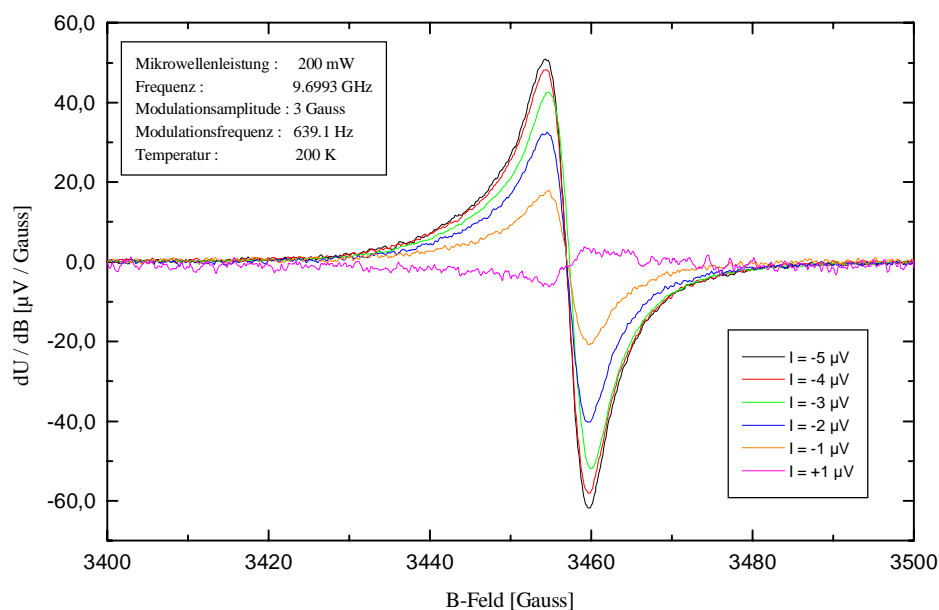


Abb. 4.30 Stromabhängigkeit des EDESR-Signals an Probe p66d

In Abbildung 4.30 ist das EDESR-Signal der Probe p66d dargestellt. Es wurde aufgenommen, indem der Probe ein konstanter Strom eingepreßt wurde. Dann wurde bei konstanter Mikrowellenfrequenz das Magnetfeld durch die Resonanz gefahren.

Die Probe zeigt eine Lorenz-förmige Linie. Die Linie weist eine breite, flache Schulter auf, die auf eine kleinere, breitere Linie unter der Hauptlinie hinweist. Dies wird in der Auswertung bestätigt werden. Der g-Faktor liegt bei ca. 2.003-2.006, also nahe am freien Elektron. Es kann sich also nicht um ein Signal des GaAs handeln, dessen g-Faktor für freie Leitungselektronen bei ca. -0.4 liegt. Die Breite der Linie beträgt etwa 12 Gauß. Diese Werte sind für alle untersuchten Proben ähnlich.

Man sieht die Abhängigkeit der Signalamplitude von der Höhe des eingepreßten Stromes. Das Signal nimmt also mit der Zahl der injizierten Ladungsträger zu. Das Signal in negative Spannungsrichtungen ist, bei gleichem Strombetrag, stets größer als in positiver Richtung. Weiterhin rauscht die Probe in positiver Richtung stärker. Die Injektion aus dem Gold ins PTCDA scheint also für die EDESR vorteilhaft zu sein.

4.4.2 Leistungsabhängige- und DC-EDESR-Messungen

Neben der Abhängigkeit vom Strom durch die Probe hängt das Signal von der Mikrowellenleistung ab. Abbildung 4.31 zeigt die Leistungsabhängigkeit der Probe p66d. Die Dämpfung wird in dB angegeben. Hierbei bedeuten 0 dB eine Leistung von 200 mW. Eine Leistung von 10 dB entspricht dann noch 20 mW. Eine Dämpfung um 10 dB entspricht also immer einem Faktor 1/10 für die Ausgangsleistung.

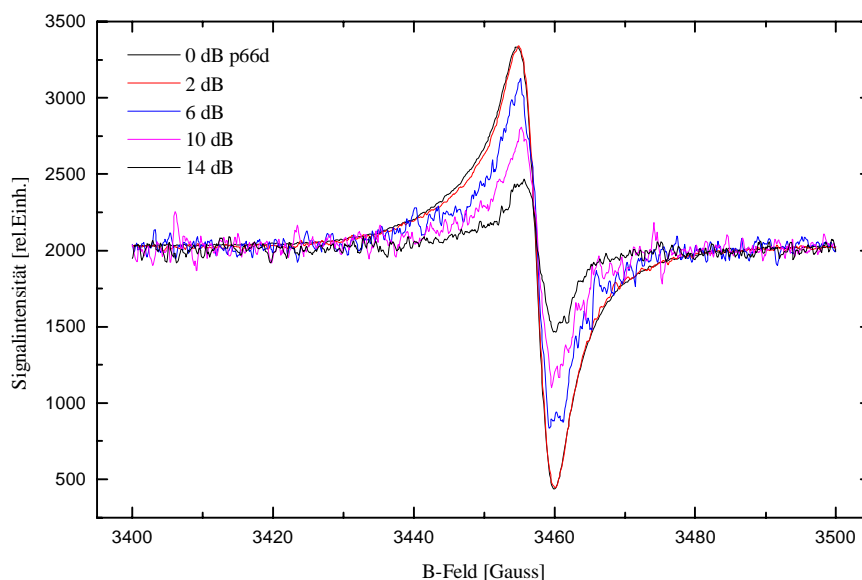


Abb. 4.31 Leistungsabhängigkeit des EDESR-Signals der Probe p66d

Es ist darauf zu achten, daß bei höherer Mikrowellenleistung die Grundleitfähigkeit der Probe zunimmt. Die relevante Größe in der EDESR ist immer das Verhältnis $\Delta U/U$, so daß der optische Eindruck des Sättigungsverhaltens täuschen kann, da die Abnahme der Spannung durch die erhöhte Leitfähigkeit dazu führt, daß Signale bei hoher Leistung nach oben korrigiert werden. Die Ursache für diese Erhöhung der Leitfähigkeit auch im nichtresonanten Fall ist wahrscheinlich eine Erwärmung der Probe durch Absorption der Mikrowelle. Dies wird in der Auswertung berücksichtigt. Die Amplituden werden entsprechend normiert.

Die Zunahme des Rauschens bei kleineren Leistungen rührt zum einen von der Skalierung der Daten auf einen gemeinsamen Meßbereich (schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis), zum anderen von der Zunahme der Spannung her. Bei hoher Spannung rauschten die Proben stets stärker.

Da alle Messungen mit Lock-In-Technik aufgenommen wurden, wurde eine DC-Messung mit dem Keithley Sourcemeter durchgeführt, um Sicherheit im Bezug auf das Vorzeichen des Signals zu bekommen. Hierzu wurden die Spannungswerte des Sourcemeters über IEEE-Bus ausgelesen.

Die starke Drift des Signals ist vermutlich auf eine Temperaturdrift zurückzuführen, also einer Zunahme der Grundleitfähigkeit, wahrscheinlich durch nichtresonante Absorption von Mikrowellenstrahlung. Es ist deutlich zu sehen daß in Resonanz der Betrag der Spannung bei konstantem Strom abnimmt, also die Leitfähigkeit ansteigt.

Die DC-Messung an der Probe p66d ist in Abb. 4.32 dargestellt. Die unmodulierte Linie zeigt eine relative Spannungsänderung von ca. 10^{-4} . Sie ist ca. 12 Gauß breit. Spätere DC-Messungen an p53 Proben zeigten gleichartiges Verhalten, mit Effekten in gleicher Größenordnung.

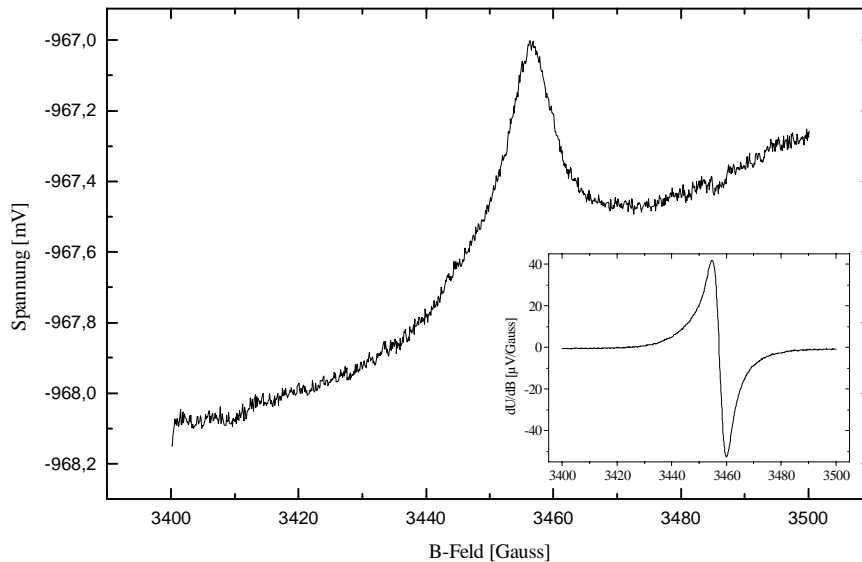


Abb. 4.32 DC-EDESR-Messung an Probe p66d

4.4.3 EDESR-Messungen bei Beleuchtung der Proben

Bei Messung an beleuchteten p66 Proben (Abb. 4.33) zeigt sich folgendes Verhalten der Signale :

Bei integraler Beleuchtung ist das Signal stark, entspricht im Vorzeichen dem bei negativen Strömen, und zeigt die breite kleine Linie betonter als die Messungen mit eingprägtem Strom. Bei langwelliger Beleuchtung scheint die Hauptlinie weiter abzunehmen. Die Messung bei 500 nm zeigt ein deutlich kleineres Signal, was jedoch auch daran liegt, daß hier die Intensität der Lampe geringer ist. Es scheint also so zu sein, daß die beiden Linien von verschiedenen Ladungsträgern herrühren,

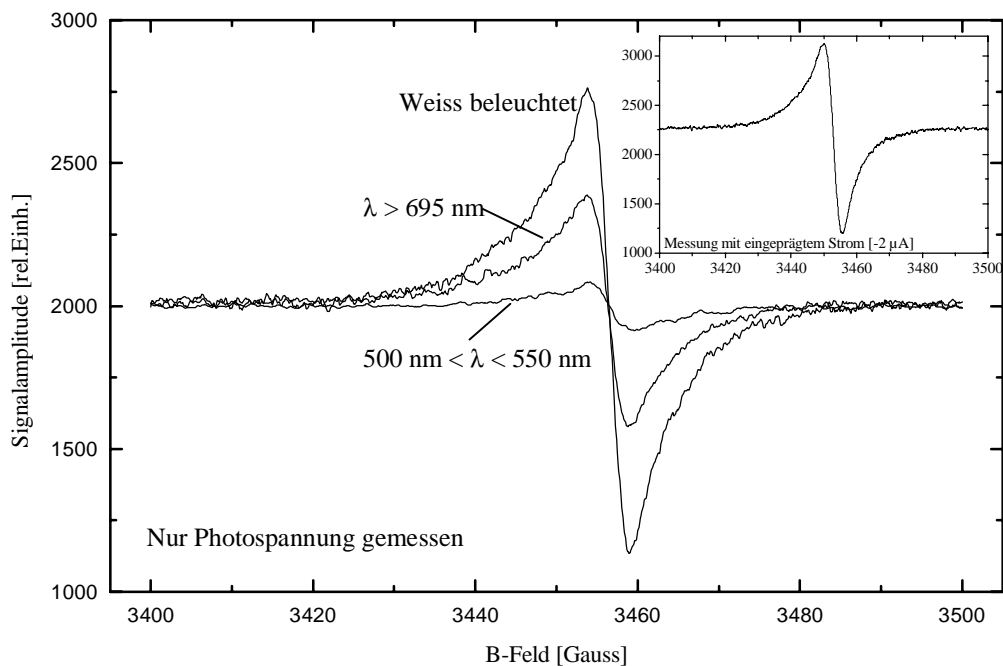


Abb. 4.33 EDESR an p66d mit Beleuchtung , nur Photospannung detektiert

die sich durch den Ort oder die Art (Photo / Injektion) ihrer Generation unterscheiden. Detailliertere Aussagen sind jedoch zum derzeitigen Stand der Messungen noch nicht möglich.

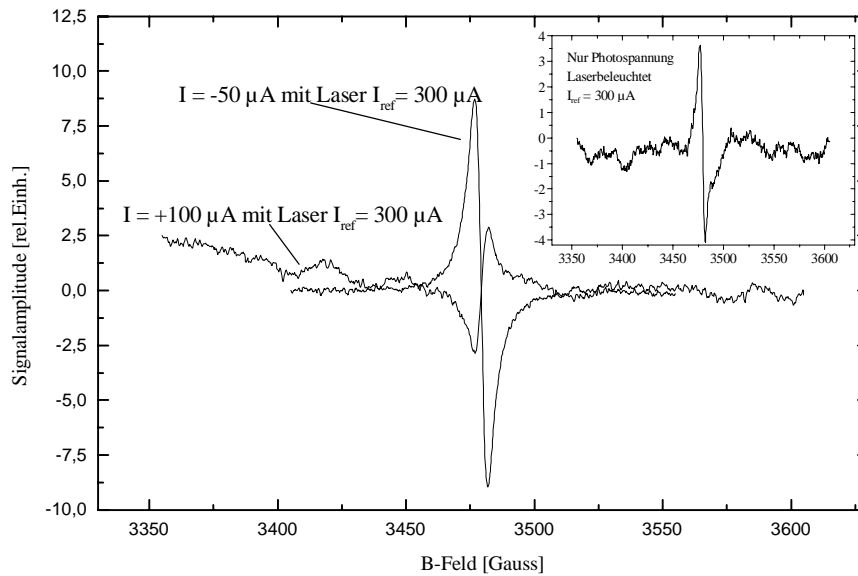


Abb. 4.34 EDESR an Probe p53g mit Laserbeleuchtung

Neben den p66 Proben wurden auch die p53 Proben beleuchtet untersucht. Sie zeigten im Bereich der Absorption des GaAs Photospannungen bis 120 mV, also vergleichbare Werte wie die p66 Proben. In Abb. 4.34 sieht man, daß das Signal mit negativem Strom und Laserbeleuchtung fast rauschfrei ist und die Hauptlinie klar dominiert. Die Messung mit positivem Strom und Laser dagegen ist stark verrauscht. Da die Photospannung bei der Laserwellenlänge negativ ist, addiert sich der von ihr erzeugte Strom zu negativen eingepprägten Strömen, während er positiven entgegenwirkt. Bei positiver Stromrichtung und Laser tritt die Nebenlinie stärker hervor. Die Drift des Signals rührt hier wahrscheinlich von der relativ instabilen Fokussierung des Lasers her. Messungen bei Beleuchtung im Bereich der PTCDA-Absorption wurden nicht durchgeführt, da die Proben hier keine Photospannung zeigten.

Das Inset zeigt eine Messung ohne eingepprägten Strom, nur mit Laserbestrahlung. Hier tritt die Hauptlinie noch stärker hervor. Die photogenerierten Ladungsträger aus dem GaAs tragen also stärker zur Haupt- als zur Nebenlinie bei.

Weitere Untersuchungen zur EDESR mit Photospannung wurden an der Probe p2411a gemacht. Da die p2411 Proben aus der gleichen Aufdampf-Charge stammen wie die p66 Proben, wurden gleiche Eigenschaften erwartet. Da die Messungen dies bestätigten, wurde auf eine Darstellung verzichtet.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des Signals von der Detektionsphase untersucht, also die Phasenlage der beiden Linien zueinander. Liegen beide Signalanteile in Phase, so ist das Signal bei einer bestimmten Phaseinstellung maximal, 90° daneben verschwindet es. Liegen jedoch die beiden Linien nicht in Phase, so verschwindet eine Linie, während die andere noch zu sehen ist.

Die Probe 2411a wurde mit dem Laser bei $\lambda=785$ nm bestrahlt, es wurde kein Strom von außen eingeppräg. In Abb. 4.35 wurden die verschiedenen Messungen durch einen Offset voneinander getrennt, um übersichtlich dargestellt werden zu können. Die Meßdaten hatten alle die gleiche Nulllinie.

Es ist deutlich zu sehen daß die beiden Linien nicht in Phase liegen. Bei 0° haben beide noch positives Vorzeichen, die Hauptlinie ist schon fast verschwunden. Bei 30° hat die Hauptlinie dann bereits das Vorzeichen gewechselt, die breite Nebenlinie dagegen noch nicht. Diese Phasenverschiebung deutet darauf hin, daß die beiden Signalteile nicht am selben Ort in der Probe

erzeugt werden, oder von unterschiedlich beweglichen Ladungsträgern herrühren. Die verschiedene Phasenlage schließt Erwärmung als Ursache der EDESr fast aus, da sie stets bei nur einer Detektionsphase liegen würde.

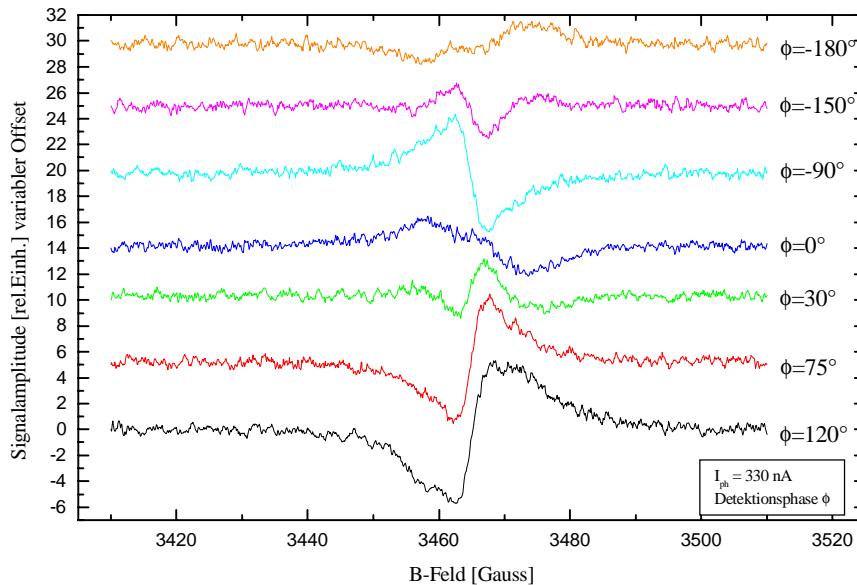


Abb. 4.35 Phasenabhängigkeit des EDESr-Signals bei Photoanregung, p2411a

Die Amplitude des EDESr-Signals hängt auch von der Intensität der Beleuchtung ab. An der Probe p2411a wurde das Verhalten für verschiedene Laserintensitäten untersucht. Die Messung ist in Abb. 4.36 dargestellt. Nach der Theorie erwartet man für den Rekombinationseffekt keine Sättigung mit der Lichtintensität, da die Ladungsträger nach der Rekombination in der Statistik nicht mehr auftreten, also eine Gleichbesetzung der zwei Niveaus nicht möglich ist.

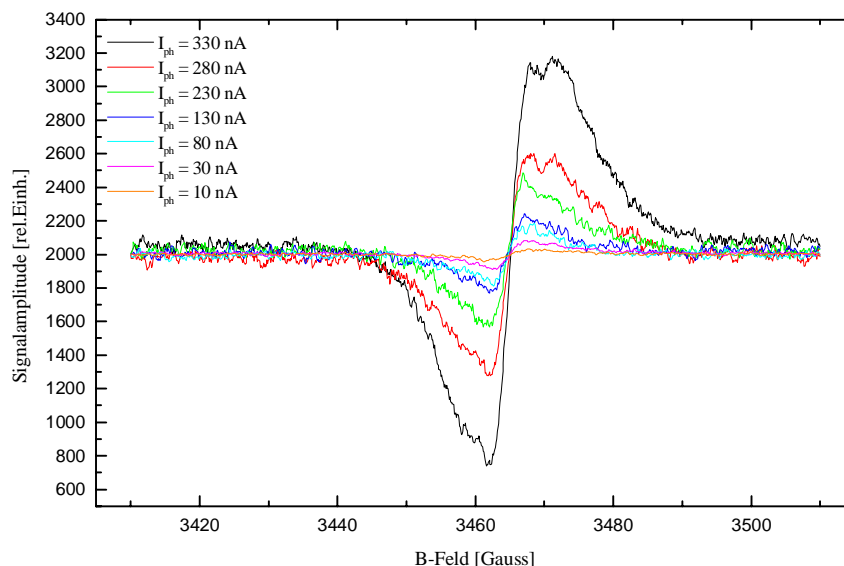


Abb. 4.36 Abhängigkeit des EDESr-Signals von der Laserintensität an p2411a

Die Messung zeigt, daß das EDESr-Signal mit steigender Laserleistung zunimmt und tatsächlich in dem erreichten Intensitätsbereich keine Sättigung zeigt.

4.4.4 Temperaturabhängige Messungen der EDESr

Da die Proben bei Raumtemperatur nur ein sehr schwaches Signal zeigten, bei tiefer Temperatur jedoch ein deutlich größeres, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um die optimale Meßtemperatur zu finden. Außerdem kann aus dem Temperaturverhalten unter Umständen auf Aktivierungsprozesse von beteiligten Ladungsträgern geschlossen werden. Diese Messungen konnten nicht mehr an der Probe p66d durchgeführt werden, da diese während einer Messung irreparablen Schaden nahm. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit erst an den neuen p53 Proben gemessen.

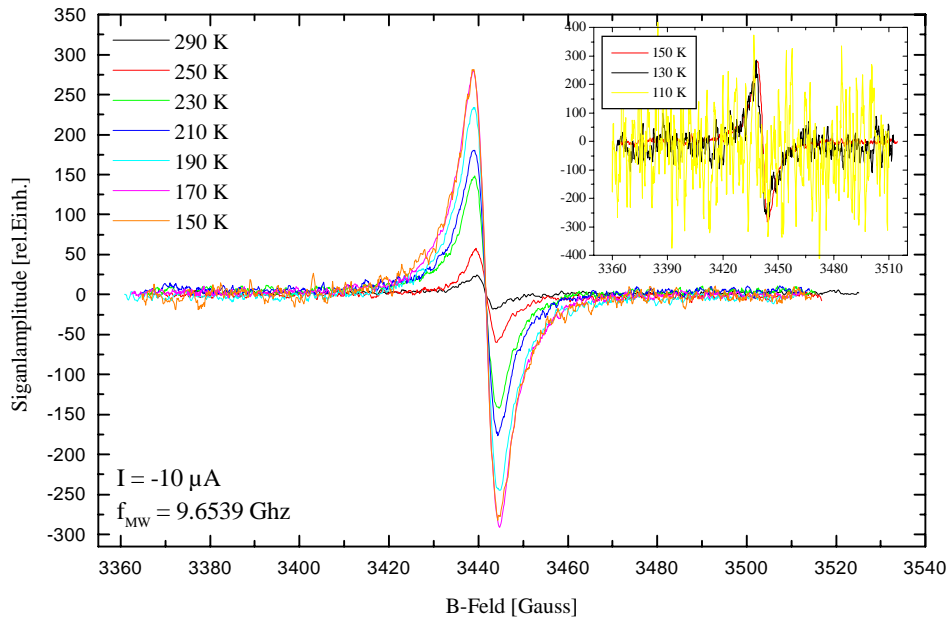


Abb. 4.37 Temperaturabhängiges EDESr-Signal der Probe p53e

Hierbei zeigte sich bei der Probe p53e ein Verhalten wie in Abb. 4.37 zu sehen. Das Signal nimmt mit fallender Temperatur zu, und steigt unterhalb 130 K nur noch wenig an. Hier nimmt jedoch das Rauschen so stark zu, daß bereits bei 110 K keine Messung mehr möglich war.

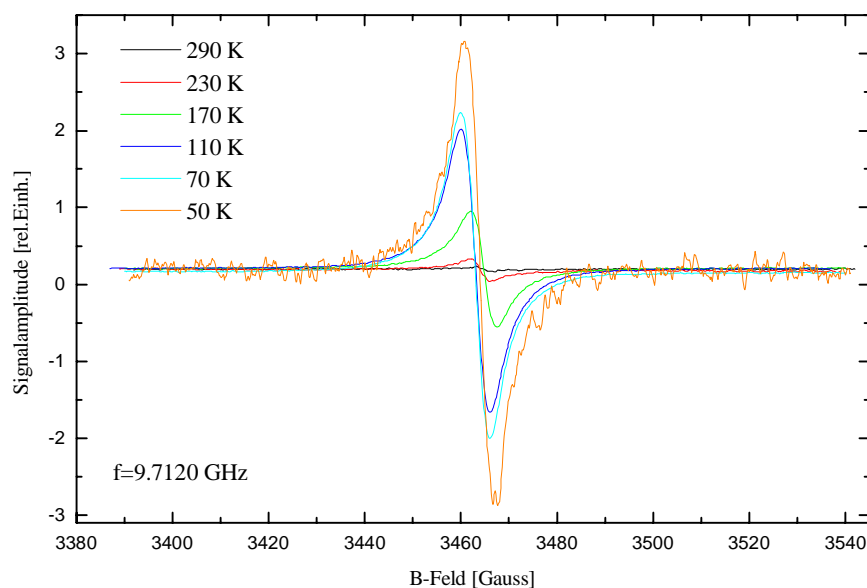


Abb. 4.38 Temperaturabhängigkeit des EDESr-Signals der Probe p53g

Wie in Abb. 4.38 zu sehen, verhält sich die Probe p53g anders. Hier nimmt das Rauschen auch bei sehr tiefen Temperaturen kaum zu. Das Signal wird bis zur tiefsten gemessenen Temperatur immer stärker.

Da die Probe p53e nicht eingeglast war und auf einem Teflonhalter montiert war, könnte die starke Erhöhung des Rauschanteils an der mechanischen Belastung der Kontakte liegen, oder an der Umspülung der Kontakte mit Helium. Da die Probe p53g eingeglast war, könnte auch ungenügende Temperierung der Probe der Grund für das andersartige Verhalten sein. Die Probe wäre dann nicht so kalt gewesen wie das Thermoelement. Da die Proben jedoch im allgemeinen nach ca. 15 Minuten im thermischen Gleichgewicht waren und bei dieser Messung zwischen 20 und 35 Minuten temperiert wurde, ist dies eher unwahrscheinlich. Die Variation der Signalamplitude mit der Temperatur ist in beiden Fällen etwa gleich.

An der Probe p53g wurden ebenfalls leistungs- und stromabhängige Messungen durchgeführt. Auf eine graphische Darstellung wird jedoch an dieser Stelle verzichtet. Die Messungen verliefen qualitativ gleich wie die an p66d. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert.

4.4.5 Messungen bezüglich Erwärmungseffekten

Um festzustellen, daß die gesteigerte Leitfähigkeit in Resonanz tatsächlich ein rekombinationsbedingtes EDES-R-Signal ist und nicht nur eine Erwärmung der ganzen Probe durch eine resonante Mikrowellenabsorption, wurden Messungen mit verschiedenen Feldsweep-Geschwindigkeiten durchgeführt. Hier sollte im Falle eines rekombinationsabhängigen EDES-R-Signals sich dieses nicht mit der Sweepgeschwindigkeit ändern. Im Falle einer Erwärmung der Probe sollte das Signal bei langsamem Sweep, also langer Erwärmungszeit anwachsen.

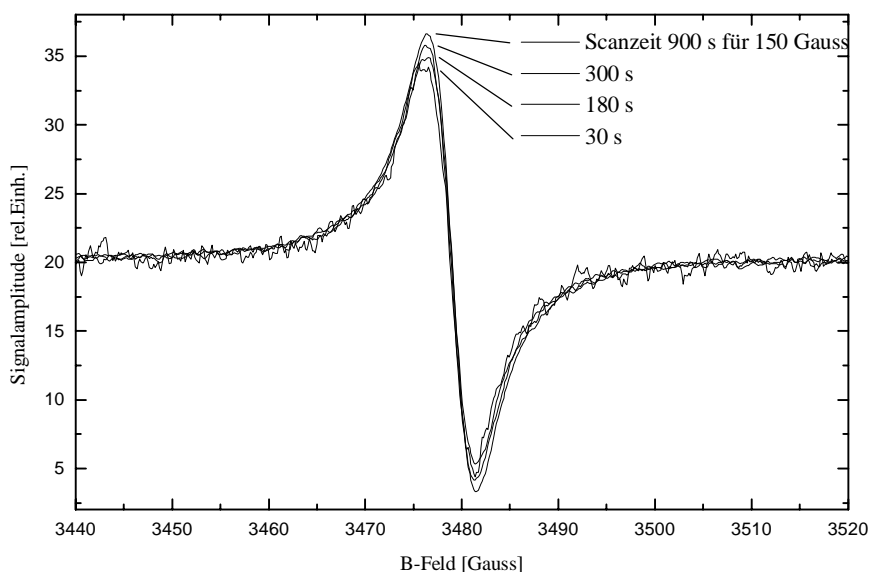


Abb. 4.39 Abhängigkeit des EDES-R-Signals der Probe p53g von der Feldsweepgeschwindigkeit

Wie man in Abb. 4.39 sieht wächst das Signal sehr schwach an für langsame Sweepraten. Es könnte also ein Teil des Signals durch Erwärmung der Probe entstehen. Der Hauptteil sollte jedoch nicht durch Erwärmung erzeugt werden.

Weiterhin wurde das Magnetfeld sprunghaft von einem Wert weit außerhalb der Resonanz genau in das Maximum der Linie gesetzt. Nach einer gewissen Zeit wurde es wieder zurückgesetzt. Hier würde man im Falle eines Erwärmungseffekts erwarten, daß das Signal zunächst anwächst, während sich die Probe erwärmt, und dann mit der Zeit abklingt, während sich die Probe thermalisiert, und dann auf einem niedrigeren Endwert bleibt. Die Messungen sind in Abb. 4.40 und 4.41 zu sehen.

Der starke Überschwinger des Signals am Anfang ist eine Folge des Feldsweeps und der Lock-In – Messtechnik. Dies ist daran zu erkennen, daß er das Vorzeichen bei wechselnder Sprungrichtung umkehrt. Der Feldregler braucht eine gewisse Zeit, um gegen die Induktivität der Spulen den Strom auf den neuen Sollwert zu erhöhen. Der Lock-In braucht außerdem einige Zeitkonstanten, bis er den Sprung im Signal nicht mehr berücksichtigt. Ansonsten bleibt das Signal weitgehend konstant. Das EDESR-Signal scheint also nicht durch eine Erwärmung der Probe zu entstehen.

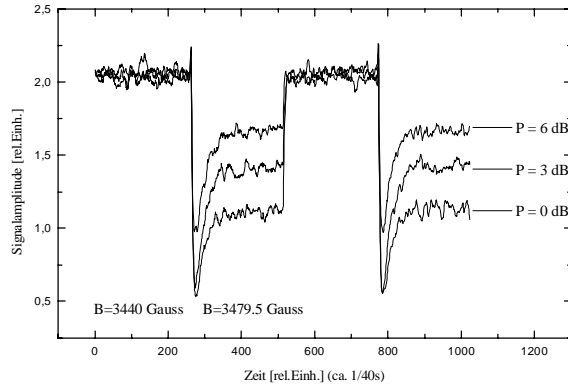


Abb. 4.40 Messung des EDESR-Signals mit Magnetfeldsprüngen an Probe p53g, positive Sprünge

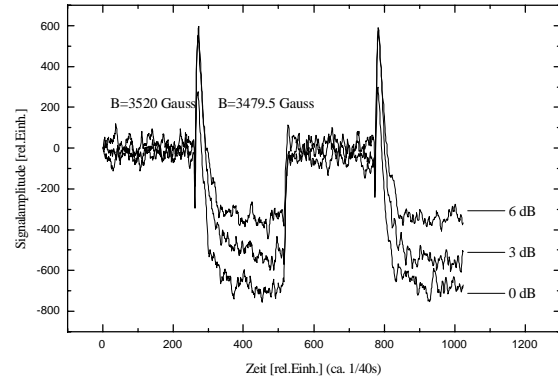


Abb. 4.41 Messung des EDESR-Signals mit Magnetfeldsprüngen an Probe p53g, negative Sprünge

4.4.6 EDESR an Probe p104e

An der Probe p104e wurde ebenfalls EDESR gemessen. Eine kurze Übersicht der Messungen gibt Abbildung 4.42. Die Signale stimmen qualitativ mit denen der Probe p53g überein. Dies war erwartet worden, da diese Proben auch sonst über sehr ähnliche Merkmale verfügten. Die Amplitude des EDESR-Signals entspricht in etwa dem der p53 Proben. Die Rauschamplitude ist bei positiver Spannung geringer als bei den p53 und p66 Proben. Dies könnte an der verbesserten Kontaktierung und Einglasung der p104 Proben liegen. Bei Beleuchtung mit dem Laser ändert sich das Signal nur

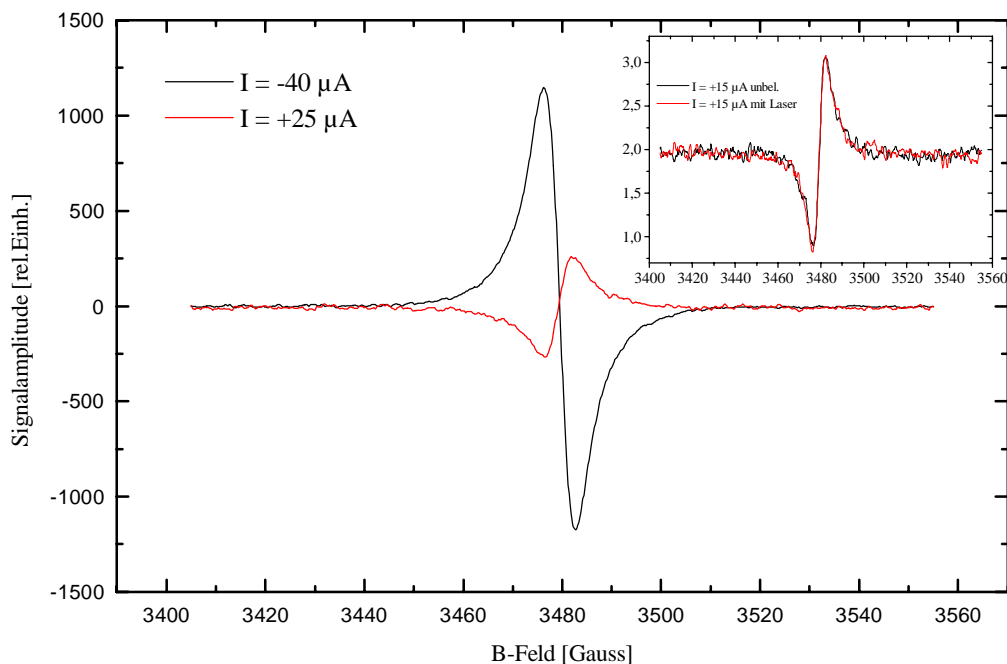


Abb. 4.42 EDESR an Probe p104e

marginal. Die Beleuchtung ändert also die Ladungsträgerdichte nicht genug, um in der EDESr einen sichtbaren Effekt zu ergeben.

Weitere Messungen an p104 Proben konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden. Jedoch konnte mit dieser Probencharge gezeigt werden, daß die Probenherstellung gut genug beherrscht wird um reproduzierbar EDESr-taugliche Proben zu produzieren.

4.5 Messungen an Au-PTCDA-Au-Proben

Diese Proben sollten dazu dienen, die Eigenschaften des Au-PTCDA-Übergangs zu charakterisieren. Die hergestellten Proben waren jedoch alle elektrisch nicht intakt. Dies lag vor allem an Problemen mit der PTCDA Sublimation aus den Öfen. Dadurch wuchsen die Schichten sehr langsam (0.2-0.6 nm/min) und wurden nicht sehr dick (125 – 200 nm), da der Ofen jeweils zukristallisierte. Diese Probleme wurden zwar später behoben, jedoch blieb dann keine Zeit mehr, weitere Proben herzustellen, da Au-PTCDA-GaAs-Au-Proben Vorrang hatten.

Daher wurden an diesen 3 Probenchargen nur Photospannungsmessungen und Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

Die Photospannungsmessungen blieben an allen Au-PTCDA-Au-Proben ergebnislos. Offenbar waren die Schichten nicht dick genug. Somit waren die Proben entweder durchkontaktiert oder es konnte sich zumindest keine Raumladungszone ausbilden.

In Abbildung 4.43 sieht man, daß die Strom-Spannungskennlinien annähernd linear verlaufen. Außerdem liegt die bei Raumlicht gemessene Kurve auf der Dunkelmessung. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß keine der Proben Photospannung zeigte. Der Grund für die fast Ohmsche Kennlinie dürfte bei der p59 Probe ein Leckpfad am Rand der Probe sein, da die Pads praktisch auf dem Rand aufhören. Somit könnte ein direkter Gold-Gold Kontakt am Rand bestehen.

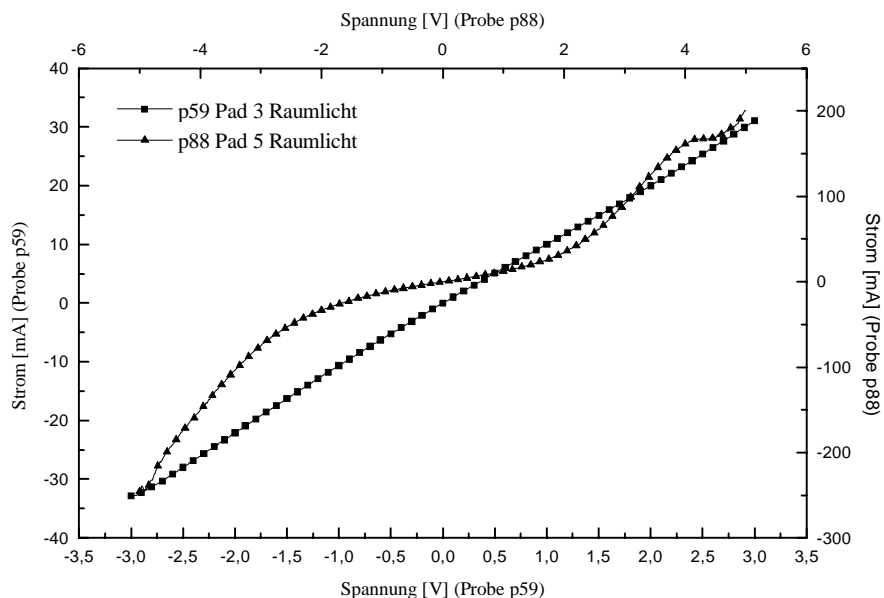


Abb. 4.43 U-I-Kennlinien der Proben p59 und p88

Die p88 Probe zeigt zwar Nichtlinearitäten, jedoch sind diese nicht reproduzierbar und rühren wahrscheinlich von nichtreversiblen Veränderungen der Probe unter Stromfluß her. Außerdem

erlitten die Proben zwischen 4 und 5 Volt Spannung einen irreversiblen Durchbruch. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Proben ist eine unebene Glassubstratoberfläche, die zusammen mit einer Eindiffusion von Gold in das PTCDA Zonen unterschiedlicher PTCDA Dicke zwischen den Goldelektroden erzeugt, die dann bei unterschiedlichen Spannungen durchbrechen können oder bereits lokale Durchkontaktierungen aufweisen. Auch der geringe Widerstand der Proben spricht für eine durchkontaktierte Probe.

Die Probe p168 (Abb. 4.44) zeigt eine leichte Nichtlinearität der U-I-Kennlinie, jedoch unter gleichen Einschränkungen wie die Probe p88.

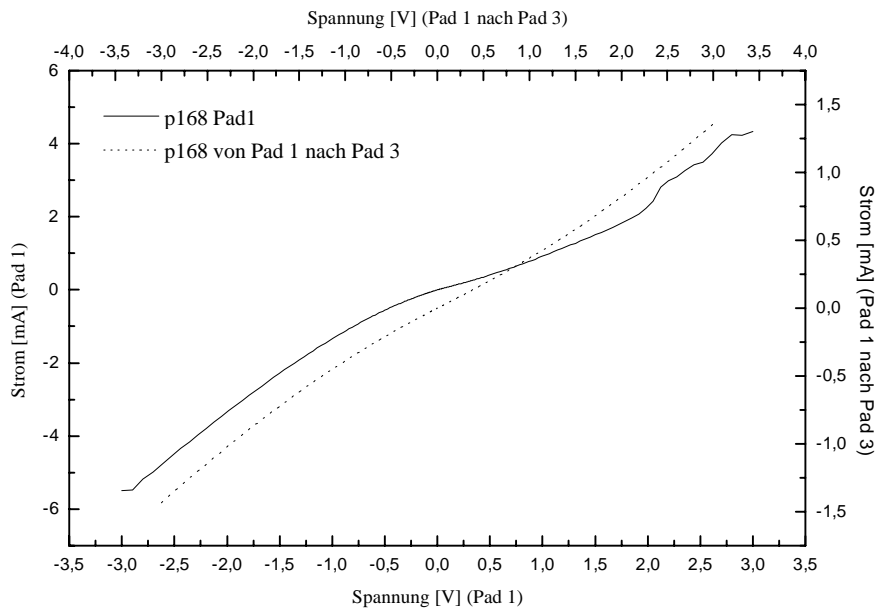


Abb. 4.44 U-I-Kennlinien der Probe p168

Hier wurde weiterhin eine Messung zwischen Pad 1 und Pad 3 gemacht, also nicht nur zwischen Top und Substratelektrode, sondern von einer Top-Elektrode zur nächsten. Hier sollte man also eine Parallelschaltung zwischen der Summe der Widerstände von Pad 1 nach Masse und Pad 3 nach Masse, und dem Querwiderstand der PTCDA-Schicht zwischen den Pads messen. Wenn die PTCDA-Schicht von guter Qualität ist, sollte ihr Widerstand quer zur Schicht sehr viel größer sein als in Schichtrichtung. Da zusätzlich der Weg von Pad 1 nach 3 ca. 10 mm ist, also sehr viel größer als die Schichtdicke erwartet man für den Gesamtwiderstand nur die Summe der Widerstände von Pad 1 und 3 nach Masse.

Es zeigt sich jedoch daß die Verhältnisse nicht so einfach sind. Die Kennlinien beider Messungen sind sehr ähnlich. Die Widerstandsanisotropie des PTCDA ist also in dieser Schicht nicht so stark ausgeprägt, wie erwartet. Dies ist wahrscheinlich auf die niedrigen Aufdampfraten und Verunreinigungen des PTCDA zurückzuführen. Forrest berichtet von verschiedenen Schichtqualitäten bei verschiedenen Aufdampfraten und Verunreinigungen des PTCDA [For3]. Hiernach sollten schnell aufgedampfte Schichten eine hohe Ordnung zeigen. Da die Widerstandsanisotropie eine Folge dieser Ordnung ist, könnte die geringe Anisotropie so erklärt werden.

5 Auswertung der Messungen

5.1 Auswertung der Impedanzmessungen

Ziel der Impedanzmessungen war es, Aufschluß über die verschiedenen Widerstände in der Probe zu gewinnen, um daraus auf die Aufteilung der Spannungen über den Grenzschichten und dem PTCDA Bulk schließen zu können. Diese werden zur Auswertung der anderen Messungen benötigt.

5.1.1 Vorgeschlagener Energieniveauperlauf für die Proben

Schuhmacher [Sch1] hat einen Bandverlauf wie in Abb.5.0 zur Beschreibung der Proben vorgeschlagen.

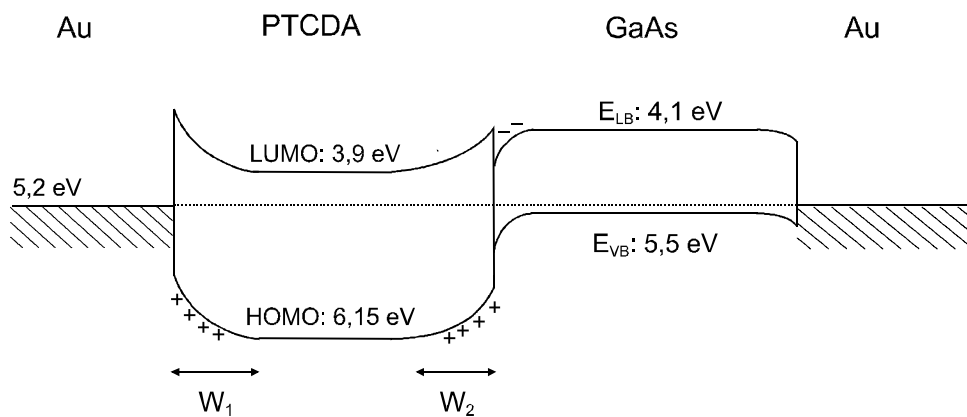


Abb.5.0 Vorgeschlagener Energieniveauperlauf der Au-PTCDA-GaAs-Au Proben

Die Materialdaten, nach denen dieses Modell entworfen wurde sind

Ionisierungsenergie von GaAs [Sze1]	: $I_k=5.5\text{eV}$
Elektronenaffinität von GaAs [Lan1]	: $A_k=4.1\text{ eV}$
Austrittsarbeit von Gold	: $E_F=5.2\text{ eV}$
Lage der Fermienergie in GaAs	: $E_F=5.48\text{ eV}$

Die Lage der Fermienergie in GaAs berechnet sich nach Gleichung (2-12) für stark dotierte Halbleiter mit einer Akzeptorkonzentration von $N_A=2\cdot 10^{24}\text{m}^{-3}$ und einer effektiven Zustandsdichte im Valenzband [Sze1] von $N_{VB}=7\cdot 10^{24}\text{m}^{-3}$.

Die Daten zum PTCDA stehen in Kapitel 2 dieser Arbeit.

Aufgrund der hohen Austrittsarbeiten von Gold und GaAs bilden sich Barrieren für Elektronen an der Au-PTCDA-Grenzschicht (Schottky-Kontakt) sowie an der PTCDA-GaAs-Grenzschicht (Heterokontakt) aus. Für Löcher entstehen in jeweils einer Spannungsrichtung Ohmsche Kontakte, in der anderen bilden sich Barrieren aus. Im PTCDA bilden sich an beiden Grenzschichten positive Raumladungszonen aus, die aufgrund der ähnlichen Lagen der Fermienergie in Gold und GaAs annähernd symmetrisch verlaufen sollten. Im GaAs bildet sich eine negative Raumladungszone aus, die jedoch wegen der hohen Dotierung des GaAs schmal ist. Die Raumladungszone an der GaAs-Au-Grenzschicht ist aufgrund der hohen Dotierung des GaAs klein, die Barriere beträgt nur etwa 0.3 eV. Daher wird diese Grenzschicht in den weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

5.1.2 Benötigte Formeln

Ergebnis der Impedanzmessungen sind die komplexen Widerstände der Proben, gemessen bei verschiedenen Vorspannungen und verschiedenen Frequenzen. Um eine Aussage über Eigenschaften der Probe machen zu können, müssen die Daten mit einem Modell verglichen werden, von dem man den Verlauf von Real- und Imaginärteil des Widerstandes über der Frequenz kennt.

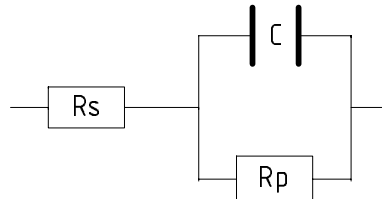


Abb.5.1.a R-C parallel mit Serienwiderstand

Für eine Schaltung wie in Abb.5.1 erhält man folgenden komplexen Widerstand Z :

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(Z) &= R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_p^2} \\ \operatorname{Im}(Z) &= \frac{-\omega \cdot C \cdot R_p^2}{1 + \omega^2 \cdot C^2 \cdot R_p^2} \\ \operatorname{Im}(Z) &= \left\{ \underbrace{\left(\frac{R_p}{2} \right)^2}_{r^2} - \left[\underbrace{\operatorname{Re}(Z)}_x - \underbrace{\left(R_s + \frac{R_p}{2} \right)}_a \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5-1) \end{aligned}$$

$$y = \sqrt{r^2 - (x - a)^2} \rightarrow \text{Kreisgleichung}$$

Für eine solche Schaltung ergibt sich also ein Halbkreis in einer Auftragung $\operatorname{Im}(Z)$ über $\operatorname{Re}(Z)$. Aus dem Radius r und der Lage a auf der reellen Achse kann man Serien- und Parallelwiderstand bestimmen. Aus der Lage des Maximums des Imaginärteils ergibt sich die Kapazität.

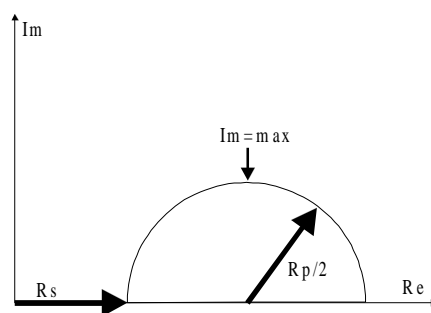


Abb. 5.1.b Imaginär- über Realteil der Impedanz eines RC-Gliedes

$$R_p = \frac{r}{2} \quad R_s = a - \frac{R_p}{2} \quad C = \frac{1}{\omega R_p} \quad \omega = 2\pi f \quad (5-2)$$

Karg et al. [Krg1] nehmen für eine Schottky Diode ein Ersatzschaltbild an, das aus einer Serienschaltung zweier Parallelschaltungen aus Widerstand und Kondensator besteht.

Um die Au-PTCDA-GaAs-Au-Proben zu modellieren, wird ein Ersatzschaltbild (Abb. 5.2) angenommen, das aus einem rein Ohmschen Serienwiderstand besteht, sowie aus einer R-C-

Parallelschaltung für jede Grenzschicht (Au-PTCDA, PTCDA-GaAs) sowie einer für das PTCDA-Bulkmaterial. Weiterhin wird ein Ohmscher Leckpfad an den R-C-Elementen vorbei angenommen.

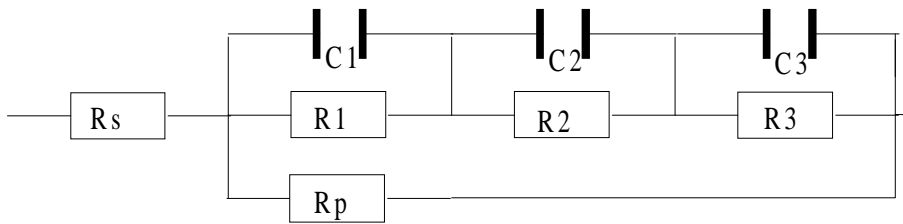


Abb. 5.2. Ersatzschaltbild der Au-PTCDA-GaAs-Au Proben

Zur Anpassung wurde die Formel cf3p aus dem Anhang verwendet. Real- und Imaginärteil wurden gleichzeitig angepaßt, wobei die Fehlerquadrate mit dem Verhältnis von Real- zu Imaginärteil bei einer bestimmten Frequenz normiert wurden. Somit wurden beide Anteile im Fehler gleich stark gewichtet.

5.1.3 Auswertung der Z(f)-Messungen

Die untersuchten Proben zeigten zwei verschiedenartige Verhaltensweisen. Die Proben der Charge p53 wiesen im wesentlichen einen halbkreisförmigen Verlauf in der Im(Z) über Re(Z) Auftragung auf. Dieser kann einem RC-Glied entsprechen, oder mehreren mit gleicher Kapazität. Der Serienwiderstand war von der Vorspannung annähernd unabhängig, wie erwartet.

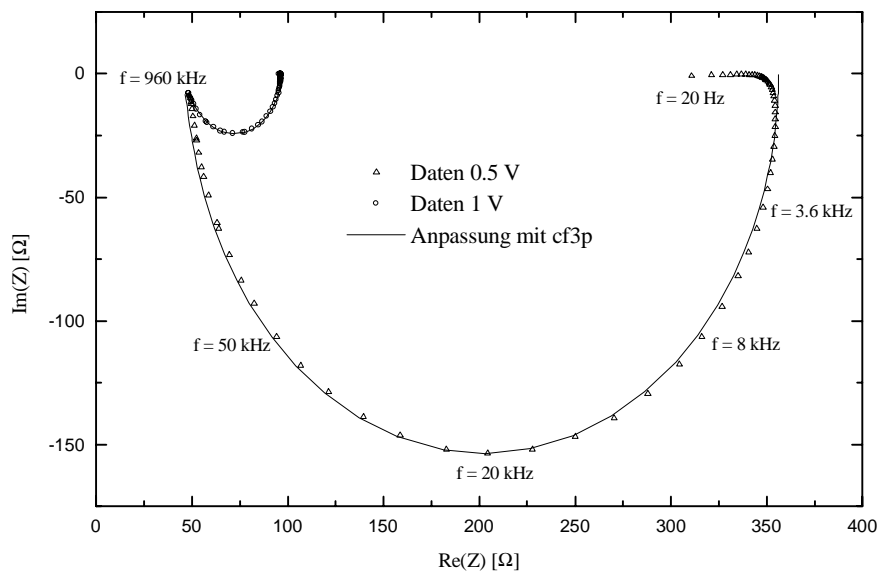


Abb. 5.3 Anpassung der Z(f) Messung an p53b mit Modell cf3p

Die Abweichung bei großen Realteilen ist ein Artefakt der Messung, da die LCR-Brücke bei kleinen Frequenzen sehr instabil in ihrem Abgleich war.

Probe	U [V]	R_s [Ω]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_{Par} [Ω]	C_1 [F]	C_2 [F]	C_3 [F]
p53b	-1	7.08	1025.7	8.24	5.67	$2.3 \cdot 10^{20} *$	$1.356 \cdot 10^{-8}$	$2.955 \cdot 10^{-7}$	$2.778 \cdot 10^{-8}$
p53b	-0.5	52.3	4051	3720	8.1	$4.5 \cdot 10^{28} *$	$3.664 \cdot 10^{-8}$	$2.707 \cdot 10^{-8}$	$2.438 \cdot 10^{-7}$
p53b	0	46.5	52816	5598	126.4	$1 \cdot 10^9 *$	$2.356 \cdot 10^{-8}$	$1.386 \cdot 10^{-7}$	$7.320 \cdot 10^{-7}$
p53b	0.5	39.3	306.7	4.44	2.52	$1 \cdot 10^9 *$	$2.591 \cdot 10^{-8}$	$1.836 \cdot 10^{-8}$	$2.489 \cdot 10^{-7}$
p53b	1	44.1	47.7	4.6	0	89270	$2.798 \cdot 10^{-8}$	$2.244 \cdot 10^{-8}$	-

Tabelle 1 : Widerstände der Probe p53b.

Tabelle 1 zeigt die Widerstände und Kapazitäten der Probe p53b bei verschiedener Vorspannung. Die extrem großen Widerstände für R_{Par} (*) sind ein Resultat der Anpassung des Modells an die Meßdaten. An den Werten von bis zu $10^{28} \Omega$ erkennt man, daß ein Parallelwiderstand bei diesen Proben (z.B.p53) keine Rolle spielt. Die relevanten Widerstände liegen im Bereich weniger $k\Omega$. Die Kapazitäten sind im Bereich 10 bis 100 nF.

Die Zuordnung der Widerstände ist nicht eindeutig machbar. Hier ist willkürlich jeweils R1 der größte, R2 der mittlere und R3 der kleinste Widerstand. Die Zuordnung zu einer Grenzschicht ist dann natürlich eine Frage der Interpretation. Der Serienwiderstand ist annähernd konstant, bis auf einen Ausreißer bei -1 V Vorspannung. Dieses Verhalten und seine Größe deutet darauf hin, daß es sich hier um den Widerstand von Zuleitung und Kontakten handelt.

Bei Messung ohne Vorspannung wird nur eine Wechselspannung von 50 mV auf die Probe gegeben, es sollte also keine wesentliche Veränderung von Bandstruktur und Raumladungszonen geben, lediglich eine periodische Umladung der RLZ's. Die drei Widerstände werden den zwei Grenzschichten und dem PTCDA-Bulk zugeordnet.

Da keiner der drei Teilwiderstände über der Vorspannung konstant bleibt, muß davon ausgegangen werden, das auch die PTCDA-Schicht ihren Widerstand ändert, wahrscheinlich durch Injektion von Ladungsträgern aus den Grenzschichten in die Schicht. Da für die PTCDA-Schicht ein kleinerer Widerstand erwartet wird als für die Grenzflächen, wird R3 dem PTCDA zugeordnet. Weiterhin ist bei negativen Vorspannungen die Spannungsabhängigkeit der Kapazität der Probe bei der angenommenen Löcherleitung durch die Metall-Halbleiter-Grenzschicht bestimmt. Sie ist in diesem Fall für Löcher sperrgepolt, da die Bandverbiegung in diesem Fall abnimmt, also die Löcherdichte am Kontakt reduziert wird. Aus dem Vergleich mit den C(U) Messungen ergibt sich eine Kapazität von $1.5 \cdot 10^{-8}$ F. Dieser Wert ist bei 1395 Hz gemessen, wird also kleiner sein als der DC-Wert, der in dieses Modell eingeht. Dies stimmt recht gut mit C1 überein, jedoch ändert sich C1 praktisch nicht bei negativer Vorspannung. C1 sollte also der Heterogrenzschicht zugewiesen werden. Hingegen ändert sich C2 stark und wird daher der Au-PTCDA-Grenze zugeordnet wird. Sie ist, wie oben gesagt, für Löcher sperrgepolt, und weist deshalb eine starke relative Änderung auf.

Die Gesamtkapazität der Probe wird also für negative Vorspannungen durch die PTCDA-GaAs Grenzschicht mitbestimmt. Jedoch wird die Änderung der Kapazität nur durch die Au-PTCDA-RLZ bestimmt.

Die Zuordnung ist also hier wie folgt :

R1,C1 :	PTCDA-GaAs-Grenzschicht
R2,C2 :	Au-PTCDA-Grenzschicht
R3,C3 :	PTCDA Schicht

Die p53 Proben sind also durch zwei Grenzschichten mit ähnlichen Eigenschaften gekennzeichnet. Die Proben sind sehr leitfähig. Dies wird auf die hohen Aufdampfraten und die damit verknüpften gut geordneten PTCDA-Schichten zurückgeführt.

Die Proben der Charge p66 zeigen ein qualitativ anderes Verhalten. Sie weisen einen wesentlich höheren Widerstand und eine etwas kleinere Kapazität auf. Im Gegensatz zu den p53 Proben war bei ihnen die Aufdampftrate geringer und das GaAs-Substrat wurde nicht abgeheizt. Dies könnte den viel höheren Widerstand und die Unterschiede in den Grenzflächeneigenschaften erklären.

Wie Abbildung 5.4 zeigt, tritt hier eine deutliche Abweichung vom halbkreisförmigen Verhalten auf. Bei niedrigen Frequenzen, also entsprechend einer großen Kapazität, tritt ein weiterer Halbkreis auf. Ebenso tritt ein weiteres RC-Glied bei hohen Frequenzen in Erscheinung. Dies ist an p66v nicht so deutlich, jedoch an Probe p66d, an der wiederum das RC-Glied mit der großen Kapazität nicht so stark aus dem Hauptmerkmal, dem großen Halbkreis hervortritt. Die Kapazitäten und Widerstände der einzelnen Schichten unterscheiden sich hier also stärker voneinander als bei den p53 Proben. Das Abheizen des Substrates scheint also einen starken Einfluß auf die Grenzschicht zu haben.

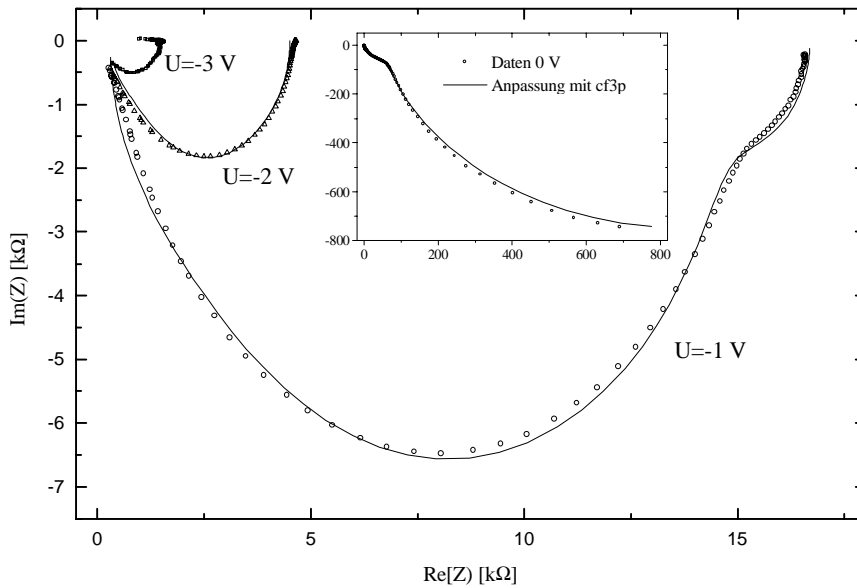


Abb. 5.4 Anpassung der Impedanzmessungen an Probe p66v

Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen Anpassungen an Messdaten der Probe p66d, einmal mit einem Modell, daß nur einen Serienwiderstand und 2 RC-Glieder berücksichtigt (cf-Modell), und einmal an das oben beschriebene cf3p-Modell.

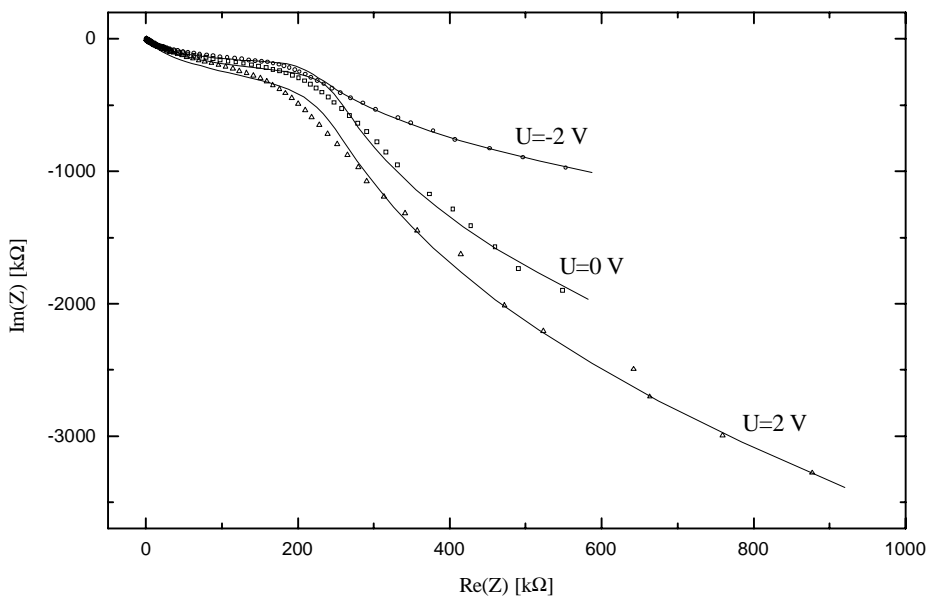


Abb. 5.5 Anpassung der Impedanzmessungen an Probe p66d mit cf-Modell

Man sieht in Abb. 5.5 deutlich die Abweichung der Anpassung von den Daten im Übergangsbereich zwischen den 2 Halbkreisen, was darauf zurückzuführen ist, daß hier das dritte RC-Glied fehlt und dadurch die Anpassung bei hohen Frequenzen fehlerhaft wird. Das Modell cf3p, das in Abbildung 5.6 angepaßt wurde zeigt hier deutlich bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten. Allgemein konnten die Daten der p66 Proben nicht so gut angepaßt werden, wie die der p53 Proben. Offensichtlich waren hier die Grenzschichten nicht so ideal wie im Modell angenommen wurde.

Die restlichen untersuchten Proben der P66 Charge zeigen qualitativ gleiches Verhalten.

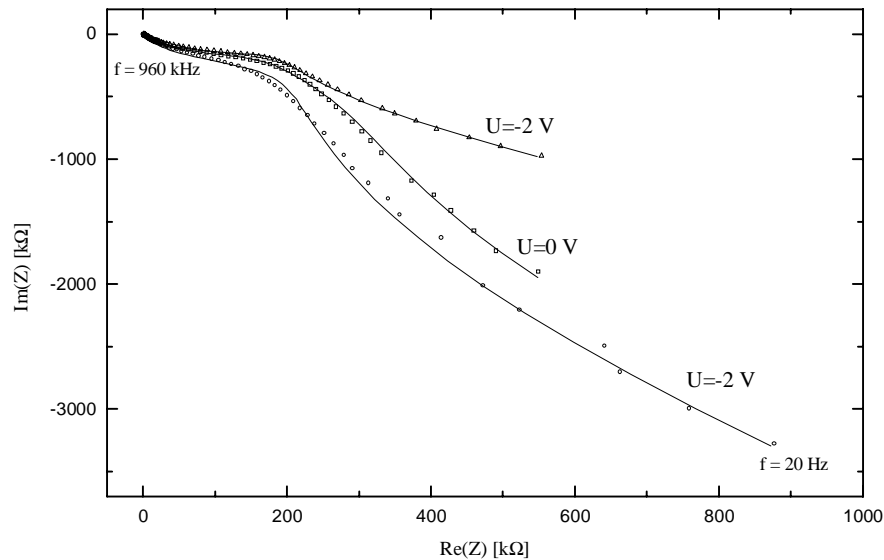


Abb. 5.6 Anpassung der Impedanzmessungen an Probe p66d mit cf3p-Modell

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Anpassung für die p66 Proben.

Probe	U [V]	R _s [Ω]	R1 [Ω]	R2 [Ω]	R3 [Ω]	R _{Par} [Ω]	C1 [F]	C2 [F]	C3 [F]
p66d	-2	5384	$1.7 \cdot 10^8$	$1.6 \cdot 10^6$	206810	$4.9 \cdot 10^7$	$3.117 \cdot 10^{-9}$	$6.569 \cdot 10^{-9}$	$1.275 \cdot 10^{-9}$
p66d	-1	3774	$2.88 \cdot 10^7$	155852	112103	$2.0 \cdot 10^9$	$2.715 \cdot 10^{-9}$	$1.198 \cdot 10^{-9}$	$1.054 \cdot 10^{-8}$
p66d	0	4412	$1.6 \cdot 10^7$	177697	127786	$6.6 \cdot 10^8$	$4.081 \cdot 10^{-9}$	$1.173 \cdot 10^{-9}$	$1.312 \cdot 10^{-8}$
p66d	1	4773	$6.9 \cdot 10^6$	165280	90781	$2.2 \cdot 10^7$	$6.116 \cdot 10^{-9}$	$1.326 \cdot 10^{-9}$	$1.697 \cdot 10^{-8}$
p66d	2	4321	$5.1 \cdot 10^7$	172287	118589	$3.2 \cdot 10^6$	$6.878 \cdot 10^{-9}$	$1.451 \cdot 10^{-9}$	$1.483 \cdot 10^{-9}$
p66w	-4	5190	$2.9 \cdot 10^7$	280621	233419	$1.7 \cdot 10^8$	$2.388 \cdot 10^{-9}$	$6.634 \cdot 10^{-9}$	$1.394 \cdot 10^{-9}$
p66w	-3	4577	$2.88 \cdot 10^7$	265725	172514	$3.7 \cdot 10^8$	$2.500 \cdot 10^{-9}$	$4.507 \cdot 10^{-9}$	$1.469 \cdot 10^{-9}$
p66w	-2	3944	$9.84 \cdot 10^6$	142913	98932	$5.4 \cdot 10^{11}$	$6.215 \cdot 10^{-9}$	$5.380 \cdot 10^{-9}$	$1.602 \cdot 10^{-9}$
p66w	-1	3272	$1.1 \cdot 10^7$	144675	61944	$6.5 \cdot 10^8$	$6.397 \cdot 10^{-9}$	$3.835 \cdot 10^{-9}$	$1.722 \cdot 10^{-9}$
p66w	0	3041	$1.15 \cdot 10^7$	127329	53296	$1.9 \cdot 10^{10}$	$6.598 \cdot 10^{-9}$	$3.878 \cdot 10^{-9}$	$1.790 \cdot 10^{-9}$
p66w	1	3531	$9.53 \cdot 10^6$	168246	99902	$3 \cdot 10^{17}$	$5.963 \cdot 10^{-9}$	$4.381 \cdot 10^{-9}$	$1.277 \cdot 10^{-9}$
p66w	2	2826	$1.03 \cdot 10^7$	156235	67651	$1.15 \cdot 10^9$	$6.888 \cdot 10^{-9}$	$3.393 \cdot 10^{-9}$	$1.269 \cdot 10^{-9}$
p66w	3	2331	$4.76 \cdot 10^6$	58062	32083	$4.65 \cdot 10^{10}$	$9.171 \cdot 10^{-9}$	$9.991 \cdot 10^{-10}$	$6.224 \cdot 10^{-8}$
p66w	4	4179	$1.44 \cdot 10^7$	709783	118337	$1.32 \cdot 10^6$	$1.377 \cdot 10^{-8}$	$1.053 \cdot 10^{-8}$	$2.078 \cdot 10^{-9}$
p66v	-3	118.7	737.5	344.5	239.4	$9 \cdot 10^{26}$	$1.008 \cdot 10^{-9}$	$4.805 \cdot 10^{-10}$	$1.132 \cdot 10^{-8}$
p66v	-2	332.9	3329	699.3	656.9	38753	$9.607 \cdot 10^{-10}$	$1.528 \cdot 10^{-8}$	$6.787 \cdot 10^{-10}$
p66v	-1	303.3	12176	2189	2017	$1 \cdot 10^9$	$1.264 \cdot 10^{-9}$	$1.280 \cdot 10^{-9}$	$1.825 \cdot 10^{-7}$
p66v	0	1 (R=0)	$1.5 \cdot 10^6$	94823	68331	$1.32 \cdot 10^9$	$6.353 \cdot 10^{-9}$	$1.959 \cdot 10^{-8}$	$1.460 \cdot 10^{-9}$
p66v	1	136.2	274.5	213.7	44.7	74465	$6.078 \cdot 10^{-10}$	$3.746 \cdot 10^{-9}$	$8.708 \cdot 10^{-8}$
p66v	2	122.1	149.4	63.6	10.8	8592	$8.820 \cdot 10^{-10}$	$1.023 \cdot 10^{-8}$	$3.298 \cdot 10^{-7}$
p66v	3	100.6	88.7	35.2	5.1	8115.5	$1.175 \cdot 10^{-9}$	$1.261 \cdot 10^{-8}$	$4.553 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 2 : Widerstände der p66 Proben.

Die Widerstände sind hier mit einigen hundert kΩ bis zu MΩ deutlich größer als bei den p53 Proben. Eine Ausnahme bildet die Probe p66w, die im selben Bereich liegt wie p53b. Die Kapazitäten sind hier deutlich kleiner als bei p53 Proben, sie liegen im nF Bereich. Wieder fällt p66w aus dem Rahmen mit C3 bis zu 455 nF. Die Gründe für dieses Verhalten dürfte, wie oben gesagt, langsames Aufdampfen, sowie eine inhomogene GaAs-Oberfläche sein. Dies führt anscheinend zu einer geringeren Leitfähigkeit und variierendem Grenzflächenverhalten.

Man sieht deutlich, daß die Probe p66v eine sehr starke Variation des Widerstandes mit der Vorspannung aufweist. Die Grenzschichten beginnen also schon bei kleiner Spannung massiv Ladungsträger ins PTCDA zu injizieren. Eine eindeutige Zuordnung der Widerstände zu den Grenzschichten ist hier nur schlecht möglich, da alle im wesentlichen gleiches Verhalten zeigen. Aufgrund der Ergebnisse der p53 Proben wird jedoch auch hier angenommen, daß der größte Widerstand bei 0 V zur PTCDA-GaAs-Grenzschicht gehört. Auch die anderen Widerstände werden analog zu den p53 Proben zugeordnet.

Interessant ist die Tatsache, daß die Probe p66w ein sehr ausgeprägtes Gleichrichtverhalten zeigt, der Widerstand steigt zu negativen Vorspannungen sehr stark an. Hierbei ändert sich der größte Widerstand R1 relativ wenig, während R2 und R3 große relative Änderungen zeigen.

Die p182 und p122 Proben zeigen kein qualitativ neues Verhalten. Ihre Widerstands- und Kapazitätswerte zeigt die folgende Tabelle 3.

Probe	U [V]	R _s [Ω]	R ₁ [Ω]	R ₂ [Ω]	R ₃ [Ω]	R _p [Ω]	C ₁ [F]	C ₂ [F]	C ₃ [F]
p122a	-2	493	12071	92.7	25.1	1·10 ⁹	1.554·10 ⁻¹¹	1.445·10 ⁻⁸	2.082·10 ⁻⁷
p122a	-1.5	724	13529	3660	120	1.1·10 ⁶	1.604·10 ⁻¹¹	1.419·10 ⁻¹⁰	1.638·10 ⁻⁸
p122a	-1	1103	17016	5230	380.1	1.6·10 ⁷	1.622·10 ⁻¹¹	1.493·10 ⁻¹⁰	7.290·10 ⁻⁶
p122a	-0.5	1952	22850	6878	2381	3.2·10 ⁷	1.751·10 ⁻¹¹	2.116·10 ⁻¹⁰	1.064·10 ⁻⁶
p122a	0	2818	27251	12021	2192	1·10 ⁹	1.877·10 ⁻¹¹	1.805·10 ⁻¹⁰	1.828·10 ⁻⁷
p122a	0.5	2511	13174	5439	863.6	1·10 ⁹	2.212·10 ⁻¹¹	2.757·10 ⁻¹⁰	4.004·10 ⁻⁷
p122a	1	2727	7220	994.2	635.6	1·10 ⁹	3.189·10 ⁻¹¹	1.974·10 ⁻⁹	5.149·10 ⁻⁷
p122a	1.5	2307	3752	299.7	241.3	1·10 ⁹	4.614·10 ⁻¹¹	1.92·10 ⁻⁶	4.315·10 ⁻⁸
p122a	2	1721	2482	89.6	69.8	1·10 ⁹	4.832·10 ⁻¹¹	7.02810 ⁻⁶	1.435·10 ⁻⁷
p182b	-2	254550	2.89·10 ⁷	5.21·10 ⁶	2.40·10 ⁶	4·10 ⁷	5.051·10 ⁻¹¹	4.711·10 ⁻¹¹	1.005·10 ⁻¹¹
p182b	-1	228515	2.74·10 ⁷	6.48·10 ⁶	1.68·10 ⁷	9·10 ¹⁷	1.556·10 ⁻¹⁰	1.045·10 ⁻¹¹	5.181·10 ⁻¹¹
p182b	0	230699	7.20·10 ⁷	9.55·10 ⁶	5.04·10 ⁶	2.09·10 ⁸	1.816·10 ⁻¹⁰	9.799·10 ⁻¹¹	1.076·10 ⁻¹¹
p182b	1	314920	3.58·10 ⁶	6.09·10 ⁶	1.21·10 ⁶	5.21·10 ⁸	1.961·10 ⁻¹⁰	4.218·10 ⁻¹⁰	1.481·10 ⁻¹¹
p182b	1.5	77057	665703	3.4·10 ⁶	13659	7.2·10 ²³	1.837·10 ⁻¹¹	1.437·10 ⁻¹⁰	7.848·10 ⁻¹¹

Tabelle 3 : Widerstände von p122 und p182 Proben.

Die Kapazitäten der p182 Probe liegen hier konstant sehr niedrig, bei einigen 10 pF, während die p122 Probe eine Kapazität im pF Bereich aufweist, während die andere im nF Bereich liegt. Die Widerstände liegen bei den p122 Proben wieder im Bereich der p53 Proben. Die P182 Proben haben deutlich höhere Widerstände und kommen den p66 Proben in ihrer Leitfähigkeit nahe. Die niederen Kapazitäten sind auf die geringe Ladungsträgerdichte zurückzuführen. Das eigenartige Verhalten der p182 Probe ist wahrscheinlich in der zu geringen Schichtdicke begründet.

Die starke Variation der Serienwiderstände ist auf Fehler in der Anpassung der Daten zurückzuführen, da bei p182 und p122 Proben die Anpassung sehr schwierig war.

Die Zuordnung ist wieder R1 zu PTCDA-GaAs-Grenzschicht und R2 zu Au-PTCDA. Besonders bei p122a spricht dafür, daß R3 bei 0 V deutlich kleiner ist als R2, was erwartet wird, da die PTCDA-Schicht leitfähiger sein sollte als ihre Grenzschicht mit dem Metall.

In Tabelle 4 folgt noch eine Auflistung der Spannungsaufteilung über den verschiedenen Grenzschichten bei verschiedenen Proben. (Gesamtspannung = 1)

Probe	Vorspannung	PTCDA-GaAs, p	Au-PTCDA, q	PTCDA-Schicht, r	Serienwiderstand
p53b	-1 V	0.980	0.008	0.005	0.007
p53b	-0.5 V	0.517	0.475	0.001	0.007
p53b	0 V	0.902	0.095	0.002	0.001
p53b	0.5 V	0.869	0.013	0.007	0.111
p53b	1 V	0.495	0.480	0	0.457

Probe	Vorspannung	PTCDA-GaAs, p	Au-PTCDA, q	PTCDA-Schicht, r	Serienwiderstand
p66w	-4 V	0.982	0.009	0.008	0.001
p66w	-2 V	0.976	0.014	0.009	0.001
p66w	0 V	0.984	0.011	0.004	0.001
p66w	2 V	0.978	0.015	0.006	0.001
p66w	4 V	0.945	0.046	0.008	0.001
p66v	-3 V	0.512	0.239	0.166	0.082
p66v	-1 V	0.730	0.131	0.121	0.018
p66v	0 V	0.902	0.057	0.041	-
p66v	1 V	0.410	0.319	0.067	0.204
p66v	3 V	0.386	0.153	0.022	0.436
p66d	-2 V	0.989	0.009	0.001	0.001
p66d	-1 V	0.991	0.005	0.003	0.001
p66d	0 V	0.980	0.011	0.008	0.001
p66d	1 V	0.963	0.023	0.013	0.001
p66d	2 V	0.996	0.003	0.0009	0.0001
p122a	-2 V	0.952	0.007	0.002	0.039
p122a	-1 V	0.717	0.220	0.016	0.046
p122a	0 V	0.615	0.271	0.050	0.064
p122a	1 V	0.624	0.085	0.055	0.236
p122a	2 V	0.569	0.021	0.016	0.395
p182b	-2 V	0.786	0.142	0.065	0.007
p182b	-1 V	0.538	0.127	0.330	0.004
p182b	0 V	0.829	0.110	0.058	0.003
p182b	1 V	0.320	0.544	0.108	0.028

Tabelle 4 : Spannungsaufteilung in den Proben

Mit diesen Daten ist es möglich die Aufteilung der Spannungsabfälle über die einzelnen Schichten der Proben in der Auswertung von Kapazitäts-Spannungs- und Strom-Spannungs-Kennlinien zu berücksichtigen.

5.2 Auswertung der Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Eine Auswertung erfolgt nur für die Proben, bei denen die Annahme gerechtfertigt scheint, daß nur die Verarmungszonen im PTCDA zur Spannungsabhängigkeit der Kapazität beitragen. Nach einer Abschätzung mit Gl. (2-20) und den bekannten Materialdaten, ist die Kapazität der Raumladungszone im GaAs minimal $6 \cdot 10^{-7}$ F/cm². Dies sollte für die Proben der Charge p66 tatsächlich deutlich größer sein als die gemessenen Kapazitäten, lediglich die p53 Proben kommen in diese Größenordnung der Kapazität. Da deren Verhalten jedoch durch das Modell sehr gut beschrieben wird, wurde auch hier die RLZ im GaAs nicht berücksichtigt.

Weiterhin sollte jeweils nur eine der beiden Raumladungszonen die Kapazität der Probe bestimmen, da jeweils eine RLZ vergrößert wird und eine abgebaut. Die vergrößerte Verarmungszone sollte also eine deutlich größere Kapazität haben als die im Abbau befindliche. Beide sind seriell angeordnet. Daher sollte die große Verarmungszone nicht bestimmend für die Kapazität sein.

Es zeigt sich jedoch in den Impedanzmessungen, daß diese Annahme nicht immer gerechtfertigt ist. Die p66 Proben zeigen zum Teil gleiche Kapazitäten für beide Raumladungszonen. In den C-U-Kurven ist zu sehen, daß die Kapazität nicht symmetrisch über der Spannung verläuft, es bestimmt also eine RLZ das Verhalten über den ganzen Spannungsbereich zumindest stark mit.

Trotzdem soll in den Fällen, wo die Anpassung möglich ist, eine quantitative Auswertung der C-U-Messungen durchgeführt werden.

Unter der Annahme, daß die Kapazitätsvariation nur in der PTCDA-Schicht stattfindet, kann aus der C-U-Kurve die Ladungsträgerdichte im PTCDA ermittelt werden.

Für negative Vorspannungen wird die Kapazität nach dem vorgeschlagenen Bandverlauf durch den Metall-Halbleiter-Kontakt bestimmt. Die Spannung die über der MS-Grenzschicht abfällt, wird aus der äußeren Spannung und den Ergebnissen der Impedanzmessung ermittelt.

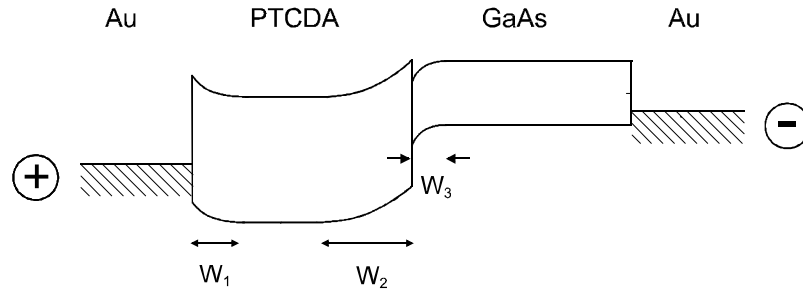


Abb. 5.7 Bandverlauf bei negativer Vorspannung

Da die Kapazitätsdichte nach (2-29) von der Wurzel von $1/U$ abhängt (für konstante Dotierungskonzentration), erwartet man in einer Auftragung $1/C^2$ über U eine Gerade. Sie ist gegeben durch

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(U_{bi} - U_1 - kT/q_e)}{q\epsilon_0\epsilon_1 N_D} \quad (5-3)$$

$U_1 = q \cdot U$ ist die tatsächlich über der Grenzschicht abfallende Spannung .

Daraus folgt für die Donatordichte N_D

$$N_D = \frac{2}{q_e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m} \quad (5-4)$$

wobei m die Steigung der Geraden in der $1/C^2$ über U Auftragung ist. Es ist zu beachten daß die Meßdaten Kapazitäten liefern, in den Formel jedoch die Kapazitätsflächendichte auftritt. Man muß also jeweils die Probenfläche bei der Auswertung berücksichtigen.

Für die Bandverbiegung in der RLZ ergibt sich

$$U_{bi} = b \cdot \frac{1}{2} \cdot q_e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot N_D + \frac{kT}{q_e} \quad (5-5)$$

b ist der U-Achsenabschnitt.

Für positive Vorspannungen sollte die Kapazität maßgeblich durch die PTCDA-GaAs Grenzschicht bestimmt werden. Für einen Halbleiter-Hetero-Kontakt erhält man nach (2-24)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \cdot [\epsilon_1 \cdot N_D + \epsilon_2 \cdot N_A] \cdot (U_{bi} - U_2)}{q_e \cdot N_D \cdot N_A \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2} \quad (5-6)$$

$U_2 = p \cdot U$ ist auch hier die über der Grenzschicht abfallende Spannung. Wiederum läßt sich die Donatorkonzentration N_D aus der Steigung m bestimmen. Hier gilt

$$N_D = \frac{2}{q_e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot m \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \epsilon_1}{q_e \cdot N_A \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot m}\right)} \quad (5-7)$$

Für die Bandverbiegung erhält man aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Spannungsachse

$$U_{bi} = \frac{b \cdot q_e \cdot N_D \cdot N_A \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{2 \cdot [\epsilon_1 \cdot N_D + \epsilon_2 \cdot N_A]} \quad (5-8)$$

Die verwendeten Materialdaten sind hier noch einmal kurz zusammengestellt :

Dielektrizitätszahl von GaAs	$\epsilon_2 = 13.1$
Dielektrizitätszahl von PTCDA	$\epsilon_1 = 1.9$
Akzeptorkonzentration von GaAs	$N_A = 2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$

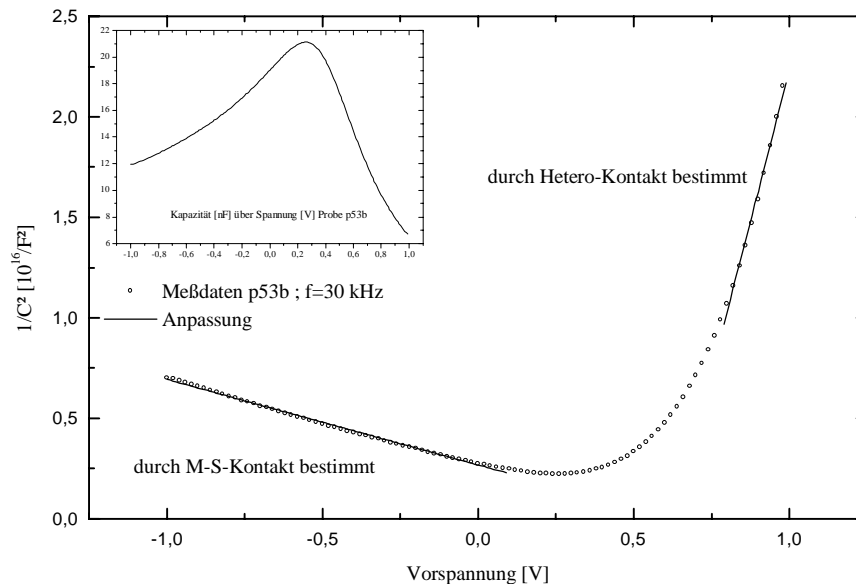


Abb. 5.8 $1/C^2$ über U ; Probe p53b. Inset :Kapazitäts-Spannungs-Messung

Abbildung 5.8 zeigt ein Kapazitäts-Spannungs-Diagramm der Probe p53b (Inset). Aus Zeitgründen konnte hier nur eine Probe untersucht und ausgewertet werden. Es wurden Messungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, von denen jedoch nicht alle auswertbar waren, da die Brücke vor allem bei niederen Frequenzen oft nicht abgleichbar war oder das Signal zu klein war. Der symmetrische Verlauf entspricht dem erwarteten Ergebnis.

Im Hauptbild ist eine Auftragung $1/C^2$ über U mit den Anpassungsgeraden gezeigt. Für geringe Spannungsbeträge weicht die Kurve vom linearen Verhalten ab. Dies wird dadurch erklärt, daß hier beide Grenzschichten noch stark mit der Spannung variieren und deshalb das Modell einer Grenzschicht versagt. Man sieht deutlich, daß die negative Seite (M-S-Kontakt) flacher verläuft als die positive, sich die Raumladungszonenbreite hier also weniger mit der Spannung ändert. Die Asymmetrie könnte von Grenzflächenzuständen herrühren, die die Kurve entlang der Spannungsachse verschieben. Die Tabelle 5 faßt die ermittelten N_D und U_{bi} Werte zusammen. Es wurde ein mittleres $p=0.75$ für positive Spannungen, ein $q=0.2$ für negative angenommen. Dies sind Mittelwerte aus den Impedanzmessungsergebnissen.

Frequenz [kHz]	N_D [10^{24} m^{-3}] MS	U_{bi} [V] MS	N_D [10^{24} m^{-3}] Hetero	U_{bi} [V] Hetero
1.395	1.45	0.13	0.111	0.5
13.8	1.35	0.13	0.243	0.47
30	0.968	0.10	0.262	0.47
66.6	1.27	0.18	0.253	0.45

Tabelle 5 : C-U-Auswertung an Probe p53b

Die Werte für das eingebaute Potential liegen in etwa im erwarteten Bereich. M. Möbus bestimmte die Ladungsträgerdichte in PTCDA zu $5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ (Elektronen) [Möb2]. Dieser Wert wurde ebenfalls mit Kapazitäts-Spannungs-Messungen erhalten, allerdings bei niedrigen Frequenzen (1-10 Hz) und an einer Au-PTCDA-ITO Probe. Forrest dagegen geht von einer Löcherdichte von $5 \cdot 10^{20}$ aus [For1],[For2], die an Au-PTCDA-Ti mittels C(U) Messungen erhalten wurde. Die systematischen Unterschiede der Ladungsträgerdichten zwischen Auswertung bei positiver und negativer Spannung deuten darauf hin, daß entweder die Aufteilung der Spannungen noch nicht genau stimmt, oder der Einfluß der nicht berücksichtigten Grenzschicht doch erheblich ist.

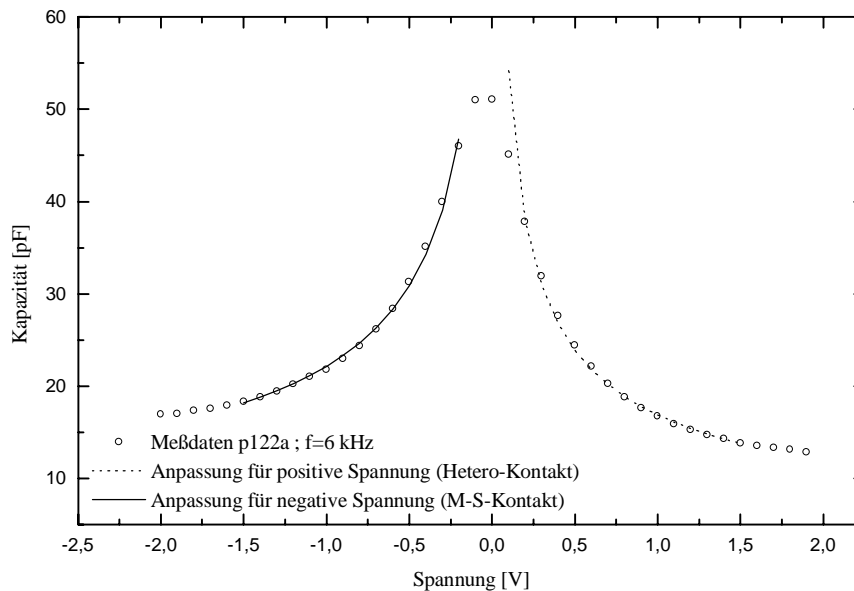


Abb. 5.9 Auftragung Kapazität über Spannung ; Probe p122a

Die Proben der Charge p122 zeigen ein qualitativ gleiches, symmetrischeres Verhalten. Auch hier passen die Ergebnisse gut in das Modell. Jedoch sind die absoluten Kapazitäten um einen Faktor 1000 kleiner als bei den p53 Proben. Dies ist auf die geringe Ladungsträgerdichte zurückzuführen. Abbildung 5.9 zeigt eine C über U Auftragung der Probe p122a mit der Anpassung an die Meßdaten. Auch hier zeigt sich die Abweichung vom Modell für kleine Spannungen, wo noch beide Grenzschichten einen Einfluß auf das Kapazitätsverhalten der Probe haben.

Auch hier wurde die Auswertung für verschiedene Frequenzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Frequenz [kHz]	$N_D [10^{18} \text{ m}^{-3}]$ MS	U_{bi} [V] MS	$N_D [10^{18} \text{ m}^{-3}]$ Hetero	U_{bi} [V] Hetero
6	3.05	-0.021	10.0	0.002
20	3.42	-0.011	12.0	0.053
62	3.60	0.009	13.8	0.183
200	5.3	0.141	15.2	0.503

Tabelle 6 : C-U-Auswertung der Probe p122a

Die p122 Proben haben eine deutlich niedrigere Ladungsträgerdichte als die p53 Proben. Der Grund hierfür ist noch unklar. Weiterhin ist die Bandverbiegung minimal, was mit dem Ergebnis der Photospannungsmessungen übereinstimmt, da die p122 praktisch keine Photospannung aufweisen. Die stete Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und der Bandverbiegung mit der Frequenz könnte eine Folge der Umbesetzung vorhandener Grenzflächenzustände sein. Auch hier tritt eine systematische Differenz der Ladungsträgerdichten zwischen positiver und negativer Spannungsrichtung auf, sie ist jedoch geringer als bei den p53 Proben.

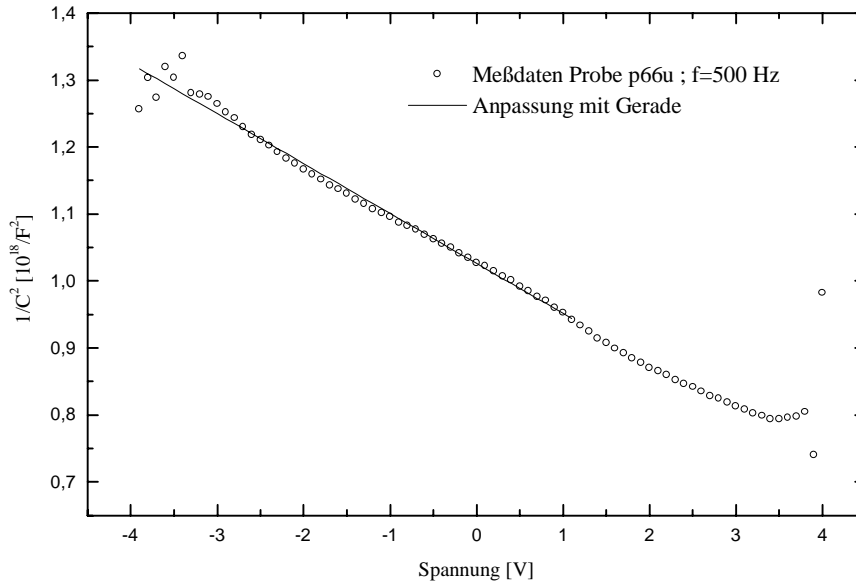


Abb. 5.10 Auftragung $1/C^2$ über Spannung; Probe p66u

Die Proben des Aufdampfanges vom 6.6.97 entsprechen in ihrem Verhalten dem Modell nur schlecht. Die Kennlinien sind stark unsymmetrisch und zeigen in der $1/C^2$ Auftragung weite Bereiche mit nichtlinearem Verhalten. Die Kurven sind zum Teil weit in positive Spannungsrichtung verschoben, bei hohen Frequenzen sind sie oft gar nicht mit dem Modell vereinbar. Hier wurden Messungen an verschiedenen Proben und bei mehreren Frequenzen durchgeführt, da viele Proben zur Verfügung standen. Die Messungen unterschieden sich jedoch zum Teil erheblich. Ein Beispiel ist in Abb. 5.10 gezeigt.

Die Auswertung war im allgemeinen nur für negative Spannungen möglich, für positive ist offensichtlich nicht nur eine der beiden Grenzschichten ausschlaggebend für das Verhalten der Probe.

Bei großen Spannungen wird die Messung instabil. Dieses Verhalten kommt daher, daß die Probe an den Rand ihres zulässigen Spannungsbereichs kam. Wurde die Spannung weiter erhöht, so wurden die Proben irreversibel geschädigt, vermutlich durch einen Durchbruch der PTCDA-Schicht.

Die ermittelten Donatorkonzentrationen und Bandverbiegungen stehen in Tabelle 7 :

Probe	Frequenz [kHz]	N_D [10^{22} m^{-3}] MS	U_{bi} [V] MS	N_D [10^{18} m^{-3}] Hetero	U_{bi} [V] Hetero
p66w	0.1	2.41	0.014	-	-
p66w	1	1.45	0.18	-	-
p66w	3	2.01	0.46	-	-
p66d	0.02	0.502	-0.018 (*)	-	-
p66d	0.1	2.06	-0.011 (*)	-	-
p66d	12.6	1.07	0.13	-	-
p66u	0.5	2.48	0.11	-	-
p66u	1.5	1.64	0.12	-	-
p66u	5	1.80	0.22	-	-
p66u	15.7	2.82	0.64	-	-
p182b	0.431	0.00134	0.05	0.011	0.07
p182b	0.925	0.00189	0.34	-	-

Tabelle 7 : C-U-Auswertung an p66 Proben.

Bei diesen Proben war eine Auswertung des positiven Kennlinienzweiges nicht möglich, da die Kapazität hier immer noch von der MS-Schicht dominiert wurde, sich also im $1/C^2$ Bild keine

zweite Gerade ergab. Auch hier ist zu sehen, daß sowohl Ladungsträgerkonzentration, als auch Bandverbiegung mit der Frequenz zunehmen. Es wurde für die Probe p66w ein q von 0.011 verwendet, für p66d war $q=0.008$ und für p66u wurde ein q von 0.1 angenommen, da hier keine Impedanzmessung vorlag. Die negativen Bandverbiegungen bei niederen Frequenzen der Probe p66d (*) sind vermutlich auf die bekannten Meßfehler der Brücke bei kleinen Frequenzen und großen Widerständen zurückzuführen.

Die p182 Proben zeigten ein ähnliches Verhalten wie die p66. Hier wurde nur die Probe p182b untersucht und eine Auswertung war nur bei niederen Frequenzen möglich. Die Ergebnisse sind in der Tabelle der p66 Proben enthalten. Die Ladungsträgerdichte ist hier um den Faktor 10^3 kleiner als bei den p66 Proben. Da nur 2 Messungen ausgewertet wurden und die Bandverbiegungen stark abweichen, sind sie nur sehr unzuverlässig.

Allgemein sind die Ladungsträgerdichten nur relativ ungenau bestimmt, da offensichtlich das Modell in manchen Fällen zu einfach ist. Die Diskrepanz zwischen MS- und Hetero-Kontakt-auswertung kann von Einflüssen der nicht berücksichtigten Grenzschicht herrühren, oder von einer unterschiedlichen Konzentration an Fallenzustände, die die Kapazität beeinflussen. Die Ladungsträgerdichte ist an der Heterogrenzschicht bei den p122, p182 Proben jeweils geringer als am MS-Kontakt. p66 Proben wurden in positiver Spannungsrichtung nicht ausgewertet, zeigen jedoch ähnliches Verhalten wie die p182 Proben. p53b weist eine höhere Trägerdichte am Heterokontakt auf. Die p53 Proben waren die einzigen untersuchten, bei denen die GaAs-Oberfläche vor dem Aufdampfen abgeheizt wurde. Möglicherweise erklärt sich hierdurch dieses unterschiedliche Verhalten.

Das Frequenzverhalten der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien kann mit der Annahme von Fallenzuständen an den Grenzschichten erklärt werden :

Eine äußere Wechsellspannung verschiebt das Fermi-niveau periodisch. Durch diese Verschiebung kann eine Umbesetzung der Fallenzustände erfolgen, wenn das Fermi-niveau in energetischer Nähe der Fallen liegt. Diese Umladung der Fallen hat zwei Effekte. Zum einen wird die Anzahl der Ladungsträger, die an der Umbesetzung teilnehmen von der Frequenz der äußeren Spannung abhängen. Je niedriger die Frequenz, desto höher die Zahl der umgeladenen Fallen. Die Kapazität wird also von der Frequenz abhängig. Sie wird mit steigender Frequenz kleiner. Dies wird in den Messungen tatsächlich beobachtet. Zum anderen wird die Kapazität mit steigender Frequenz immer

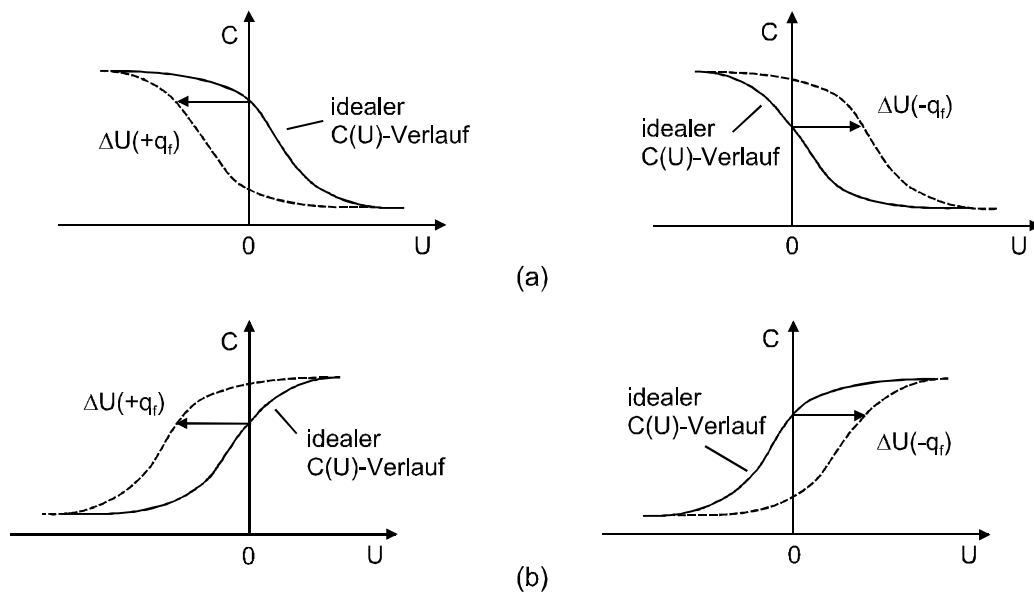


Abb. 5.11 Verschiebung der C-U-Kennlinien durch Fallenzustände bei hoher Frequenz (nach [Sze1])
 (a) p-Halbleiter mit positiv bzw. negativ geladenen Fallenzuständen
 (b) n-Halbleiter entsprechend

weniger mit der Spannung variieren. Ausserdem stellen die Ladungsträger, die z.B. die Fallen in einer Grenzschicht besetzen, eine zusätzliche Ladungsmenge dar. Sie verändern, je nach Polung, die Größe der Verarmungszone, und damit auch die Kapazität [Sze1]. Dadurch wird bei einer bestimmten äußeren Spannung eine Kapazität erreicht, die sonst bei entsprechend kleinerer oder größerer Spannung gegeben wäre. Die C(U)-Kurve wird also entlang der Spannungsachse verschoben. Dies ist in Abb. 5.11 für n- und p-Halbleiter mit Fallenzuständen unterschiedlicher Ladung demonstriert (nach [Sze1]).

Ist die Kapazität der einen Grenzschicht C_1 und die der anderen C_2 , so erwartet man für hohe Frequenzen einen Gesamtwert der Kapazität $1/C_{\text{ges}}=1/C_1+1/C_2$, der näherungsweise spannungsunabhängig ist. Dies wird in den Messungen auch beobachtet.

In der Halbleiterspektroskopie wird dieser Effekt zur Untersuchung von tiefen Störstellen genutzt. Hierbei wird mit einem Spannungspuls das Fermi-niveau über das Niveau der Fallenzustände geschoben und anschließend mit einer Wechselfspannung die Kapazität gemessen (Deep Level Transient Spectroskopie, DLTS). Hierzu ist jedoch wenigstens ein Ohmscher Kontakt von Nöten, um die Eigenschaften des anderen Kontaktes zu untersuchen. Außerdem dürfen keine flachen Fallen vorhanden sein, die mit der Detektionswechselfspannung bereits umgeladen werden. Sie würden das Meßergebnis dominieren. Da diese Bedingungen in den hier verwendeten Proben nicht gegeben sind konnte eine solch detaillierte Untersuchung nicht durchgeführt werden.

Weiterhin können Nichtlinearitäten in der $1/C^2$ über U-Auftragung von einer nicht konstanten Dotierungskonzentration im PTCDA kommen. In diesem Fall ergibt sich keine Gerade mehr. Das Dotierungsprofil kann nach

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r} \left[-\frac{1}{d(1/C^2)/dU} \right] \quad (5-9)$$

berechnet werden. Da jedoch in diesem Fall nicht geklärt werden konnte, woher die Abweichungen vom Modell kommen und diese außerdem von Probe zu Probe verschieden waren, konnte auch keine Auswertung nach dieser Methode erfolgen.

5.3 Auswertung der Strom-Spannungs-Kennlinien

Die Strom-Spannungs-Charakteristiken der Proben können Aufschluß darüber geben, ob das angenommene Modell des Bandverlaufs richtig ist. Zur Interpretation werden wieder die Au-PTCDA-Grenzschicht, die PTCDA-GaAs-Grenzschicht, sowie die PTCDA-Schicht selbst herangezogen. Die Au-GaAs-Grenzschicht wird wiederum nicht berücksichtigt. Ebenso wird der Leitcarbonkontakt auf den Goldelektroden als Ohmscher Kontakt betrachtet, was aus Testmessungen an den Au-PTCDA-Au-Proben bestätigt wurde.

Die GaAs-Schicht hat durch ihre hohe Dotierung einen sehr kleinen Widerstand ($\approx 0.01 \Omega$ [Sch1]). Außerdem fließt dort in sehr guter Näherung ein reiner Löcherstrom. Sie spielt also keine Rolle.

Über die Majoritätsladungsträger im PTCDA werden verschiedene Angaben gemacht. Während Forrest et al. von einer Löcherleitung im organischen Material ausgehen [For1], ergaben Untersuchungen von Karl und Mitarbeitern eine n-Dotierung des PTCDA [Mar1]. Da das in dieser Arbeit verwendete PTCDA aus der Arbeitsgruppe Karl stammt, wurde zunächst von einer n-Dotierung ausgegangen.

Je nach Leitungstyp des PTCDA werden unterschiedliche Barrieren entscheidend für den Stromtransport. Dies soll an dem angenommenen Bandverlaufsschema erläutert werden. Die Betrachtung soll nun zuerst bei positiver äußerer Spannung erfolgen (Abb. 5.12 rechts).

Im Falle eines Elektronentransports im PTCDA wäre der Strom begrenzt durch die Barriere für Elektronen am MS-Kontakt. Weiterhin wäre eine kleine Barriere an der Heterogrenzschicht zu

berücksichtigen. Da im GaAs Löchertransport vorherrscht würden entweder Elektronen und Löcher in der Grenzschicht rekombinieren (Rekombinationsfall) oder jeweils Minoritätsladungsträger injiziert werden und im PTCDA bzw. GaAs-Bulk rekombinieren (Diffusionsfall). Das Modell von Perlman und Feucht [Per1] ist prinzipiell in der Lage beide Fälle durch einen Idealitätsfaktor zu berücksichtigen.

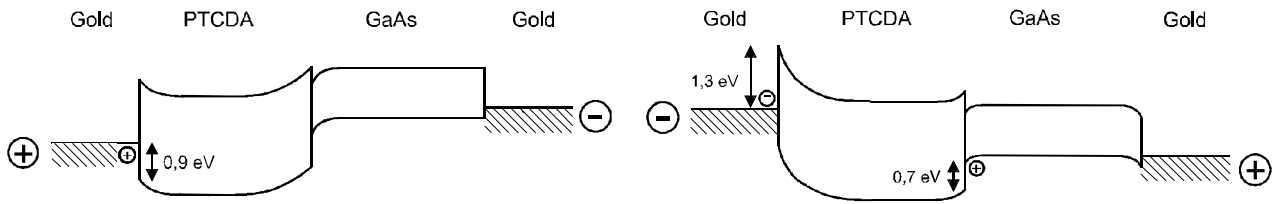


Abb. 5.12 Bandverlauf bei positiver und negativer äußerer Spannung

Im Falle eines Löchertransports wäre die Barriere für Löcher an der Heterogrenzschicht entscheidend. Weiterhin deutet die Lage des Fermi-niveaus die Schuhmacher [Sch1] angenommen hat und die in Einklang mit ihren Messungen stand, auf eine n-Dotierung hin, so daß Löcher eventuell Minoritäten wären. Da man im organischen Material jedoch von langsameren Rekombinationsprozessen ausgeht (10^{-6} s Lebensdauer) [For2], wäre eine Minoritätsleitung eventuell möglich. Ist das PTCDA jedoch p-dotiert, so läge das Fermi-niveau im PTCDA deutlich tiefer und die Ergebnisse der UPS-Messungen von Karl [Möb1] wären nicht vereinbar mit dem Energieniveau-Modell.

Bei negativer äußerer Spannung wäre für einen Elektronentransport die Diskontinuität des untersten unbesetzten Energieniveaus im PTCDA und des LB im GaAs an der Heterogrenzschicht und der Bandversatz am MS-Kontakt entscheidend. Außerdem müßten die Elektronen an der Heterogrenzschicht aus dem GaAs injiziert werden. Dort wird jedoch nur eine geringe Elektronendichte an der Grenzschicht erwartet.

Bei Löcherleitung wäre die Barriere an der Heterogrenzschicht bestimmend, die sich aus Bandverbiegung und Bandversatz zusammensetzt.

Die Auswertung der Kennlinien erfolgt mit 3 Modellen, die die Messungen gut beschreiben. Bei sehr kleinen Spannungen eine lineare Anpassung, bei kleinen Spannungen das Modell der thermoionischen Emission (exponentieller Verlauf) und bei großen Spannungen das Modell des raumladungsbegrenzten Stromflusses (quadratischer Verlauf). Wiederum wird für jede betrachtete Grenzschicht die Spannung, die über ihr abfällt, aus der Gesamtspannung und den Aufteilungskoeffizienten p, q, r aus der Impedanzmessung berechnet.

5.3.1 Benötigte Formeln

Die lineare Anpassung liefert nach dem Ohmschen Gesetz eine Leitfähigkeit σ nach

$$\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta U} \quad (5-10)$$

Sie ist also gegeben als Steigung der Kennlinie für kleine Spannungen.

Das Modell der thermoionischen Emission liefert nach (2-21) eine Spannungsabhängigkeit der Stromdichte von

$$J_n = \left(A^* \cdot T^2 \exp\left[-\frac{q\phi_B}{kT}\right] \right) \left(\exp\left[\frac{qU}{kT}\right] - 1 \right) \quad (5-11)$$

Für die Auswertung wurde der Schottky-Effekt am MS-Kontakt vernachlässigt. Die Auswertung erfolgte dann nach der Form

$$I = a \cdot [\exp(bU) - 1] \quad (5-12)$$

mit Koeffizienten a und b :

$$a = A^* \cdot T^2 \cdot A \cdot e^{-\frac{q \cdot \phi_B}{k \cdot T}} \quad (5-13)$$

$$b = \frac{qp}{nkT} \quad (5-14)$$

Benutzte Konstanten :

A : Probenfläche

T : Temperatur

A^* : Effektive Richardson Konstante (10^5 A/m²K² nach [For5])

p : Anteil der Gesamtspannung der über der Grenzschicht abfällt

n : Idealitätsfaktor

ϕ_B : Barrierenhöhe

Es folgt für die Barrierenhöhe :

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \frac{a}{A^* T^2 A} \quad (5-15)$$

$$\frac{p}{n} = \frac{bkT}{q} \quad (5-16)$$

Das Verhältnis p/n ergibt sich zu

Da p aus der Impedanzmessung abgeschätzt wird, kann n ermittelt werden.

Die Anpassung im Bereich des raumladungsbegrenzten Stromflusses erfolgt nach dem Child-Langmuir Gesetz :

$$j = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (5-17)$$

d ist die Dicke der organischen Schicht.

Die Anpassung erfolgte nach der Form

$$I = a(U - U_0)^2 + c \quad (5-18)$$

Hierbei ist U_0 die konstante Spannung, die an den anderen spannungsunabhängigen Teilwiderständen der Probe abfällt, c ist ein Parameter der von Schuhmacher eingeführt wurde, um einen Offset der Kurven auszugleichen, dessen Ursprung nicht klar war. In dieser Arbeit wurde er zwar verwendet, blieb jedoch stets unbedeutend klein gegen den Term $a \cdot U_0^2$. Aus der Anpassung läßt sich die Beweglichkeit bestimmen zu

$$\mu = \frac{a \cdot d^3}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot A} \quad (5-19)$$

Die Näherung eines konstanten Stromabfalles ist sicherlich eine starke Näherung, die nur über einen kleinen Spannungsbereich gültig ist. Es erwies sich jedoch als schwierig die Spannungaufteilung als Faktor $q \cdot U$ zu berücksichtigen, ohne zusätzlich den konstanten Anteil U_0 zu verwenden.

5.3.2 Auswertung der Leitfähigkeiten für kleine Spannungen

Die lineare Kennlinie für sehr kleine Spannungen kann durch freie Ladungsträger erklärt werden, die in der Probe vorhanden sind und nicht durch eine Grenzschicht injiziert werden müssen. Es wurden unbeleuchtete Kennlinien sowie beleuchtete aufgenommen. Durch Lichteinstrahlung werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt, die Leitfähigkeit sollte zunehmen.

An den p66 Proben wurden jeweils abgedunkelt und bei Raumlicht U-I-Kennlinien aufgenommen. An p53b wurde eine wellenlängenselektiv während der Strom-Spannungs-Messungen beleuchtet. An den p2411 Proben wurde eine Temperaturreihe aufgenommen. Die Ergebnisse aller Leitfähigkeitsauswertungen stehen in Tabelle 8.

Probe	Leitfähigkeit [S]	Probe	Leitfähigkeit [S]	Probe	Leitfähigkeit [S]
		p66y (d)	$1.25 \cdot 10^{-7}$	p182b (d)	$2.02 \cdot 10^{-7}$
p53b (rl)	$7.169 \cdot 10^{-5}$	p66x (d)	$1 \cdot 10^{-5}$	p182a (d)	$1.63 \cdot 10^{-7}$
p53g (rl)	$1.89 \cdot 10^{-4}$	p66s (d)	$1.04 \cdot 10^{-7}$		
p53e (rl)	$1.1 \cdot 10^{-4}$	p66v (d)	$8.4 \cdot 10^{-7}$	p2411 (d 295)	$4.2 \cdot 10^{-7}$
p53c (rl)	$1.366 \cdot 10^{-4}$	p66y (rl)	$2.6 \cdot 10^{-7}$	p2411 (d 220)	-
p53f (rl)	$1 \cdot 10^{-4}$	p66x (rl)	$2.03 \cdot 10^{-6}$	p2411 (d 160)	$1.42 \cdot 10^{-8}$
		p66s (rl)	$1.04 \cdot 10^{-7}$	p2411 (d 100)	$6.77 \cdot 10^{-9}$
p53g (d)	$5 \cdot 10^{-5}$	p66v (rl)	$5.8 \cdot 10^{-7}$		
p53g (400)	$6.4 \cdot 10^{-5}$			p122a (d)	$6.19 \cdot 10^{-6}$
p53g (500)	$5 \cdot 10^{-5}$	p1311b (d)	$3.74 \cdot 10^{-6}$		
p53g (650)	$1.39 \cdot 10^{-4}$	p1311a (d)	$6.47 \cdot 10^{-8}$	p104d (d)	$1.25 \cdot 10^{-7}$
		p1311d (d)	$1.85 \cdot 10^{-7}$	p104a (d)	$3.66 \cdot 10^{-7}$
		p1311c (d)	$1.44 \cdot 10^{-5}$	p104f (d)	$4.6 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8 : Auswertung der Leitfähigkeit an der Probe p53g.

(d) Dunkelmessung

(rl) Raumlicht

(400) Monochromatisch beleuchtet mit $\lambda=400$ nm, Spalt am Monochromator = 1 mm

(d 220) Dunkelmessung bei 220 K

Man sieht deutlich die Zunahme der Leitfähigkeit bei p53g bei Beleuchtung mit 400 und 650 nm Wellenlänge. Bei 500 nm zeigt sich keine Änderung. Die Änderung bei 650 nm ist größer als bei 400 nm, da die Lampe dort eine höhere Intensität aufweist. Es werden also Ladungsträger im PTCDA erzeugt, obwohl keine Photospannung meßbar ist. Sie erhöhen die Leitfähigkeit bei Beleuchtung.

Die p66 Proben zeigen keine eindeutige Korrelation der Leitfähigkeit mit der Beleuchtung im Bereich kleiner Spannungen. Allerdings ist hier der lineare Anteil der U-I-Kennlinie nur sehr kurz und die Auswertung recht ungenau. Außerdem verschiebt sich durch die auftretende Photospannung der Nullpunkt des Stromes auf der Spannungsachse, so daß nicht immer genau derselbe Bereich verglichen werden kann. Eine genaue Korrelation zum Probenaufbau konnte nicht erkannt werden

Die Proben der p66 Charge haben, wie schon in der Impedanzmessung gesehen, eine wesentlich kleinere Leitfähigkeit als die p53er. Die Proben p104 zeigen eine ähnlich kleine Leitfähigkeit wie die p66er. Wiederum scheint die hohe Ordnung der PTCDA-Schicht in den p53 Proben die Unterscheidung von den anderen Chargen zu verursachen. Von den p122 Proben war nur die Kennlinie der p122a auswertbar, die anderen Proben unterscheiden sich qualitativ stark von allen anderen Messungen. Dies liegt wiederum in der niedrigen intrinsischen Ladungsträgerkonzentration begründet, die den linearen Anteil verursacht.

Die Anpassungen an die verschiedenen Modelle sind im folgenden jeweils an der Probe p53g dargestellt um den direkten Vergleich der Spannungsbereiche zu ermöglichen. Abb. 5.13 zeigt die Anpassung der U-I-Kennlinie. Aus Gründen der Übersicht wurde nur jeder 4.Meßpunkt dargestellt.

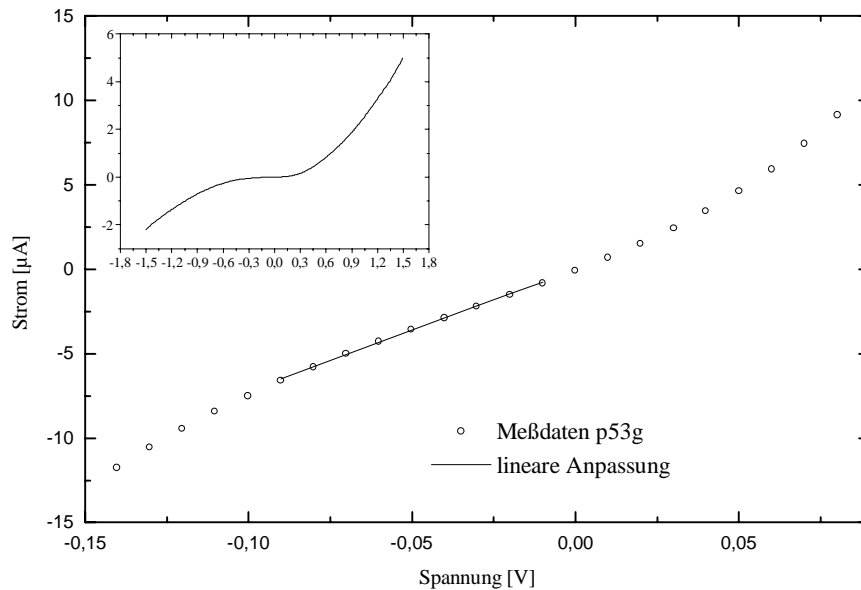


Abb. 5.13 Lineare Anpassung der U-I-Kennlinie für kleine Spannungen

An der Probe p53g sieht man sehr gut die Variation des linearen Kennlinienanteils bei verschiedener Beleuchtung (Abb. 4.14). Die im PTCDA erzeugten Ladungsträger erhöhen die Leitfähigkeit. Die Lichtintensität ist größer, je größer der Monochromatorspalt ist, der Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Dieses Verhalten war bei allen Proben zu beobachten, jedoch nicht immer so stark ausgeprägt. Dies lag vermutlich an der guten Schichtqualität der p53 Proben.

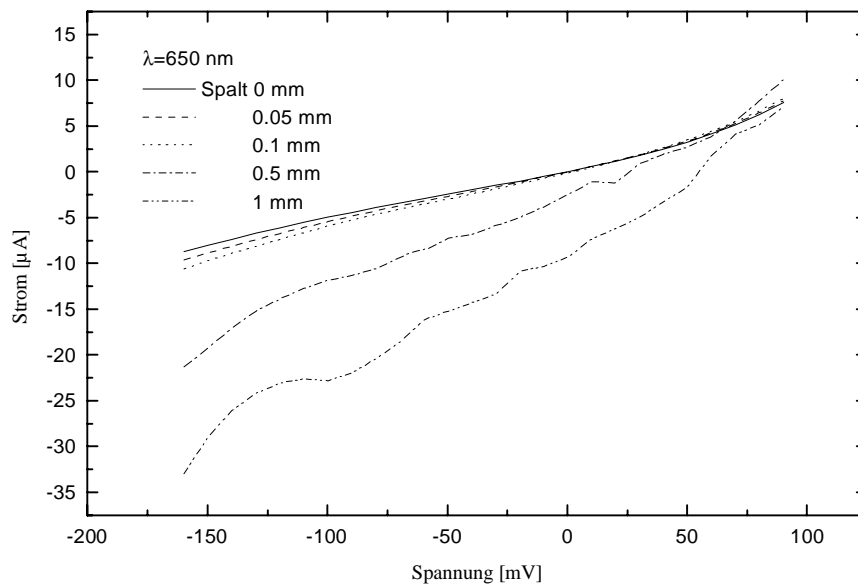


Abb. 5.14 linearer Kennlinienanteil der Probe p53g bei Beleuchtung

Die Schwankungen des Stromes bei großem Spalt des Monochromators, also bei hoher Lichtintensität sind auf das Rauschen der Lichtstärke zurückzuführen. Durch ständiges Nachzünden der Bogenlampe und durch Konvektion im Wasserfilter schwankte die Lichtintensität teils erheblich. Man erkennt weiterhin gut den Versatz der Kennlinie auf der Spannungsachse durch die Photospannung.

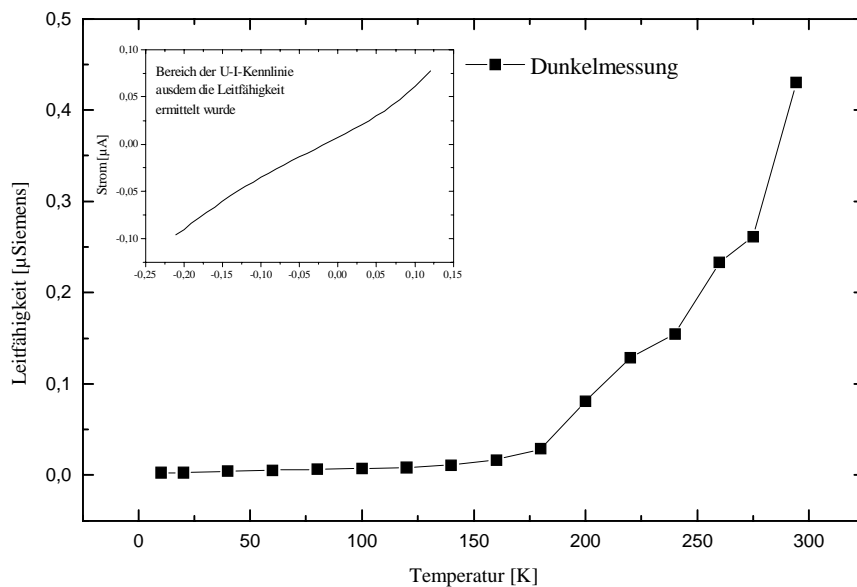


Abb. 5.15 Temperaturgang der Leitfähigkeit p2411e

Der Temperaturgang der Leitfähigkeit der Probe p2411 ist in Abbildung 5.15 zu sehen. Eine Aktivierung von Ladungsträgern aus Störstellen ließe eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erwarten. Die Messungen folgen diesem Verlauf jedoch nicht. Wahrscheinlich spielt der Temperaturverlauf der Beweglichkeit ebenfalls eine Rolle. Um komplexere Modelle anpassen zu können ist die Qualität der Messung jedoch zu schlecht. Weitere Messungen konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

Die lineare Kennlinie läßt sich sowohl bei Elektronenleitung im PTCDA als auch bei Löcherleitung erklären. Jedoch muß in jedem Fall die Bandverbiegung an einer Grenzschicht überwunden werden. Für Elektronen die an der MS-Grenzschicht für negative Spannung, die an der Heterogrenzschicht bei positiver Spannung. Für Löcher ist jeweils die andere Grenzschicht relevant. Wäre also eine der Bandverbiegungen sehr groß, so sollte die Ladungsträgersorte, die diese überwinden muß nicht zu einem linearen Kennlinienanteil bei sehr kleinen Spannungen beitragen. Außerdem stehen für die Löcher im PTCDA Ohmsche Kontakte zum Gold und zum GaAs zur Verfügung, so daß im PTCDA generierte Löcher leicht abfließen können.

5.3.3 Auswertung des Bereiches thermoionischer Emission

In beiden Spannungsrichtungen folgt auf den linearen Bereich ein exponentieller Anstieg des Stromes. Er setzt bei positiver Spannung früher ein als bei negativer, da dort der lineare Anteil bis zu höheren Spannungen reicht. Bei positiven Spannungen wird also die Injektion von Ladungsträgern früher entscheidend als in negativer Richtung. Der Kontakt PTCDA-GaAs injiziert also effektiver Löcher ins PTCDA als die Au-PTCDA-Grenzschicht.

Aus dem Modell der thermoionischen Emission lassen sich die Höhen der Barriere berechnen, die die Ladungsträger an der relevanten Grenzschicht überwinden müssen. Weiterhin kann das Verhältnis p/n berechnet werden. p ist der Anteil der Spannung der über der Grenzschicht abfällt, er ist näherungsweise aus Kapitel 5.1 bekannt. n ist der Idealitätsfaktor. Große Abweichungen vom Idealitätsfaktor 1 deuten auf eine hohe Anzahl von Grenzflächenzuständen hin. Dieser Zusammenhang wurde von Chang [Cha1] berechnet. Im Falle eines idealen p-n-Übergangs deutet ein Idealitätsfaktor von 2 auf reinen Rekombinationsstrom [Chr1] hin. Ein n von 1 entspricht reinem Diffusionsstrom. Bei allen Proben erstreckte sich der Bereich in dem die Kennlinie durch thermoionische Emission beschrieben werden konnte über einen Spannungsbereich von weniger als 1.5 V. Ab dann wurde der Stromfluß durch Raumladung begrenzt.

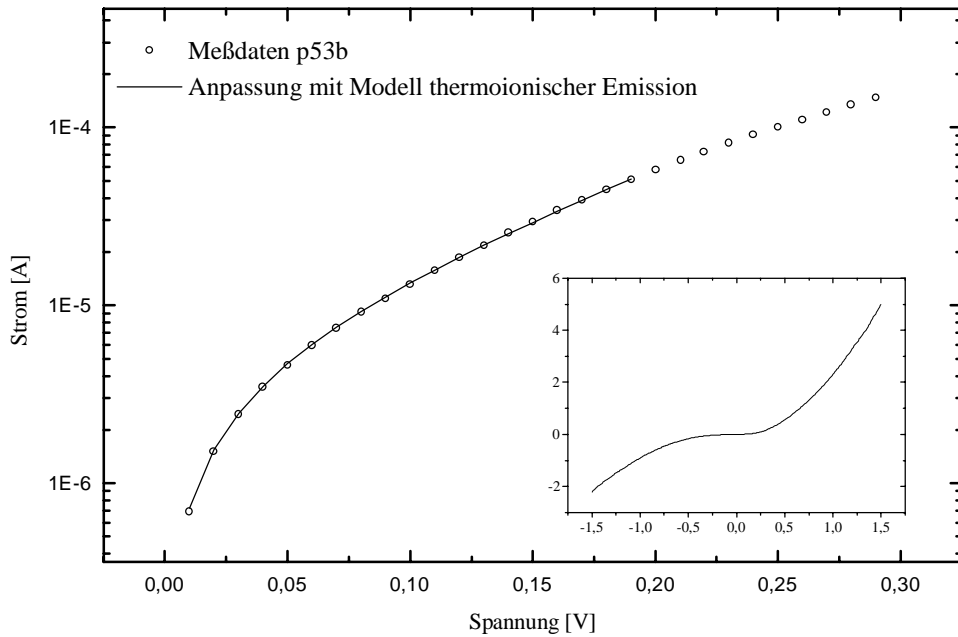


Abb. 5.16 Anpassung der Probe p53b mit Modell thermoionischer Emission für positive Spannungen

Abbildung 5.16 zeigt die Anpassung an eine Strom-Spannungs-Kennlinie der Probe p53b bei positiven Spannungen. Die Kennlinien der anderen Probenchargen sahen in diesem qualitativ gleich aus, so daß auf eine weitere graphische Darstellung verzichtet wird.

In negativer Spannungsrichtung konnten die Proben unterschiedlich weit mit diesem Modell angepaßt werden. Dies konnte durch unterschiedlich hohe Ladungsträgerkonzentrationen im PTCDA, wie sie aus den C-U-Messungen ermittelt wurden, erklärt werden, da die Einsatzspannung der Raumladungsbegrenzung von der Stromdichte im PTCDA abhängt. Eine hohe Ladungsträgerdichte hat bei konstanter Spannung eine hohe Stromdichte zur Folge.

Abbildung 5.17 zeigt eine Anpassung der thermoionischen Emission bei negativer Spannung.

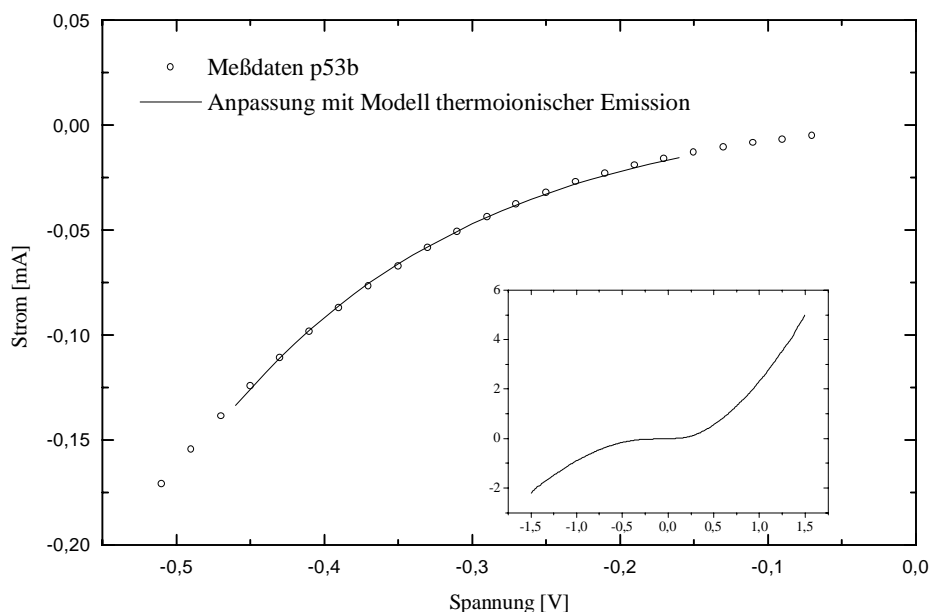


Abb. 5.17 Anpassung mit Modell thermoionischer Emission an p53b für negative Spannungen

Die Auswertung ergab folgende Ergebnisse für die p53 Proben :

Probe	Φ (pos.)	Φ (neg.)	p/n (pos.)	p/n (neg.)
p53b (rl)	0.53	0.51	0.313	0.150
p53g (rl)	0.50	0.49	0.320	0.176
p53e (rl)	0.51	0.51	0.329	0.167
p53c (rl)	0.50	0.50	0.288	0.157
p53f (rl)	0.51	0.51	0.329	0.160
p53 (d)	0.53	0.52	0.330	0.130
p53g (400)	0.53	0.52	0.295	0.134
p53g (500)	0.53	0.52	0.274	0.130
p53g (650)	0.51	0.48	0.270	0.117

Tabelle 9 : Auswertung der U-I-Kennlinien mit Modell thermoionischer Emission an p53 Proben.

Die Barrierenhöhe von ca. 0.5 V in positiver Richtung spricht für einen Transport von Löchern durch die PTCDA-Schicht (Modell : Abb. 5.18). Dieser würde durch die Barriere am Heterokontakt begrenzt. Diese entnimmt man dem Modell zu 0.65 V. Dieser Wert paßt gut zu den Meßwerten. Man findet eine starke Bandverbiegung am Heterokontakt (≈ 0.5 V aus C(U)) die darauf hin deutet, daß die Barriere die Barriere für Löcher an der Heterogrenzschicht durch Grenzflächenzustände verkleinert ist. Die Barriere für Elektronen könnte ebenfalls durch Grenzflächenzustände erniedrigt sein. Eine Differenz von 1.3 eV wie erwartet und 0.5 eV wie gemessen, ist wahrscheinlich nicht zu erklären. Der Unterschied von 0.65 eV erwarteter Löcherbarriere zu gemessenen 0.5 V ist dagegen eher wahrscheinlich.

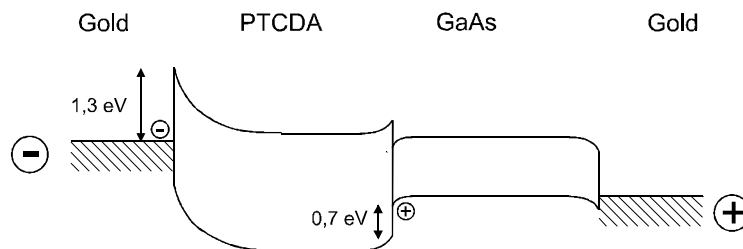


Abb. 5.18 Bandverlauf bei positiver Spannung

In negativer Richtung müßte ein Löcherstrom die Barriere von ca. 0.9 eV am Metall-Halbleiter-Übergang überwinden (Modell : Abb. 5.19). Ein Elektronenstrom im PTCDA müßte an der Heterogrenzschicht durch Injektion von Elektronen aus dem GaAs oder durch Generation in der Grenzschicht erzeugt werden. Der wäre durch die Banddiskontinuität begrenzt. Ihr Wert liegt theoretisch bei ca. 0.15. Wenn, wie oben angenommen, die Barriere an der Heterogrenzschicht verschoben ist, so wäre sie auf ca. 0.3 V vergrößert. In dieser Spannungsrichtung ist also aus den gemessenen Barrieren nicht klar ersichtlich, welche Ladungsträgersorte den Stromfluß trägt. Da die Lebensdauer für Minoritätselektronen im GaAs sehr klein ist, ist auch hier ein Löcherstrom anzunehmen.

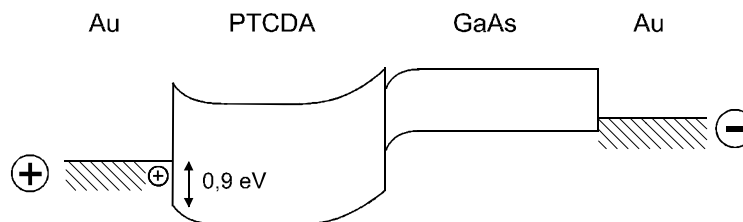


Abb. 5.19 Bandverlauf bei negativer Spannung

Für die positive Spannungsrichtung ist dann die Barriere am PTCDA-GaAs-Kontakt entscheidend. Für sie ergaben die Impedanzmessungen eine Spannungsabfall p von $0.87 \cdot U$ bei einer Vorspannung von 0.5 V. Daraus ergibt sich ein Idealitätsfaktor n von 2.6 – 3.3. Dies spricht für eine Grenzschicht mit Grenzflächenzuständen, was bereits aus den Barrierenhöhen erwartet wurde.

In negativer Richtung ist die begrenzende Barriere bei Löcherstrom der Au-PTCDA-Übergang. An ihm fällt ein Anteil von $q = 0.48$ der Gesamtspannung ab. Daraus ergeben sich Idealitätsfaktoren von $n=1.45$ bis $n=1.7$. Diese Werte für n liegen im normalen Bereich für MS-Übergänge. Die Grenzflächenzustandsdichte ist hier also nicht so groß wie am Heterokontakt. Dadurch wird eine Absenkung der Elektronenbarriere weiter unwahrscheinlicher.

Die Messungen sprechen also für einen Löcherstrom durch das PTCDA und das GaAs. Dieses Ergebnis ist auch für alle anderen Proben gültig. Lediglich die Größe der Barrieren variiert zwischen den Probenchargen. Die ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Präparation des Substrates zurückzuführen. Dadurch entstehen auch unterschiedliche Grenzflächenzustandsdichten. Das Aufwuchsverhalten des PTCDA trägt hierzu ebenfalls bei. Dadurch ist auch die Aufdampftrate und -temperatur für die Höhe der Barrieren verantwortlich.

Die Ergebnisse der p66 Proben sind in Tab. 10 aufgelistet. In der Tabelle ist statt p/n gleich der Idealitätsfaktor n angegeben, der aus p/n und den Impedanzmessungen an p66 Proben ergeben hat. Für positive Spannungen wurde $p=0.95$, für negative $q=0.1$ gewählt.

Probe	Φ (pos.)	Φ (neg.)	n (pos.)	n (neg.)
p66y (d)	0.669	0.625	4.31	2.8
p66x (d)	0.551	0.514	8.1	3.3
p66s (d)	0.66	0.625	5	2.7
p66v (d)	0.63	0.488 ?	2.5	2.8
p66y (rl)	0.55	0.577	10.8	3.1
p66x (rl)	0.535	0.555	8.6	2
p66s (rl)	0.58	0.60	8.3	3.1
p66v (rl)	0.645	0.512	2.1	2.1
p2411 295	0.62	0.567	5.1	3.1
p2411 220	0.64	0.613	9.1	2.6
p2411 160	0.659	0.655	9.0	1.2
p2411 100	0.664	0.680	9.1	0.84
p1311b	0.61	0.56	3.1	0.76
p1311a	0.68	0.66	6.9	1.7
p1311d	0.62	0.60	3.2	1.12
p1311c	0.55	0.53	4.0	0.9

Tabelle 10 : Auswertung der U-I-Kennlinien mit Modell thermoionischer Emission an p66 Proben.

Die Proben p1311 und 2811 wurden aus dem gleichen Material gefertigt wie die p66, nur an anderen Tagen kontaktiert, deshalb sind sie in dieser Tabelle mit enthalten.

Die erhaltenen Barrierenhöhen liegen im gleichen Bereich wie für die p53 Proben, eher etwas näher an den theoretisch erwarteten Werten. Die Idealitätsfaktoren liegen für den Heteroübergang wieder sehr hoch. Am MS-Übergang werden für die 1311 Proben Werte um 1 erhalten, während die anderen Proben n-Werte zwischen 2 und 3.5 aufweisen. Wie schon bei den p53 Proben deutet dies auf eine große Grenzflächenzustandsdichte am Heteroübergang hin. Interessant ist auch das Temperaturverhalten des Idealitätsfaktors der Probe p2411. Hier bleibt der Wert am Heteroübergang konstant hoch, während der MS-Wert von 3.1 auf 0.84 abfällt. Hier nimmt anscheinend der Einfluß der Störstellen an der Grenzfläche bei tiefer Temperatur ab. Gleichzeitig steigen die Barrierenhöhen mit fallender Temperatur an. Da die Barriere an sich konstant bleiben sollte, könnte dieser Effekt auf den Temperatureinfluß auf die kinetische Energie der Ladungsträger zurückzuführen sein. Diesen steht nun weniger Energie zur Überwindung der Barriere zur Verfügung.

Die Ergebnisse der Proben p182 p122a und p104 sind in Tabelle 11 zu sehen.

Probe	Phi(pos.)	Phi(neg.)	n(pos.)	n(neg.)
p182b	0.657	0.645	1.7	1.6
p182a	0.606	0.65	3.8	1.8
p122a	0.54	0.52	10.8	7.9
p104d	0.68	0.63	4.0	13.9
p104a	0.61	0.61	5.4	8.9
p104f	0.57	0.55	6.5	8.5

Tabelle 11 : Auswertung der U-I-Kennlinien mit Modell thermoionischer Emission an verschiedenen Proben.

Wiederum liegen die Werte für die Barrieren gut im Rahmen der Theorie, obwohl wie bei den anderen für negative Spannungen die Barriere um 0.2 – 0.4 V zu gering ist. Die Proben p182 zeigen geringe Idealitätsfaktoren und eine Löcherbarriere in Vorwärtsrichtung, die genau dem Modell entspricht, also scheinen hier die Effekte durch Grenzflächenzustände eher gering zu sein. Die Probe p122a zeigt Barrieren im Bereich der p53 Proben, jedoch sehr große n-Werte. Da diese Probe ein Einzelexemplar war, ist eine Interpretation hier äußerst fragwürdig. Die Proben p104 wurden mit p Werten der p53 Proben ausgewertet, da sie sich auch sonst recht ähnlich verhalten haben. Auch bei ihnen sind die Idealitätswerte sehr hoch, die Barrieren im Bereich der theoretischen Modelle.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Anpassung der Kennlinien für Spannungen zwischen –0.8 V und 0.8 V, ohne den Bereich von –0.1 bis 0.1 V, mit dem Modell der thermoionischen Emission erfolgreich durchgeführt werden kann. In positiver Spannungsrichtung wird dem Modell ein Löcherstrom zugrunde gelegt, der die Meßergebnisse sehr gut erklärt. In negativer Spannungsrichtung ist nicht klar entscheidbar, ob ein Elektronen oder Löcherstrom vorliegt, jedoch erscheint ein Löcherstrom aufgrund der Barrierenhöhe am Au-PTCDA-Übergang eher wahrscheinlicher. Die Idealitätsfaktoren waren allgemein sehr hoch, was auf eine große Grenzflächenzustandsdichte hinweist. Lediglich die Proben p182 zeigten Idealitätsfaktoren zwischen 1 und 2. Die p53, p2411 und p1311 Proben zeigen am MS-Übergang n-Werte zwischen 0.8 und 2. Dort scheint also die Ausbildung von Grenzflächenzuständen nicht so stark.

5.3.4 Auswertung des Bereiches raumladungsbegrenzten Stromflusses

Ab einer gewissen Spannung, beziehungsweise Stromdichte, verläßt die U-I-Kennlinie aller Proben das exponentielle Verhalten und geht in eine quadratische Abhängigkeit über. Da von organischen Materialien bekannt ist, daß aufgrund kleiner Beweglichkeiten oft eine Raumladungsbegrenzung auftritt, liegt dieser Verdacht hier ebenfalls nahe. Nach (2-27) ist die kritische Stromdichte, ab der Raumladungsbegrenzung auftritt, gegeben durch :

$$j = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (5-20)$$

Bei einer Schichtdicke von $d=5 \cdot 10^{-7}$ m und einer Stromdichte von $2.3 \text{ mA}/6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 = 383 \text{ Am}^{-2}$ bei $U=1$ V (Probe p53b) ergibt sich hieraus eine Beweglichkeit von $\mu=2.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert liegt in dem Bereich der für ähnliche Systeme bekannt ist (10^{-5} - $10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$) [For5],[Mar1]. Das Modell erscheint als durchaus geeignet, um die Kennlinie in diesem Bereich zu erklären. Der Raumladungsbereich erstreckte sich jeweils bis zu den maximal angelegten positiven Spannungen. Zur Anpassung wurde jeweils eine Spannung $U=U_{\text{Ges}}-U_0$ verwendet. Der Parameter U_0 , der den Spannungsabfall über den Grenzschichten der Proben berücksichtigen sollte, nahm im allgemeinen vernünftige Werte an, die im Vergleich mit dem Ergebnis der Impedanzmessung eher zu klein waren. Dieses Ergebnis scheint plausibel, da die Ersatzschaltbilder der Impedanzmessung die

Raumladungsbegrenzung nicht berücksichtigen, und daher zu kleine Widerstände, also Spannungsanteile für die PTCDA-Schicht annehmen.

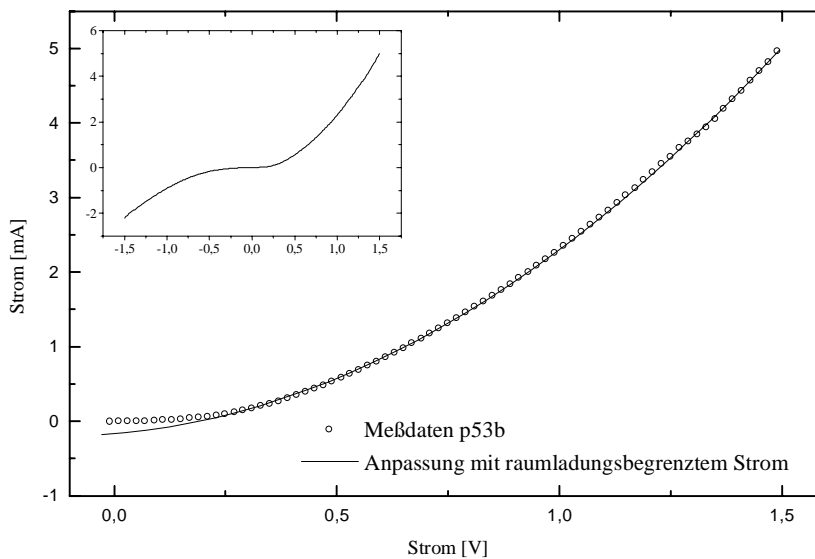


Abb. 5.20 Anpassung mit Modell des raumladungsbegrenzten Stromes für positive Spannungen

In negativer Richtung gab es bei einigen Proben auch für sehr große negative Spannungen keinen raumladungsbegrenzten Bereich (p66, p1311, p2411). Hier weichen die Kennlinien zu größeren Strombeträgen hin vom exponentiellen Verlauf ab. Es scheint ein zunächst reversibler, später destruktiver Durchbruch der organischen Schicht wahrscheinlich. Dieser Bereich konnte nicht ausgewertet werden.

Wie in Abb. 5.20 zu sehen ist, paßt die Anpassung für positive Spannungen exzellent zu den Meßdaten. Abb. 5.21 zeigt die Anpassung für negative Spannungen. In beiden Grafiken wurde nur jeder 2. Meßpunkt dargestellt.

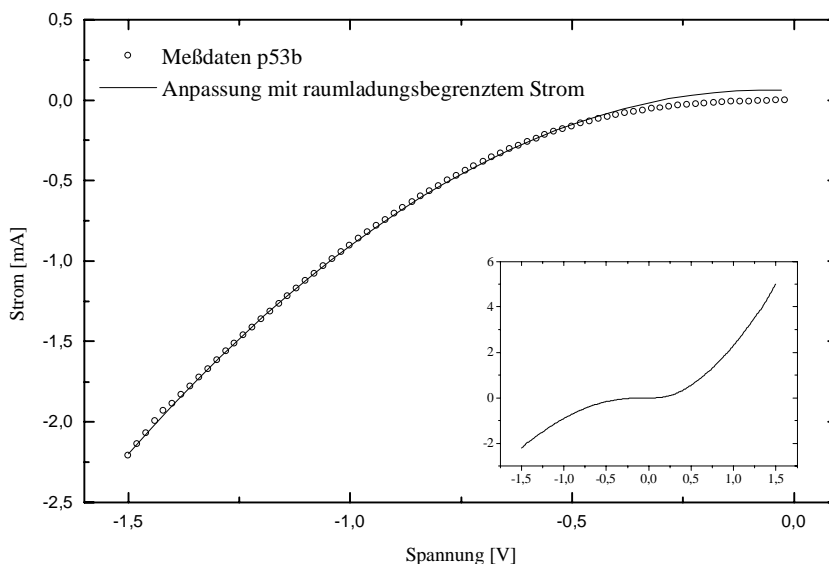


Abb. 5.21 Anpassung mit Modell raumladungsbegrenzten Stromflusses für negative Spannungen

Auch hier ist die Anpassung sehr genau. Die aus der Anpassung ermittelten Beweglichkeiten in beide Spannungsrichtungen sind in Tabelle 12 aufgetragen.

Probe	μ (+) [m ² /Vs]	μ (-) [m ² /Vs]	Probe	μ (+) [m ² /Vs]	μ (-) [m ² /Vs]
p53b (rl)	$2.708 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	p182b (d)	$2.57 \cdot 10^{-9}$	
p53g (rl)	$1.43 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$	p182a (d)	$5.69 \cdot 10^{-9}$	
p53e (rl)	$9.97 \cdot 10^{-6}$	$7.13 \cdot 10^{-6}$			
p53c (rl)	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$3.84 \cdot 10^{-6}$	p2411 (d 295)	$1.21 \cdot 10^{-7}$	
p53f (rl)	$8.63 \cdot 10^{-6}$	$5.73 \cdot 10^{-6}$	p2411 (d 220)	$7.47 \cdot 10^{-8}$	
p53 (d)	$5.54 \cdot 10^{-6}$	$4.80 \cdot 10^{-6}$	p2411 (d 160)	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$3.25 \cdot 10^{-10}$?
p53g (400)	$4 \cdot 10^{-6}$	$2.76 \cdot 10^{-6}$	p2411 (d 100)	$6.55 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-10}$
p53g (500)	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$4.13 \cdot 10^{-6}$			
p53g (650)	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$5.15 \cdot 10^{-6}$	p1311b	$1.86 \cdot 10^{-6}$	$1.49 \cdot 10^{-7}$
			p1311a	$1.75 \cdot 10^{-9}$	2.2610^{-10}
p66y (d)	$4.26 \cdot 10^{-9}$		p1311d	$2.31 \cdot 10^{-6}$	-
p66x (d)	$7 \cdot 10^{-7}$		p1311c	$1.5 \cdot 10^{-6}$	1.0810^{-6}
p66s (d)	$5.27 \cdot 10^{-9}$				
p66v (d)	$1.33 \cdot 10^{-6}$		p122a	$9.12 \cdot 10^{-8}$	$1.34 \cdot 10^{-8}$
p66y (rl)	$1.54 \cdot 10^{-7}$				
p66x (rl)	$1.48 \cdot 10^{-6}$		p104d	$3.83 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^{-8}$
p66s (rl)	$1.2 \cdot 10^{-7}$		p104a	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$3.83 \cdot 10^{-9}$
p66v (rl)	$1.96 \cdot 10^{-6}$		p104f	$5.15 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 12 : Auswertung der U-I-Kennlinien mit dem Modell raumladungsbegrenzten Stromes, versch. Proben

Die Beweglichkeiten der p53 und p1311 liegen in dem Bereich, der für gut geordnete PTCDA Schichten erwartete wird. Forrest spricht von Löcherbeweglichkeiten zwischen $1.4 \cdot 10^{-3}$ m²/Vs und 10^{-11} m²/Vs, Marktanner hat maximale Elektronenbeweglichkeiten von $3.3 \cdot 10^{-6}$ m²/Vs gemessen. Nach Forrest wird die Beweglichkeit höher, wenn die PTCDA Schichten mit hohen Raten aufgedampft wurden, da die Schichtqualität bei hoher Aufdampftrate besser wird [For3]. Da die Aufdampftraten bei den p53 und p104 Proben sehr hoch waren (Siehe Kapitel 3.1.5) erwartet man für diese auch hohe Beweglichkeiten. Dies bestätigt sich in den Messungen. Die p66 Proben, die mit geringeren Raten bedampft wurden zeigen schlechtere Beweglichkeiten.

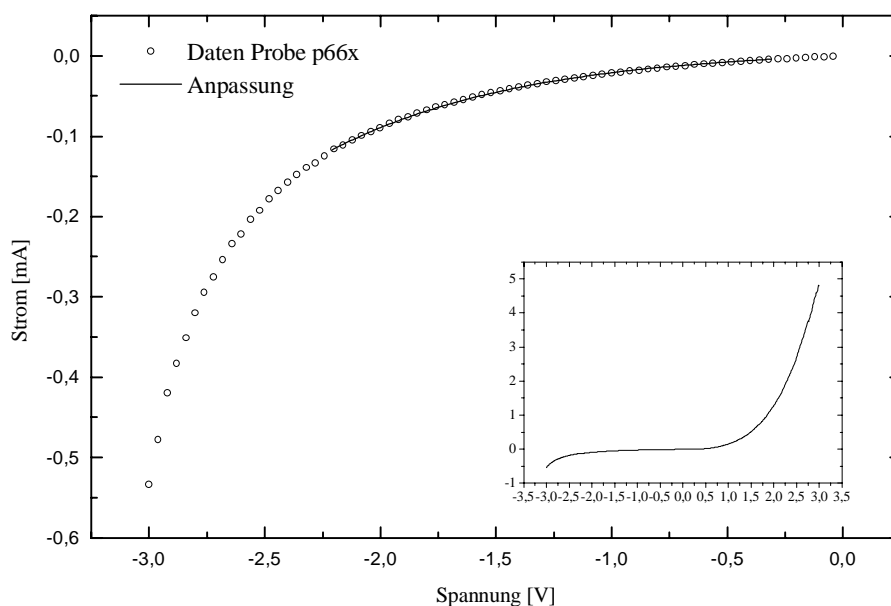


Abb. 5.22 Anpassung der U-I-Kennlinie der Probe p66x mit Modell thermoionischer Emission

Abbildung 5.22 zeigt den Verlauf der U-I-Kennlinie an p66 Proben, die keinen raumladungsbegrenzten Bereich bei negativer Spannung aufweisen. Hier wird die Ladungsträgerdichte nicht groß genug um eine Raumladungsbegrenzung zu bewirken, bevor der angenommene reversible Durchbruch beginnt. Dies ist auf die wahrscheinlich sehr inhomogene Struktur der p66 Proben zurückzuführen.

Bei Beleuchtung der Probe zeigte sich folgendes Verhalten der Strom-Spannungsabhängigkeit im Raumladungsbereich :

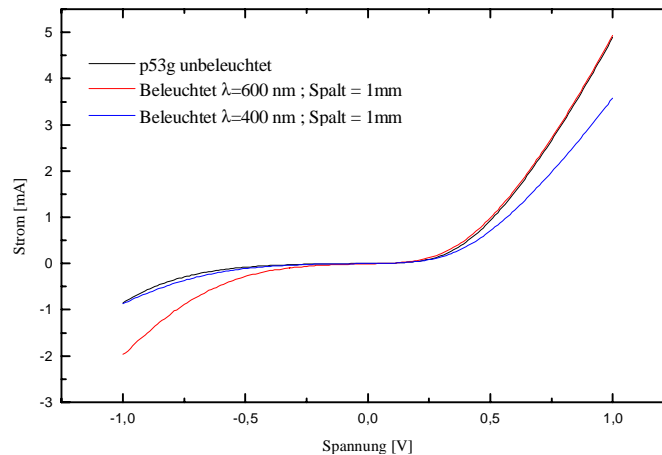


Abb. 5.23 U-I-Kennlinie bei verschiedenfarbiger Beleuchtung

Bei Beleuchtung mit $\lambda=650$ nm nimmt die Beweglichkeit für negative Spannungen einen Wert von $5.15 \cdot 10^{-6}$ m²/Vs (gegenüber 4.8) an. Die Beweglichkeit ändert sich bei negativen Spannungen nicht bei Beleuchtung mit $\lambda=400$ nm. Im positiven Spannungsbereich bleibt die Beweglichkeit für Beleuchtung mit $\lambda=650$ nm gleich und sinkt für eine Lichtwellenlänge von 400 nm von $5.54 \cdot 10^{-6}$ auf $4 \cdot 10^{-6}$ ab (Abb. 5.23).

Die Zunahme des Stromes bei Beleuchtung kann durch Fallenzustände erklärt werden. Sind Fallen vorhanden, so nimmt die Beweglichkeit μ ohne Beleuchtung einen reduzierten Wert $\mu^* = \Theta \mu$ an. Θ beschreibt das Verhältnis von freien Ladungsträgern zur Gesamtzahl der Ladungsträger. Bei Lichteinstrahlung kann Θ erhöht werden, wenn mehr Ladungsträger freigesetzt werden als durch thermische Erzeugung. Es ist

$$\Theta = \frac{N_{eff}}{N_T} \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right) \quad (5-21)$$

N_{eff} : Zustandsdichte im Leitungs-, bzw. Valenzband

N_T : Dichte der Fallenzustände

E_T : Energie der Fallenzustände

Die Abnahme des Stromes bei positiver Spannung kann mit diesem Modell nur schwer erklärt werden. Man kann jedoch annehmen, daß bei vorherrschender Löcherleitung eine Aktivierung von Elektronen aus Fallen im PTCDA zu einer erhöhten Rekombinationsrate und dadurch zu einer Abnahme der freien Ladungsträgerdichte führt. Eine Beleuchtung bei 400 nm regt Ladungsträger im PTCDA an, wohingegen Licht von 650 nm Wellenlänge zu einer Anregung im GaAs führt (Siehe 5.4). Hierdurch würde das Verhalten bei positiver Spannung erklärt.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden :

Das Modell des raumladungsbegrenzten Stromes beschreibt die Strom-Spannungs-Kennlinien aller Proben im positiven Bereich sehr gut. Die gemessenen Beweglichkeiten stimmen gut mit Literaturwerten überein. Im negativen Bereich erreichen die Proben aus der p66 Charge nicht die nötigen Stromdichten, um in den raumladungsbegrenzten Bereich zu gelangen. Hier tritt vermutlich vorher ein lawinenartiger Durchbruch auf. Besonders innerhalb einer Probencharge sind die Werte gut vergleichbar.

5.4 Auswertung der Photospannungsmessungen

Aus den Photospannungsspektren können Rückschlüsse auf die Bandverbiegungen an den Grenzschichten, sowie auf das Verhalten der erzeugten Exzitonen gezogen werden. Die Proben wurden jeweils durch die Goldelektrode auf der PTCDA-Schicht beleuchtet.

5.4.1 Auswertung der Messungen mit unregelter Lichtintensität

Nach einer einfachen Abschätzung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz wird Licht mit einer Wellenlänge von 480 nm annähernd vollständig im PTCDA absorbiert (Schichtdicke 500 nm), während die Goldschicht praktisch transparent ist. Es ist

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (5-22)$$

Hierbei ist I die Intensität bei der Dicke x , I_0 die eingestrahlte Intensität und α der Absorptionskoeffizient. Die Eindringtiefe ist die Dicke bei der $I=1/e \cdot I_0$.

Die Eindringtiefe ist bei 480 nm etwa 30 nm ($\alpha=3.4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ [eigene Messung]). Bei 600 nm ist $d=1800 \text{ nm}$ ($\alpha=556648$). Langwelligeres Licht kann die GaAs-Schicht erreichen und wird dort stark absorbiert. Die GaAs-Absorption fällt dann bei ca. 900 nm ab.

Wie man anhand des Spektrums der Probe p66s sieht, folgt die Photospannung sehr gut den Absorptionsspektren des PTCDA und des GaAs. Wie in Kapitel 4 gezeigt kann das Vorzeichen der Photospannung aus der DC-Messung ermittelt werden und dann mit der Phaseninformation in die moduliert gemessenen Spektren einbezogen werden.

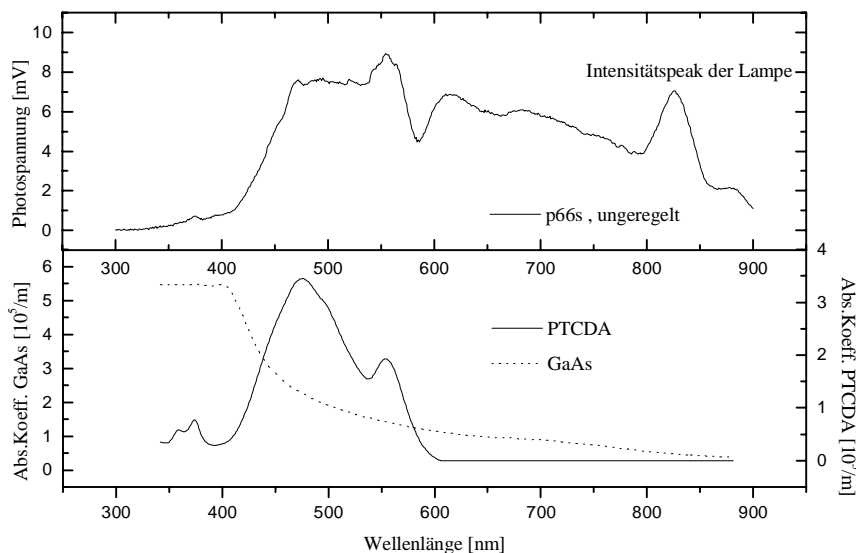


Abb. 5.24 Photospannung und Absorption der beteiligten Materialien

In Abbildung 5.24 ist der Betrag der Photospannung aufgetragen. Wie man aus Abb.4.11 erkennt, wird das Photospannungssignal im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 580 nm nicht negativ,

sondern nur annähernd Null. Dies wird darauf zurückgeführt, daß immer noch Licht auf das GaAs trifft und somit einen positiven Photospannungsanteil erzeugt, der das negative PTCDA Signal überlagert.

Die verschiedenen Vorzeichen der Photospannung werden durch die verschiedenen Bandkrümmungen in den Grenzschichten des PTCDA zum Gold und zum GaAs hin erklärt. Werden im PTCDA nahe der Goldelektrode Exzitonen durch eingestrahktes Licht erzeugt, so diffundieren diese zunächst im PTCDA. Diejenigen, die die Raumladungszone am Gold erreichen, werden im dortigen Raumladungsfeld getrennt.

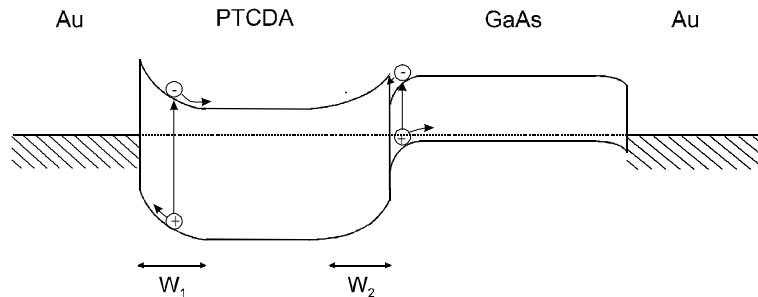


Abb. 5.25 Bandverlauf der Proben

An der Goldelektrode werden aufgrund des Feldes die Löcher zum Gold befördert, während die Elektronen in Richtung GaAs wandern. Hierdurch entsteht eine negative Aufladung des GaAs bezüglich des PTCDA. Erreichen sehr viele Exzitonen die gegenüberliegende RLZ am Heterokontakt, so würde dies zu einer teilweisen Kompensation der Photospannung führen können. Im GaAs erzeugte Ladungsträger erzeugen eine positive Aufladung, da die erzeugten Löcher in den Bulk des GaAs und dann an die hintere Goldelektrode gezogen werden. Elektronen werden zur Grenzschicht befördert. Nach Schuhmacher ist die Absorption nahe der Grenzschicht PTCDA-GaAs der wesentliche Prozeß für Wellenlängen über 600 nm. Um die Abhängigkeit des Signals von den Feldern in der Probe zu untersuchen, wurden Spektren mit einer angelegten Vorspannung aufgenommen, die die Bandverbiegungen in der Probe änderten.

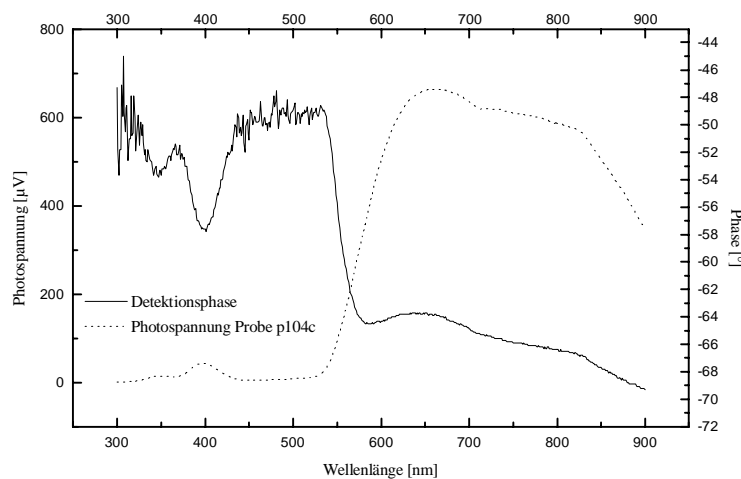


Abb. 5.26 Photospannung der Probe p104c

Bei den Proben p53 und p104 fällt der PTCDA-Anteil der Photospannung sehr gering aus. Das GaAs-Signal im Bereich unter 600 nm bleibt unterdrückt, das PTCDA absorbiert also weiterhin das Licht dieser Wellenlänge. Die geringe Änderung der Detektionsphase um nur ca. 20 Grad deutet darauf hin, daß zwar ein PTCDA-Signal da ist, es jedoch zu gering ist um es zu messen. Da die

Bandverbiegung nach den C-U-Messungen bei diesen Proben ausgeprägt ist (≈ 0.1 V), jedoch nicht groß, wäre es möglich, daß ein relativ großes GaAs-Signal bei diesen Proben den PTCDA-Anteil stärker unterdrückt als dies bei anderen Proben der Fall ist. Alternativ wäre es möglich, daß die erzeugten Exzitonen doch nicht im geringen Raumladungsfeld getrennt werden können.

5.4.2 Auswertung der Messungen mit angelegter Vorspannung

Über einen Spannungsteiler, der wie in Kapitel 3 gezeigt, in den Signalweg geschaltet wurde, konnte eine erdfreie DC-Spannung von -1.5 bis 1.5 V an die Probe angelegt werden. Aufgrund der Widerstandsverhältnisse konnte jedoch nicht verhindert werden daß ein Strom durch die Probe gezogen wurde, der das Photospannungssignal stark abschwächte.

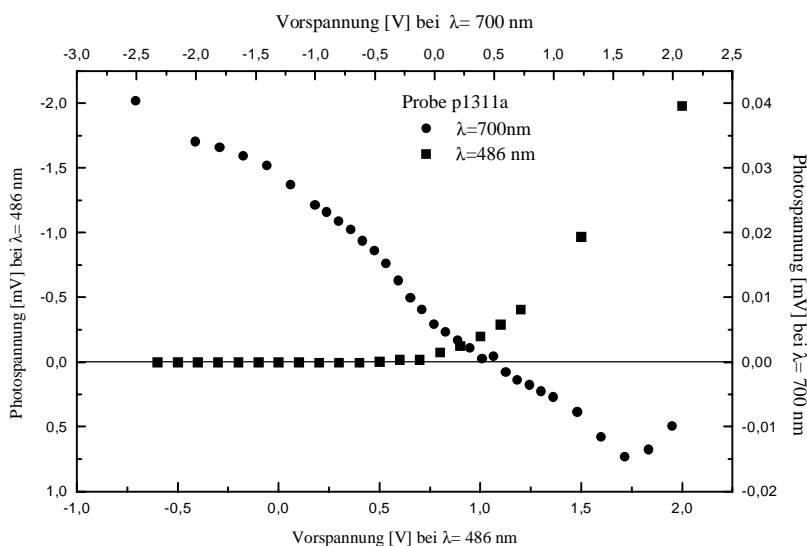


Abb. 5.27 Vorspannungsabhängigkeit der Photospannung, phasenkorrigiert

Bild 5.27 zeigt die Entwicklung der Photospannung für den GaAs-Anteil und den PTCDA-Anteil über der Vorspannung. Der gemessene Betrag der Photospannung wurde hier wieder mit der Phase korrigiert, um korrekte Vorzeichen zu erhalten. Man sieht, daß durch die äußere Spannung das Vorzeichen der Photospannung, also die Bandkrümmung, umgekehrt werden kann. Bei dieser Probe wird eine Aufteilung der Spannungen über den Grenzschichten wie folgt erwartet : Positive Vorspannung : Au-PTCDA : 0.03, PTCDA-GaAs : 0.95 Negative Vorspannung : Au-PTCDA : 0.01, PTCDA-GaAs : 0.96.

An der PTCDA-GaAs-Schicht fällt also eine Spannung von ca. 0.5 V ab wenn das Photospannungssignal auf Null abgesunken ist. Dies deutet auf eine Bandverbiegung dieser Größe hin, was den Ergebnissen der C-U-Messungen bei den p53 Proben entspricht. Dieser Wert kann nicht mit Werten aus C-U-Messungen an p66 Proben verglichen werden, da diese bezüglich dieser Grenzschicht nicht ausgewertet werden konnten.

An der Au-PTCDA-Grenzfläche fällt eine Spannung von ca. 0.012 V beim Nulldurchgang des Photospannungssignals ab. Dies wird durch C-U-Messungen an p66 Proben (gleiche Charge) bestätigt. Die vorspannungsabhängigen Messungen der Photospannung scheinen also geeignet um Bandverbiegungen zu untersuchen, gerade auch in den Fällen in denen die C-U-Messungen nicht auswertbar waren.

Bei den Messungen an den p66 Proben waren die erreichten Vorspannungen nicht groß genug, um einen Vorzeichenwechsel des Signals zu erzwingen. Jedoch ist auch hier die Tendenz klar erkennbar, die Richtung der Bandverbiegung stimmt also mit dem Modell überein und sprechen für n-dotiertes Material mit einer Fermienergie nahe dem LUMO.

Bei den p53 und p104 Proben zeigten die GaAs-Signale gleiches Verhalten wie bei allen anderen Proben, das PTCDA-Signal war jedoch auch bei hoher Vorspannung nur als negativer Abdruck in der Flanke des GaAs-Signals sichtbar. Entweder ist also die Trennungswahrscheinlichkeit für die Exzitonen so gering, daß das Signal trotz Vorspannung nicht meßbar bleibt, oder der Anteil der Spannung über der Au-PTCDA-Grenzschicht reicht nicht aus um ein Signal zu erzeugen.

5.4.3 Auswertung der Messungen mit geregelter Lichtintensität

Die Messungen mit geregelter Lichtintensität wurden durchgeführt, um die relativen Signalstärken der PTCDA- und GaAs-Anteile des Photospannungsspektrums ermitteln zu können. Dies erwies sich jedoch als problematisch, da es nicht gelang eine Rückstreuung des Lichtes von Probenhalter auf die Rückseite der Probe zu verhindern. Dadurch wurde das GaAs zum Teil auch von hinten bestrahlt. Je nach Intensität dieser Rückstreuung war das GaAs-Signal deutlich unterschiedlich im Verhältnis zum PTCDA-Signal. Jedoch wurde klar, daß das PTCDA-Signal in etwa gleiche Beträge aufweisen kann wie der GaAs-Anteil.

Ein weiteres Ziel war die Aufklärung der Frage, ob der Peak bei 360nm im PTCDA-Absorptionsspektrum auch in der Photospannung zu finden ist. Dies gelang nur bedingt, da die Meßanordnung durch die Regelapparatur sehr viel Licht verliert und dadurch das ohnehin schwache Signal unterhalb 400nm noch weniger wird. In einigen Fällen ist das Signal bei 360 nm jedoch als Negativabdruck im GaAs-Untergrund zu sehen.

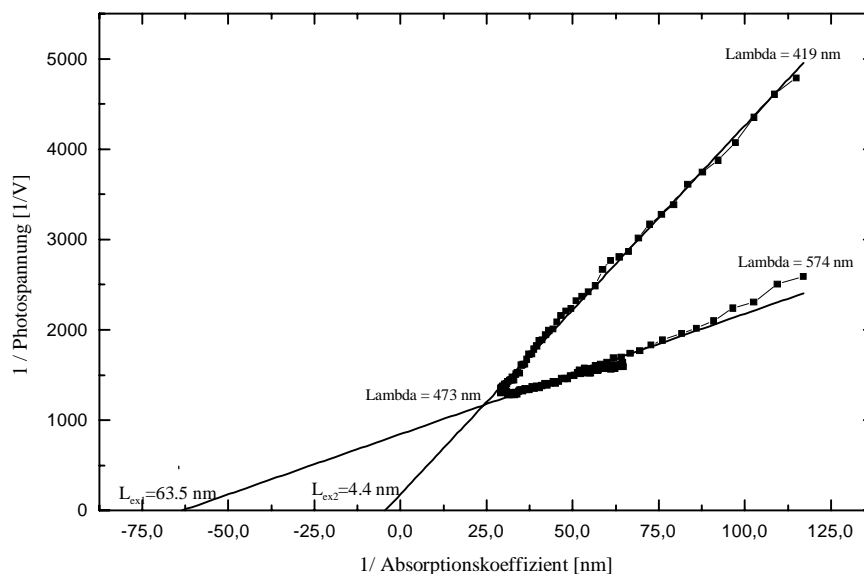


Abb. 5.28 Auftragung $1/U$ über $1/\alpha$, Probe p66v

Weiterhin kann aus einer Messung des Photostromes bei konstanter Lichtintensität bei bekannten Absorptionskoeffizienten die Diffusionslänge der Exzitonen im PTCDA berechnet werden. Nach Stölzle [Stö1] muß man davon ausgehen, daß die Exzitonen, die direkt in der Raumladungszone eines Kontaktes erzeugt werden und dann vom Raumladungsfeld getrennt werden, nicht ausreichen, um einen nennenswerten Photostrom zu erzeugen. Er geht vielmehr davon aus, daß die Exzitonen in einem Großteil der Schichtdicke erzeugt werden und dann zur Grenzschicht diffundieren. Für I erhält man :

$$-\frac{1}{I} = \frac{\beta}{eN\Phi\alpha} + \frac{1}{eN\Phi} \quad (5-22)$$

I ist der Photostrom, α der Absorptionskoeffizient, N die Photonenanzahl und $\beta=1/L$. In einer Auftragung $1/I$ über $1/\alpha$ erhält man als Abszissenabschnitt die Exzitonendiffusionslänge L , als Ordinatenabschnitt die Quantenausbeute Φ der Exzitonenerzeugung. Beleuchtet man durch die PTCDA-Schicht das GaAs, so kann man dort nur eine Auswertung vornehmen, wenn das Licht im PTCDA praktisch nicht absorbiert wird. Dies ist ab ca. 600 nm erfüllt. Nach (5-22) sollte sich ein negativer Achsenabschnitt ergeben. Abb. 5.28 zeigt eine solche Auftragung mit Anpassung.

Die Auswertung erfolgt hier anstatt an einer Photostrom-Messung an einer Photospannungsaufnahme. Da in dem Bereich der Photospannung die Kennline der Proben linear ist, ist der Unterschied zwischen Strom- und Spannungsspektrum lediglich ein Skalierungsfaktor R . R ist der Widerstand der Probe für kleine Spannungen. Da in unserem Experiment die Photonenzahl nicht bekannt war, also ohnehin nur die Diffusionslänge ausgewertet wurde, hat ein Skalierungsfaktor keinen Einfluß auf das Ergebnis, er läßt den Abszissenabschnitt unverändert. In Kapitel 4 wurde außerdem gezeigt, daß Photostrom- und Photospannungsspektren den gleichen Verlauf haben. Aus verschiedenen Proben erhält man folgende Werte für die Exzitonendiffusionslänge im PTCDA und GaAs (Tab. 13).

Probe	Wellenlängenbereich [nm]	Material	Diffusionslänge [nm]
p66 v	470 – 570	PTCDA	63.5
p66 v	350 – 470	PTCDA	4.4
p66 v	580 – 870	GaAs	22
p66 s	470 – 570	PTCDA	53.7
p66 s	350 – 470	PTCDA	11.3
p66 s	580 – 850	GaAs	33.8
p66 x	350 – 470	PTCDA	212
p66 x	470 – 570	PTCDA	2.2
p66 x	580 – 850	GaAs	8

Tabelle 13 : Auswertung der Exzitonendiffusionslängen an verschiedenen Proben.

Die Werte für p66x von 350 – 470 nm sind eher unzuverlässig, da die Auftragung hier keine eindeutige Gerade liefert, sondern zwei Äste. Es sind also für zwei verschiedene Wellenlängenbereiche innerhalb der PTCDA Absorption verschiedene Diffusionslängen für die entstehenden Exzitonen ermittelt worden. Stölzle mißt Werte von 16 nm [Stö1]. Der Wert bewegt sich zwischen den hier ermittelten Ergebnissen, diese passen also gut ins Bild. Die Messungen von Stölzle wurden von ihm mit nur einer Anpassungsgerade ausgewertet. Da die Aufspaltung der beiden Äste in seinen Messungen nur gering war, nahm er eine mittlere Gerade zwischen beiden an, da eine getrennt Auswertung wahrscheinlich zu unsicher erschien. Die Variation der Werte im GaAs ist auf unterschiedliche Absorption im PTCDA bei verschiedenen Proben zurückzuführen, die auch schon in den Photospannungsmessungen durch variierende Verhältnisse von PTCDA zu GaAs-Signal offenbar wurden.

Die ermittelten Werte rechtfertigen auch die Annahme, daß nicht alle Exzitonen, die in der Schicht erzeugt werden, zu den Grenzschichten diffundieren können, da sie deutlich kleiner als die Schichtdicke sind.

5.4.4 Linearität der Photospannung mit der Lichtintensität

Um festzustellen ob die Photospannung beziehungsweise der Photostrom linear mit der eingestrahlten Lichtleistung wächst, wurde eine Probe mit dem Laser bestrahlt und dessen Lichtleistung variiert. Nach dem einfachen Onsager-Modell würde man einen linearen Verlauf des Photostromes mit der Lichtintensität erwarten.

Für kleine Intensitäten des Lasers verlaufen sowohl Photospannung als auch Photostrom annähernd linear. Es ist zu beachten daß schon kleine Laserintensitäten einer relativ hohen Intensität des Lichtes aus dem Monochromator entsprechen, mit dem die hohen Leistungen des Lasers nicht

erreicht werden. Die unterschiedlichen Steigungen erklärt sich durch den Widerstand der Anordnung, der ihr Verhältnis wiedergibt. Für hohe Intensitäten sättigt die Photospannung, der Strom hingegen nicht. Dies liegt daran, daß die Photospannung immer kleiner als die Bandverbiegung bleibt, durch die sie verursacht wird. Der Grenzwert der Photospannung liefert also eine weitere Abschätzung für die maximale Bandverbiegung. Sie liegt mit 0.25 V unter den an dieser Charge gemessenen Werten. Der Photostrom unterliegt dieser Einschränkung nicht. Er wächst linear mit der Anzahl der generierten Ladungsträger und ist nur durch die Widerstandsverhältnisse des Systems Probe-Meßgerät begrenzt.

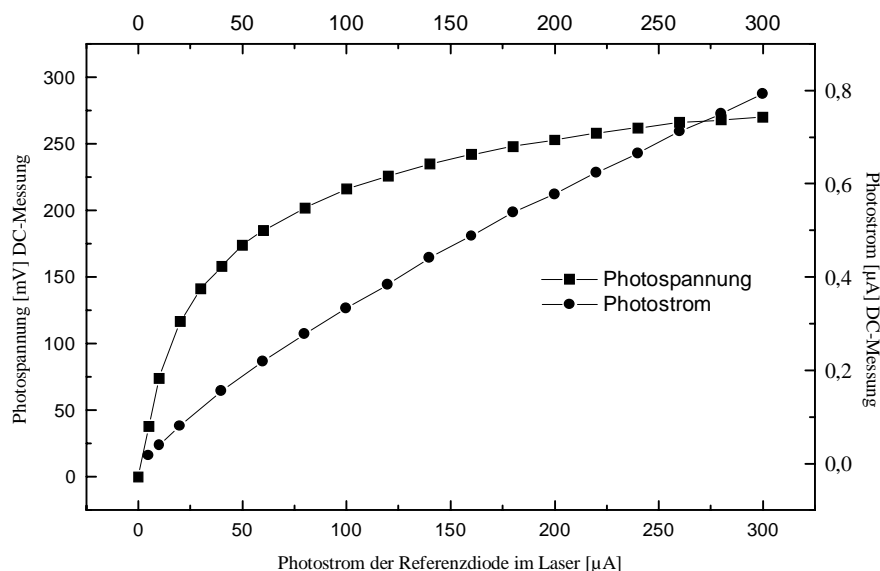


Abb. 5.29 Sättigungsverhalten der Photoreaktion, Probe p2411e

5.5 Auswertung der elektrisch detektierten Elektronenspinresonanz

Aus den Meßergebnissen der EDESR können drei wesentliche Parameter entnommen werden. Der g-Faktor der beteiligten Ladungsträger aus Linienlage und Mikrowellenfrequenz, die Linienbreite und die Linienamplitude.

Die Linienlage kann direkt aus der modulierten Messung entnommen werden, das heißt aus der abgeleiteten Linie. Linienamplitude und Breite können aus der abgeleiteten Linie nur als peak-to-peak-Werte entnommen werden. Die Linien müssen aufintegriert werden und dann die wahre Linienbreite und –amplitude ermittelt werden. Die im folgenden angegebenen Linienbreiten sind jeweils halbe Breite bei halber Höhe (HWHM). Statt die Linie zu integrieren kann auch aus einer Fourierentwicklung der Linienfunktion nach der Modulation ein Umrechnungsfaktor gewonnen werden, mit dessen Hilfe aus peak-to-peak-Breite und –Amplitude auf die wahren Amplitude zurückgerechnet werden kann. Aus den Ergebnissen der Anpassung wurden so relative Signalamplituden der Normierung $\Delta U/U$ ermittelt.

Die Umrechnung erfolgte mit Hilfe eines C-Programmes von Thomas Rais. Hierbei wurde eine Lorentzkurve zugrunde gelegt und die Entwicklung des Signals nach der Modulationsfrequenz in erster Ordnung berücksichtigt. Die so erhaltenen Amplituden stimmten mit der Amplitude der DC-Messung überein. Da eine Berechnung für die Gaußlinien in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht mehr möglich war, wurde ein Korrekturfaktor ermittelt, der für kleine Variation der Modulationsamplituden korrekte Ergebnisse lieferte. Für große Unterschiede in den Modulationsamplituden weichen die Ergebnisse dann ab, die in dieser Arbeit verwendeten Modulationen lagen jedoch alle im Bereich von 2.5 bis 3.5 Gauß. Die Abweichungen sollten also kleiner bleiben als die Un-

sicherheit in der Anpassung, die für die Nebenlinie erheblich war. Für eine detaillierte Diskussion siehe das ESR-Lehrbuch von Poole [Poo1].

Die Anpassung der Daten erfolgte jeweils mit zwei Linien. Eine hohe, schmale Hauptlinie, sowie eine kleinere, breitere Nebenlinie ergaben sehr gute Ergebnisse. Für die Hauptlinie wurde jeweils eine Lorentzlinie gewählt. Für die Nebenlinie wurde sowohl eine Lorentz- als auch eine Gaußlinie probiert. Es stellte sich heraus, daß die Gaußlinie die bessere Anpassung in den meisten Fällen liefert. Eine sichere Aussage über die Form der Nebenlinie kann jedoch noch nicht getroffen werden, da beide Linien übereinander liegen und somit nicht getrennt betrachtet werden konnten.

5.5.1 Auswertung der g-Faktoren

Die Probe p53g lieferte sehr rauscharme, und somit gut auswertbare Signale. Die g-Faktoren der erhaltenen Linien liegt bei 180 K bei ca. 2.004. Sie liegen also in der Nähe des freien Elektrons ($g=2.0023$ [Hak1]).

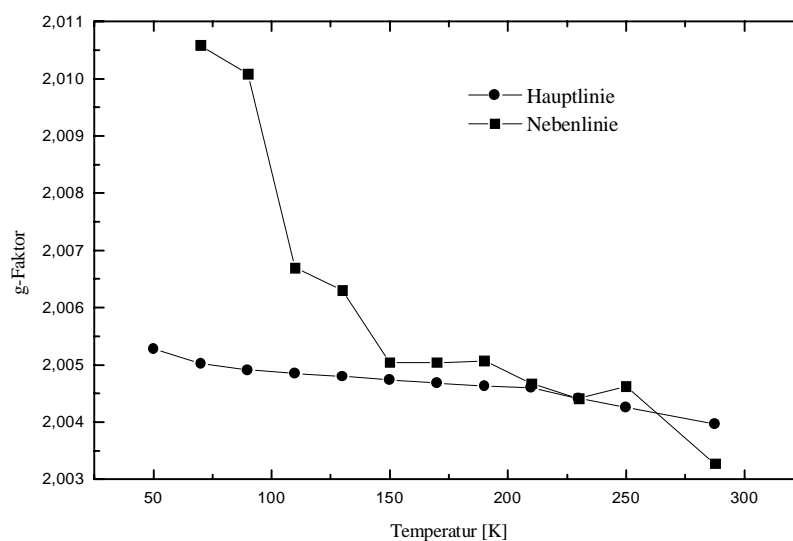


Abb. 5.30 Temperaturabhängigkeit des g-Faktors ; p53g bei $P=200mW$, $I=-50\mu A$, $B_{Mod}=3$ Gauss

Der g-Faktor der Hauptlinie zeigt annähernd linear steigendes Verhalten mit abnehmender Temperatur, derjenige der Nebenlinie zeigt eine noch stärkere Temperaturabhängigkeit. Die Hauptlinie zeigt keine deutliche Variation des g-Faktors mit der Leistung (keine Abbildung). Die Änderung des g-Faktors der Nebenlinie mit abnehmender Leistung zeigt tendenziell aufwärts, jedoch waren hier die Anpassungen nicht immer so gut, daß die Nebenlinie sicher festgelegt werden konnte.

Beide g-Faktoren zeigen keine Variation mit dem Strom durch die Probe.

Die Probe p66d weist g-Faktoren von 2.0045 ± 0.0001 für die Hauptlinie und $g=2.0062 \pm 0.0003$ für die Nebenlinie bei konstantem Strom auf. Wird nur Photospannung detektiert, so bleibt der g-Faktor der Hauptlinie annähernd gleich gegenüber den Konstantstrommessungen, die Spektren waren jedoch so verrauscht, daß der g-Faktor der Nebenlinie nicht zuverlässig ermittelt werden konnte.

Die Proben aus der Kontaktierung vom 24.11.97, p2411 zeigten bei Konstantstrombetrieb gleiche g-Faktoren wie die p66 Proben. Bei Beleuchtung mit einer Wellenlänge von 700 nm ergaben sich ebenfalls g-Faktoren von 2.0047 ± 0.0001 für die Hauptlinie, die Nebenlinie war auch hier nicht gut festzulegen. Bei Beleuchtung mit dem Laser ($\lambda=785$ nm) ergaben sich Werte von 2.0048 ± 0.0001 für g. Bei Beleuchtung der Probe p2411e mit Weißlicht ergaben sich g-Faktoren im gleichen Bereich wie bei p2411a, jedoch variierten diese stark, da die Messungen sehr starkes Rauschen aufwiesen.

5.5.2 Auswertung der Linienbreiten und –amplituden der Messungen bei konstantem Strom

Die unmodulierten Messungen bei konstantem eingepprägten Strom an allen untersuchten Proben ergaben relative Spannungsänderungen $\Delta U/U$ von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ bei einer Mikrowellenleistung von 200 mW und einer Modulation von ca. 3 Gauß. Der Strom betrug jeweils 10-150 μA , je nach Probe. Dabei verringerte sich der Betrag der Spannung. Die Leitfähigkeit in Resonanz nimmt also zu ($\Delta\sigma/\sigma = \Delta U/U$).

Die Ergebnisse der modulierten Messungen wurden wie oben beschrieben auf die Amplitude einer unmodulierten Messung zurückgerechnet. Die Anpassung erfolgte jeweils durch eine Hauptlinie (Lorentzform) und eine Nebenlinie (Lorentz oder Gauß). Die Form der Nebenlinie konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden, meistens ergab eine Gaußlinie eine etwas bessere Anpassung.

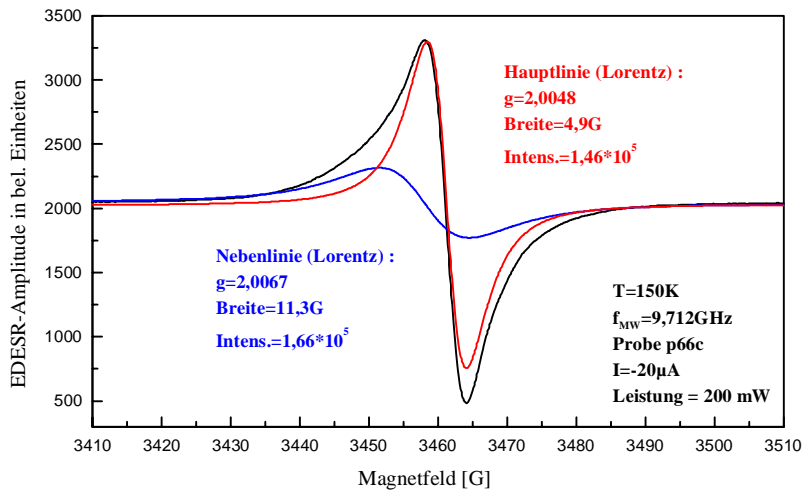


Abb. 5.31 Anpassung der EDESR-Meßdaten

Die HWHM-Linienbreiten waren typischerweise 4-5 Gauß für die Hauptlinie sowie 10-12 Gauß für die Nebenlinie. Da die Breiten starken Schwankungen unterlagen, je nachdem welche Form für die Nebenlinie angenommen wurde und wie gut die Anpassung war, soll hier keine quantitativen Auswertung erfolgen. Die Linienbreiten werden mit Tendenz zu jeder dargestellten Messung angegeben.

Die Linienamplituden zeigten eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Hierbei zeigt die absolute Spannungsänderung bei konstantem Strom eine stetige Zunahme zu tiefen Temperaturen hin. Die Hauptlinie bestimmt das Gesamtverhalten, während die Nebenlinie ein Maximum bei 170 K zeigt. Die relative Spannungsänderung $\Delta U/U$ nimmt für die Hauptlinie ein deutliches Maximum bei ca. 90 K an, während sie sich für die Nebenlinie wie schon ΔU nur wenig ändert. Dieses Verhalten resultiert aus der starken Abnahme der Leitfähigkeit der Probe mit der Temperatur, die die Signalzunahme überkompensiert.

Die Erwärmungstheorie von Gueron läßt ein Temperaturverhalten von $\Delta U/U \sim (1/T-1)$ erwarten (2-59). Dies kann durch die Messung nicht bestätigt werden. Die Theorie von Rong macht keine konkrete Aussage über das Temperaturverhalten, lediglich die Rekombinationsraten sind temperaturabhängig, jedoch ist eine einfache Abhängigkeit der Signalamplitude von der Temperatur nicht erkennbar. Die starke Zunahme des Widerstands der Probe bei tiefen Temperaturen könnte auch teilweise ein Effekt der Kontaktierungen sein. Die Temperaturabhängigkeit der Probe p53e sieht qualitativ genau gleich aus wie die der p53g, jedoch nimmt hier das Spannungsrauschen ab 130 K so stark zu, daß selbst das bei dieser Temperatur sehr große Signal nicht mehr meßbar ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei p66 Proben beobachtet, das beste Signal-Rausch-Verhältnis liegt bei allen Proben im Bereich 130-180 K.

Die gemessenen Linienbreiten (HWHM) waren für die Hauptlinie : 3.4 Gauß bei 288 K, 5.1 Gauß bei 50 K, und für die Nebenlinie : 11.2 Gauß bei 288 K und 13.3 Gauß bei 50 K. Die Linien verbreitern also mit fallender Temperatur, jedoch streuen die Breiten zum Teil erheblich.

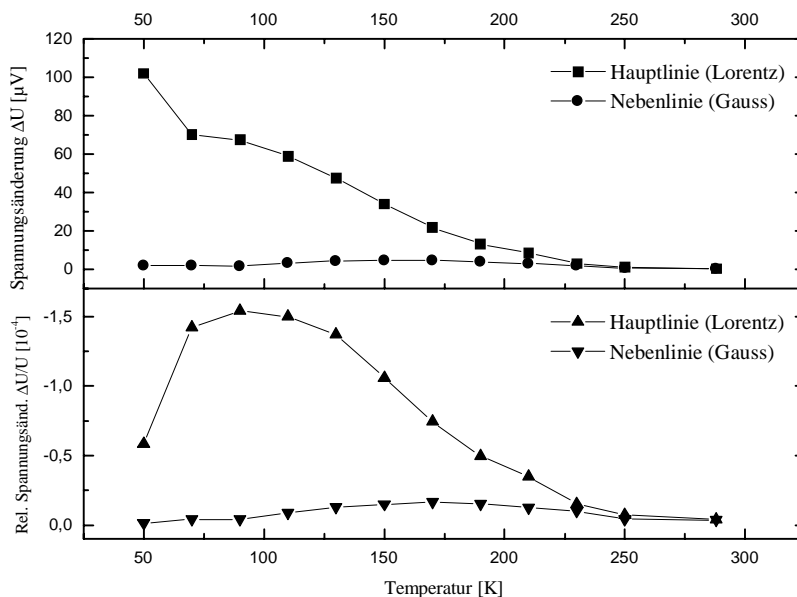


Abb. 5.32 Temperaturabhängigkeit des EDSR-Signals der Probe p53g

Das Signal zeigt weiterhin eine Variation mit der eingestrahlten Mikrowellenleistung. Wie in Abbildung 5.33 zu sehen, sättigt die relative Spannungsänderung $\Delta U/U$ nicht bei hohen Mikrowellenleistungen, wie nach der Theorie von Rong erwartet. Sowohl die Haupt- als auch die Nebenlinie zeigen einen annähernd linearen Anstieg der Signalamplituden mit der Leistung. Dies liegt daran, daß in dem betrachteten System die Gesamtbesetzungszahl nicht konstant bleibt. Da angenommen wird, daß ein Singulett-Paarzustand rekombiniert und damit dem System entzogen wird, bleibt das System stets in einem Zustand mit wenigen Singulett. Durch eine hohe eingestrahlte Mikrowellenleistung kann also keine Gleichbesetzung erreicht werden, wie es die einfachen Raten-

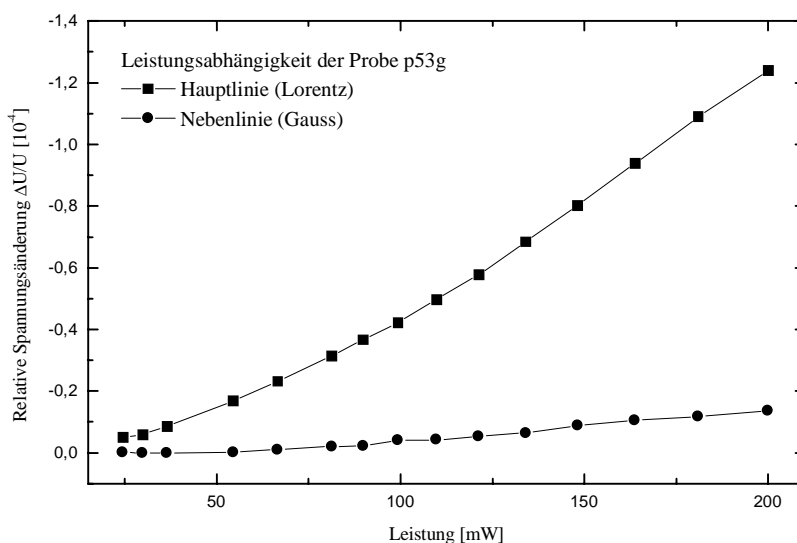


Abb. 5.33 Leistungsabhängigkeit des EDSR-Signals der Probe p53g

gleichungen (2-48 bis 51) erwarten lassen würden. Nur wenn die Rekombination so langsam erfolgt, daß innerhalb der "readjustment time", innerhalb der die EDESR stattfindet, eine Gleichbesetzung erreicht werden kann, sättigt die EDESR.

Die Linienbreiten waren hier ca. 4.3 – 4.5 Gauß für die Haupt-, 8.1 – 11.4 Gauß für die Nebenlinie. Die Breite der Nebenlinie schwankt stark, da einige Messungen durch Rauschen so beeinträchtigt waren, daß ein Zwei-Linien-Fit schwer möglich war.

Die leistungsabhängigen Messungen an den anderen Proben ergaben ein qualitativ gleiches Verhalten.

Auch bei der leistungsabhängigen Messung zeigte die Spannungsänderung ΔU ein anderes Verhalten als $\Delta U/U$. Dies liegt daran, daß die Leitfähigkeit der Probe bei eingestrahelter Mikrowelle zunimmt. Wahrscheinlich führt die Absorption von Leistung im gesamten Probensystem zu einer Erwärmung der Probe. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung unterstützt, daß sich einige Minuten nach Einschalten der Mikrowelle die Leitfähigkeit einem Endwert annähert, nachdem sie ab dem Einschaltzeitpunkt stetig zugenommen hatte. Dadurch scheint ΔU eine Sättigung zu zeigen, der relevante Wert ist jedoch immer $\Delta U/U$.

Messungen an allen Proben wurden auch bei verschiedenen großen eingepprägten Strömen durchgeführt. Abbildung 5.34 zeigt eine Auftragung der Signalamplitude über dem Strom durch die Probe. Es ist ein Anstieg der Amplitude der Hauptlinie bis ca. -50 μA Strom zu sehen. Danach scheint eine Sättigung aufzutreten. Der letzte Meßpunkt bei -150 μA liegt jedoch wieder deutlich höher. Die Kennlinie verläßt bei ca. -200 mV angelegter Spannung den linearen Bereich. Dies entspricht etwa einem Strom von $-25\mu\text{A}$. Ab hier wird also der Stromfluß im PTCDA durch Injektion von Ladungsträgern geprägt. Hierdurch tritt ein neuer Effekt zutage. Obwohl ΔU sättigt nimmt $\Delta U/U$ wieder stark zu. Dies sagt aus, das durch die Injektion von Ladungsträgern der EDESR-Effekt stark erhöht wird. Auch in positiver Stromrichtung wurde ein EDESR-Signal beobachtet, mit qualitativ gleichen Eigenschaften wie bei negativem Strom. Die Signale waren jedoch stets klein, selbst bei Strömen von +150 μA nur etwa gleiche Amplitude wie bei $-5\mu\text{A}$. Auch hier nahm die Signalamplitude mit steigendem Strom zu.

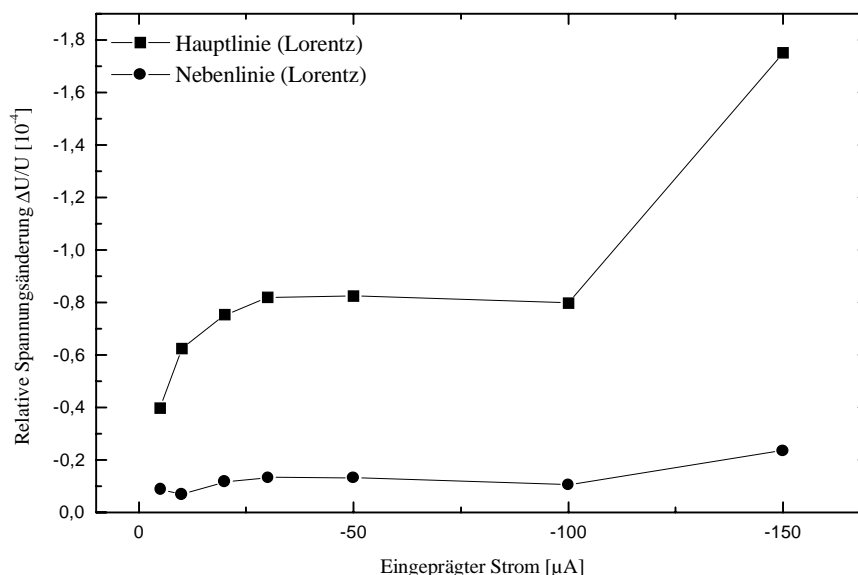


Abb. 5.34 Stromabhängigkeit des EDESR-Signals der Probe p53g

Die Linienbreiten bewegten sich hier von 4.3 bis 4.4 Gauß für die Hauptlinie sowie ca. 8 bis 12 Gauß für die Nebenlinie. Während die Breite der Nebenlinie stark schwankte, blieb die Hauptlinie fast konstant gleich breit.

Höhere Ströme als die hier benutzen waren aus zwei Gründen nicht möglich. Zum einen war bei einigen Proben bei 150 K mit diesen Strömen die Belastungsgrenze erreicht, zum anderen nahm das Spannungsrauschen stark zu, wenn die benötigte äußere Spannung an der Probe zu groß wurde ($U > 4$ V). Die genauen Werte waren von Probe zu Probe sehr unterschiedlich.

In allen Messungen mit eingepprägtem Strom lagen Haupt- und Nebenlinie bei gleicher Detektionsphase.

Zusammenfassend stellt man folgendes fest :

Die Größe des Effekts liegt in dem von der Theorie vorhergesagten Bereich. Das Vorzeichen des EDESR-Signals würde zu einem Rekombinationsstrom an der Grenzschicht passen, da in diesem Fall der Strom begrenzt wird durch die Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger an der Grenzfläche. Dagegen sprechen allerdings die Ergebnisse der elektrischen Messungen. Sie sprechen für einen unipolaren Löcherstrom in PTCDA und GaAs. Da dies einen Strom von Minoritätsladungsträgern im PTCDA bedeutet, ist eine starke Variation der aktiven Ladungsträgerdichte mit der Rekombinationsrate zu erwarten. Allerdings muß die Rekombinationsrate in diesem Bild abnehmen, um das Vorzeichen des Effektes zu erklären.

Um diese Frage zu klären, müßte festgestellt werden, wie die Verteilung von erzeugten oder injizierten Ladungsträgern in den EDESR-aktiven Paarzuständen aussieht. Wenn es eine bevorzugte Besetzung von Singulett-Zuständen gibt, so könnte der Effekt erklärt werden. Dies könnte zum Beispiel dadurch gegeben sein, daß die anfänglich hauptsächlich vorhanden sind. Durch die EDESR würde dann eine annähernde Gleichbesetzung zwischen Triplett- und Singulett-System geschaffen. Die Triplets hätten dann eine geringere Rekombinationswahrscheinlichkeit. Somit nimmt die Gesamtrekombinationsrate in Resonanz ab. Dadurch wäre ein Transport durch Minoritäten leichter möglich und das Vorzeichen der EDESR wäre erklärt. Zur Klärung dieser Frage sind jedoch weitere Messungen und auch theoretische Untersuchungen nötig.

5.5.3 Auswertung der Linienbreiten und –amplituden bei Messungen mit Beleuchtung

Messungen mit verschiedener Beleuchtung wurden an p66, p2411, p53 und p104 Proben durchgeführt. Hierbei wurde mit Weißlicht, mit monochromatisiertem Licht, sowie mit einem Laser bei 785 nm Wellenlänge beleuchtet. Die Proben p66 und p2411 zeigten ein starkes EDESR-Signal ohne äußere angelegte Spannung, nur mit Photospannungs- oder Photostromdetektion. Bei den p53 und p104 Proben war dieses Signal bei Weißlichtbeleuchtung so schwach und instabil, daß keine auswertbaren Messungen möglich waren. Dieses Verhalten ist sehr wahrscheinlich mit dem fehlenden Photospannungsanteil des PTCDA bei diesen Systemen korreliert.

Mit Laserbeleuchtung konnte ein Signal erhalten werden, die Amplituden betragen $\Delta U/U = 9.0 \cdot 10^{-5}$ für die Haupt-, $3.4 \cdot 10^{-5}$ für die Nebenlinie (Abb. 4.37). Wurde ein Strom eingepragt und die Probe mit dem Laser bestrahlt, so änderte dies das Verhalten bei p104 gar nicht, bei p53 nur wenig (Abb. 4.37). Offensichtlich war die Änderung der Ladungsträgerdichte zu gering um im Signal sichtbar zu werden. Im Gegensatz dazu wurde bei Messungen von Thomas Rais an p66 Proben das Signal in positiver Spannungsrichtung bei Laserbeleuchtung stark reduziert [Thomas Rais, pers. Mitteilung].

Eigene Messungen an p66 Proben wurden mit Beleuchtung bei 500 und 700 nm Wellenlänge, mit einer Bandbreite von ca. 100 nm, durchgeführt. Es wurden Amplituden von $9 \cdot 10^{-5}$ für die Haupt- und $6 \cdot 10^{-6}$ für die Nebenlinie bei 500 nm gemessen. Bei 700 nm ergaben sich Werte von $3.4 \cdot 10^{-5}$ und $9.2 \cdot 10^{-6}$ respektive. Die Linienbreiten betragen ca. 5 Gauß für die Haupt-, ca. 10 Gauß für die Nebenlinie, mit großen Unsicherheiten (± 1.5 Gauß) aufgrund der Anpassung.

An p2411 Proben wurden Messungen bei Beleuchtung durchgeführt und der Photostrom bzw. die Photospannung detektiert. Abhängigkeiten von der Detektionsphase und der Beleuchtungsstärke wurden untersucht. Wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist liegen Haupt- und Nebenlinie bei Photoanregung nicht mehr bei der gleichen Detektionsphase, sondern um ca. 90° gegeneinander verschoben. Hierdurch wird eine Aussage über das wahre Vorzeichen des Signals bei Photoanregung schwierig. Eine unmodulierte Messung war nur mit Beleuchtung nicht möglich.

Ein Vergleich von Messungen mit eingepprägtem Strom und Beleuchtung zeigt eine starke Variation der Detektionsphase bei Beleuchtung auf. Bisher ist jedoch noch keine sichere Vorzeichenangabe möglich.

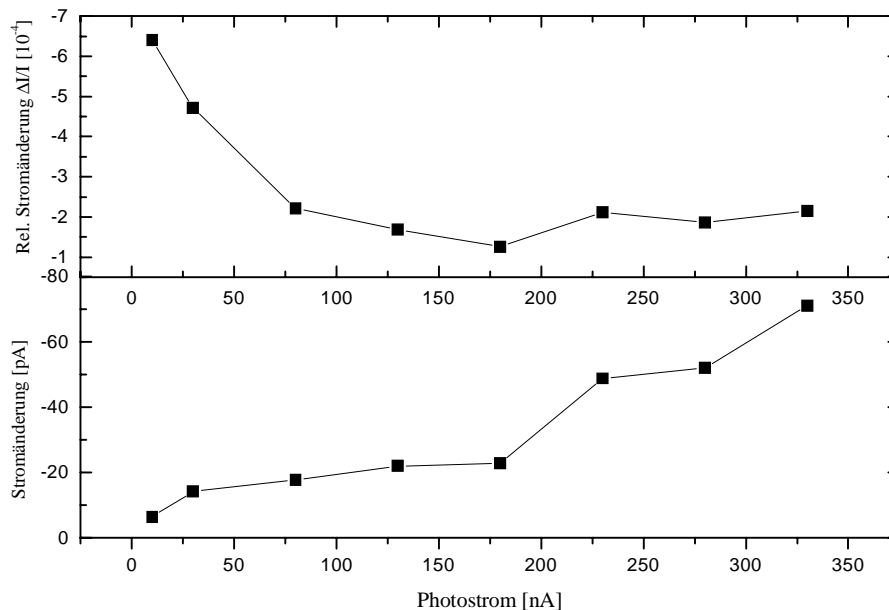


Abb. 5.35 Abhängigkeit des EDESR-Signals der Probe 2411a von der Intensität der Beleuchtung

Als Maß für die Beleuchtungsintensität wurde jeweils der Photostrom der Probe gemessen. Aus Photostromuntersuchungen kann er als linear von der Lichtintensität abhängig angenommen werden. Abb. 5.35 zeigt eine Abhängigkeit des Signals von der Lichtintensität. Hier wächst die Stromänderung annähernd linear mit der Lichtintensität. Die relative Stromänderung nimmt dagegen mit der Beleuchtungsstärke ab. Der Photostrom nimmt also stärker zu als der EDESR-Effekt.

Die Breite der Linien schwankte hier stark, da die Linien wie in Abb. 4.39 sehr verrauscht waren. Die Hauptlinie hat eine Breite von 2.8 bis 4.3 Gauß, die Nebenlinie variiert zwischen 6.9 und 8.8 Gauß.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die EDESR bei Beleuchtung Effekte in der gleichen Größe zeigt wie die Messungen bei konstantem Strom, das Rauschen jedoch wesentlich stärker ist. Es treten die gleichen Signalanteile auf wie bei Messungen mit eingepprägtem Strom, jedoch bei anderer Detektionsphase und abweichender Phasenlage relativ zueinander. Über das Vorzeichen kann keine sichere Aussage gemacht werden, da keine DC-Messung durchgeführt werden konnte.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Au-PTCDA-Au auf Glas sowie Au-PTCDA-GaAs-Au Schichtsysteme hergestellt und mit optischen, elektrischen und mit der Technik der elektrisch detektierten Elektronenspinresonanz untersucht.

Die Schichtsysteme wurden durch Molekularstrahl-Epitaxie im Hochvakuum hergestellt.

Die Au-PTCDA-Au Systeme zeigten keine ausgeprägten Nichtlinearitäten des Strom-Spannungs-Zusammenhangs. Außerdem zeigten sie eine geringe Durchbruchspannung. Deshalb wird angenommen daß die Proben entweder durchkontaktiert waren, oder so starke Inhomogenitäten der Schichtdicke zeigten, daß sie keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferten.

An den Au-PTCDA-GaAs-Au-Schichten wurden verschiedene elektrische Eigenschaften untersucht:

Mit einer LCR-Meßbrücke wurden frequenzabhängige Impedanzspektren aufgenommen. Aus ihnen konnten durch Anpassung der Daten an ein Ersatzschaltbild dessen Widerstands- und Kapazitätswerte ermittelt werden. Die Proben zeigten Widerstände von einigen 10 k Ω bis einigen M Ω . Die Kapazitäten variierten von 10 pF bis 5 nF. Weiterhin konnte aus dem Ersatzschaltbild die Aufteilung einer äußeren Spannung auf die einzelnen Grenzschichten ermittelt werden. Somit konnte die Auswertung weiterer Messungen mit genaueren Spannungsangaben erfolgen als dies bisher der Fall war.

Mit der gleichen Meßapparatur wurden spannungs- und frequenzabhängige Kapazitätsmessungen durchgeführt. Hierbei zeigten die p53 und p122 Proben die erwartete Variation der Kapazität mit der Spannung, während in den anderen Proben die Näherung von nur einer aktiven Grenzschicht nicht gerechtfertigt scheint. Die gemessenen Kapazitätswerte decken sich gut mit den aus dem Ersatzschaltbild erhaltenen. Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität konnte durch Fallenzustände im PTCDA erklärt werden.

Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einer PC-gesteuerten Spannungsquelle aufgenommen. Die Proben zeigen ein stark nichtlineares Verhalten. Die Kennlinien konnten durch einfache Modelle gut angepaßt werden.

Für kleine Spannungen zeigen die Proben eine lineare Abhängigkeit des Stromes von der Spannung.

Aus der Anpassung der Kennlinie an Injektionsmodelle für Metall-Halbleiter-Kontakte und Halbleiter-Hetero-Kontakte wurden Barrieren für Löcher ermittelt. Die Barrierenhöhe in positiver Spannungsrichtung ergab sich zu 0.5 bis 0.65 V. Die Differenz zum Modellwert von 0.9V wurde durch Grenzflächenzustände erklärt. Bei negativer Spannung ergaben sich Barrieren von 0.48 bis 0.7 V. Diese entsprachen dem Modellwert von 0.65 sehr gut. Mit Hilfe der Spannungsaufteilung auf die einzelnen Schichten konnten Idealitätsfaktoren für den Grenzflächentransport ermittelt werden. Sie lagen im Bereich von 0.8 bis 12. Bei einigen Proben waren Werte zwischen 1 und 2 die Regel, so daß hier von sauberen Grenzschichten ausgegangen werden kann. Die sehr hohen Idealitätswerte sind durch eine hohe Anzahl Grenzflächenzustände erklärbar.

Aus der Anpassung der U-I-Kennlinien im Bereich des raumladungsbegrenzten Stromflusses bei hohen Spannungen wurden Löcherbeweglichkeiten im PTCDA von $10^{-5} - 10^{-9}$ m²/Vs ermittelt. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen anderer Gruppen überein. Ebenfalls konnten Bandverbiegungen über den Raumladungszonen von 0.1 bis 0.5 V bestimmt werden. Diese fügen sich gut in das Bandmodell der Proben ein.

An einem eigenen Aufbau wurden die Proben mit monochromatisiertem Licht aus einer Xenon-Bogenlampe bestrahlt und wellenlängenabhängige Photospannungsspektren aufgenommen. Es wurden modulierte Messungen mit gehopptem Licht sowie unmodulierte Messungen durchgeführt. Die so erhaltenen Spektren folgen dem Absorptionsverlauf des PTCDA im sichtbaren

Spektralbereich. Bei größeren Wellenlängen folgt das Signal der GaAs-Absorption. Aus unmodulierten Messungen und Untersuchungen von Schuhmacher konnte mit der Phaseninformation auch aus der modulierten Messung das Vorzeichen der Photospannung ermittelt werden. Es zeigte sich daß die Annahme, daß die Ladungsträger im absorbierenden Material erzeugt werden und dann in der nächstliegenden Grenzschicht getrennt werden die Spektren gut erklärt. Typische Photospannungssignale lagen im Bereich von 100 bis 300 mV bei integraler Beleuchtung.

Weiterhin wurden Spektren mit angelegter Vorspannung aufgenommen. Aus der Variation des Photospannungssignals mit der angelegten Spannung konnte die Richtung der Bandverbiegung in der relevanten RLZ bestätigt werden, sowie eine Abschätzung über ihre Größe gemacht werden. Hier wurde die Größe der Bandverbiegung aus den C(U)-Messungen in etwa bestätigt.

Die Änderung der Leitfähigkeit im linearen Bereich der U-I-Kennlinie bei Beleuchtung unterstützt die Annahme, daß Löcher im PTCDA transportiert werden.

EDESR wurde an allen Proben durchgeführt, die die hierfür nötige Spannungsstabilität aufwiesen. Es wurden relative Leitfähigkeitsänderungen $\Delta\sigma/\sigma = \Delta U/U$ in Resonanz von bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ bei 200 mW Mikrowellenleistung und 150 K gemessen. Die Leitfähigkeit der Probe nimmt in Resonanz zu. Das Vorzeichen des Effekts kann bis lang noch nicht mit Sicherheit aus der Theorie der spinabhängigen Rekombination nach Rong erklärt werden. Die Größe des Effekts, sowie die Leistungsabhängigkeit des Signals stimmen jedoch gut mit der Theorie überein. Temperaturabhängigkeit sowie das Verhalten des Signals bei Variation des eingepprägten Stromes wurden untersucht. Die relative Änderung der Spannung bei konstantem Strom zeigt ein Maximum bei ca. 100 K, wobei Einflüsse der Kontaktierung hierbei nicht ausgeschlossen werden können. Die Änderung des Signals mit dem Strom zeigt eine Sättigung solange sich die Strom-Spannungsabhängigkeit im linearen Bereich befindet. Bei höheren Strömen steigt die relative Spannungsänderung in Resonanz wieder an.

Das Signal setzt sich aus 2 Linien gleicher Detektionsphase zusammen. Die größere Hauptlinie ist ca. 4 Gauß breit und etwa 10 mal so groß wie die Nebenlinie. Diese ist zwischen 8 und 12 Gauß breit. Die Hauptlinie hat Lorentzform. Die Form der Nebenlinie ist nicht eindeutig bestimmt, jedoch ergibt eine Gaußform meist die beste Anpassung.

Bei Beleuchtung der Proben kann die EDESR ohne eingepprägten Strom mit Hilfe der Photospannung oder dem Photostrom nachgewiesen werden. Die gemessenen Signale weisen vergleichbare Größe auf wie die mit konstantem Strom gemessenen. Auch hier ist die Linie eine Überlagerung aus einer hohen schmalen Lorentzlinie und einer kleineren Linie, die Lorentz- oder Gaußförmig sein könnte. Im Gegensatz zu den Messungen mit eingepprägtem Strom liegen die Linien jedoch nicht bei gleicher Detektionsphase. Die relative Stromänderung nimmt hier bei Zunahme der Beleuchtungsintensität ab, während die absolute Stromänderung zunimmt. Das Vorzeichen des Effektes ist bei dieser Untersuchung noch nicht geklärt, da keine unmodulierte Messung aufgenommen werden konnte und die Detektionsphase im Bezug zu Konstantstrommessungen nicht bekannt ist.

Es scheint also möglich mit der Methode der EDESR das Verhalten von Ladungsträgern im PTCDA zu studieren, auch im Hinblick auf die Injektion spinpolarisierter Elektronen aus dem GaAs. Das von Schuhmacher vorgeschlagene Modell der Energieniveaus in den Proben konnte weiter bestätigt werden.

Anhang**Nomenklatur der Proben**

Die Proben sind nach ihrem Herstellungsdatum pxxxx genannt. xxx steht hierbei für Tag und Monat der Herstellung, das a repräsentiert einen Kennbuchstaben. Die Probe p66b ist also eine Probe, die am 6.6. hergestellt wurde. Die Proben p66 vom 6.6.1997 wurden von Frau Schuhmacher im Zuge ihrer Diplomarbeit hergestellt und standen mir bereits zur Verfügung. Sie wurden nach dem gleichen Schema gefertigt wie die späteren Proben die von mir hergestellt wurden.

Probenliste :**Au-PTCDA-Au Proben :**

Probe	Hintere Au-Schicht	Vordere Au-Schicht	PTCDA	Pads
p59	300 nm	200 nm	280 nm	4
p168	250 nm	198 nm	175 nm	4
p88	260 nm	160 nm	124 nm	5

Au-PTCDA-GaAs-Proben

Probe	Fläche [10^{-6} m ²]	PTCDA-Schicht [nm]	Aufdampftrate [nm/min]
p53	6	517.7	50-200
p66	t,x,w	3	3
	y,u,s	2	
	a	4	
	d	2.4	
	v	2.25	
p182	6	92.4	≈1-3
p122	a,e	4	50-200
	f,i	3	
	g	8	
	h	6	
p104	6	529.8	50-200

Formel zur Auswertung der Impedanzspektren "cf3p"

$$\operatorname{Re}(Z) = R_s + \frac{\frac{b}{a^2 + b^2} + \frac{1}{R_{par}}}{\left(\frac{b}{a^2 + b^2} + \frac{1}{R_{par}}\right)^2 + \frac{a^2}{(a^2 + b^2)}}$$

$$\operatorname{Im}(Z) = -\frac{a}{(a^2 + b^2) \left[\left(\frac{b}{a^2 + b^2} + \frac{1}{R_{par}}\right)^2 + \frac{a^2}{(a^2 + b^2)} \right]}$$

$$a = -\frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2} - \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2} - \frac{\omega C_3 R_3^2}{1 + \omega^2 C_3^2 R_3^2}$$

$$b = \frac{R_1}{1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2} + \frac{R_2}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2} + \frac{R_3}{1 + \omega^2 C_3^2 R_3^2}$$

Literaturverzeichnis

- Cha1 : L.L.,Chang, Solid State Electronics **8**, 711, (1965)
- Chr1 : P. Christmann, W. Stadler, B. K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **66** (12), 1521 (1995)
- For1 : S. R. Forrest et al. J. Appl. Phys. **66**(12), 5908, (1989)
- For2 : S. R. Forrest et al. J. Appl. Phys. **55**(6), 1492, (1984)
- For3 : S. R. Forrest et al. J. Appl. Phys. **56**(2), 543, (1984)
- For4 : S. R. Forrest et al. J. Appl. Phys. **60**, 2406, (1986)
- For5 : Forrest et al., J.Appl.Phys. **59**, 513, (1986)
- Gue1 : M. Guéron, I. Solomon, Phys. Rev. Lett. **15**(16), 667 (1965)
- Haa1 : D. Haarer, H. W. Spiess (Herausgeber), Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper
- Hak1 : Haken, Wolf, Atom und Quantenphysik 5.Aufl., Springer Verlag 1995
- Hir1 : Y. Hirose et al., Appl. Phys. Lett. **64**, 3482 (1994)
- Kap1 : D. Kaplan, I. Solomon, N. F. Mott, J. Phys. Lett. **39**, 51 (1978)
- Kar1 : N.Karl et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst, **218**, 79 (1992)
- Krg1 : S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer, Synthetic Metals **54**, 427 (1993)
- Lan1 : Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Gruppe III, Band 17 : Halbleiter, Teilband a, Springer Verlag Berlin-Heidelberg (1982)
- Lep1 : D. Lepine, Phys. Rev. B, **6**, 436 (1972)
- Mar1 : J. Marktanner , Dissertation, Universität Stuttgart, (1995)
- Möb1 : M. Möbus , N. Karl, Jour. Cryst. Growth **116**, 495, (1992)
- Möb2 : M. Möbus , Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1988
- Ons1 : L. Onsager, Journal of Chemical Physics **2**, 599, (1934)
- Pau1 : R. Paul Halbleiterphysik , Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1975
- Pau2 : R. Paul Halbleiterdioden
- Per1 : S. S. Perlman , D. L. Feucht , Solid State Electron. **7**, 911, (1964)
- Pool : C. P. Poole, Electron Spin Resonance, Wiley and Sons, New York, 1983
- Pop1 : M. Pope, E. C. Swenberg, Electronic Processes in Molecular Crystals, Oxford University Press, New York, 1982
- Ron1 : F. C. Rong et al., Sol. State Elec. **34**(8), 835, (1991)
- Sch1 : Ute Schuhmacher, Diplomarbeit 1997, Universität Stuttgart
- Sho1 : W. Shokley, W. T. Read, Phys.Rev. **87**(5), 835, (1952)
Steinkopff, 1995
- Stöl : Stölzle, Diplomarbeit , Universität Stuttgart, 1993
- Sze1 : S. M. Sze , Physics of Semiconductor Devices, Wiley and Sons, New York, 1981
- Wri1 : J. D. Wright, Molecular Crystals, Cambridge University Press, 1995
- Zan1 : D. Y. Zang, Appl. Phys. Lett. **59** (7), 823, (1991)

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Herrn Prof. Denninger danke ich für die Themenstellung und die Aufnahme in die Arbeitsgruppe.

Bei Herrn Prof. Schweitzer möchte ich mich für die Übernahme des Mitberichts bedanken.

Mein Dank gilt auch :

- Herrn Prof. Karl und Michael Münch, die mir die Herstellung der Proben ermöglicht haben.
- Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt, sowie der mechanischen Werkstatt.
- Daniela Staerk und Sabine Heppel, die mir Meßapparaturen zur Verfügung stellten.
- Ute Schuhmacher für die Einarbeitung und die mir überlassenen Proben, sowie die bereits durchgeführten Versuche.
- Ganz besonders Thomas Rais für die Betreuung, die vielen Ratschläge und die gute Zusammenarbeit.

Besonderen Dank möchte ich auch den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Christian, Daniel, Thomas, Hans-Jürgen, Hans-Jürgen, Marcus, Klaus und Ralf für die gute Zusammenarbeit und die große Hilfsbereitschaft aussprechen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Ulrike für die Geduld mit mir beim Zusammenschreiben.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Großmutter bedanken, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mich immer unterstützt haben.